



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية التربية

دراسة تحضير وتشخيص أوكسيد الكرافين المختزل بواسطة مستخلص الشاي الاحمر

الى مجلس كلية التربية / جامعة القادسية
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء
بكالوريوس علوم كيمياء
كلية التربية / جامعة القادسية

رسالة قدمتها

الطالبة

سرى علي كريم

إشراف

أ. د. حسن عباس حبيب

كانون الثاني

2017 م

ربيع الثاني

1438 هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

((ولولا فضل الله عليك ورحمته لهوتك

طائفة منهم ان يظلوك وما يظلون الا

انفسهم وما يغرونك من شيء وانزل الله

عليك الكتاب والحكمة))

صدق الله العظيم

إقرار المشرف على الرسالة

نقر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى بإشرافنا في قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزيائية.

 التوقيع :

المشرف : د.حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية : أستاذ

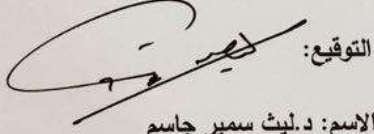
العنوان : كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: / / 2017

إقرار رئيس القسم / مقرر لجنة الدراسات العليا

أشاره الى التوصية المقدمة من الاستاذ المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

 التوقيع:

الاسم: د.ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

إقرار المفهوم اللغوي

لشهد بان هذه الرسالة الموسومة "دراسة تحضير وتشخيص أوكسيد الكرافين المختزل
بوساطة مستخلص الشاي الاحمر" ، تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها
من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة موهبة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بمسألة
الأسلوب وصحة التعبير .

التوقيع : 

الاسم: خالد عبد قزاع

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة ... نشهد بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة: (دراسة تحضير وتشخيص اوكسيد الكرافين بوساطة مستخلص الشاي الاحمر) و قد ناقشنا الطالبة في محتوياتها و فيما له علاقة بها، و قررنا بأنها جديرة بالقبول درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د.عباس عبد علي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: ٢٠١٧/٢/٢٤

رئيس اللجنة

التوقيع: Eman

الاسم: د.ايمن طالب كريم

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: ٢٠١٧/٢/٢٤

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2017/٢/٢٤

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: ٢٠١٧/٢/٢٣

مصادقة عميد كلية التربية/ جامعة القادسية

التوقيع:

الاسم: أ- د. خالد جواد العادلي

التاريخ: ٢٠١٧/٢/٩

إقرار المقوم العلمي

أشهد إن رسالة الماجستير الموسومة : ((دراسة تحضير وتشخيص أوكسيد الكرافين المختزل بوساطة مستخلص الشاي الاحمر)) قد قومت علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع

الاسم: اياد فاضل القيم

المرتبة العلمية:

التاريخ: / / 2016

الإهداء

إلى من كلت أنامله لي قدم لي لحظة سعادة

والدي العزيز

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء

أمي الحبيبة

إلى سندي وقوتي وملاذي

زوجي العزيز

إليهم جميعاً أهدي ثمرة هذا الجهد المتواضع .

سرى

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين محمد وعلى آله وصحبه اجمعين .
يسعدني ويشرفني ان اتقدم بالشكر الجزيل لأستاذي الفاضل الدكتور حسن عباس حبيب
لما قدمه لي من ارشادات وتوجيهات علمية وتربوية قيمة في سبيل انجاز هذا البحث مع تمنياتي له
بالنجاح الدائم والعطاء المستمر خدمة للعلم والبلد .

كما اتقدم بخالص شكري وتقديري الى عمادة كلية التربية ورئاسة قسم الكيمياء لما
ابدوه من مساعدة في توفير متطلبات انجاز هذه الرسالة واخص منهم الدكتور ليث سمير
جاسم .

ولا يفوتني ان اشكر جميع اساتذتي في قسم الكيمياء لتوجيهاتهم السديدة خلال فترة
البحث .

واتوجه بالشكر الجزيل الى استاذ المساعد خالد عبد فزاع من قسم اللغة العربية/كلية
التربية لتقويمها الرسالة لغويا .

كما اتقدم بالشكر الى جميع زملائي خاصة طلبة الدراسات العليا ولكل من ساندني
وعلمني فجزاهم الله عني كل خير .

وفي الختام لا انسى فضل عائلتي التي ساندتني وتحملت اعباء كثيرة من اجل ان توفر لي الجو
المناسب للدراسة والبحث .

والله ولي التوفيق

سرى

الخلاصة

تم تحضير أوكسيد الكرافين بوساطة طريقة هيومر المعدلة التي تتضمن اكسدة الكرافيت وأختزاله لاحقا الى اوكسيد الكرافين المختزل بدرجة حرارة الغرفة بأستخدام المستخلص المائي للشاي الاحمر (الكرديه) Hibiscus Sabdarriffa وفقا للمبادئ الكيمياء الخضراء .

تم أثبات تكوين أوكسيد الكرافين المختزل بخصائص جيدة وذلك بوساطة عدد من التقنيات وهي مطيافية امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية حيود الاشعة السينية وتقنية التحليل الحراري الوزني وتقنية مجهر القوة الذرية وتقنية المجهر الالكتروني الماسح ومطيافية التآلق الضوئي وقياسات التوصلية الكهربائية .

وجد أن هناك ازاحة في قيمة الامتصاص الاعظم باتجاه الطول الموجي الأعظم مقدارها = 660 نانومتر وأحتساب قيمة طاقة فجوة الحزمة لأوكسيد الكرافين $E_{g,GO} = 5.849 \text{ eV}$ ولأوكسيد الكرافين المختزل $E_{g,RGO} = 4.806 \text{ eV}$ ، تمت إزالة ذرات الأوكسجين من أوكسيد الكرافين مع أختفاء مجموعة الكاربونيل من الأوكسيد .

هنالك أختلاف في أشكال الطبقات المكونة لكل من أوكسيد الكرافين ومقدارها 318.060 وأوكسيد الكرافين المختزل 506.686 إضافة الى أختلاف الأحجام الحبيبية النانوية ، يتمتع أوكسيد الكرافين المختزل بأيصالية كهربائية .

أستخدمت تقنية الامواج فوق الصوتية لبيان تأثير العوامل المختلفة على أوكسيد الكرافين لمدة 150min ولاسيما كل من الدالة الحامضية والتركيز ودرجة الحرارة والذوبانية .

وجد ان سرعة تكون الأوكسيد تزداد بزيادة الدالة الحامضية ، حيث لوحظ ان زيادة تركيز المستخلص أدت الى الزيادة في كمية اوكسيد الكرافين المختزل ، كذلك لوحظ الزيادة المستمرة في كمية RGO المتكونة بزيادة درجة الحرارة عند أزمان مختلفة ،

حيث تم قياس الامتصاصية لهذه المركبات باستخدام مطيافية الاشعة المرئية - فوق البنفسجية عند الطول الموجي 660 nm ، وشملت هذه المذيبات الماء المقطر ، الايثانول ، 2-بروبانول ، n-هكسان ، البنزين ، الزايلين ، الكلوروفوم ،ثنائي اثيل ايثر ، التلوين ، الميثانول ،الاسيتون ،رباعي هايدروفيوران. حيث تم فحص الذوبانية لكل من GO و RGO بإذابة اكبر كمية منها في كل مذيب من المذيبات المذكورة آنفًا كل على حدة وتم استنتاج الذوبانية بالاستعانة بمنحنيات المعايرة التي تبين العلاقة بين الامتصاصية عند 660 nm والتركيز . ووجد ان أعلى ذوبانية لأوكسيد الكرافين كانت 1.78 Mg/ml في الماء المقطر وأعلى ذوبانية لأوكسيد الكرافين المختزل كانت 4.1 Mg/ml في الكلوروفوم .

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الخلاصة	
iii-vi	قائمة المحتويات	
vii-xi	قائمة الأشكال	
Xii	قائمة الجداول	
xiii-xiv	الرموز والمختصرات	
الصفحة	الفصل الأول / المقدمة	التسلسل
1	مقدمة عامة	1-1
1	الكاربون	2-1
2	الفوليرين	3-1
2	الفحم	4-1
3	الماس	5-1
3	انابيب الكاربون النانوية	6-1
5	دقائق الكربون النانوية	7-1
5	الكرافيت	8-1
6	انواع الكرافيت	1-8-1
7	استخدامات الكرافيت	2-8-1
7	تطبيقات الكرافيت	3-8-1
7	الكرافين	9-1
8	تطبيقات الكرافين	1-9-1
9	طرائق تحضير الكرافين	2-9-1
10	اوksيد الكرافين	10-1
11	طرائق تحضير اوksيد الكرافين	1-10-1
13	اوksيد الكرافين المختزل	11-1
14	طرائق اختزال اوksيد الكرافين	1-11-1

16	طرق اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة المواد الطبيعية	12-1
19	الشاي الاحمر (الكرديه)	13-1
20	بحث الأدبيات	
24	الهدف من البحث	
الصفحة	الفصل الثاني / الجزء العملي	التسلسل
25	المواد المستخدمة	1-2
26	الاجهزة المستخدمة	2-2
27	تحضير اوكسيد الكرافين	3-2
29	تحضير مستخلص الشاي الاحمر	4-2
29	تحضير اوكسيد الكرافين المختزل	5-2
30	دراسة خصائص الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	6-2
30	مطيافية امتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية (uv- vis)	1-6-2
30	مطيافية الاشعة السينية (x- ray)	2-6-2
31	مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR	3-6-2
31	التحليل الحراري الوزني	4-6-2
31	جهاز مجهر القوة الذرية (AFM)	5-6-2
31	جهاز المجهر الماسح الالكتروني (SEM)	6-6-2
32	جهاز المجهر النافذ الالكتروني (TEM)	7-6-2
32	تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح (ET, BJH)	8-6-2
32	مطيافية الوميض الضوئي	9-6-2
32	التوصيلية الكهربائية	10-6-2
33	دراسة التغيرات الطيفية لتكوين اوكسيد الكرافين المختزل RGo	7-2
33	تأثير الدالة الحامضية (pH)	1-7-2
33	تأثير تركيز المستخلص	2-7-2
34	تأثير درجة الحرارة (T)	3-7-2

34	تأثير تركيز اوكسيد الكرافين	4-7-2
35	تأثير الذوبانية	8-2
الصفحة	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	التسلسل
36	أطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية	1-3
38	أطياف حيود الأشعة السينية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	2-3
43	أطياف الأشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	3-3
45	قياس التحلل الحراري الوزني (TGA) للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	4-3
46	مجهر القوة الذرية AFM	5-3
55	المجهر الالكتروني الماسح SEM	6-3
60	تحليل العناصر EDX	7-3
62	المجهر الالكتروني النافذ TEM	8-3
64	حساب المساحة السطحية	9-3
67	أطياف الوميض الضوئي	10-3
69	الدراسات الحركية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	11-3
94	قياس التوصيلية	12-3
95	الاستنتاجات	13-3
96	التوصيات	14-3
97	المصادر	1-4

الاشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
6	شكل الكرافيت G	1-1
8	مادة الكرافين ثنائية الابعاد	2-1
10	شكل أوكسيد الكرافين	3-1
12	شكل عملية صوتنة اوكسيد الكرافيت	4-1
14	اوكسيد الكرافين المختزل	5-1
28	عالق اوكسيد الكرافين	1-2
29	حاصل اختزال اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل	2-2
37	شكل طيف امتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية ل GO و RGO	1-3
39	طيف XRD للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات ولمدة 10 ساعات	2-3
44	اطياف الأشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	3-3
46	تأثير التحلل الحراري الوزني للكرافيت G واوكسيد الكرافين GO واوكسيد الكرافين المختزل RGO	4-3
46	توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية للكرافيت	5-3
47	صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق الكرافيت	6-3
47	صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق للكرافيت	7-3
48	توزيع الحجم الحبيبي واسطة مجهر القوة الذرية AFM لأوكسيد الكرافين	8-3
49	صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق لأوكسيد الكرافين	9-3

49	صورة AFM ثلاثية الأبعاد لدقائق أكسيد الكرافين	10-3
50	توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية لأكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات	11-3
51	صورة AFM ثنائية الأبعاد لدقائق أكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات	12-3
51	صورة AFM ثلاثية الأبعاد لدقائق لأكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات	13-3
52	توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية لأكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات	14-3
53	صورة AFM ثنائية الأبعاد لدقائق أكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات	15-3
53	صورة AFM ثلاثية الأبعاد لدقائق لأكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات	16-3
55	صورة SEM لمسحوق الكرافيت بمقاييس $1\mu\text{m}$	17-3
56	صورة SEM لمسحوق الكرافيت بمقاييس $10\mu\text{m}$	18-3
57	صورة SEM لأكسيد الكرافين بمقاييس $1\mu\text{m}$	19-3
57	صورة SEM لأكسيد الكرافين بمقاييس $10\mu\text{m}$	20-3
58	SEM لأكسيد الكرافين المختزل لمدة 3 ساعات $1\mu\text{m}$	21-3
59	SEM لأكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات بمقاييس $10\mu\text{m}$	22-3
59	SEM لأكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات بمقاييس $1\mu\text{m}$	23-3

	.µm	
60	SEM لاوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات بمقياس 00 µm1	24-3
62	اطياف لعينات الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل بمدة ثلاث وعشر ساعات	25-3
63	صور TEM لاوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات	26-3
64	منحنيات امتزاز /ابتزاز 1- الكرافيت 2- اوكسيد الكرافين 3- اوكسيد الكرافين المختزل بثلاث ساعات 4- اوكسيد الكرافين المختزل بعشر ساعات	27-3
65	منحني توزيع الحجم المسامي: 1- الكرافيت 2-أوكسيد الكرافين 3-اوكسيد الكرافين المختزل بثلاث ساعات 4-اوكسيد الكرافين المختزل بعشر ساعات	28-3
67	طيف الفلورة للكرافيت عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة	29-3
68	طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة	30-3
68	طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين المختزل بثلاث ساعات عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة	31-3
69	طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين المختزل بعشر ساعات عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة	32-3
72	الدالة الحامضية على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (ملغم/لتر) بعد 150 دقيقة من المعالجة بوجود أوكسيد	33-3

الكرافين بتركيز 0.3 غم/لتر والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25 درجة مئوية والأمواج فوق الصوتية بتردد 40 (عند المعالجة بطريقة sonication)
--

الفصل الاول

المقدمة

1-1 مقدمة عامة

ادى أكتشاف الكرافين الى حصول الكثير من العناية في جميع حقول تكنولوجيا المواد المتناهية الصغر، ويرجع ذلك الى اختلاف الكثير من خواصه عن الكرافيت وله تطبيقات مهمة في عدة مجالات أهمها إلكترونيات وتخزين الطاقة واجهزة الاستشعار (Sensors) [1]. ويعتبر الكرافين مادة ثنائية الابعاد (2D) تمتلك شفافية قوية و تكون عالية الكثافة وهي مكونة من الكربون ولها شكل مشابه لبيوت النحل [2]. تم اكتشافه على يد العالمين الروسيين اندرو وكوس ويمتلك الكرافين خصائص فريدة من نوعها تجعل منه مادة مثيرة للاهتمام بالنسبة للعديد من التطبيقات وذلك لمرونتها العالية وسمكها القليل مما جعلها مادة تستخدم في تصنيع شاشات اللمس ولوحات الانارة والخلايا الضوئية [3]. هناك العديد من الطرائق لانتاج الكرافين بما في ذلك عملية التقشير الكيميائي للكرافين (Chemical Exfoliation process of graphene) [4]. وتم في السنوات الاخيرة استبدال هذه الطريقة بطريقة اخرى وذلك بادخال مواد جديدة ومفيدة للاختزال وهي المستخلصات النباتية مثل مستخلص الشاي الاسود [5]. , والشاي الاخضر [6]. ، و فيتامين C (حامض

الاسكوربيك) [7]. وغيرها من المواد قليلة السمية وغير الضارة ذات المصدر الطبيعي الصديق للبيئة وفقاً لمبادئ الكيمياء الخضراء .

Carbon

2-1- الكربون

يعتبر الكربون من المصادر المهمة للطاقة ويعرف بأنه جزء موجود في كل مكان وقادر على تشكيل العديد من المركبات مع العديد من التطبيقات المحتملة ، وله شكلان هما الماس ، والكرافيت [8] . وان الشكل الاكثر شيوعا من الكربون هو الكرافيت حيث يتكون الكرافيت من صفائح مكدسة من الكربون مع بنية سداسية وتحت الضغوط العالية يتكون الماس [9] . وقد نال الكربون عناية كبيرة نظرا لخصائصه ، مثل : الكثافة المنخفضة ، والمساحة السطحية المعتدلة ، اضافة الى امتلاكه خصائص حرارية وميكانيكية مستقرة [10]. وكذلك يستخدم أشكال الكربون (الماس، والكرافيت، والفوليرين، وأنابيب الكربون النانوية) ، في مختلف تكنولوجيا النانو، ويستخدم أيضا في كثير من الأحيان كوقود ،ويستخدم جزء من الكربون لانتاج البوليمرات والمواد البلاستيكية والمذيبات الاخرى [11].

Fullerene

3-1- الفوليرين:

يمثل الفوليرين C_{60} تشكيلات كيميائية شديدة التماثل مكونة بشكل كامل من ذرات الكربون ويعتبر الفوليرين شكل من أشكال الكربون بالإضافة الى الماس والكرافيت ، والفحم وغيرها، حيث تمتلك الفوليرينات وكذلك مشتقاتها العديد من الاستخدامات والتطبيقات في مجال الالكترونيات والترانستورات والخلايا الضوئية وكذلك المواد البوليمرية [12] . تم تسميته ب (C_{60}) لاحتوائه على 60 ذرة كربون او يسمى كرة بوكمينستر (buckyball) نسبة الى كرة القدم وتسمى تلك انابيب الكربون النانوية بانبوبة بوكي ويكون الفوليرين مشابه لهيكل الكرافيت ، حيث يتكون الكرافيت من صفائح الكرافين مرتبطة بحلقات سداسية ولكنها تحتوي ايضا على حلقات خماسية

وسباعية أحيانا [13]. ويمكن انتاج الفوليرين بكفاءة عالية في التجارب العملية وذلك بتحول نسبة ضئيلة من الكرافيت الى C_{60} [14].

Coal **4-1- الفحم :-**

يعتبر الفحم من اكبر المصادر لتوليد لطاقة الكهربائية في جميع انحاء العالم ، حيث يتكون الفحم من جزيئات صغيرة جدا من الصعوبة الوصول اليها وهذا يحد من استخدامها في الهندسة الكهربائية والميكانيكية [15].

ويشتمل الفحم على كثير من التطبيقات منها استخدامها في عمليات الامتزاز مثل استخدام الفحم المنشط في عملية الامتزاز او ما يسمى بالادمصاص (Adsorption) حيث يقوم الفحم بجذب الجزيئات على سطحه ويساعد على التباعد بينها وبين الماء فتتم عملية التنقية بكل سهولة [16]. و يصنف الفحم الى أربعة نواع رئيسة منها : الفحم الحجري او الفحم البني ، والفحم الجيري، و الفحم الاسود ، وكذلك الانثراسايت ، او الكرافيت [17].

Diamond **5-1- الماس:**

الماس عبارة عن مادة قوية جدا وذات صفات استثنائية كمقاومتها العالية للتآكل وصلابتها ، ولكن ضعف استقراره الحراري حد من تطبيقاته [18]. يمتاز الالماس بصلابته العالية وتشتته العالي للضوء ،فانه يعتبر ذات قيمة مهمة في صناعة المجوهرات ، كما يمتلك الالماس الاصناعي العديد من التطبيقات الميكانيكية لامتلاكها الصلابة وموصلية وحرارة عالية وتمتلك شفافية بصرية ممتازة اضافة الى انها تمتلك تطبيقات بايولوجية كبيرة [19].

Carbon nanotubes **6-1- انابيب الكربون النانوية:**

تعد انابيب الكربون النانوية اسطوانية الشكل ذات بنية مجوفة ورقيقة جدا ولها سطوح مؤلفة من حلقات كاربونية خماسية وسداسية الشكل . حيث يبلغ قطرها اقل من 1 نانومتر، وقد جذبت الكثير من الاهتمام بسبب ارتفاع معامل المرونة لها [20]. تلعب انابيب الكربون النانوية دورا اساسيا في تكنولوجيا النانو بسبب امتلاكها خصائص هيكلية وميكانيكية وحرارية وكهربائية فريدة من نوعها [21].

وتصنف انابيب الكربون النانوية الى ثلاثة اصناف اعتمادا على هيكلها وهي:

1- انابيب كاربون نانوية احادية الجدران: (SWCNT)

(Single wall carbon nanotubes)

ويحتوي على طبقة واحدة من الكرافين ، ويتراوح قطرها من 0.7 الى 10 نانومتر [22]. وتكون ناتجة من لف طبقة رقيقة أحادية الجدران من الكرافين لنحصل على شكل اسطوانة وهي تمتلك القدرة على التوصيل الكهربائي وهذا مايميزها عن أنابيب الكربون متعددة الجدران [23].

2- انابيب كاربون نانوية مزدوجة الجدران (DWCNT):

(Double wall carbon nanotube)

تحتوي على طبقات مزدوجة من الكرافين وتعتبر أحد أصناف الكربون النانوي وتتألف من اثنين من أنابيب الكربون الأحادية الجدران إذ تكون متداخلة فيما بينها وتكون خواصها وسطاً بين

الانابيب الكربونية الاحادية الجدران و الانابيب الكربونية متعددة الجدران ،حيث تمتلك تطبيقات واسعة في مجال الالكترونيات تستخدم في أجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية [24].

3- انابيب كربون نانوية متعددة الجدران (MWCNTs)

(Multi wall carbon nano tubes)

وتحتوي على طبقات متعددة ملفوفة ومطوية من الكرافين، وتتكون من مجموعة من الأنابيب وحيدة الجدران متداخلة يتراوح قطرها ما بين 10 الى 30 نانومتر [25] . وتختلف انابيب الكربون متعددة الجدران في الخواص والتركيب عن الانابيب احادية الجدران ، إذ أصبحت هذه الانابيب محل عناية كثيرة من الباحثين بسبب امكانية انتاجها على نطاق واسع ، كما تمتلك العديد من المزايا في التطبيقات الصناعية لأنها أقل تعقيدا وأكثر فعالية من حيث التكلفة [26] .

Carbon nano particles

7-1-دقائق الكربون النانوية

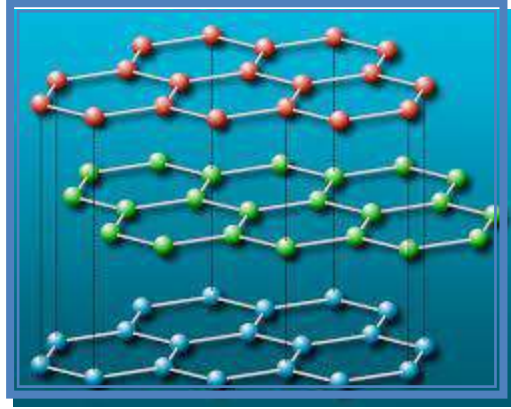
لقد نالت دقائق الكربون النانوية اهتماما بحثيا واسعا سواء من ناحية الدراسات الأساسية حول تحضيرها او تطبيقاتها وذلك بسبب خواصها التركيبية الفريدة والفائقة مثل المساحة السطحية الكبيرة او ذوبانيتها الجيدة خصوصا في الماء او توصيليتها الكهربائية أو الحرارية العالية أو قابليتها العالية على تقبل المجاميع الفعالة Functionalization مما أدى الى توسع تطبيقاتها واستخداماتها بشكل كبير وخصوصا كأقطاب في البطاريات أو كمواد في التطبيقات التي تعتمد على خاصية التآلق الضوئي Photoluminescence Materials أو كمواد مازة للملوثات Adsorbents أو كمواد للتصوير الطبي الحيوي Biomedical Imaging أو كمتراكبات حاملة للادوية Drug Delivery Composites وغيرها من التطبيقات . توجد طرائق متعددة لإنتاج

جسيمات الكربون النانوية ولعل أهمها التطاير Pyrolysis [27] . و ترسيب البخار الكيميائي [28] Chemical Vapor Deposition والتحليل الكهربائي لمنصهرات الأملاح [29].

Graphite

8-1- الكرافيت:-

الكرافيت احد اشكال الكربون المتبلورة شبه المعدنية ذات الشكل البلوري سداسي الاوجه hexagonal وهو الاكثر استقرارا من بين اشكال الكربون في الظروف القياسية. الكرافيت مادة منخفضة الكثافة و رخيصة الثمن تستخدم في تصنيع قلم الرصاص و تمتلك صفات مميزة مثل الموصلية الكهربائية العالية وكذلك الخصائص الحرارية والهيكلية الجيدة [30] . ويعد الكرافيت مادة متعددة الطبقات وله تركيب مستوي وذراته متاصرة تساهميا بثلاثة من الكترونات التكافؤ في حين يبقى الالكترون الرابع حرا وهو مايفسر التوصيلية الكهربائية العالية له. التاصر بين طبقات الكرافيت هو قوى فاندر فالز Van der Walls Forces والتي تجعل من السهل فصل طبقاته. وبسبب الخصائص الميكانيكية والكيميائية والكهربائية المميزة التي يمتلكها ، فانه يستخدم بكثرة في الصناعات المعتمدة على تكنولوجيا النانو ، ويتكون الكرافيت من الكرافيت ذو مقاومة كهربائية عالية [31]. ويتم عن طريق الكرافيت انتاج اوكسيد الكرافين (GO) graphene oxide وذلك بمعاملة الكرافيت مع محلول حامض الكبريتيك وبرمنغنات البوتاسيوم وكذلك نترات الصوديوم حسب طريقة هامر المعدلة [32]. ثم بعد ذلك اختزاله باستخدام عوامل مختزلة قوية وتحويله الى اوكسيد الكرافين المختزل (Reduce graphene oxide).



شكل (1-1) الكرافيت G [33]

Type of graphite

1-8-1- انواع الكرافيت:-

يصنف الكرافيت الى صنفين اساسين يليهما عدة فروع وهي :

Natural graphite

1-الكرافيت الطبيعي :

ويعتبر هذا النوع من الكرافيت موصل ممتاز للحرارة والكهربائية، وهو ثابت على مدى واسع من درجات الحرارة ويعتبر مقاوم للحرارة العالية [34] .

Artificial graphite

2- الكرافيت الصناعي :

يعتبر الكرافيت الصناعي نوع من انواع الكرافيت ويستخدم على نطاق واسع في الختم وشؤون القضاء وكذلك في الحماية العسكرية .

Uses of graphite

1-8-2- استخدامات الكرافيت:-

يعتبر الكرافيت متوفر طبيعيا ومتعدد الاستخدامات في شتى المجالات يستخدم الكرافيت الذي يحتاج درجات حرارية عالية في الصناعات الكيمائية مثل انتاج الفسفور والكالسيوم ، كما يعتبر

الكرافيت موصل جيد لكهربائية ومن الصعب ان يحترق ،كما يستخدم كجزء كهربائي في صناعة المحركات الكهربائية ، وكذلك يستخدم في صناعة البطاريات [35].

1-8-3- تطبيقات الكرافيت :- Applilcation of graphite

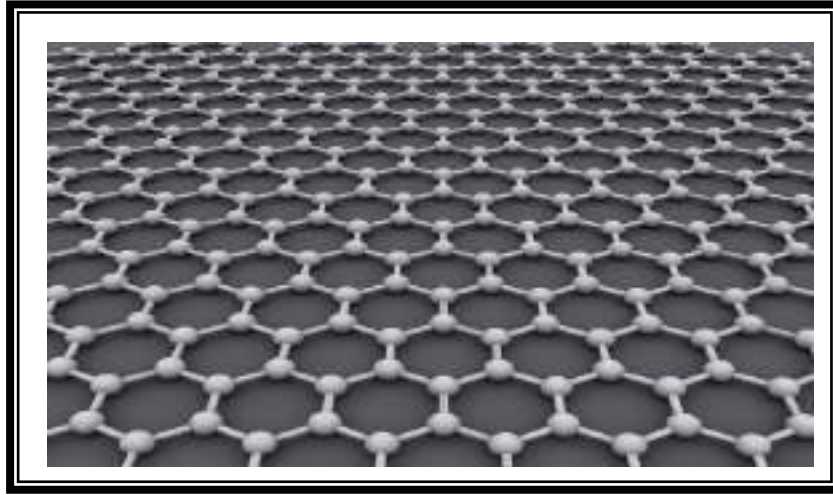
يملك الكرافيت تطبيقات مهمة في مجالات متنوعة مثل اجهزة الاستشعار والالكترونيات وكذلك الطلاء ويمتاز الكرافيت في العديد من التطبيقات مثل صناعة البطاريات وخلايا الوقود حيث التوصيل الحراري العالي [36]. كذلك يملك تطبيقات كهربائية حيث يستخدم كمادة اولية في صناعة المحركات الكهربائية كما يملك تطبيقات ميكانيكية واسعة [37].

1-9- الكرافين :- Graphene

الكرافين احد اصناف الكربون ثنائية الابعاد ويعد جزيئة اروماتية واسعة بشكل هيدروكربون اروماتي متعدد الحلقات Polycyclic aromatic hydrocarbon وهو موصل جيد للكهربائية والحرارة واقوى ب100 مرة تقريبا من الحديد المقاوم للصدأ مما جعل من اقوى المواد المكتشفة وهو من المواد الأكثر شفافية والأصلد والأنحف والأخف والأكثر توصيلا للكهرباء بحيث تكون توصيليته افضل من النحاس وكذلك بسبب شفافيته العالية ادى الى توسع استخدامه في صناعة شاشات اللمس .

نال الكرافين اهتماما كبيرا من قبل الباحثين وذلك لامتلاكه مميزات وخصائص غير عادية الامر الذي وسع من استخداماته وخصوصا في مجالات مثل اجهزة الاستشعار [38]. و تخزين الطاقة وتحويلها [39]. تم انتاج الكرافين لأول مرة من قبل تونويلسوف وغايم في عام 2004 من خلال عملية التقشير الكيمياء ، كذلك يملك الكرافين ايضا العديد من المزايا من اهمها المساحة السطحية الكبيرة والعديد من الخصائص الميكانيكية والحرارية والبصرية مما جعل منه مادة كثيرة الاستخدام في

الصناعات المعتمدة على المتراكبات النانوية مثل انخفاض تكلفة انتاجه وسهولة تحضيره اضافة الى استخدامه في تصنيع وتعديل السطوح الخارجية والكثير من المواد وكذلك يمتلك ميزة مهمة وهي عدم وجود المعادن السامة في تركيبه ، [40]. كما يمتلك الكرافين عدد من المشتقات كاوكسيد الكرافين GO وكذلك اوكسيد الكرافين المختزل (RGO)



شكل (2-1) مادة الكرافين ثنائية الابعاد [41]

(Applications of graphene)

1-9-1- تطبيقات الكرافين :

يمتلك الكرافين العديد من التطبيقات المميزة والمتنوعة في الكثير من المجالات كمجال تخزين الطاقة وتحويلها والاجهزة الالكترونية [42]. كما تستخدم كطبقة واحدة رقيقة في تطبيقات الطلاء وايضا يتم استخدامها في انتاج السطوح المعدلة مع تحسين السلامة الهيكلية والشفافية او الحماية من التاكل [43]. ويعتبر الكرافين محدود الاستخدام وذلك بسبب تكلفته العالية وثمانه الباهض . كذلك يمتلك الكرافين تطبيقات بصرية حيث يتكون الكرافين من طبقة رقيقة ثنائية الابعاد يمكن استخدامها في الاجهزة البصرية الالكترونية مثل الترانستورات [44] .

1-9-2- طرائق تحضير الكرافين (Preparation methods of graphene)

هناك عدد من الطرق المستخدمة لتحضير الكرافين

أ- طريقة التقشير الميكانيكي (Method of mechanical exfoliation)

تعتبر الوسيلة الرئيسية لعزل طبقات الكرافين وتكون هذه الطريقة سهلة واقتصادية في نفس الوقت. وقد تم نشر هذه الطريقة في عام 2004 وهي عينات ذات نوعية عالية وذات خصائص مميزة وجيدة على الرغم من حجمها المحدود جدا [45]. والحاصل من استخدام طريقة التقشير الميكانيكي هي انتاج طبقة واحدة او عدد قليل من طبقات الكرافين [46, 47].

ب- انتاج الكرافين من السكريات: (Graphene production from sugars)

يستخدم سكر الكلكوز لانتاج الكرافين احادي الطبقة او عدد قليل من طبقات الكرافين [48]. حيث يتم تحضير الكرافين باستخدام مواد صديقة للبيئة مثل السكريات كسكر الكلكوز وذلك لانه معدوم السمية بالمقارنة مع المركبات الكيميائية الاخرى وكذلك يكون مصدر متوفر لانتاج الكرافين كذلك يمكن اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مواد اقل سمية صديقة للبيئة مثل والفركتوز والسكروروز [49].

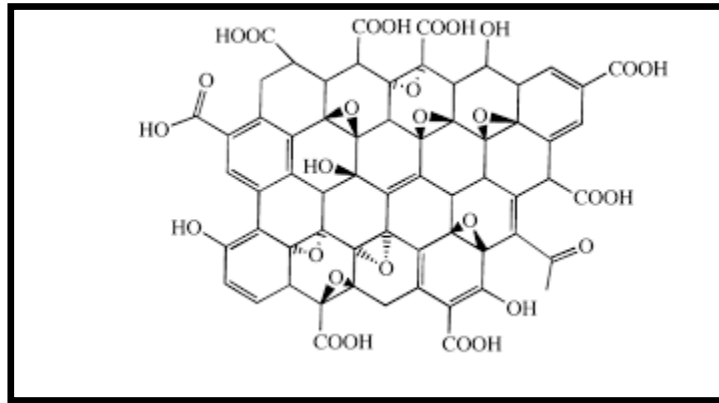
ج- انتاج الكرافين من الفحم : (Graphene production of coal)

يمكن انتاج كميات وفيرة من الكرافين وذلك باستخدام الفحم الحجري وتعتبر طريقة رخيصة وغير مكلفة وذلك لرخص ثمن الفحم وكثرة توفره، حيث يعتبر مصدر طبيعي من مصادر الكربون الصلب . ويستخدم الفحم بدلا من الكرافيت حيث يعتبر المادة الخام الضرورية لحدوث عملية التقشير الكيميائي لانه رخيص الثمن ولكنه يعتبر جزيئ صلب ويمتلك بنية غير متماسكة بينما الكرافيت يتكون من جزيئات شعيرية صلبة وكذلك يمتلك بنية ضعيفة بالمقارنة مع الفحم [50].

كما ان اوراق الكرافين تتراوح ما بين 2 الى 8 نانومتر وهي موجودة بشكل طبيعي في الفحم [51].

10-1- اوكسيد الكرافين :- Graphene oxide

هو مركب كيميائي يتكون من الكربون والاكسجين والهيدروجين بنسب متغيرة [52] ويتكون اوكسيد الكرافيت من طبقات من الكرافين ، ويمكن الحصول على اوكسيد الكرافين (GO) من خلال طريقة هيومر المعدلة [53] حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرق الكيميائية التي يمكن استخدامها لانتاج اوكسيد الكرافين عن طريق اضافة الكرافيت الى محلول حامض الكبريتيك مع نترات الصوديوم وكذلك برمنغنات البوتاسيوم ، وتجري هذه العملية بدون تحكم في درجات الحرارة للخليط حيث يتم تحريكه بدرجة حرارة الغرفة ولمدة 3 ايام وذلك لتحقيق درجة عالية من الاكسدة [54]. ويمتاز اوكسيد الكرافين بتعدد استخدامه في تطبيقات كثيرة اضافة الى اهميته الكبيرة في تصنيع اجهزة النانو الالكترونية واجهزة الاستشعار [55].



شكل (1-3): التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين (GO) [56]

1-10-1-طرائق تحضير اوكسيد الكرافين :- (Graphene oxide preparation methods)

هناك عدة طرق لانتاج اوكسيد الكرافين (GO) وهي:

Hummers methods -1

Staudenmairs method -2

Brodies method -3

1- طريقة هيومر : (Hummer method)

تعتبر من الطرق الكيميائية التي يمكن استخدامها لانتاج اوكسيد الكرافين عن طريق اضافة كلورات البوتاسيوم الى مزيج من الكرافيت و نترات الصوديوم مع حامض الكبريتيك حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرق الشائعة لانتاج كميات كبيرة من اوكسيد الكرافين [57] .

2- طريقة هيومر المعدلة : (Hummer modified method)

تعد طريقة هيومر المعدلة من الطرق الاكثر شيوعا في انتاج كميات من اوكسيد الكرافين حيث تم تحريك 46 مل من حامض الكبريتيك المركز في حمام ثلجي لمدة ساعتين مع اضافة 1غم من مسحوق الكرافيت الناعم والنقي و1غم من نترات الصوديوم و6 غم من برمنكنات البوتاسيوم وبعد الاضافة يرفع الحمام الثلجي ، ثم يحرك المزيج باستخدام محرك مغناطسي ولمدة 3 ايام في درجة حرارة المختبر، وبعد اتمام وقت التحريك لوحظ تغير لون الخليط من اللون الاخضر الى اللون البني، اضيف فيما بعد 60 مل من بيروكسيد الهيدروجين بشكل بطيء و200مل من الماء المقطر الخال من الايونات حيث لوحظ تغير لون الخليط الى الاصفر البراق كما موضح

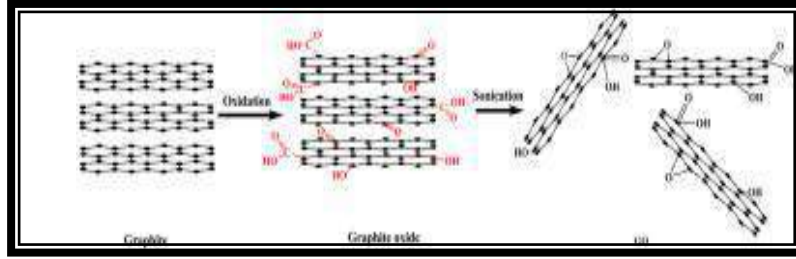
في الشكل (1-2)، وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين .بعد ذلك يتم فصل أوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي (centrifuge) عند 6000 rpm .

ومن خلال عملية الاكسدة حيث يتم ادخال عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية على الاوكسجين في كلا الجانبين من طبقة الكرافيت (الكرافين) [58]. وتتضمن هذه الطريقة انتاج كمية كبيرة من اوكسيد الكرافين GO بشكل عالق ثم بعد ذلك يتم غسله وتنقيته باستخدام حامض حامض الهيدروكلوريك HCl والماء الخالي من الايونات [59]. Deionized Water . وهناك اختلافات واضحة بين طريقة هيومر وطريقة هيومر المعدلة منها اختلاف في درجة الحموضة اومتوسط الحموضة مثلا(استخدام حامض النتريك وحامض الكبريتيك) وكذلك في نوع الملح المستخدم كاستخدام (كلورات الصوديوم وبرمنغنات البوتاسيوم)، حيث ان درجة الاكسدة للكرافيت الى اوكسيد الكرافين تزداد بشكل اعلى بالنسبة لطريقة هيومرمقارنة مع طريقة هيومر المعدلة [60] . كما يتم تقشير اوكسيد الكرافيت بعملية تسمى عملية التقشير الكيميائي (Exfoliation process) والتي تتضمن تقشير حراري لاوكسيد الكرافيت الى تشكيل صفائح رقيقة جدا تتكون من العشرات الى المئات من طبقات الكرافين بشكل مكس [61]. ويقصد بتفريق الكرافيت في وسط سائل بعملية (Sonication process) .

ثم بعد ذلك تفريغه بطاقة صوت عالية جدا باستخدام موجات فوق الصوتية ،حيث يتم فصل

الكرافيت المتقشر عن الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي

(Centerfuge system) حيث يكون عند صوتنته طبقة واحدة من اوكسيد الكرافين



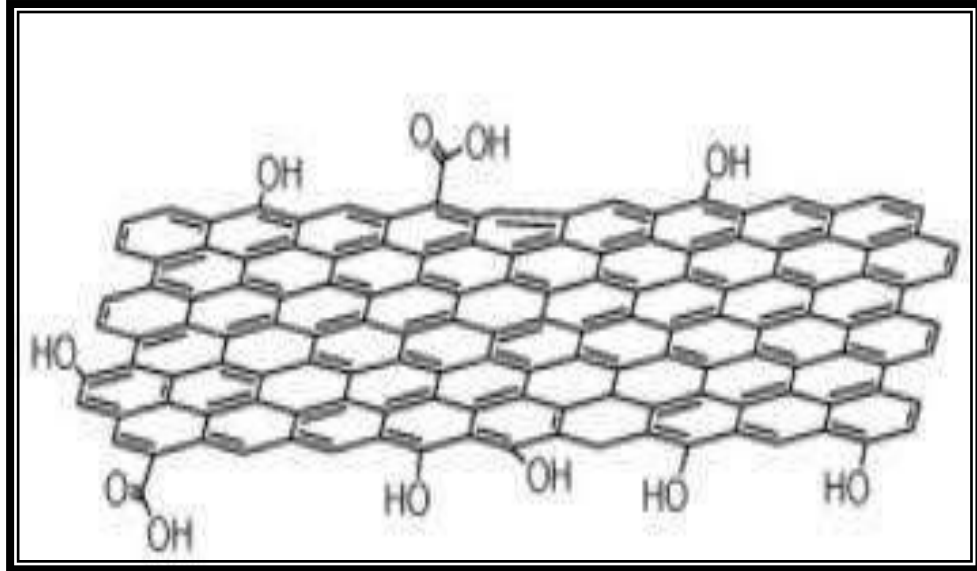
شكل (4-1) عملية صوتنة اوكسيد الكرافيت [62]

3- طريقة Staudenmairs لتحضير اوكسيد الكرافين:-

تعتبر من الطرق الكيميائية المناسبة لتحضير اوكسيد الكرافين وذلك من خلال نسبة تغير HNO_3/H_2SO_4 ، حيث يتم اكسدة الكرافيت مع خليط من حامض النتريك وحامض الكبريتيك بنسبة 1:3 وبالتالي الحصول على نتائج افضل عند استخدام هذه الطريقة ، حيث اظهرت النتائج حدوث عملية الاكسدة للكرافين [63] حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرق الاكثر شيوعا وعلى نطاق واسع باكسدة مسحوق الكرافيت باستخدام حوامض قوية مركزة الى اوكسيد الكرافين وبالتالي وجود اكسدة قوية وتقسير حراري [64]. ومن فوائد هذه الطريقة في حدوث عملية الاختزال الكيميائي لاوكسيد الكرافين وذلك باستخدام طريقة Staudenmairs المعدلة وبوجود عوامل مختزلة قوية مثل الهيدروكينون وهيدرات الهيدرازين كعامل لحدوث عملية الاختزال حيث ان استخدام هيدرات الهيدرازين لعملية الاختزال اكثر فائدة من استخدام الهيدروكينون [65] .

11-1- اوكسيد الكرافين المختزل :- Reduced graphene oxide

يتكون اوكسيد الكرافين المختزل (RGO) من طبقة رقيقة من اوكسيد الكرافين منزوع المجاميع الحاوية على الاوكسجين المشتت في الماء حيث يمتلك موصلية معتدلة كم انها جيدة الاستخدام في الاجهزة الالكترونية [66]. يحتوي اوكسيد الكرافين (GO) على عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية في تركيبه الكيميائي على مجموعة الاوكسجين والايوكسيد وكذلك الكربوكسيل ($O_2, COOH, CHO$) حيث يتم اختزال الاوكسجين عن طريق الاختزال الكيميائي وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل الهيدرازين [67]. وبورو هيدريد الصوديوم [68]. وثنائي مثيل هيدرازين 1,1-dimethyle hydrizine1.



الشكل (5-1): التركيب الكيميائي لأوكسيد الكرافين المختزل [69]

1-11-1- طرق اختزال اوكسيد الكرافين :- (Methods of reduction graphene) oxide)

تقسم طرق اختزال اوكسيد الكرافين الى :

اولا - الاختزال الحراري لاوكسيد الكرافين

Thermal reduction of graphene oxide

تتضمن طريقة اختزال اوكسيد الكرافين الحرارية ازالة الاوكسجين من اوكسيد الكرافين وتحويله الى اوكسيد الكرافين المختزل ، وباستخدام درجات حرارية عالية تصل الى (<2000) درجة مئوية في الظروف الاعتيادية او مايصل الى 1050 درجة [70]. ينتج الاختزال الحراري ناتج ذات مساحة سطحية كبيرة جدا [71]. حيث يتكون الناتج مواد ذات كفاءة عالية لان هذه المواد تكون نقية وخالية من الشوائب و تكون جيدة والناتج هو مواد صديقة للبيئة .

ثانيا - الاختزال الكيميائي لاوكسيد الكرافين :-

Chemical reduction method of graphene oxide

تعتبر طريقة الاختزال الكيميائي من الطرق الاكثر استخداما حيث تعتمد على عوامل مختزلة قوية مثل هيدرات الهيدرازين [72]. والامونيا والهيدروكوينون [73]. وثنائي مثيل هيدرازين وكبريتيد الهيدروجين ، كذلك استخدمت هيدرات الهيدرازين حيث يتم الاختزال الكيميائي باستخدام بخار ولكن توجد عدة عيوب في استخدام هذه الطريقة وذلك لان المواد المختزلة المستخدمة تكون ذات سمية عالية مما يجعلها غير صالحة الاستعمال في التطبيقات البيولوجية [74]. وكذلك يوجد عيوب اخرى في هذه الطريقة هو ان المحصول الناتج من عملية الاختزال تكون ذو خصائص غير جيدة نسبيا من حيث المساحة السطحية والتوصيلية الالكترونية ، كذلك مواد الهيدرازين يصحبها احتمالات

الانفجار [75]. HI hydroiodic acid) يستخدم لاختزال اوكسيد الكرافين ويتميز بانخفاض تكلفته وكذلك انخفاض مستوى الشوائب فيه اضافة الى ظروف التفاعل المعتدلة والاهم من ذلك عدم الاضرار بالبيئة [76].

ثالثا - الاختزال الضوئي لأكسيد الكرافين :-

Photo reduction of graphene oxide

يتم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام ضوء الاشعة فوق البنفسجية وباستخدام نبضات الليزر لينتج تفاعل كيميائي ضوئي حيث يتم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام خلية ضوئية او باستخدام الضوء فقط [77]. كما يمكن استخدام اشعة الليزر كوسيلة لاختزال GO، وهناك طريقة بسيطة لاختزال اوكسيد الكرافين وذلك عن طريق التشعيع حيث يتم ازالة غالبية المجموعات المحتوية على الاوكسجين باستخدام ضوء الشمس كمصدر للاشعة وهذه الطريقة تكون فعالة لانتاج الكرافين عالي الجودة عن طريق الاشعاع الشمسي [78]. كذلك يتم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام معادن وموصلات واشباه الموصلات كما هي الحال عند استخدام اوكسيد الخارصين ZnO حيث يعد مترسب RGO/Zno من اشباه الموصلات ويستخدم بشكل واسع في البلورات الضوئية والثنائيات الباعثة للضوء واجهزة الاستشعار والمواد الالكترونية [79].

يعتبر ZnO محفز ضوئي للاختزال حيث يسهل عملية الاختزال بوساطة الالكترونات المحفزة ضوئيا، اذ يعد الكرافين مادة مستقبلة للالكترونات وبالتالي تسهل هجرة الالكترونات وتمنع اعادة اتحاد الالكترونات (Recombination) من جديد [80].

12-1- طرائق اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام المواد الطبيعية :-

Reduction of graphene oxide by natural materials

أولا : أختزال اوكسيد الكرافين بواسطة المستخلصات النباتية :

Reduction of graphene oxide by plant extracts

هناك مجموعة واسعة من المواد الطبيعية النباتية كالأوراق والسيقان والجذور والبذور، يمكن استخدامها لتحضير دقائق متناهية في الصغر للـ RGO باعتبارها مواد صديقة للبيئة ولا تستخدم فيها المواد الكيميائية السامة و يمكن تقسيم ذلك الى الطرق التالية :

1- اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مستخلصات الاوراق :

Reduction of graphene oxide using extracts Securiten

تتضمن هذه العملية اختزال اوكسيد الكرافين عن طريق اكسدة الكرافيت الخام الى اوكسيد الكرافين ومن ثم تكوين طبقات من اوكسيد الكرافين المختزل ذات موصلية كهربائية وكفاءة الكترونية مناسبة [81] كما تستخدم اوراق وقشور البرتقال والتي تعتبر من النظفايات والتي تحتوي على حامض الاسكوربيك والذي لديه قدرة عالية على عملية الاختزال حيث تحتوي على مجموعة الكيتون التي تعمل على اختزال الاوكسجين في اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل [82]. كذلك يمكن اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة اوراق وقشور النباتات مثل نبات الكرز والصنوبر وماغنوليا وكذلك الدلب والحنكة وغيرها من المواد المساعدة في عملية الاختزال وبالتالي تكوين RGO [83]

2- اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات السيقان :

Reduction of graphene oxide by using leg extracts

حيث يتم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مستخلصات خضراء تعمل كعامل مختزل لتكون سيقان اوكسيد الكرافين المختزل RGO [84]. وذلك لسهولة التعامل معها ولانها منخفضة التكلفة ولتوافقها مع الحياة حيث يتم استعمالها بشكل كبير في عملية الاختزال .

3-اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات البذور :

reduction of graphene oxide by using seed extracts

يتم استخدام مادة الكافئين في بذور اوراق وثمار بعض النباتات حيث يعمل على اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام الكرافيت الطبيعي الى اوكسيد الكرافين المختزل ، ويتم الاختزال عن طريق تلك المستخلصات مواد طبيعية رخيصة الثمن ومتوفرة وبالتالي تكوين الكرافين [85] كذلك يمكن اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام بذور الحلبة كوسيلة نباتية لاتمام عملية الأختزال .

4- اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات الجذور:

Reduction of graphene oxide by using roots extracts

يختزل اوكسيد الكرافين باستخدام مستخلصات نباتية صديقة للبيئة مثل جذور الجزر البري حيث تعمل على اختزال المجموعات الوظيفية العضوية كمجموعة الاوكسجين والايبيوكسيد والكربوكسيل في اوكسيد الكرافين [86]. ايضا هناك ناتج طبيعي يمكن العثور عليه في الفواكه والخضروات هو (بيتا - كاروتين) والذي هو مكون مهم في الفواكه والخضروات ويستخدم كعامل مختزل طبيعي وصديق للبيئة غير سام ويعتبر عامل مضاد للاكسدة وكفؤ في اختزال اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل [87]. يمكن استخدام السواك للحصول عليها من جذور s –

بيرسكيا L – وهي شائعة الاستعمال في البلدان الاسلامية وتمتلك العديد من الفوائد منها لتنظيف الاسنان وتستخدم اجزاء من S – بيرسكيا L- في الطب الشعبي و يستخدم كمادة مسكنة [88].
وكما يمكن اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام قشور الموز والتي هي بمثابة عامل مختزل اخضر لاختزال اوكسيد الكرافين وتكون قشور الموز غني بالنباتات والمواد المضادة للاكسدة

5-اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات البكتريا:

Graphene oxide reduction by bacteria extracts

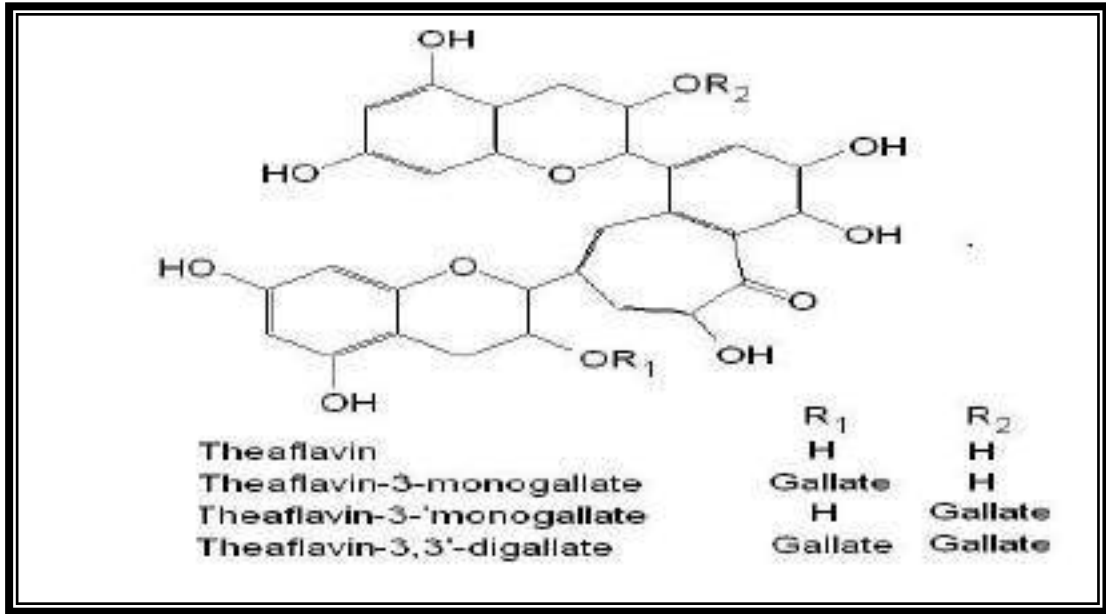
يتم اختزال اوكسيد الكرافين من خلال وجود مضادات البكتريا والتي تظهر نشاط واسع حيث ان الكرافين مع مضادات الميكروبات تستخدم في الاجهزة الطبية، وكذلك يمكن استخدام البكتريا كبديل في اختزال اوكسيد الكرافين بدلا من استخدام مواد كيميائية سامة مثل الهيدرازين وثنائي مثل هيدرازين [89] . حيث اظهرت الدراسات على ان اختزال اوكسيد الكرافين (RGO) يعمل على قمع انتشار الميكروبات على سطحها وذلك لانه يكون بيئة غير مناسبة لنمو الميكروبي [90].
يمكن للكرافين ان يخرق الخلايا واستخراج كميات كبيرة من الدهون الفوسفاتية بسبب وجود تفاعلات تشنت بين الكرافين ودهون الجزيئات حيث RGO معرض لسمية الخلية الواضحة اتجاه البكتريا الموجودة على سطحه [91]. وعند اختزال واكسيد الكرافين بواسطة البكتريا حيث يمتلك الاخير عامل مضاد للميكروبات يستخدم في تربية الاحياء المجهرية حيث كشفت التقارير عن النشاط المثبط لل GO ضد البكتريا [92,93].

Tea red (carcade)

13-1- الشاي الأحمر (الكرديّه)

نبات الكرديه Carcade بالانكليزية Roselle واسمه العلمي Hibiscus Sabdarriffa
Lوهو نوع نباتي من جنس الخطمي ينتمي إلى الفصيلة الخبازية [94]. Malva يسمى في العراق بالكجرات وفي مصر يسمى بالكرديه وهي شجيرة يصل ارتفاعها إلى حوالي مترين ، ذات سيقان

حمراء ويزرع النبات على نطاق واسع في شمال وغرب افريقيا وفي جنوب العراق والهند وشرق آسيا وفي سوريا وصعيد مصر ووسط وغرب السودان وكثير من البلدان العربية الأخرى. يستخدم كصبغة ملونة أذ تحتوى سبلات الكركديه على كلوكوسيدات Glycosides بالإضافة إلى مواد ملونة وأملاح أوكسالات الكالسيوم وفيتامين[95] . وأحماض عضوية مثل المالك والستريك والستريك وجليكوسيد كلوريد الهيبيسين وحامض بروتوكاتشيك والبولي فينول. ومعظم هذه المكونات تعد مضادا أكسدة فعالة لذلك يعد نبات الكركديه مصدر للعديد من مضادات الأكسدة القوية [96].



الشكل (6-1): الصيغة التركيبية لمستخلص الشاي الاحمر [97].

ويتلون الكركديه باللون الأحمر الداكن في الوسط الحامضي بسبب وجود مركبات بيتاسيانينية كما يحتوى على مواد هلامية.

الجزء المستعمل هو السبلات التي تحيط بالزهرة وهذه تكون بعد تجفيفها اما حمراء داكنة أو فاتحة وهذه الصبغة الحمراء الموجودة في أوراق نبات الكركديه هي عبارة عن مركبات الانثوسيانينات بشكل كلايكوسيدات Glycoside Anthocyanidins as مصنف الفلافونيد Flavonoid التي

تمتلك صفة التغيير اللوني اعتمادا على قيمة الدالة الحامضية[98]. أن معظم فعالية المستخلص المائي لسبيلات الكركدية الذي يكون حامضيا ويعد مضاد للأكسدة ترجع الى التركيز العالي لمادة الانثوسيانين حيث وجد إن نسبة مساهمتها مع مكونات المستخلص الأخرى التي تعد مضادات أكسدة هي بحدود 51% [99]. بناء على ماتقدم فيعتقد أن للمستخلص المائي لنبات الكركديه فعالية أختزالية محتملة لأوكسيد الكرافين بأعتبره احد المختزلات الصديقة للبيئةEco Friendly.

Search literature

بحث الأدبيات :

- قام الباحث P.R.Wallace بمحاولة لفهم الخصائص الالكترونية للكرافين (3D) واستكشاف نظرية الكرافين ، حيث يعتبر الكرافين مادة ثنائية الابعاد مكونة بشكل كامل من ذرات الكربون في عام 1947 [100].
- درس العالم Ruijuan Liao وجماعته ، طريقة استخدام بولي فينول الشاي (TPs) بأعتبره صديق للبيئة وذات كفاءة عالية واستقرارية كبيرة لأوكسيد الكرافين ، وقد اشارت النتائج من خلال قياسات XPS و دراسات التوصيلية ان عملية اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام شاي بولي فينول يعطي كفاءة عالية لعملية الاختزال [101].
- درس الباحثين Lee Geunsik , Muge Acik وجماعته ، دور الاوكسجين في عملية الاختزال الحراري لاوكسيد الكرافين من خلال الاستعانة بدراسة مطيافية الاشعة المرئية وال فوق البنفسجية ، حيث تبين من خلال الدراسة ان عملية اختزال الاوكسجين في كلا الجانبين من طبقات الكرافين باستخدام درجات حرارية عالية وبالتالي تحولها الى اوكسيد الكرافين المختزل [102] .

- درس العالم Trqine – A وجماعته ، عملية اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مواد طبيعية وصديقة للبيئة وغير سامة لانتاج البوليمرات ، حيث يعتبر الكرافين واحد من اكثر المواد المهمة لانتاج البوليمر النانوي في وقتنا الحاضر [103].
- درس العالم Kim, m عملية اختزال اوكسيد الكرافين للكشف عن الامونيا في درجة حرارة الغرفة حيث استخدموا عملية الاختزال الكيميائي لتحويل اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل حيث تمكنوا عند استخدامهم لهذه الطريقة انتاج جيل جديد من الطاقة المنخفضة في اجهزة الاستشعار الامونيا المحمولة عند تعرض جهاز الاستشعار لاجهزة مختلفة ، حيث وجدوا انه يكون انتقائي نحو الامونيا [104].
- درس العالم Stankovich, S وجماعته كيمياء العقاقير والنشاط المضاد للالتهاب عند استخدامهم لاوراق الكركدي ، حيث استنتجوا العلماء ان المركبات الطيفية المتكونة من الكركدية هي الاحماض الفينولية وفلافونيك يتكون من اوراق الكركدي . وذلك من خلال تحليل الاشعة المرئية وال فوق البنفسجية وبالمقارنة مع المعايير الموثوقة تم تحديد حامض الكلوروجينيك ومادة البولي فينول ، ومن خلال ذلك تم قياس كمية المكونات الرئيسية في اوراق الكركدي [105].
- درس العالم Guerrero, J وجماعته طريقة تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيومر وطريقة هوفمان لتكوين اوكسيد الكرافين والذي يسمح لتفاعل مع انواع مختلفة من المواد العضوية والمواد الغير العضوية ، حيث تم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام عوامل مختزلة قوية مثل الهيدرازين وبوروهيدريد الصوديوم بطريقة الاختزال الكيميائي لانتاج اوكسيد الكرافين المختزل وبالتالي يتم اجراء فحوصات ال SEM , TEM ,FTIR وكذلك مطيافية الاشعة المرئية وال فوق البنفسجية ,

سوف يتم ازالة الاوكسجين من اوكسيد الكرافين حيث يمتلك تطبيقات مختلفة ، وعند ذوبان الكرافين في الماء يكون الخيار الافضل ل التطبيقات الطبية الحيوية [106].

• ركز العالم Zhou, Y وجماعته في العمل على تحضير أوكسيد الكرافين المختزل من خلال تحول اوكسيد الكرافين وبأستخدام طريقة الاخضر (عامل صديق للبيئة وخالي من المواد الكيميائية السامة ومنخفض التكلفة) حيث يتم تطبيق مطيافية الاشعة السينية الضوئية لتأكد من انخفاض او نقصان واضح وكبير في سطح الكربون من المجموعات الوظيفية بالمقارنة التي تحتوي على الاوكسجين من سطح اوكسيد الكرافين المختزل [107].

• درس العالم Akhavan, O وجماعته طريقة اختزال أوكسيد الكرافين باستخدام سكر الكلوز وسكر الفركتوز كعامل مختزل صديق للبيئة يقوم بتحويل اوكسيد الكرافين وبوجود الامونيا لأتمام عملية الاختزال ، حيث يتم تحضير أوكسيد الكرافين بطريقة هيومر المعدلة واختزاله الى اوكسيد الكرافين المختزل ، ومن ثم نقوم بدراستها باستخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ومطيافية الاشعة السينية وكذلك قياس التوصيلية الكهربائية ، حيث كانت قيمة التوصيلية الكهربائية ل D-سكر الفواكه وسكر اللبن 50 m/S و 30 m/S [108] على التوالي .

• درس العالم Yang, N وجماعته الفوائد العظيمة للكرافين ثنائي الابعاد (2D) في العلوم الكهربائية والمواد بالمقارنة مع المواد النانوية الاخرى احادية الابعاد (1D) والذي يظهر خصائص ممتازة مثلا في صنع الاقطاب والخلايا الشمسية [109]

• درس العالم Kang, P وجماعته تأثير مضادات الميكروبات ومضادات الاكسدة من انواع مختلفة من مقتطفات الزهرة العشبية على الكائنات الحية الدقيقة الجلد في هذا البحث . أعدت

مقتطفات زهرة العشبية مع 70% من الإيثانول. ومن بين مستخلصات زهرة العشبية، وأظهر الكركدي استخراج أعلى نشاط مضاد للميكروبات، حيث تم استخراج الإيثانول بنسبة 70% من زهرة الكركديه من قبل الهوكسان متتابعة، والكلوروفورم، خلات الأثيل، ن-بيوتا نول، الماء [110].

• درس العالم Wong, P وجماعته الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكركدي من المعلومات تحليل حجم، الوزن، ودرجة الحموضة، الحموضة، المواد الصلبة الذائبة ومحتويات الأنتوسيانين، والأحماض العضوية والسكريات. كانت الأحماض السكينية والكسليك تعتبر من الأحماض العضوية السائدة التي وجدت في الكركدي بينما وجد أيضا سكر الكلوكوز وبكثرة. وقد بينت في هذه الدراسة تحديد وقياس مضادات الأكسدة الطبيعية الأكثر فعالية من الناحية البيولوجية الموجودة في الكركدي. حمض الاسكوريك، بيتا كاروتين والينكوبين، تم فصله، تحديده كميًا بواسطة HPLC. وكانت كميات من حامض الاسكوريك، β كاروتين والليكوبين محتويات $G100 / mg141.09$ ، $G100 / mg1.88$ و $G100 / \mu g164.34$ ، على التوالي. اتسمت الأنتوسيانين الفردية في الكركدي من قبل TLC و HPLC من المواد الرئيسية في نبات الكركدي [111].

• درس العالم Liu, X وجماعته عملية اختزال أكسيد الكرافين باستخدام أكسيد الزنك بعملية الاختزال الضوئي وبمساعدة الأشعة فوق البنفسجية وذوبان في الإيثانول، تتميز بتشكيل والهيكل والأداء الضوئي في اختزال الكروم (VI) من خلال المجهر الإلكتروني الماسح، ومجهر القوة الذرية ومطيافية حيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة المرئية والفوق البنفسجية تجاه امتصاص الطيف الضوئي، على التوالي. وأظهرت النتائج RGO أكسيد الزنك النانوية، والذي حضر بشكل جيدة بين RGO وأكسيد الزنك. أن مركبات أكسيد

الزنك-RGO تمتاز بتحفيز الضوئي المعززة في اختزال الكروم (VI) مع معدل إزالة الاختزال الأقصى من 96% تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية بالمقارنة مع أكسيد الزنك النقي (67%) نتيجة لزيادة كثافة امتصاص الضوء [112].

The aim of present Work

الهدف من البحث الحالي

يهدف موضوع هذه الدراسة الى :

- 1- تحضير اوكسيد الكرافين من خلال اكسدة الكرافيت.
- 2- أختزال أوكسيد الكرافين باستخدام المستخلص المائي للشاي الأحمر.
- 3- دراسة الخصائص التركيبية والطيفية والكهربائية لكل من الكرافيت وأوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل.
- 4- دراسة تاثير اهم العوامل التي تؤثر على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل والتي تشمل كمية أوكسيد الكرافين ودرجة الحرارة والذالة الحامضية وتركيز المستخلص والفترة الزمنية للاختزال.
- 5- دراسة ذوبانية كل من أوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل في عدد من المذيبات لفحص انتشار المادتين في هذه المذيبات.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental part

الجزء العملي

أجريت جميع التجارب وحضرت جميع المحاليل وغسلت جميع الأدوات الزجاجية باستخدام ماء مقطر خال من الأيونات.

Chemicals

1-2: المواد المستخدمة

أن جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت على درجة عالية من النقاوة واستخدمت بدون تنقية إضافية. يوضح الجدول 1-2 أهم المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها.

جدول (1-2) : المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها

No	Name	Company	Purity%
1	Graphite (5 μ m)	B.D.H	99.5
2	Sodium nitrate	Merck	99.5
3	Sulfuric acid	B.D.H	99.5
4	Hydrochloric acid(37%)	B.D.H	37 %
5	Ethanol	Scharlau	99.5
6	Potassium permanganate	Merck	99.5
7	Hydrogen peroxide (30%)	Scharlau	30%
9	Xylene	Merck	99.0
10	Sodium Hydroxide	B.D.H	99.5

11	2- propenol	Merck	99.0
12	Diethyl ether	G.C.C	99.0
13	Benzene	Scharlau	99.5
	Chloroform	G.C.C	99.0
15	n- hexane	Merck	99.0
16	Tetrahydrofuran (THF)	Scharlau	99.0
17	Toluene	Scharlau	99.0

Instruments

2-2:الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة المدرجة في الجدول (2-2)

جدول (2-2): الأجهزة المستعملة في الدراسة الحالية

No	Instrument	Model	Company, Source	Wark Place
1	UV-Visible Spectrophotometer	UV-1650	Shimadzu ,Japan	Qidisiyah university
2	Thermo gravimetric Analyzer	STA PT-1000	Linseis – Germany	Baghdad college ibn al – haytham
3	pH-meter	211- Instrument	Hanna—Romania	Qidisiyah university
4	X-Ray Diffractometer	XRD-6000	Shimadzu-Japan	Baghdad college ibn

				al – haytham
5	Water Bath	K-CWBBL	K&K ,Korea	Qidisiyah university
6	Fourier Transform Infrared spectrophotometer	FT.IR 8000 Series	Shimadzu- Japan	Qidisiyah University
7	Atomic Force Microscope	AA2500	Angstrom advanced Inc., USA	Baghdad college ibn al – haytham
8	Scanning Electron Microscope and EDS	Tescan, Vega 3	Czech	Iran
9	Hot- Plate with Magnetic Stirrer	LMS-1003	Labtech , Korea	Qidisiyah University
10	Oven	LDO- 080N	Labtech , Korea	Qidisiyah University
11	Sonication path	LUC-410	Labtech , Korea	Qidisiyah University
12	Ultracentrifuge		Triup international Corp	Qidisiyah University
13	BET Surface Area Analyzer	NOVA 2200e	Quantachrome Instruments, USA	Iran
14	Mechanical Stirrer	LSG-120D	Labtech,Korea	Qidisiyah University

15	vacuum oven	K-VO27	K&K,Korea	Qidisiyah University
16	Conductivity meter	3110	WTW,Germany	Baghdad college ibn al – haytham
17	Fluorescence spectrophotometer	RF-5301PC Xe lamp as the light source	Shimadzu,Japan	Iran
18	Transmission Electron Microscope	CM 200 FEG	Philips,Netherlands	Iran

Preparation of graphene Oxide

2-3: تحضير اوكسيد الكرافين

تم تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيومر المعدلة Modified Hummer Method ،

حيث تم تحريك 46 ml من حامض الكبريتيك المركز في حمام ثلجي لمدة ساعتين مع

اضافة 1غم من مسحوق الكرافيت الناعم والنقي و1gm من نترات الصوديوم و 6 gm من

برمنكنات البوتاسيوم وبعد الاضافة يرفع الحمام الثلجي ، ثم يحرك المزيج باستخدام محرك

مغناطسي ولمدة 3 ايام في درجة حرارة المختبر، وبعد اتمام وقت التحريك لوحظ تغير لون الخليط

من اللون الاخضر الى اللون البني، اضيف فيما بعد 60 ml من بيروكسيد الهيدروجين بشكل بطيء

و200ml من الماء المقطر الخال من الايونات حيث لوحظ تغير لون الخليط الى الاصفر البراق

كما موضح في الشكل (2-1)، وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين .بعد ذلك تم فصل اوكسيد

الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي (centrifuge) عند 6000 rmp ومن ثم غسل اوكسيد

الكرافين باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف والماء المقطر الخال من الايونات لعدة مرات الى حين الوصول الى دالة حامضية متعادلة للراشح حيث يستدل على الحصول على اوكسيد الكرافين النقي باستخدام المجفف الكهربائي (vacuum oven) .



(1-2) عالق اوكسيد الكرافين

Preparation of Extract

4-2: تحضير مستخلص الشاي الاحمر

تم وزن 5غم من مسحوق الشاي الاحمر واطف له 100ml من الماء الخال من الايونات ثم سخن لمدة نصف ساعة لحين الوصول الى الغليان . وبعد الانتهاء من عملية التسخين تم الترشيح

بورقة ترشيح عادية ثم برد الراشح وأكمل الحجم الى 100 ml وحفظ في الثلاجة بدرجة اقل من 20K ، حيث اعتمد كمحلول بتركيز 5% لغرض استخدامه في تجارب اختزال أوكسيد الكرافين.

2. 5- تحضير اوكسيد الكرافين المختزل : Preparation of Reduced Graphene

oxide

تم وزن 0.2 gm من اوكسيد الكرافين المحضر حسب الفقرة 2-3 واضيف له 50 ml من مستخلص الشاي الاحمر بتركيز 5% ثم تم تسخينه لمدة ثلاث ساعات بدرجة حرارة 25 درجة مئوية ،حيث لوحظ تغير لون اوكسيد الكرافين من اللون البني الى اللون الاسود وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين المختزل **RGO** ولغرض مقارنة خصائص اوكسيد الكرافين المختزل فقد تم اعادة عملية التحضير مع تغيير زمن التحريك الى عشر ساعات .



شكل (2-2): حاصل اختزال اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل

2-6: دراسة خصائص الكرافيت و اوكسيد الكرافين، واوكسيد الكرافين المختزل

Characterization of Graphite , Graphene Oxide and Reduced Graphene oxide

تم دراسة الخواص التركيبية والطيفية والحرارية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل وفقا للطرق التالية

2-6-1: مطيافية امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية :- UV-Visible Spectroscopy

استخدم جهاز مطياف امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لتسجيل اطيف امتصاص GO وRGO في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية لغرض دراسة الانتقالات الالكترونية المحتملة وحساب طاقة فجوة الحزمة Band Gap Energy . كذلك تم فحص الذوبانية لكل من الكرافيت واوكسيد الكرافين في مذيبات متعددة اعتمادا على قانون بير-لامبرت بأجراء قياسات اطيف UV-VIS . استعملت خلايا كوارتز ذات قطر مقداره 1سم وتم تسجيل الطيف عند مدى بين (200-900) nm .

2-6-2: مطيافية حيود الاشعة السينية :- X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

استخدم جهاز حيود الاشعة السينية للتعرف على الخصائص البلورية للمواد الصلبة المدروسة باستخدام ضوء أحادي الطول الموجي (1.5104 انكستروم) من مصدر CuK α واستخدام النيكل كمرشح حيث تم فحص العينة بوضعها وتثبيتها على شريحة زجاجية حيث حضرت بشكل فلم رقيق توضع عليه المادة تم مسحها عند 2θ ضمن المدى 5-75 درجة.

3-6-2: مطيافية الأشعة تحت الحمراء - Fourier transform infrared Spectroscopy (FTIR)

استخدم جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الوظيفية في العينات الصلبة المحضرة لكل من الكرافيت وواكسيد الكرافين وواكسيد الكرافين المختزل حيث تم تسجيل الأطياف ضمن مدى الأعداد الموجية $4000-400\text{ cm}^{-1}$ باستخدام طريقة اقراص بروميد البوتاسيوم الصلبة KBr Disc

4-6-2: التحليل الحراري الوزني Thermogravimetric Analysis (TGA)

أستخدمت تقنية TGA لدراسة الاستقرار الحرارية لعينات الكرافيت وواكسيد الكرافين وواكسيد الكرافين المختزل من خلال متابعة فقدان الكتلة الناتج عن عمليات الأكسدة، أو فقدان المواد المتطايرة (مثل الرطوبة). حيث تم تسجيل المنحنى الحراري الوزني للعينات وبمعدل سرعة تسخين مقداره 10 k/min وفي جو من غاز الهيليوم ضمن مدى حراري يتراوح من درجة حرارة الغرفة الى 600 k .

5-6-2: جهاز مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

أستخدم جهاز مجهر القوة الذرية ثلاثي الأبعاد لفحص حجم وتوزيع الجسيمات ودراسة التركيب الخارجي للسطح Topography ولقياس خشونة السطح والسمك من خلال استخدام طريقة نمط النقر Tapping Mode. التقطت صور AFM للعينات عند أبعاد الطول والعرض $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$.

6-6-2: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy

درست خصائص الشكل البلوري الخارجي Morphology ومعدل حجم الجسيمات Particles Size و EDS لكل من الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل باستخدام مدفع الانبعاث المجالي (FEG) Field Emission Gun كمصدر لحزمة الالكترونات Electrons beam وتعجيل فولتية 200 KV.

7-6-2: المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) Transmission Electron Microscopy

تم دراسة خصائص الهيئة الخارجية والطور البلوري ومعدل حجم الدقائق لاوكسيد الكرافين المختزل باستخدام مدفع الانبعاث المجالي لمصدر للحزمة الالكترونية وبتعجيل فولتية 200 KV.

8-6-2: تحليل المساحة السطحية والطبيعة المسامية للسطح (BET, BJH)

Analysis of the surface area and the porosity nature of surface (BET, BJH)

درست المساحة السطحية للمواد الكربونية المدروسة وكذلك درست بعض خصائص السطحية كتوزيع اقطار المسامات والحجم المساميب استخدام طريقة ايزوثرمات BET (امتزاز-ابتزاز) وطريقة BJH لتوزيع اقطار المسامات . حيث تم إزالة الماء و CO₂ من العينات قبل اجراء التحاليل السطحية. ثم تم القياس من خلال عملية امتزاز-ابتزاز وباستخدام النتروجين السائل عند درجة حرارة 77K .

9-6-2: مطيافية الوميض الضوئي (PL) Photoluminescent Spectroscopy

استخدم جهاز مطيافية الوميض الضوئي لتسجيل طيف الانبعاث لنماذج صلبة من الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ضمن المنطقة 200-800nm في درجة حرارة الغرفة

باستخدام مصباح الزينون كمصدر ضوئي للإثارة وباستخدام عدة أطوال موجية للإثارة وهي 250 و 270 و 290 و 310 nm حيث تم تسجيل الطيف بتفريق مقداره 0.5 نانومتر.

Electrical Conductivity

10-6-2: التوصيلية الكهربائية

تم قياس التوصيلية الكهربائية للمحاليل المائية لأوكسيد الكرافين المختزل بثلاث وعشر ساعات في درجة حرارة الغرفة وبتراكيز مختلفة تراوحت بين 1% الى 5% .

7-2: دراسة التغيرات الطيفية لتكوين اوكسيد الكرافين المختزل RGo : Study of

Spectroscopic changes during RGO formation

Effect of pH

1-7-2: دراسة تأثير الدالة الحامضية

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على التغيرات الطيفية لعملية تكوين RGO عند قيم مختلفة مقدارها 11,9,7,5,3 , حيث استخدم 50 ml من المستخلص المائي للشاي الاحمر بتركيز 3% يحتوي أوكسيد الكرافين بتركيز مقداره 0.3 gm/l ،أذ تم تحريك المزيج في حمام الامواج فوق الصوتية بأستخدام المحرك الميكانيكي في درجة حرارة ثابتة مقدارها 298 كلفن لمدة 150 min ، في أثناء ذلك تم سجلت الأمتصاصية عند 660 nm عند ازمان 150,120,90,60,20,0 min. تم ضبط الدالة الحامضية الابتدائية Initial pH للمحلول من خلال اضافة قطرات من محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (N 0.1) او محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف (N 0.1). تم اعادة نفس التجارب ولكن باستخدام طريقة المزج فقط حيث تم التحريك في حمام مائي بأستخدام المحرك المغناطيسي لنفس الفترة الزمنية وتحت نفس الظروف باستثناء عدم التشعيع بالامواج فوق الصوتية .

2-7-2:دراسة تأثير تركيز المستخلص

Effect of Extract concentration

تم دراسة التغيرات الطيفية لعملية تكوين RGO عند استخدام تراكيز مختلفة من الشاي الاحمر ضمن المدى 1-5 %، حيث استخدم 50 ml من مستخلص الشاي الاحمر يحتوي اوكسيد الكرافين بتركيز 0.3 gm/l وتم تحريك العالق بأستخدام المحرك الميكانيكي في حمام الامواج فوق الصوتية بتردد 40 Kz لمدة 150 min مع تثبيت درجة الحرارة عند K298 والدالة الحامضية عند 11 ، و تم خلال ذلك تسجيل الامتصاصية عند 660 nm عند ازمان مختلفة 150,20,90,60,20.0 min . تم اعادة نفس التجارب ولكن باستخدام طريقة المزج فقط حيث

تم التحريك في حمام مائي بأستخدام المحرك المغناطيسي لنفس الفترة الزمنية وتحت نفس الظروف باستثناء عدم التشعيع بالأمواج فوق الصوتية.

3-7-2:دراسة تاثير درجة الحرارة

Effect of Temperature

تم دراسة التغيرات الطيفية خلال عملية تكوين RGO عند درجات حرارية مختلفة 298، 303,308,313 k ، وباستخدام محلول المستخلص بتركيز 3% واوكسيد الكرافين بتركيز 0.3 gm/l والتشعيع بالأمواج فوق الصوتية لمدة 150 min مع التحريك المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي وتثبيت الدالة الحامضية عند 11 . وفي أثناء ذلك تم تسجيل الامتصاصية عند 660 nm عند ازمان 150,120,90,60,20,0 min . تم اعادة نفس التجارب ولكن باستخدام طريقة المزج فقط حيث تم التحريك في حمام مائي باستخدام المحرك المغناطيسي لنفس الفترة الزمنية وتحت نفس الظروف باستثناء عدم التشعيع بالأمواج فوق الصوتية.

4-7-2: دراسة تأثير تركيز اوكسيد الكرافين

Effect of GO concentration

تم دراسة التغيرات الطيفية لعملية تكوين RGO عند استخدام اوزان مختلفة من اوكسيد الكرافين عندى مدى التركيز 0.5-2.5 gm/l. حيث حضر اوكسيد الكرافين في 50 ml من محلول المستخلص بتركيز 3% وتم تحريك العالق بأستخدام المحرك الميكانيكي مع التشعيع بالامواج فوق الصوتية لمدة 150 min حيث تم تثبيت درجة الحرارة عند 298 k والدالة الحامضية عند 11. وتم خلال ذلك تسجيل الامتصاصية عند 660 nm عند أزمان مختلفة 0.0, 20, 60, 90, 150 min. تم اعادة نفس التجارب ولكن باستخدام طريقة المزج فقط حيث تم التحريك في حمام مائي بأستخدام المحرك المغناطيسي لنفس الفترة الزمنية وتحت نفس الظروف باستثناء عدم التشعيع بالامواج فوق الصوتية.

8-2: دراسة الذوبانية

Study of Solubility

تم فحص ذوبانية كل من GO و RGO في عدة مذيبات وهي الايثانوال والماء و البنزين 2- بروبانوال و n- هكسان و والتولوين والزايلين وثنائي اثيل ايثر و نيترا هيدرو فيوران (THF) والكلوروفورم. تم تحضير محلول أم لكل من GO و RGO في المذيبات العشر كلا على حدة ثم تم التشعيع باستخدام Sonication Bath لمدة 30 min ثم التحريك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر ثم تم تجميع المحاليل الرائفة بعد فصل الدقائق المعلقة باستخدام جهاز الطرد المركزي لغرض التحليل بجهاز امتصاصية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية بعد ان تركت لمدة عشرة ايام لغرض التأكد من ذوبانيتها التامة قبل التحليل .

حيث تم الحصول على محلول رائق تم اعتبار هذا المحلول هو المحلول الام ومنه تم تحضير سلسلة من المحاليل حيث تم تسجيل الامتصاصية لها عند 660 min . تم الحصول على منحنى معايرة لذوبانية كل من GO و RGO في المذيبات العشر من خلال رسم العلاقة الخطية بين الامتصاصية المقاسة والتركيز . باعتماد قانون لمبر_بير، تم حساب معامل الامتصاص من الميل الناتج من رسم العلاقة المذكورة ذلك المذيب . وتم تقدير أعلى ذوبانية من خلال الحصول على محلول مشبع في كل مذيب بأخذ كمية عالية من GO و RGO كلا على حدة حيث تم اضافتها الى المذيب المعني بنفس الحجم المذكور اعلاه . وتم إجراء نفس الخطوات السابقة المتعلقة بتحضير المحلول الام و تحت نفس الظروف وبعدها تم ترشيح المحلول للتخلص من الجسيمات غير الذائبة حيث تم قياس الامتصاصية للمحلول الرائق عند 660 nm وبلاستفادة من معامل الاطفاء المحسوب من منحنيات المعايرة تم حساب الذوبانية لكل من GO و RGO في جميع المذيبات .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

دراسة خواص الكرافيت و اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

1-3 - اطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية:

Spectrums of visible rays – ultraviolet

تمت دراسة اطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل المائية لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ، حيث تم تحليل طيف الامتصاص لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ، وتبين وجود قمة امتصاص عائدة الى GO عند 212nm تعزى الى الانتقال الالكتروني

($\pi-\pi^*$) وهو ناتج من وجود اصرة مزدوجة (C=C) في اوكسيد الكرافين او تلك الباقية من الكرافيت الأصلي وكذلك يمكن ملاحظة وجود قمة امتصاص عند 300nm ترجع الى الانتقال الالكتروني $n-\pi^*$ ولكنها عائدة الى مجموعة الكربونل في اوكسيد الكرافين [113]، وجد كذلك حزمة امتصاص عند 258nm خاصة بأوكسيد الكرافين المختزل ويرجع ذلك الى الانتقال الالكتروني الكتروني ($n-\pi^*$) وهي تخص المجموعة الوظيفية (C-O) بعد اختزال اوكسيد الكرافين وهذا دليل قوي على تكون اوكسيد الكرافين المختزل [114].

جدول (1-3) : قيم الامتصاص الأعظم λ_{max} للأطياف الالكترونية للعينات المحضرة.

$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$	المركب الكريوني
Nm	nm	
212	300	GO
	258	RGO

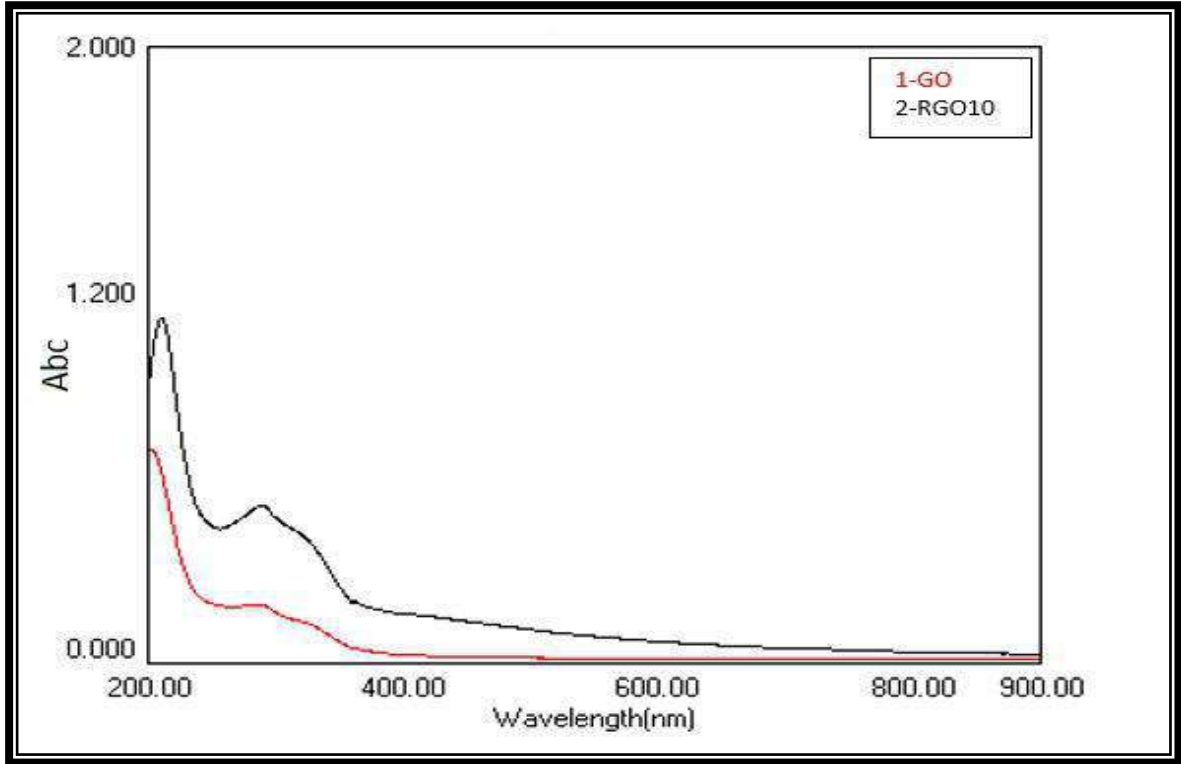
تم حساب طاقة فجوة الحزمة من معادلة توك Tauc equation لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل RGO [115] وكالاتي:

$$E_g = 1240(\text{ev.nm}) / \lambda, \text{nm} \quad \dots \quad (1)$$

$$E_{g,GO} = 1240(\text{ev.nm}) / 212 \text{ nm} = 5.849 \text{ ev}$$

$$E_{g,RGO} = 1240 (\text{ev.nm}) / 258 \text{ nm} = 4.806 \text{ ev}$$

ومن خلال ذلك يتضح وجود ازاحة حمراء وتمديد الاستجابة الضوئية لأكسيد الكرافين المختزل نحو الطول الموجي الاعلى (طاقة أقل).



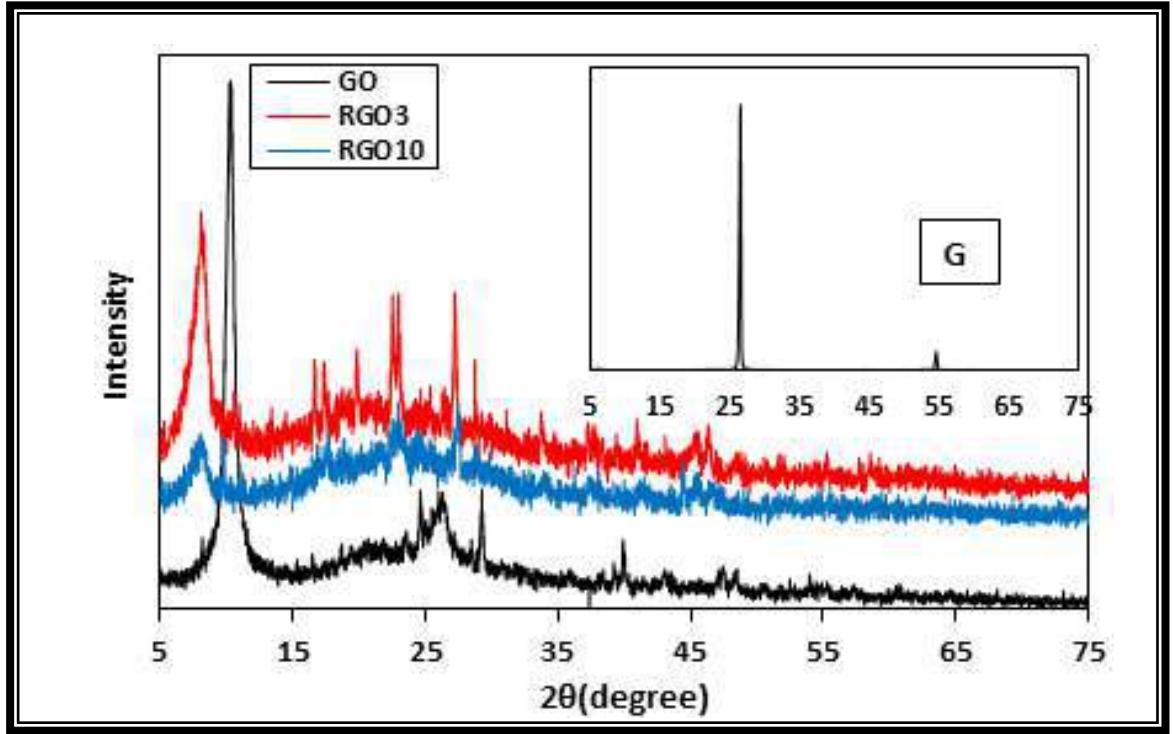
شكل (1-3) طيف امتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية لكل من GO و RGO

2-3- دراسة اطياف حيود الاشعة السينية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل:

study spectra of X-ray diffraction of graphite and graphene oxide and reduce graphene oxide

تم استخدام طيف حيود الاشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ، و اظهر طيف حيود الاشعة السينية للكرافيت حزمة بلورية حادة مقدارها $2\theta = 26.5300 \text{ deg}$. والمقابلة لمؤشر ميلر (002) مع المسافة البينية المحسوبة $d = 3.35708$ [116] ، وعند اكسدة الكرافيت الى اوكسيد الكرافين تميز حيود الاشعة السينية له بظهور ذروة حادة ومكثفة في $2\theta = 10.3742 \text{ deg}$ تكون مقابلة لمؤشر ميلر (002) مع المسافة البينية مقدارها $d = 8.5202$ حيث تكون ناتجة من وجود الاوكسجين والذي يمتلك عدد من المجاميع الوظيفية المكونة لاوكسيد الكرافين [117] ، وهذا يشير وبلا شك تكون اوكسيد الكرافين . و لكن عند اختزال اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل حصل تحول من قمم حادة الى قمم انحراف واسعة .

حيث ظهرت عند اختزاله لمدة 3 ساعات قمة عند $2\theta = 25.30 \text{ deg}$ وهذه تتوافق مع مؤشر ميلر (001) مع مسافة بينية مقدارها $d = 3.5099$ ، اما عند اختزال اوكسيد الكرافين لمدة 10 ساعات ظهرت كذلك قمة واضحة جدا عند $2\theta = 24.80 \text{ deg}$ درجة يرجع ذلك الى RGO ومقابلة لمعادلة براغ (001) وبمسافة بينية مقدارها $d = 3.523$ [118] ومن ذلك يمكن الاستنتاج بان الكرافين استعاد تقريبا خصائص سطح مشابهة للكرافيت . وهذا يؤكد ازالة عدد كبير من المجموعات التي تحتوي على الاوكسجين اثناء عملية اكسدة الكرافيت وتشكيل صفائح الكرافين . وهذه النتائج المبينة اعلاه تتفق مع اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مواد صديقة للبيئة .



شكل (2-3) طيف XRD للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات ولمدة 10 ساعات

جدول (2-3) :قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية للكرافيت

Peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)
1	26.5300	3.35708	100	0.30590	64007	1079374
2	54.6162	1.67904	8	0.30940	5182	83828

جدول (3-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة

السينية لأوكسيد الكرافين

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	8.4545	10.45006	4	0.72000	28	1699
2	9.0084	9.80872	7	0.0000	45	0
3	10.3742	8.52023	100	0.72105	666	30212

جدول (4-3) قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية

لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات

Peak No.	2 theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	29.3707	3.0346	100	0.2022	151	2051
2	25.1676	3.5099	88	0.234	133	1599
3	24.7316	3.568	85	0.2220	128	1459

جدول (5-3): قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الأشعة

السينية لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات .

Peak No.	2theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	10.1098	8.790	100	1.744	144	9895
2	24.811	3.5123	38	0.235	54	1990
3	25.213	3.065	32	0.2358	46	1158

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شرر Debye-Scherer لحساب الحجم البلوري لكل من الكرافيت وأوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل وعلى النحو الآتي:

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث ..

D حجم الحبيبة البلوري

λ الطول الموجي للأشعة السينية وتكون قيمته 1.5408 انكسرتم

K ثابت ويمثل عامل الشكل عديم الوحدات ويعتمد على شكل البلورة وغالبا ما تكون قيمته 0.9

β عرض الحزمة عند متوسط الارتفاع الأعظم (FWHM)

θ زاوية براغ للانحراف لأعلى حزمة

وكان معدل الحجم الحبيبي المحسوب لكل من الكرافيت وأوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل

كالتالي:

الكرافيت

$$d=0.3059 \text{ \AA}$$

$$2\theta=26.53 \text{ deg}$$

$$D=27.8 \text{ nm}$$

أوكسيد الكرافين

$$d=0.7210 \text{ \AA}$$

$$2\theta=10.37 \text{ deg}$$

$$D=11.55 \text{ nm}$$

أوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات

$$d=0.234 \text{ \AA}$$

$$2\theta =25.16 \text{ deg}$$

$$D=36.35 \text{ nm}$$

أوكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات

$$d=0.235 \text{ \AA}$$

$$2\theta=24.8 \text{ deg}$$

$$D=36.17 \text{ nm}$$

وبهذا يتضح ان الحجم البلوري لأوكسيد الكرافين المختزل يقع ضمن المقياس النانوي ولكن القيم اقل

من الحجم البلوري لأوكسيد الكرافين ويعود السبب في ذلك الى ان تواجد المجاميع الحاوية على

الأكسجين في دقائق أوكسيد الكرافين يكون بشكل محشور بين صفائح الأوكسيد مما يؤدي الى

زيادة المسافة البينية الفاصلة بين الطبقات وبالنتيجة يؤدي الى تناقص حجمها البلوري وعند اختزال الاوكسيد تتناقص المجموعات الوظيفية الحاوية على الاوكسجين مما يؤدي الى تقارب الدقائق البلورية للكرافين واندماجها وبالنتيجة سيزداد الحجم البلوري [119].

3-3: دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل:

Study of IR spectroscopy for graphite and graphene oxide and reduced graphene oxide

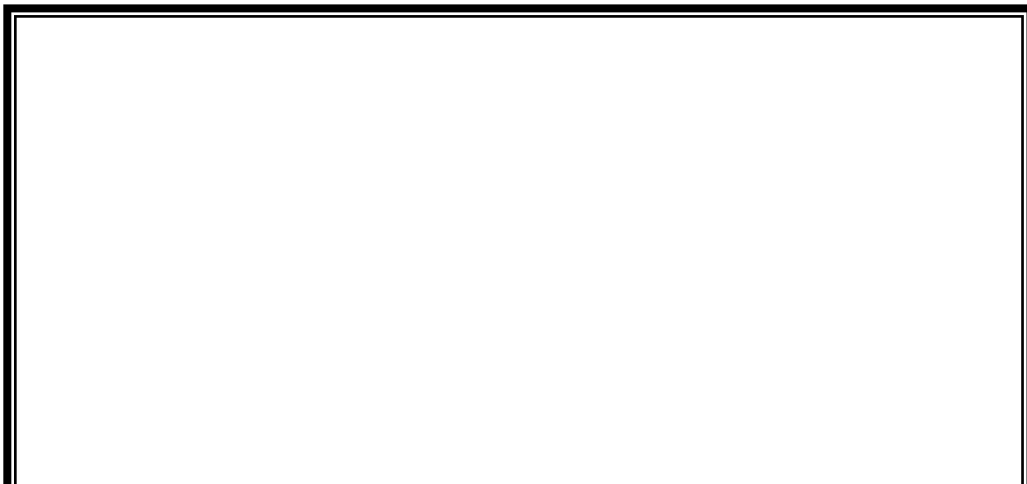
إظهرت اطياف ال FTIR لمركبات الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل، وجود حزم تمدد وانحناء عديدة في منطقة الترددات المحصورة بين $4000-400\text{cm}^{-1}$ اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للكرافيت وجود حزمة واسعة متمركزة عند 3371.44cm^{-1} تعود الى اهتزاز (O-H) [120]، اضافة الى وجود اهتزاز متماثل وغير متماثل عند $2947.03, 2846.74\text{cm}^{-1}$ يشيران الى مجموعة (C-H)، كذلك وجود ذروة حادة في 1630.9cm^{-1} تعزى الى مجموعة (C=O). كذلك ظهرت العديد من الاهتزازات الانحنائية والتمددية لمجموعة (C-H) في المنطقة $900-400\text{cm}^{-1}$.

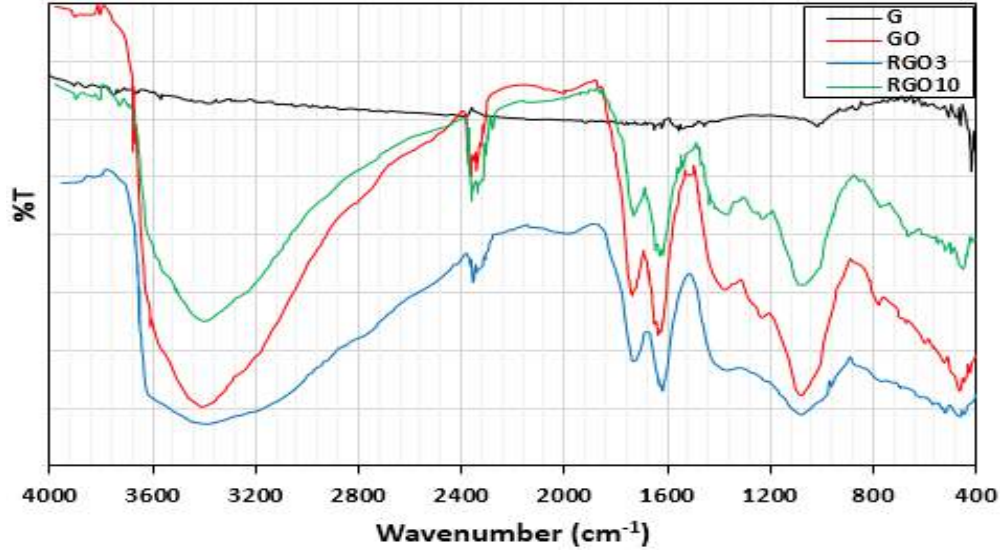
اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين بوجود حزمة امتصاص قوية في cm^{-1} 1735 تعود الى مجموعة الكاربونيل العضوية (C=O) والتي ترجع الى مجاميع الكاربونيل والكاربوكسيلية وهذا يشير بلا شك الى تكون اوكسيد الكرافين والتي تكون منتشرة او محشورة بين صفائح اوكسيد الكرافين [121] كذلك شخص اهتزاز تمددي عند 3470cm^{-1} يعود الى O-H في مجموعة C-OH للحامض الكاربوكسيلي مع احتمال وجود جزيئات ماء الممتز على السطح. أظهر

نفس الطيف أيضا وجود حزمة امتصاص واسعة في 1620cm^{-1} تعود لمجموعة (C = C) العطرية . وأظهر كذلك حزم في $1072,1233,1380\text{cm}^{-1}$ تعود الى مجموعة الكربوكسيل العضوية (C - O) ومجموعة الايبوكسي (C - O) و مجموعة الالكوكسي (C - O) على التوالي وهذا يؤكد وجود اكسدة ناجحة وواضحة للكرافيت من خلال الاستعانة في قياسات الطيف FTIR .

تم تحليل اطياف الاشعة تحت الحمراء لأكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات ولمدة عشر ساعات حيث تبين ظهور ازاحة واضحة في قمم امتصاص مجموعة (O-H) يصل الى 3247cm^{-1} بسبب نقص الاوكسجين بين جزيئاته [122] وكذلك انخفضت قيمة اهتزاز اصرة (C = O) عند 1710cm^{-1} ، كما لوحظ وجود مجموعة الالوكسي (C - O) حتى بعد حدوث عملية الاختزال لأوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل والتي ظهرت حزمها عند 1060cm^{-1} . ولكن يوجد فرق عند اختزال اوكسيد الكرافين لمدة ثلاث ساعات بان قيمة الاهتزازات مقارنة لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات ولكن هناك فرق في وجود مجموعة الكربوكسيل العضوية (C - O) والتي تصل قيمتها الى 1365cm^{-1} ووجود مجموعة الايبوكسي والتي قيمتها 1222cm^{-1} ، ومجموعة الالوكسي (C - O) وتصل الى 1072.35cm^{-1} .

[123].





الشكل (3-3): اطياف الأشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

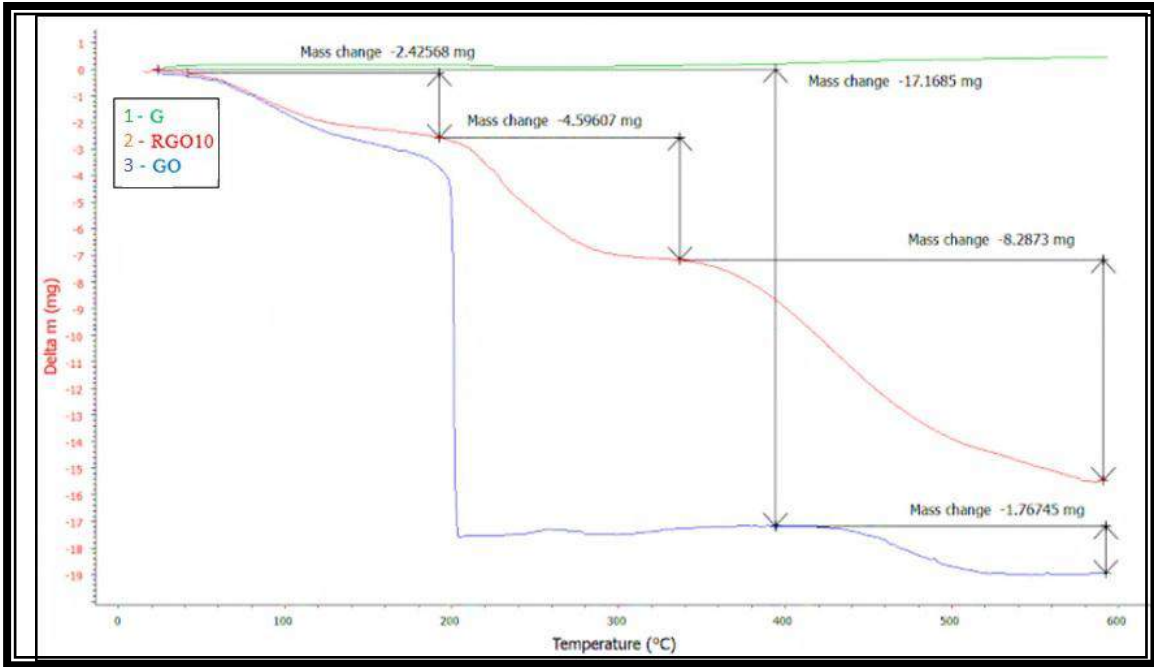
4-3- قياس التحلل الحراري الوزني (TGA) للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

:-

Thermogravimetric analyses for graphite and graphene oxide and reduce graphene oxide

تم دراسة الثبات الحراري للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل باستخدام تقنية التحلل الحراري الوزني (TGA) ، وتم تحليل العينات بوجود جو من غاز الهليوم حيث تم تسخين العينات ضمن مدى من (0 - 600) درجة مئوية وفي سرعة 5k/min ، وبينت النتائج ان الكرافيت مستقر حراريا ضمن المدى الحراري المقدر ب 600k [124] . ولكن يبدأ انخفاض او فقدان حراري واضح في كتلة اوكسيد الكرافين (GO) في حدود 100k ، وفقدان كتلة كبيرة وملحوظة في 200k ، ويرجع سبب الانحلال الحراري الى تحلل المجاميع الحاوية على (C=O) والتي تعد من المجاميع

الوظيفية الرئيسية الموجودة في هيكل اوكسيد الكرافين مما يؤدي الى تطاير اول اوكسيد الكربون و ثاني اوكسيد الكربون [125] وكانت النتيجة النهائية لفقدان الوزن الذي يرجع الى اوكسيد الكرافين هي (15%) . اما التحليل الحراري لأوكسيد الكرافين المختزل فإظهر فقدان طفيف في درجة 100k وبالتالي فان RGO يظهر استقرار حراري افضل من GO وان الفقدان في الوزن هنا يرجع الى تطاير جزيئات الماء الممتزة وتطاير CO و C=O المتبقية في المادة بسبب عدم اكتمال الاختزال الشامل لاوكسيد الكرافين [126] . والنتائج توضح عدم وجود فقدان حراري كبير في كتلة اوكسيد الكرافين المختزل عندما يتم تسخينه الى 600k مقارنة مع GO



شكل (3-4) يوضح تأثير التحلل الحراري الوزني للكرافيت G واوكسيد الكرافين GO واوكسيد

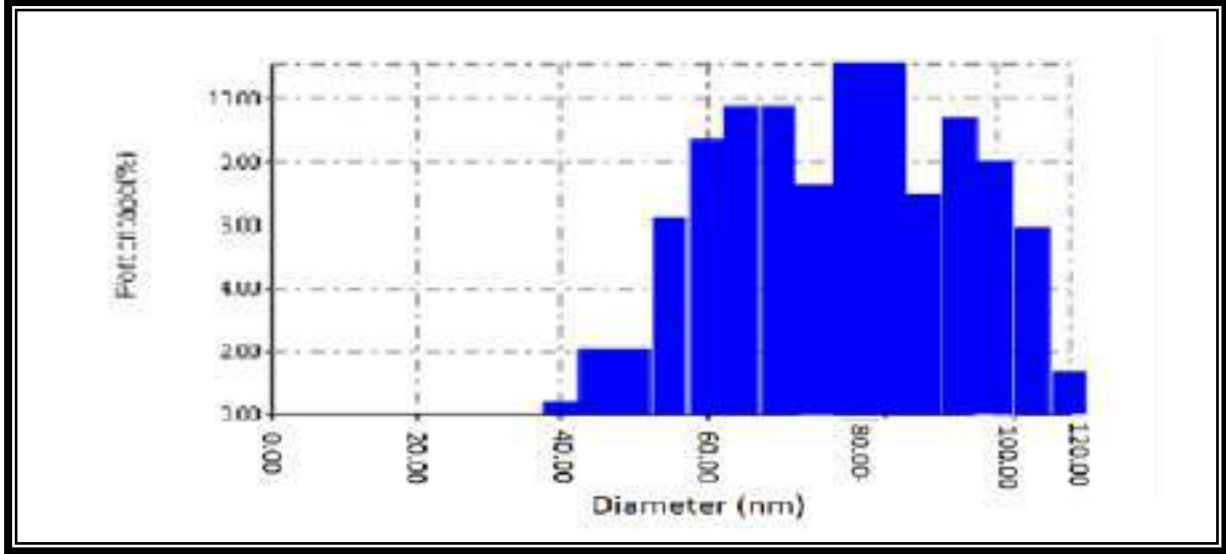
الكرافين المختزل RGO

Atomic Force Microscopy (AFM)

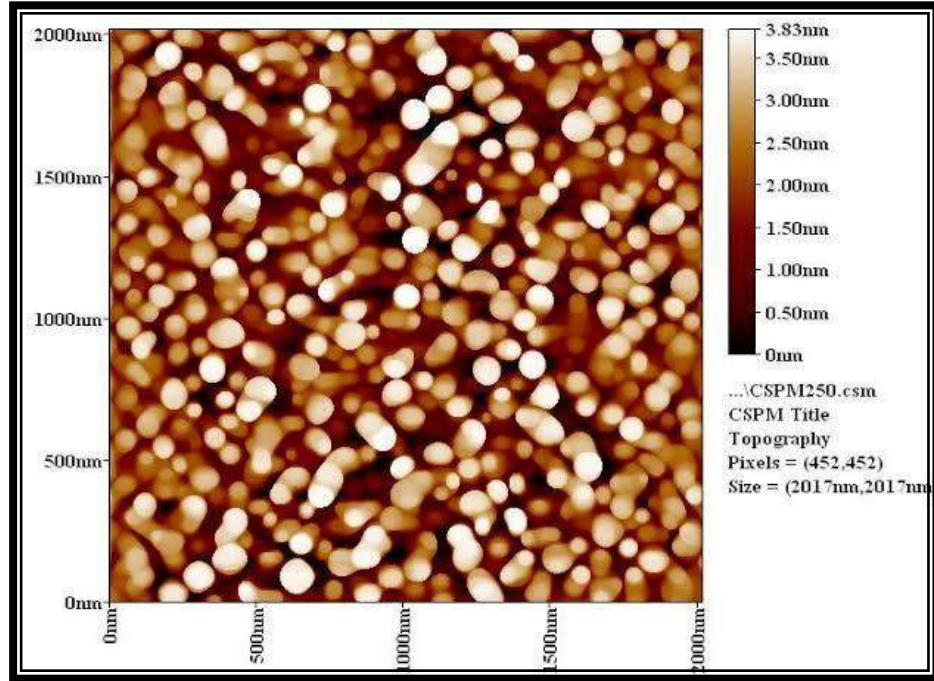
5-3 :- نتائج مجهر القوة الذرية :-

بينت القياسات من خلال مجهر القوة الذرية لنتائج العينات المحضرة وهي الكرافيت (G) واوكسيد الكرافين (GO) واوكسيد الكرافين المختزل (RGO) لمدة ثلاث ساعات ولمدة 10 ساعات وفق

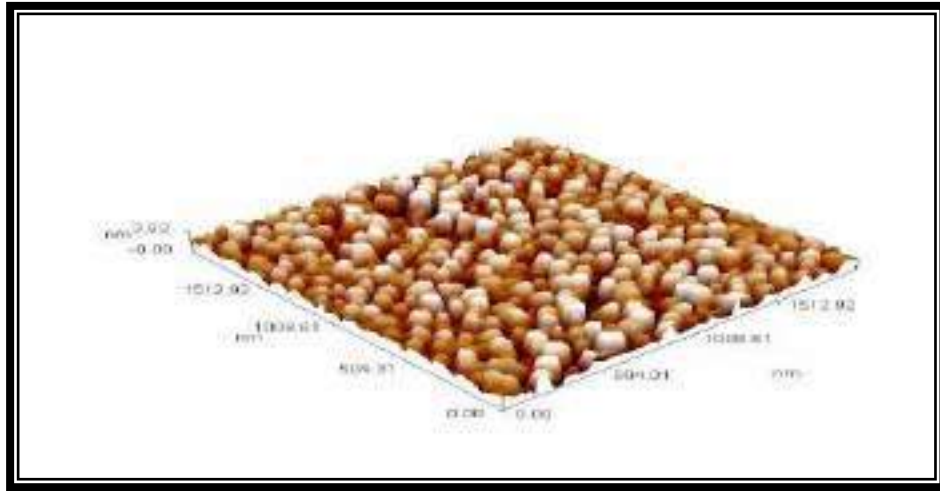
الاشكال التالية



شكل (3-5) توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية للكرافيت



شكل (3-6): صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق الكرافيت

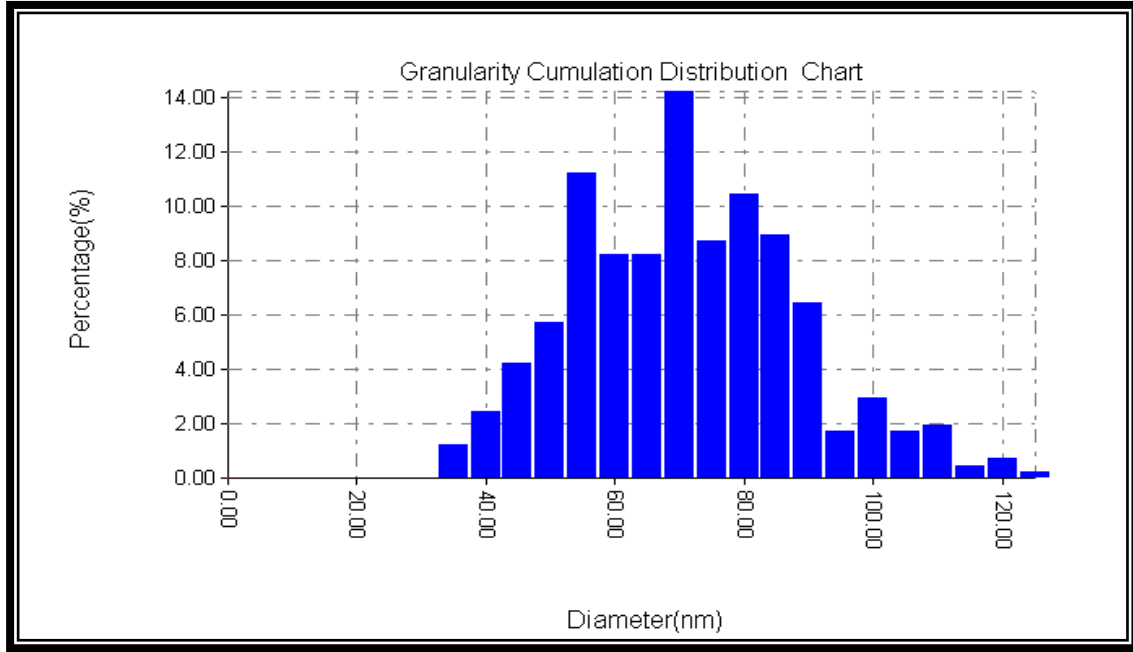


شكل (3-7): صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق للكرافيت

أظهرت القياسات من خلال صور مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy الموضحة في الأشكال (3-5) و(3-6) و(3-7) حجم دقائق الكرافيت كما في الشكل (3-5) مقدار نسبة

قطر حبيبات الكرافيت النانومتري وتوزيعها وفق ذلك الحجم اذ أن توزيع الدقائق يتراوح بين (nm) 40-140) ووجد ان معدل القطر للكرافيت الصفري النانوميتري $D_{AVg}=76.00$ nm . اما الشكل (3-6) يبين الصف الكثيف من نقاط الكرافيت النانومتري وكذلك يظهر المسافة بين الدقائق النانومترية للكرافيت والتي تساوي 8.90 nm . الشكل (3-7) يظهر هذا الشكل بثلاثة ابعاد X,Y,Z اذ يمثل Z الارتفاع $Z=8.90$ nm وهذا يبين ان دقائق الكرافيت تقع ضمن مدى الابعاد النانومترية [127] .

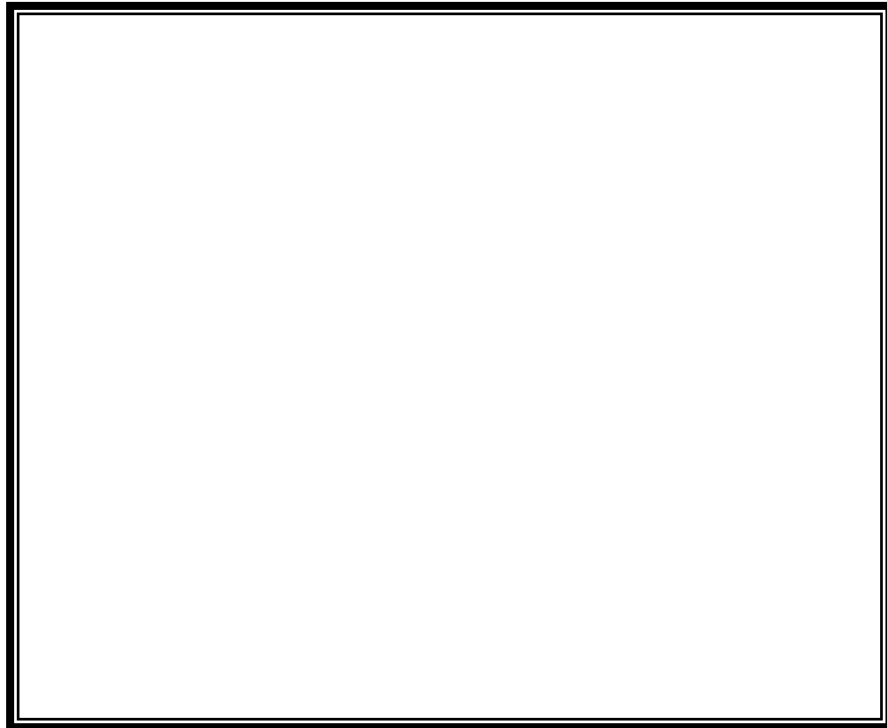
يوضح الشكل (3-8) و(3-9) و(3-10) مقدار نسبة معدل قطر حبيبات اوكسيد الكرافين وكذلك يبين توزيعها على وفق ذلك الحجم اذ ان توزيع الدقائق يتراوح بين (35-125 nm) لو اخذنا المدى من (35nm- 100nm) سوف نلاحظ زيادة كبيرة في المساحة السطحية وهذا يعني ان حجم الدقائق اصغر مقارنة بلكرافيت النانوميتري . ووجد ان معدل القطر لاوكسيد الكرافين النانومتري D_{AVg} grapheme oxide=68.89nm .

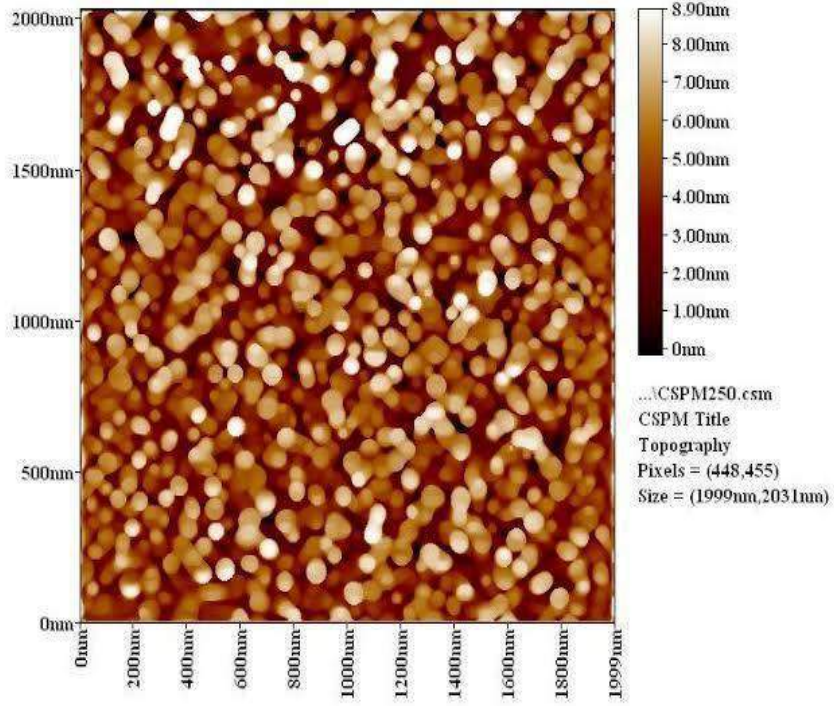


شكل (3-8): توزيع الحجم الحبيبي واسطة مجهر القوة الذرية AFM لأوكسيد الكرافين

اما الشكل (3-9) يبين الصف الكثيف من نقاط اوكسيد الكرافين النانومتري وكذلك يظهر المسافة

بين الدقائق النانومترية والتي تساوي 8.90 nm .

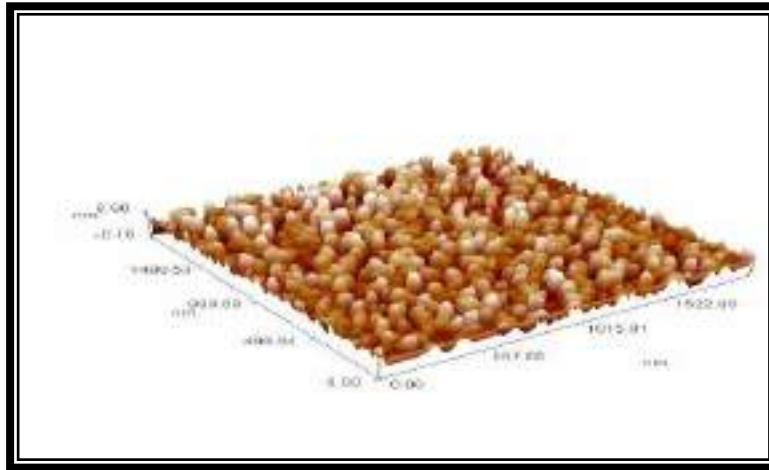




شكل (3-9): صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق اوكسيد الكرافين

. والشكل (3-10) يظهر الشكل بثلاثة ابعاد X,Y,Z حيث Z تمثل الارتفاع $Z=3.83 \text{ nm}$ وهذا

يبين ان الدقائق المحضرة تقع ضمن مدى الابعاد النانومترية [128] .



شكل (3-10) صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق لأوكسيد الكرافين

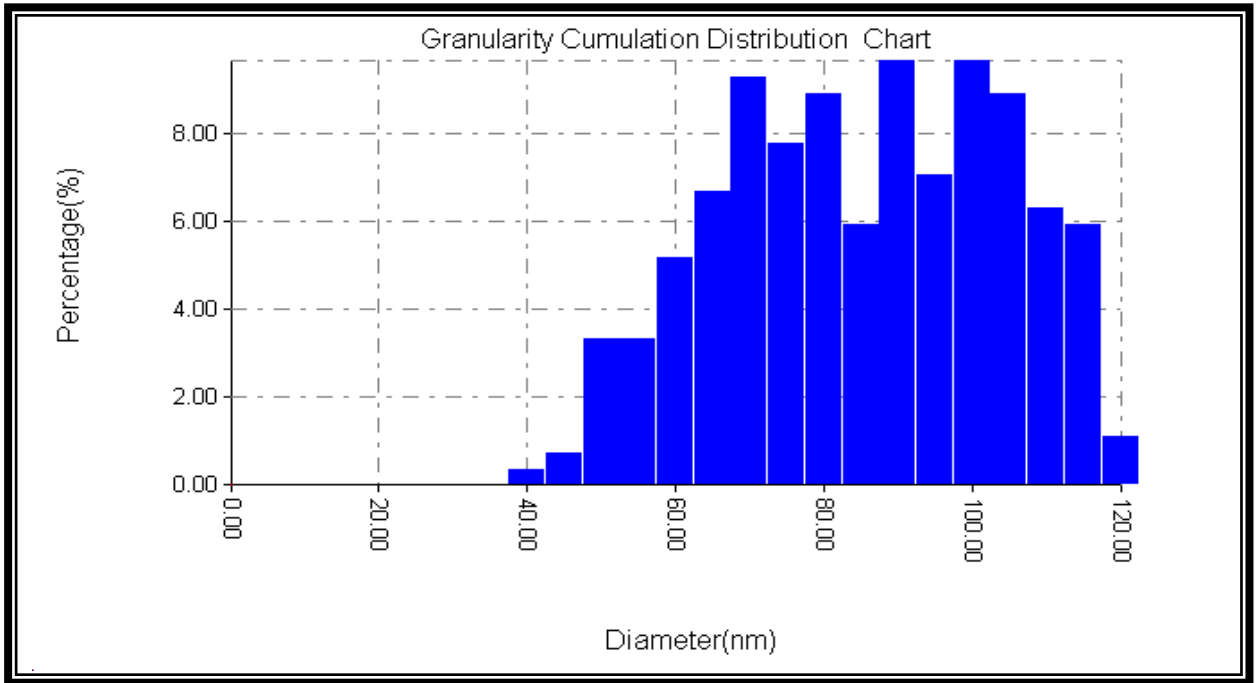
يبين الشكل (11-3) مقدار نسبة معدل قطر حبيبات اوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات

وكذلك يبين توزيعها على وفق ذلك الحجم اذ ان توزيع الدقائق يتراوح بين (135-40nm)

لو اخذنا المدى من 100nm-40nm سوف نلاحظ زيادة كبيرة بالمساحة السطحية وهذا يعني ان

حجم الدقائق مقارب للكرافيت واوكسيد الكرافين النانومتري Reduce graphene oxide

$$DAVg = 82.74nm$$



شكل (11-3) : توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية لاوكسيد الكرافين المختزل

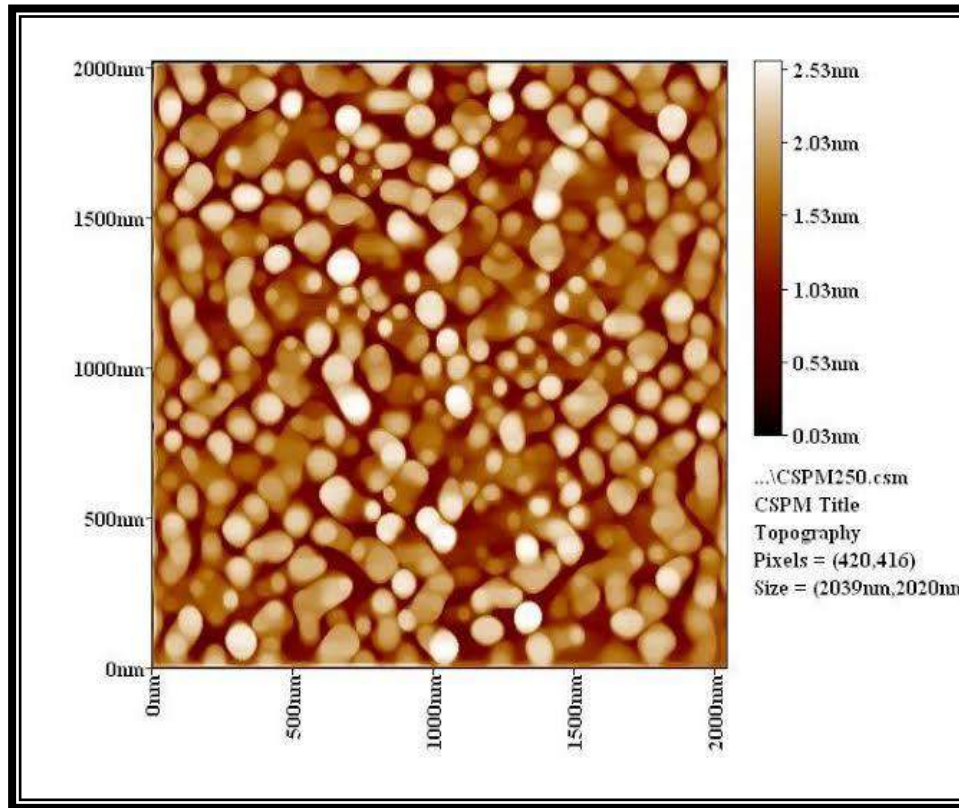
لمدة ثلاث ساعات

اما الشكل (12-3) يبين الصف الكثيف من نقاط اوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات

وكذلك يظهر المسافة بين الدقائق النانومترية والتي تساوي 2.53nm .

والشكل (3-13) يظهر الشكل بثلاثة ابعاد X,Y,Z حيث Z تمثل الارتفاع $Z=2.50\text{nm}$. وهذا

يبين ان الدقائق المحضرة تقع ضمن مدى الابعاد النانومترية [129].

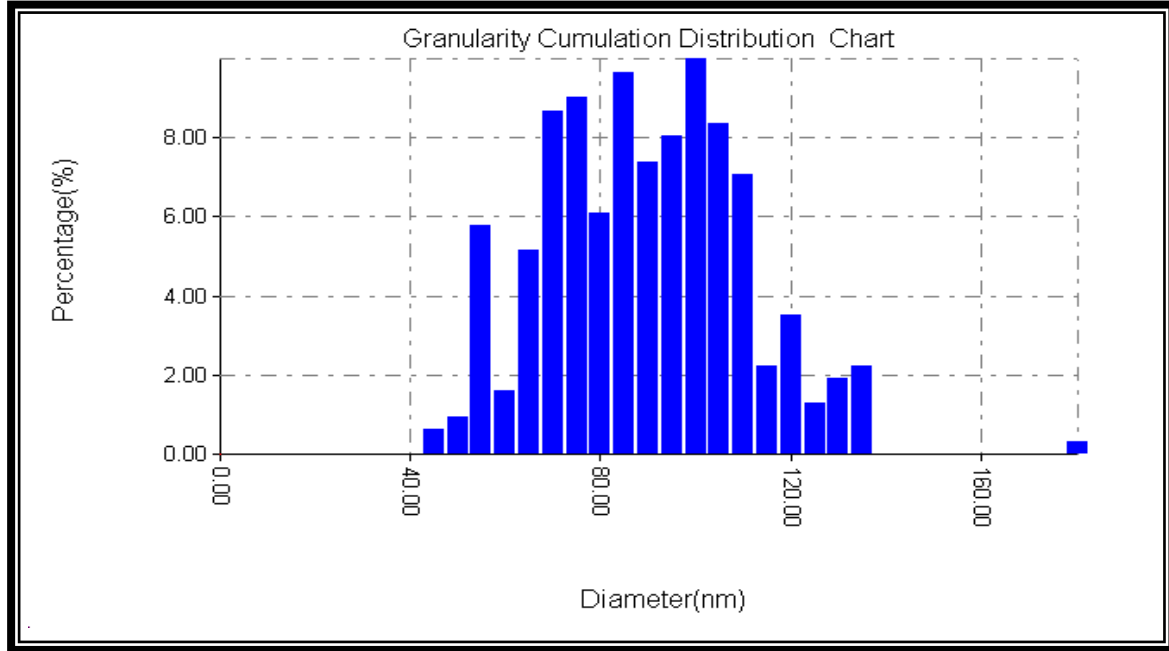


شكل (3-12) : صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق اوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث

ساعات

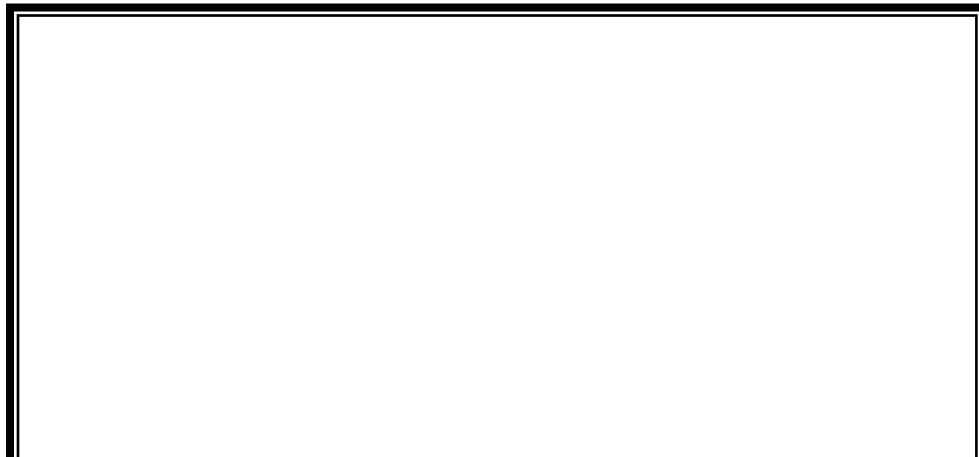


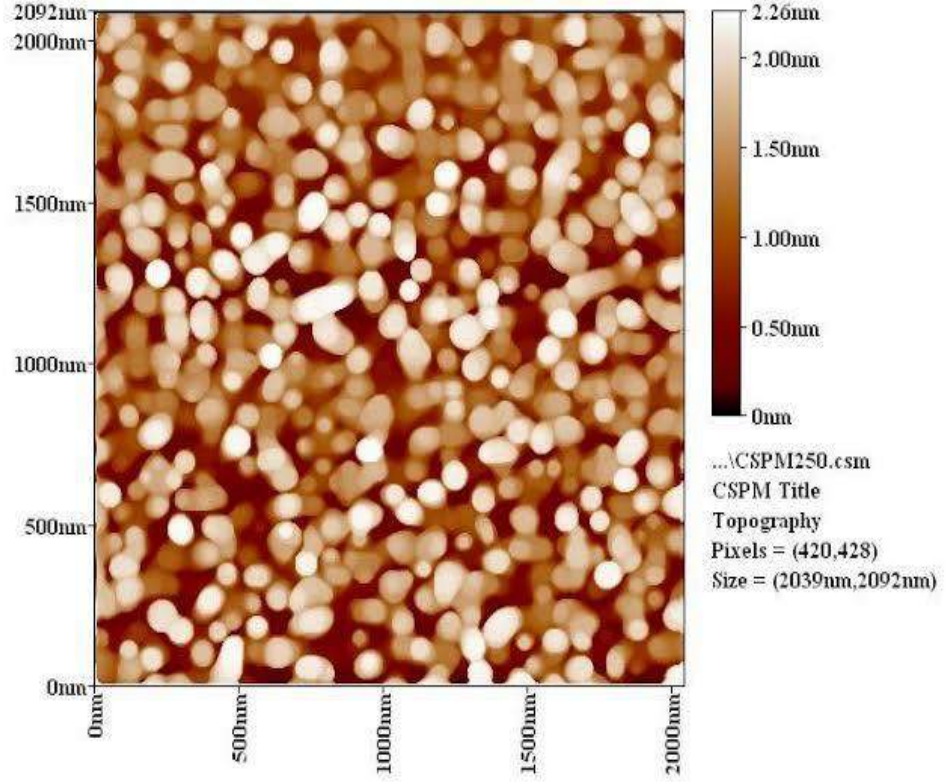
شكل (3-13): صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة ثلاث ساعات
يبين الشكل (3-14) النانومتري المحضر وتوزيعها وفق ذلك الحجم اذ ان توزيع الدقائق يتراوح بين
(45nm-135nm) . لو اخذنا المدى من (100-45) سوف يلاحظ زيادة في المساحة
السطحية مقارنة بالعينات السابقة وهذا يدل على ان حجم الدقائق لم يتغير بشكل كبير من دون زيادة
التركيز ووجد ان معدل القطر لأوكسيد الكرافين المختزل النانومتري



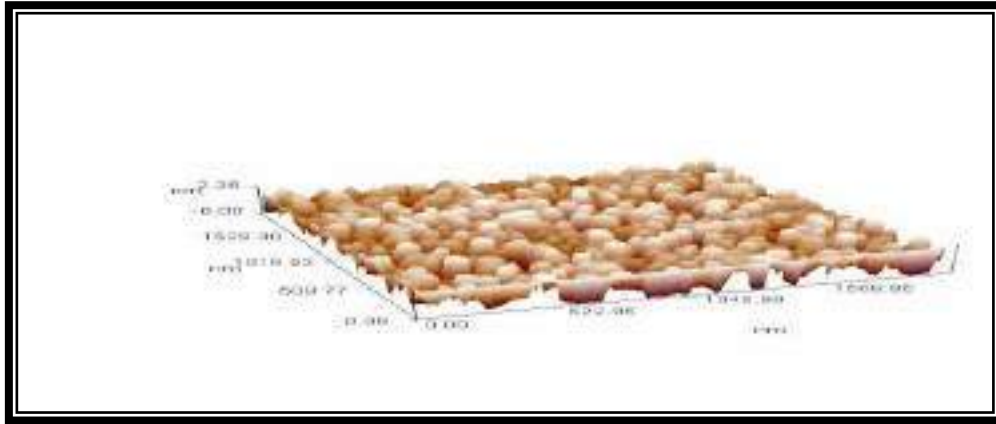
شكل (3-14): توزيع الحجم الحبيبي بواسطة مجهر القوة الذرية AFM لأكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات.

اما الشكل (3-15) يبين الصف الكثيف من النقاط اوكسيد الكرافين المختزل وكذلك يظهر المسافة بين الدقائق النانومترية والتي تساوي 2.26nm . الشكل (3-16) يظهر بثلاثة ابعاد X.Y.Z اذ Z تمثل الارتفاع للدقائق $Z=2.20nm$. وهذا يبين ان الدقائق المحضرة تقع ضمن مدى الابعاد النانومترية [130].





الشكل (3-15): صورة AFM ثنائية الابعاد لدقائق اوكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات



شكل (3-16): صورة AFM ثلاثية الابعاد لدقائق لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات

جدول (3-6) يظهر نتائج تقنية AFM لتكبير متغيرات

المتغير	الكرافيت G	اوكسيد الكرافين GO	اوكسيد الكرافين المختزل لمدة 3 ساعات RGO	اوكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات RGO
معدل الخشونة R_a	0.884nm	1.63 nm	0.393nm	0.451nm
متوسط الجذر التربيعي R_q	1.03nm	1.98 nm	0.468nm	0.536nm
استواء السطح R_{sk}	-0.257	-0.187	-0.201	-0.256
تفرطح السطح	1.97	2.42	2.23	2.11
المسافة بين حزمة وحزمة	3.83nm	9.08 nm	2.55nm	2.25nm
ارتفاع النقطة العاشرة	2.42nm	5.05 nm	1.08nm	1.2nm

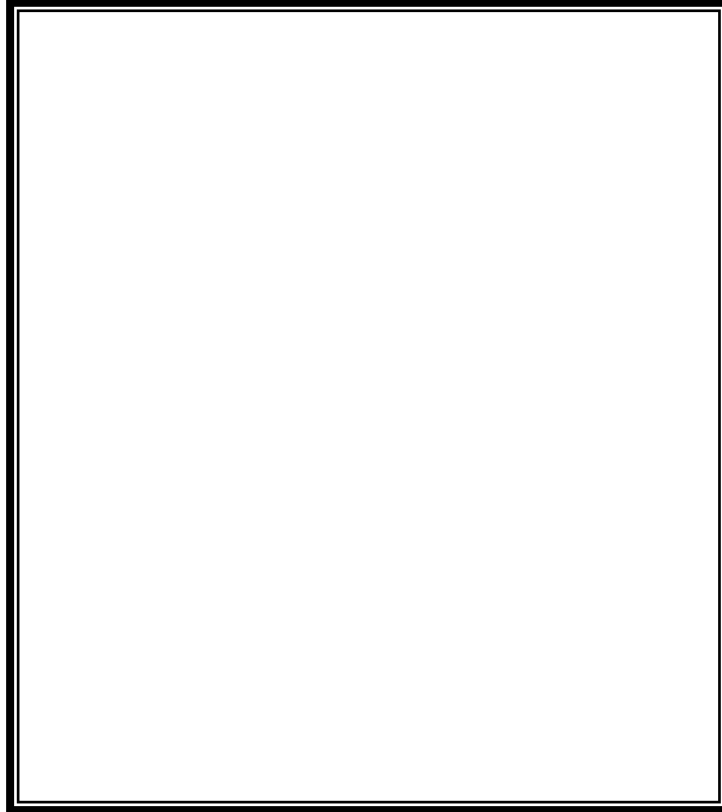
اظهرت خصائص الخشونة الاحصائية لجسيمات اوكسيد الكرافين المختزل لمدة 10 ساعات النانوية أن معدل خشونة $R_a(0.451nm)$ ، ومتوسط الجذر التربيعي للخشونة $R_q(0.539nm)$ ، واستواء السطح $R_{sk}(-0.256)$.

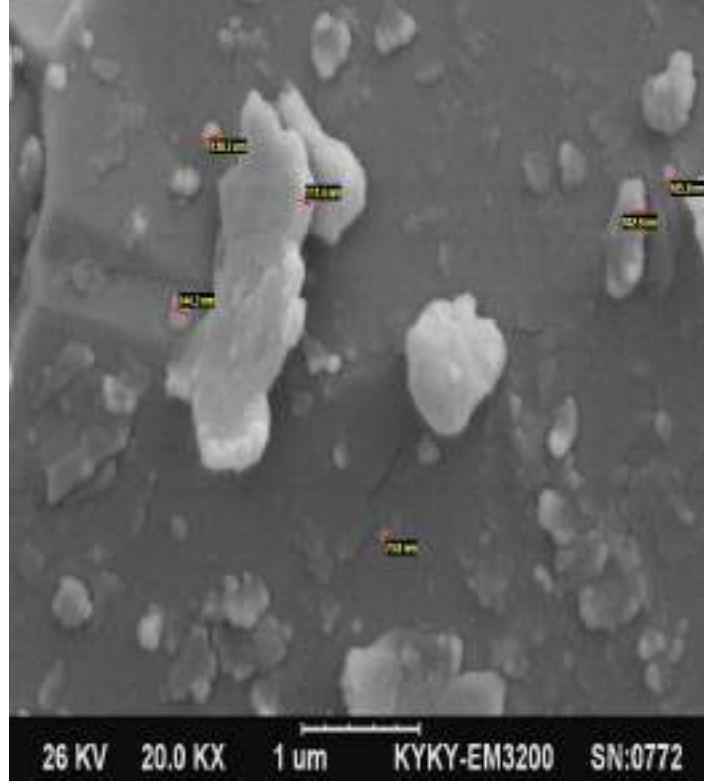
يتبين من خلال قيمة $R_{sk}(-0.256)$ أن السطح يحتوي على انخفاضات أكثر من القمم، فعندما تكون قيمة R_{sk} مساوية الى الصفر فان توزيع الارتفاعات والانخفاضات يكون متماثل، وعندما تكون القيمة سالبة فأنها تدل على ان الانخفاض أكثر من القمم في السطح، وفي حالة القيمة الموجبة للالتواء السطح فأن توزيع القمم يكون أكثر من الانخفاضات في السطح

3-6- المجهر الالكتروني الماسح

Scanning electron microscopy (SEM)

تم دراسة خصائص السطح morphology لدقائق الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل من خلال حجم وشكل الدقائق وحسب الاشكال من (3-17) الى (3-24). يتضح من صور SEM للكرافيت ان هنالك أشكالاً متعددة معظمها تكون بشكل رقائق flakes اوشبه كروية semi-spherical مع متوسط حجم بحدود 73-144 nm. [131 , 132]



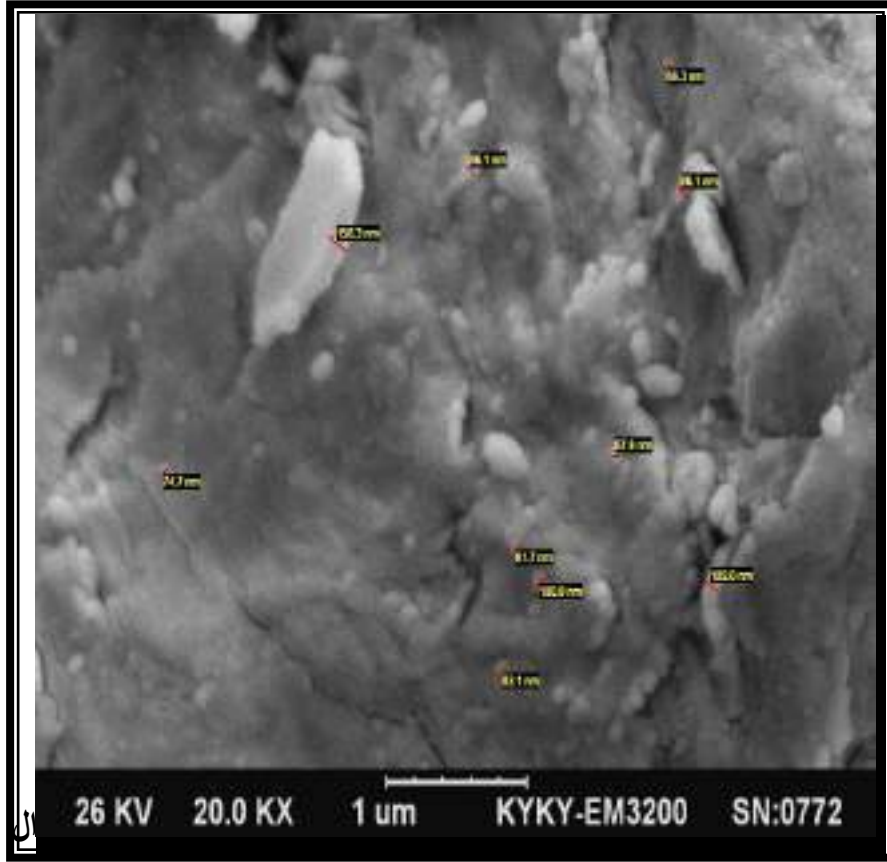


الشكل (3-17): صورة SEM لمسحوق الكرافيت بمقاييس 1μm

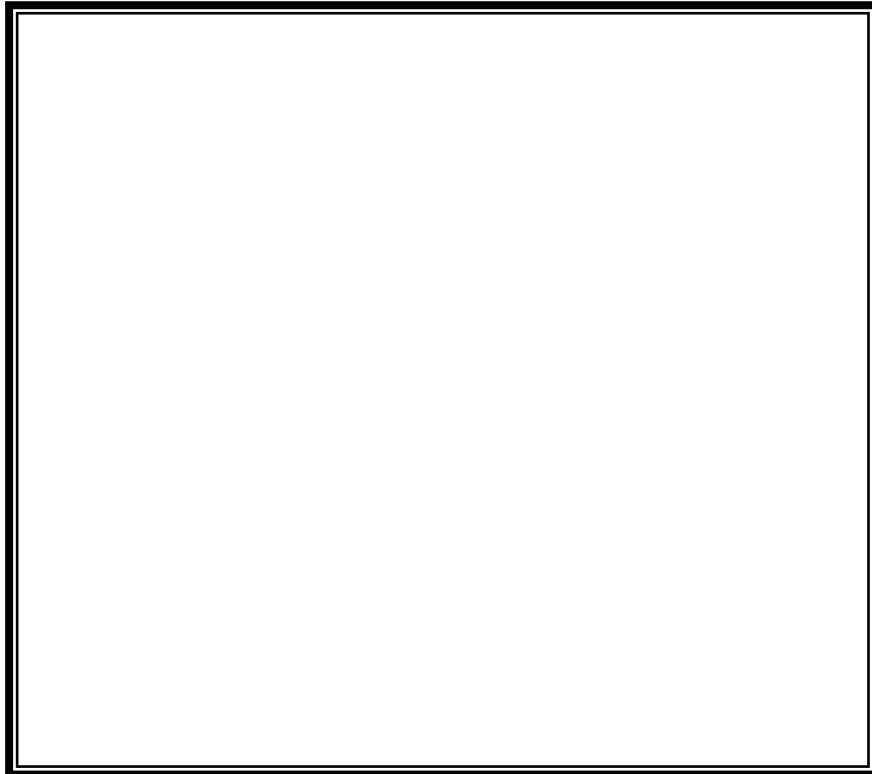


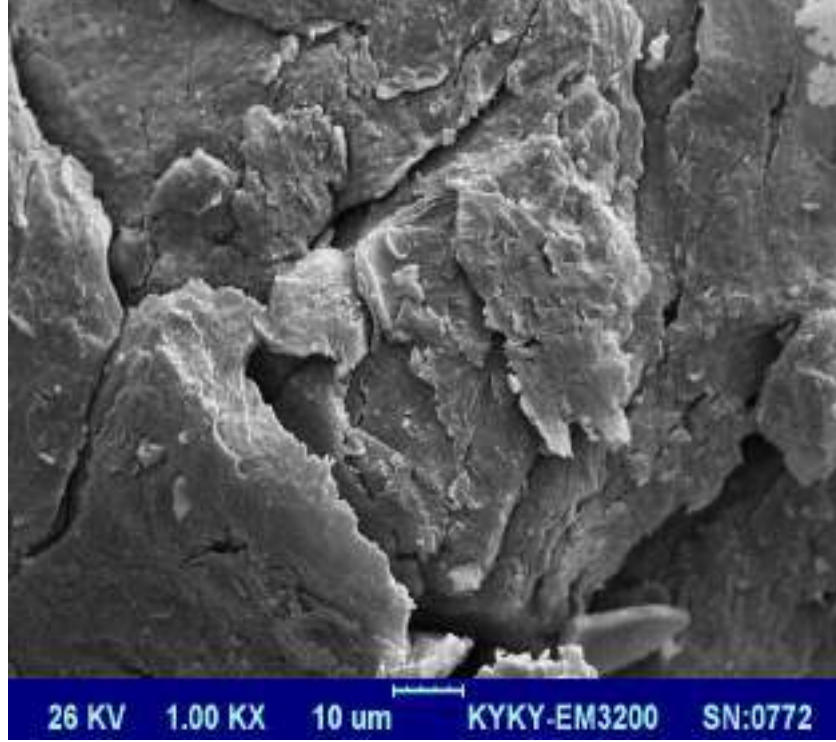
الشكل (3-18): صورة SEM لمسحوق الكرافيت بمقاييس $10\mu\text{m}$.

وبعد اجراء عملية التقشير للكرافيت بالأكسدة يلاحظ تحول معظم الرقائق الى احجام اقل مع الحصول على جسيمات بأشكال متعددة مثل الشكل الكروي spherical او شبه الكروي semispherical مع وجود بعض الدقائق التي تتخذ شكل التجعدات wrinkled platelets وكذلك الحصول على صفائح نانوية قليلة السمك وأكثر شفافية مقارنة بصفائح الكرافيت . تم الحصول على دقائق بمتوسط حجم بحدود 156-61nm.



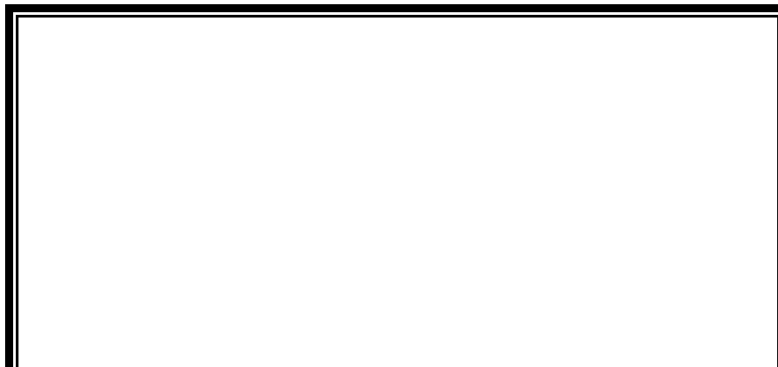
الشكل (3-19): صورة SEM لأكسيد الكرافين بمقاييس $1\mu\text{m}$.

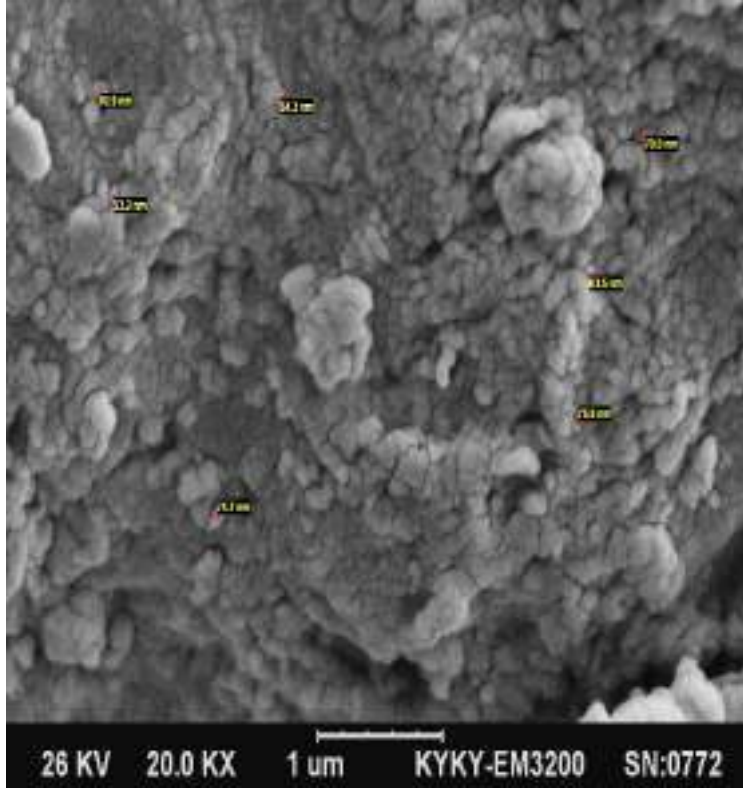




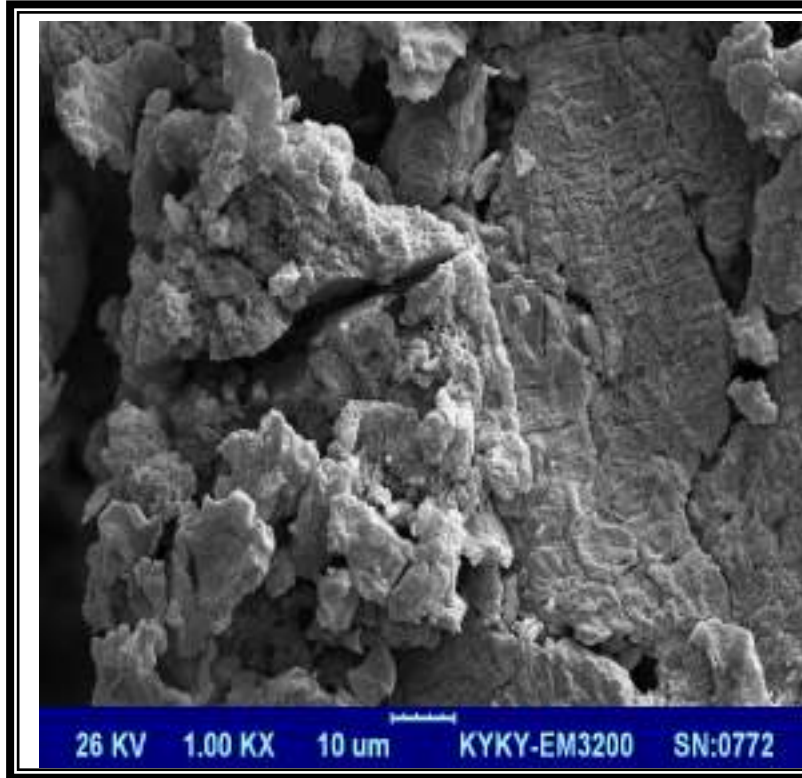
الشكل (3-20): صورة SEM لأكسيد الكرافين بمقاييس 10μm.

وعند اجراء عملية الاختزال لدقائق اوكسيد الكرافين لمدة ثلاث وعشر ساعات فيلاحظ من صور المجهر الالكتروني الماسح الحصول على دقائق بأشكال مختلفة عند الاختزال بثلاث ساعات منها الشكل الكروي spherical وشبه الكروي semispherical ووجود صفائح شفافة ونحيفة transparent and thin layers بشكل زغبي fluffy ومطوي folded والحصول على دقائق بمتوسط حجم 82-53nm . ويلاحظ ايضا الحصول على دقائق بشكل مقرمش crumpled عند اختزال اوكسيد الكرافين لمدة عشر ساعات . تم الحصول على دقائق باحجام مقارنة لحجم اوكسيد الكرافين وبمتوسط حجم 118-53nm .

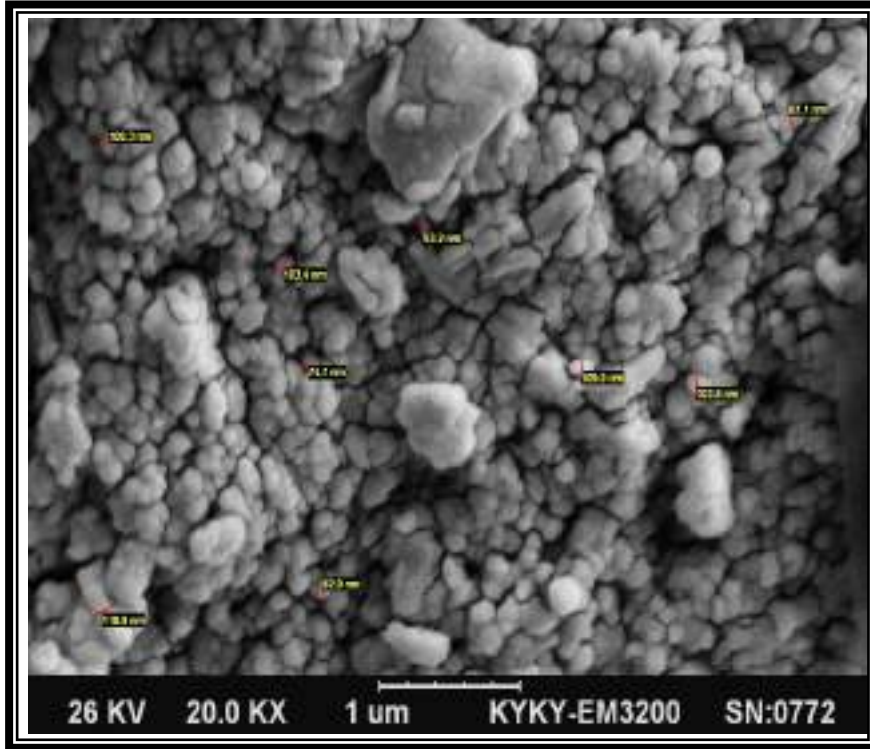




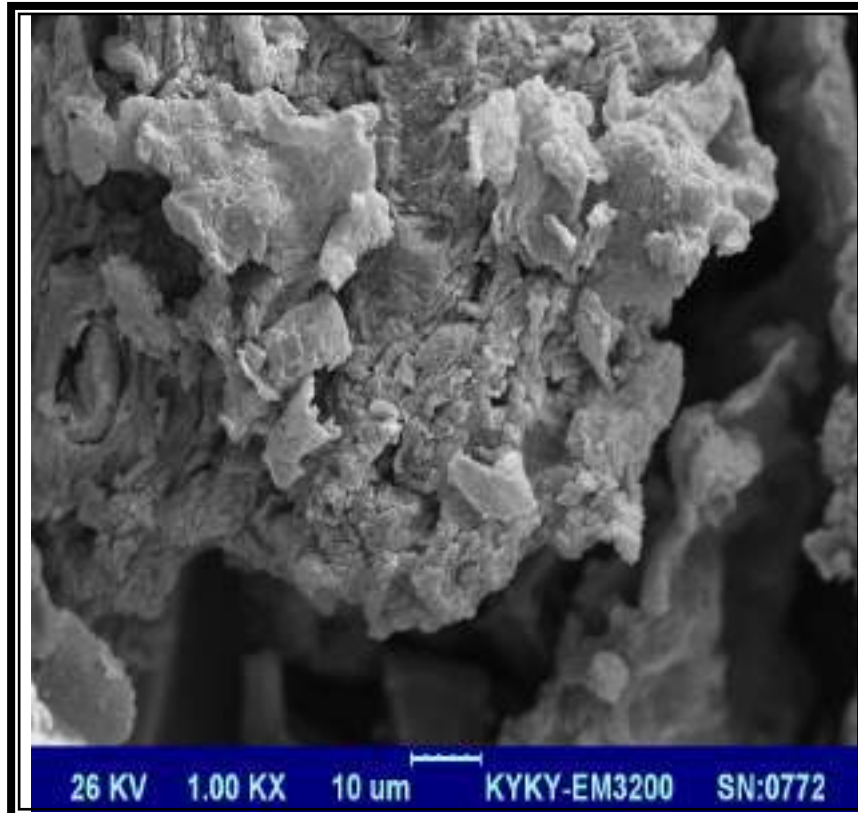
الشكل (21-3) SEM لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة 3 ساعات $1\mu\text{m}$



الشكل (3-22) SEM لاوكسيد الكرافين المختزل بمدة 3 ساعات بمقاييس $10\ \mu\text{m}$.



الشكل (3-23): صورة SEM لاوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات بمقاييس $1\ \mu\text{m}$.



الشكل (3-24): صورة SEM لأوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات بمقياس $10 \mu\text{m}$

7-3 : تحليل العناصر EDX

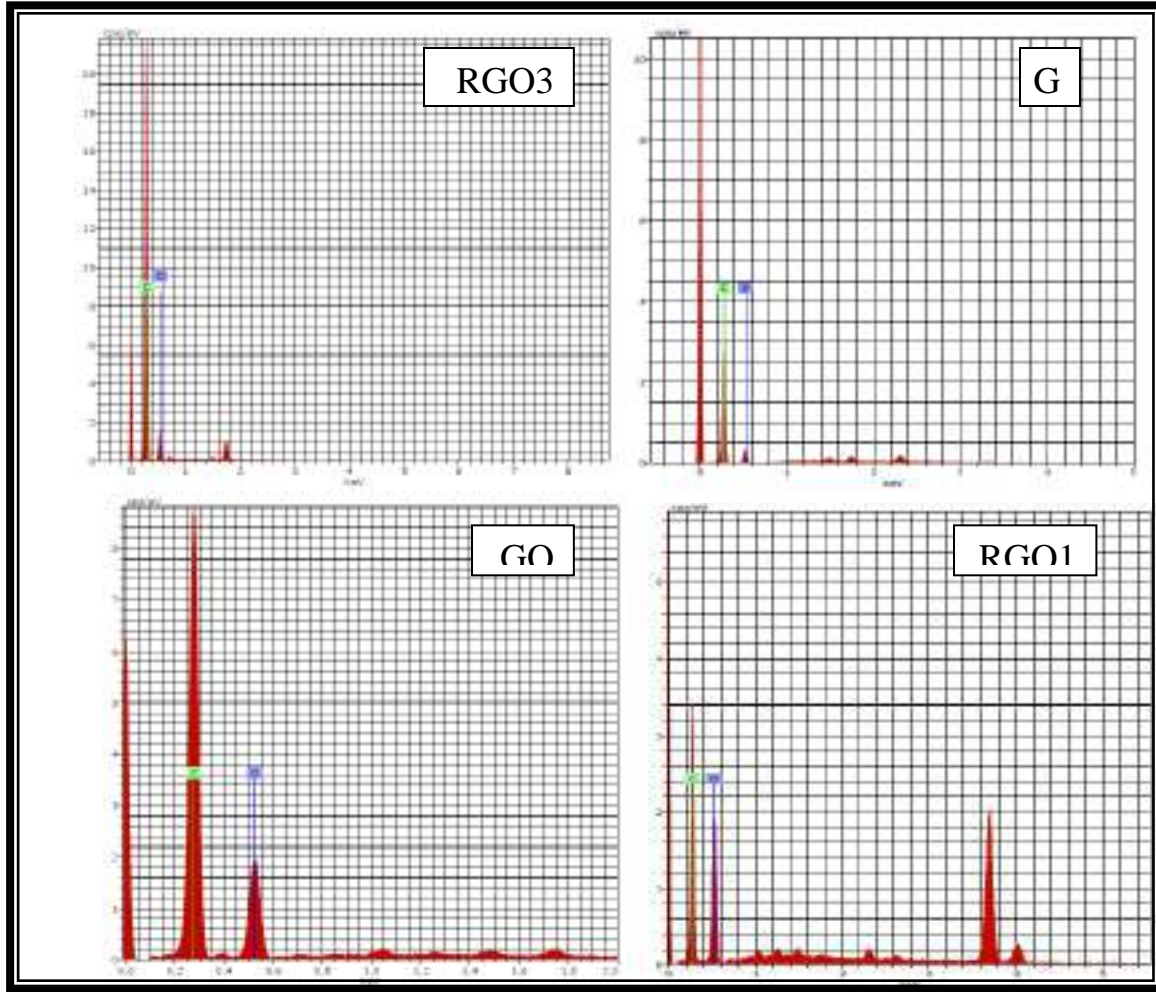
تعد النسبة بين الكاربون والاكسجين C/O احد المؤشرات التي تبين مدى كفاءة عملية اختزال أوكسيد الكرافين وان انخفاض هذه النسبة يمكن عدھا احد اهم التحديات التي تواجه عملية الاختزال الأخضر لأوكسيد الكرافين . أن قياسات EDX تستخدم لتحليل التركيب العنصري للعينة. يلاحظ من الشكل (3-25) والجدول (3-11) التغيير الحاصل في نسبة الكاربون إلى الأوكسجين بعد عملية أكسدة الكرافيت واختزال اوكسيد الكرافين حيث كانت النسبة الذرية للكرافيت 13.7 والتي انخفضت الى 3.4 عند اكسدته إلى أوكسيد الكرافين والتي تشير إلى اكسدة الكرافيت بنسبة عالية . بعد إجراء عملية الاختزال بمحلول الشاي الأحمر الغني بمضادات الأكسدة ارتفعت النسبة المذكورة آنفا إلى 4.74 وهذا يشير إلى ارتفاع نسبة الكاربون والازالة الجزئية لذرات الاوكسجين .

عند زيادة زمن الاختزال الى عشر ساعات يلاحظ الزيادة المطردة في نسبة الكاربون إلى الاوكسجين والتي بلغت 6.58 وهي نسبة جيدة و تشير الى ازالة ذرات الاوكسجين بدرجة مقبولة وتشير هذه النسبة ايضا الى انخفاض وجود المجاميع الفعالة مثل C-O و C=O وهذا يتوافق مع نتائج تحاليل امتصاص الأشعة تحت الحمراء وانحراف الأشعة السينية. بصورة عامة يمكن عد الشاي الأحمر المنخفض الكلفة عامل مختزل طبيعي فعال ونظيف في إزالة الاوكسجين وانتاج اوكسيد الكرافين المختزل . يلاحظ ايضا ظهور بعض الشوائب الناتجة من امتزاز المواد غير المتفاعلة او نواتجها في

عملية اكسدة الكرافيت او ربما تعود الى وجود المواد العضوية وغير العضوية في مستخلص الشاي الاحمر التي امتزت على سطح اوكسيد الكرافين المختزل ذو المساحة السطحية الكبيرة.

الجدول(7-3): قيم C/O لعينات الكرافيت واوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل

Sample	G	GO	RGO3	RGO10
C/O weight ratio	4.09	2.55	3.56	4.94
C/O atomic ratio	13.7	3.40	4.74	6.58



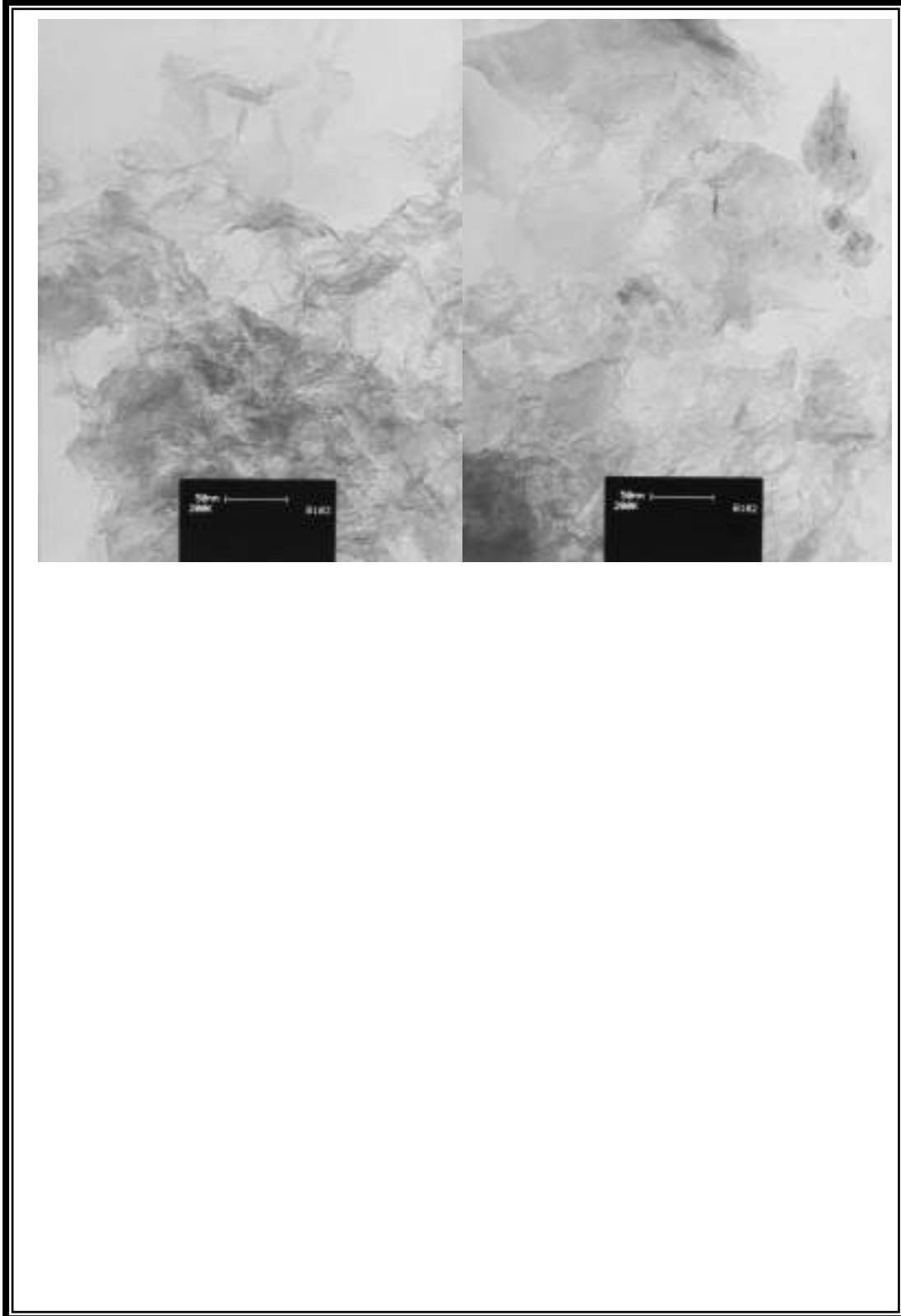
الشكل (25-3) :اطياف EDX لعينات الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل
بمدة ثلاث وعشر ساعات

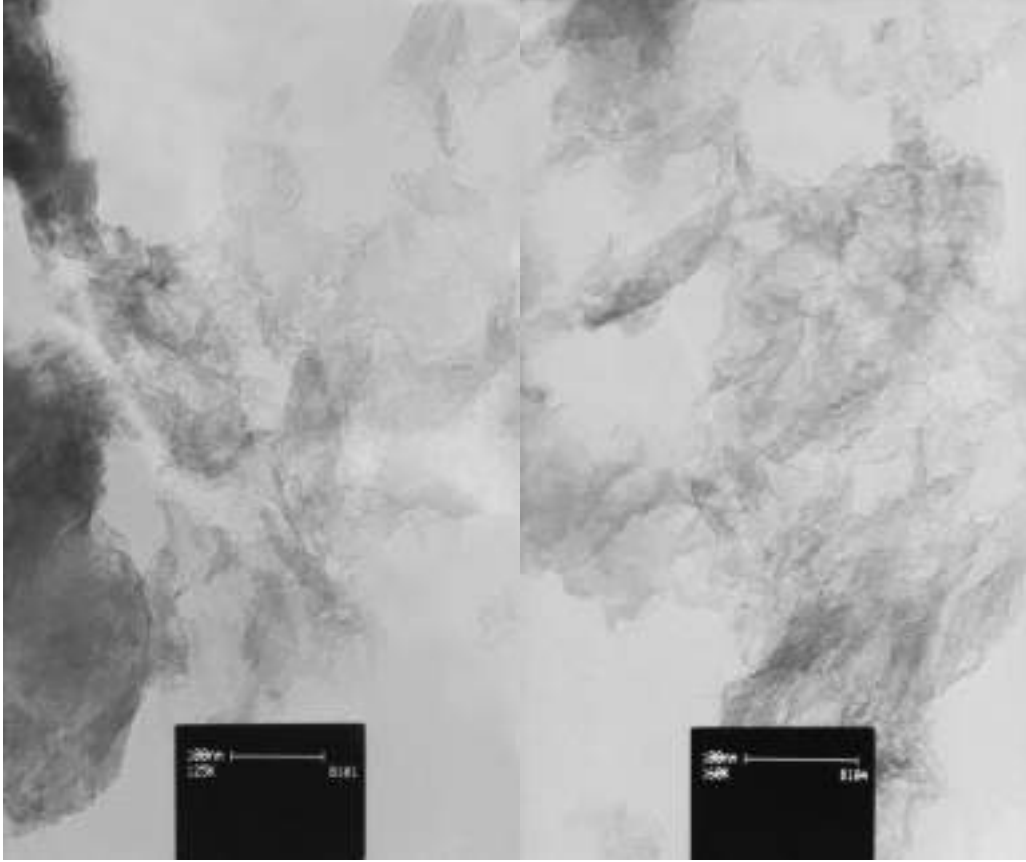
8-3 : المجهر الالكتروني النافذ

Transmission electron microscopy (TEM)

يبين الشكل (26-3) صور المجهر الالكتروني الماسح لاوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات. يلاحظ من الشكل وجود صفائح نانوية شفافة قليلة السمك وهذا يشير الى ان اختزال اوكسيد الكرافين ادى إلى تقليل سمك الصفائح النانوية والذي يعزى إلى إزالة المجاميع الفعالة

الحاوية على الأوكسجين في مستوي الكربون في اوكسيد الكرافين وهذا الاستنتاج يتوافق مع نتائج
تحليل صور مجهر القوة الذرية [133]. من خلال الشكل (3-26) .



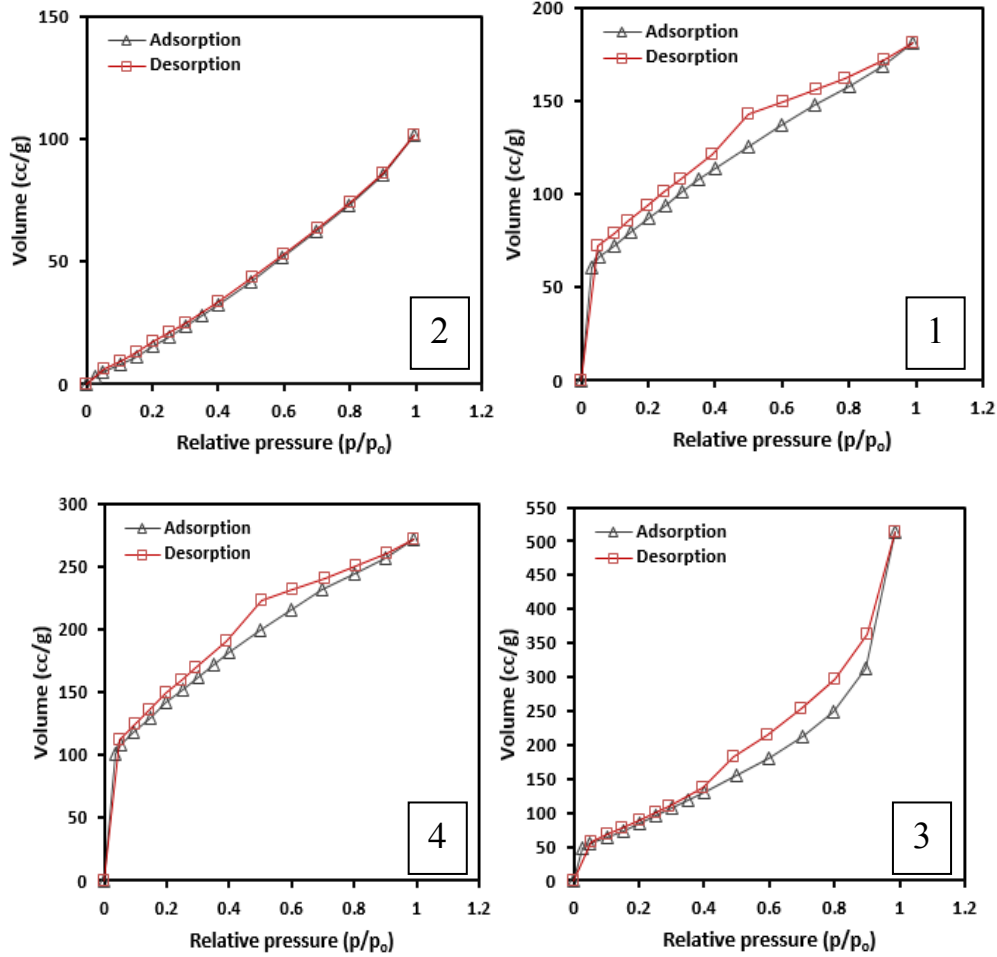


الشكل (3-26): صور TEM لأكسيد الكرافين المختزل لمدة عشر ساعات .

9-3 - حساب المساحة السطحية:-

يوضح الشكل (3-27) امتزاز-إبتزاز النيتروجين على سطوح الكرافيت وأكسيد الكرافين وأكسيد الكرافين المختزل . وحسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية International Union of Pure and Applied chemistry (IUPAC) فان امتزاز-إبتزاز النيتروجين هو من الصنف الرابع (IV) لجميع العينات مع حلقات تباطؤ Hysteresis Loops مقدارها $(0.8 < p/p_0 < 0.95)$ للصنف H3 . أن وجود الصنف الرابع من إيزوثيرم امتزاز -إبتزاز يؤكد وجود

مسامات متوسطة (Mesopores) بينا حلقات التباطؤ حسب الصنف H3 ترتبط بوجود مسامات تشبه الشقوق Slit-Shaped Pores بين الطبقات المتوازية Parallel Layers.



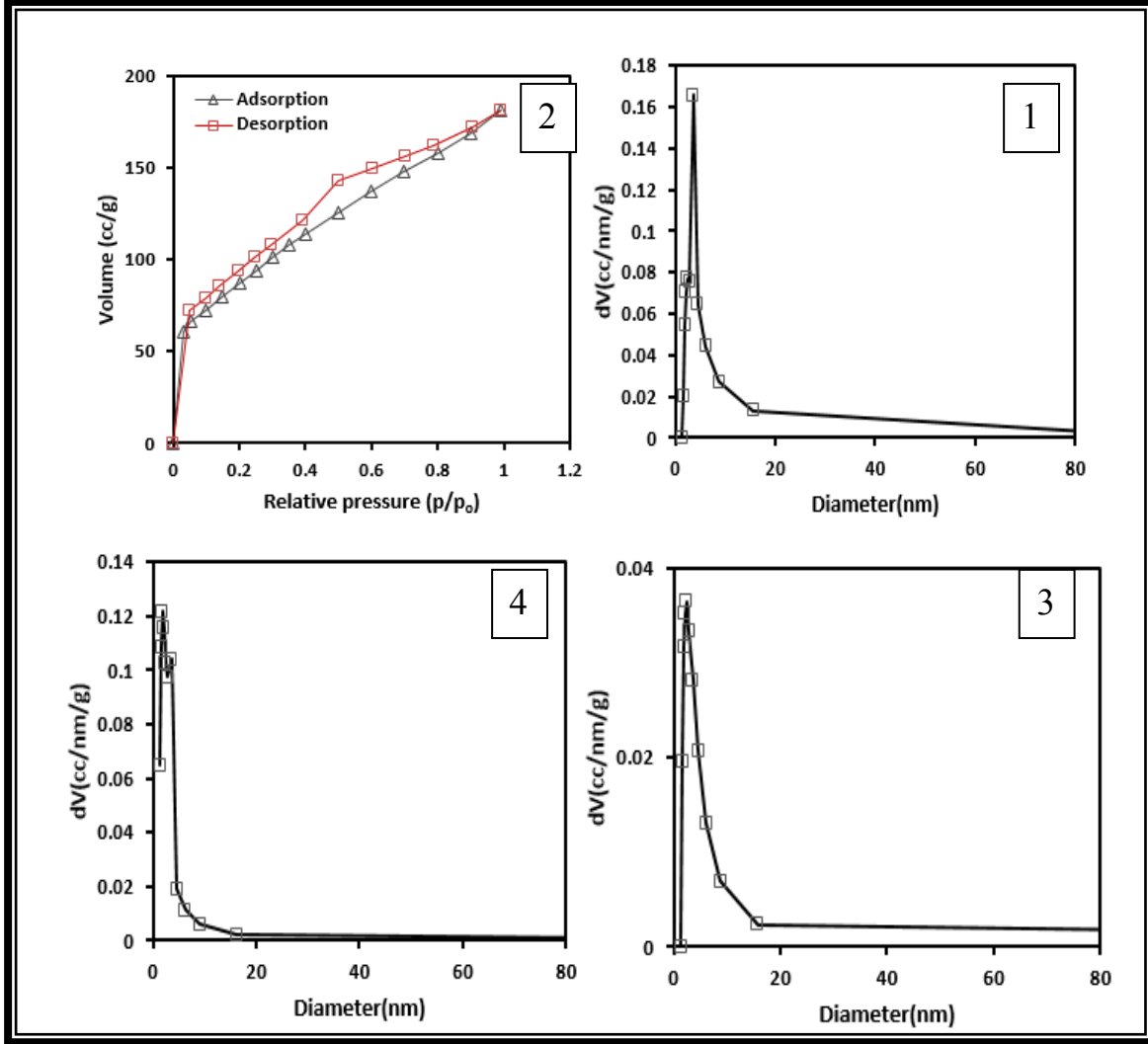
الشكل (3-27) : منحنيات امتزاز ابتزاز 1- الكرافيت 2- اوكسيد الكرافين 3- اوكسيد الكرافين المختزل بمدة ثلاثة ساعات 4- اوكسيد الكرافين المختزل بمدة عشر ساعات .

على الحجم المسامي للمواد الكربونية الاربع كما في الجدول (3-12) يوضح الشكل (3-28) قيم المساحة السطحية وحجم المسامات ومتوسط انصاف اقطار المسامات .

جميع العينات اظهرت وجود الطبيعة المسامية المتوسطة او غير الدقيقة مع وجود قيم [134] عالية

لمعدل انصاف اقطار المسامات . واظهر اوكسيد الكرافين اعلى مساحة سطحية واعلى قيمة

لمتوسط الحجم المسامي والتي تشير الى وجود مواقع فعالة اكثر وكذلك يفضل السطح انتقال الكتلة للمتعاملات والنواتج .



الشكل (3-28):منحني توزيع الحجم المسامي:1- اوكسيد الكرافين المختزل بثلاث ساعات 2-

أوكسيد الكرافين 3-الكرافيت 4-اوكسيد الكرافين المختزل بعشر ساعات.

جدول (3-8) :المساحة السطحية والخصائص المسامية للمواد الكربونية المدروسة

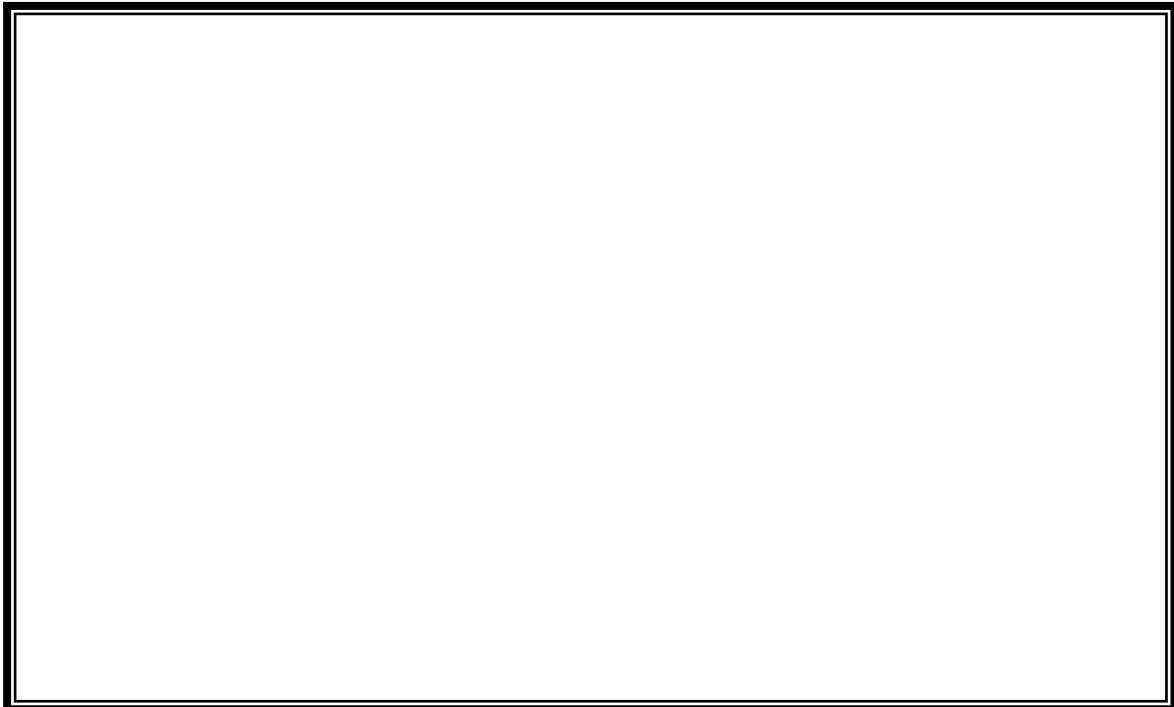
Material Property,method	<i>GO</i>	<i>G</i>	<i>RG010</i>	<i>RG03</i>
Surface area (m²/g),BET	318.060	143.083	506.686	380.359
Pore volume (cm³/g),BJH ads	0.270	0.200	0.397	0.846
Pore diameter (nm),BJH ads	1.937	2.454	1.934	2.742
Surface area (m²/g),BJH ads	322.722	168.987	500.698	454.371
External surface area(m²/g), V-t	315.275	143.083	467.115	378.359
Pore volume (cm³/g),BJH des	0.265	0.197	0.391	0.864
Pore diameter (nm),BJH des	2.185	2.460	1.924	3.579
Surface area (m²/g),BJH des	308.434	168.024	510.994	320.145
Isotherm type	4	4	4	4
Hysteresis(p/p₀)	0.05<p/p ₀ <0.9	Non	0.1<p/p ₀ <0.9	0.4< p/p ₀ <0.9

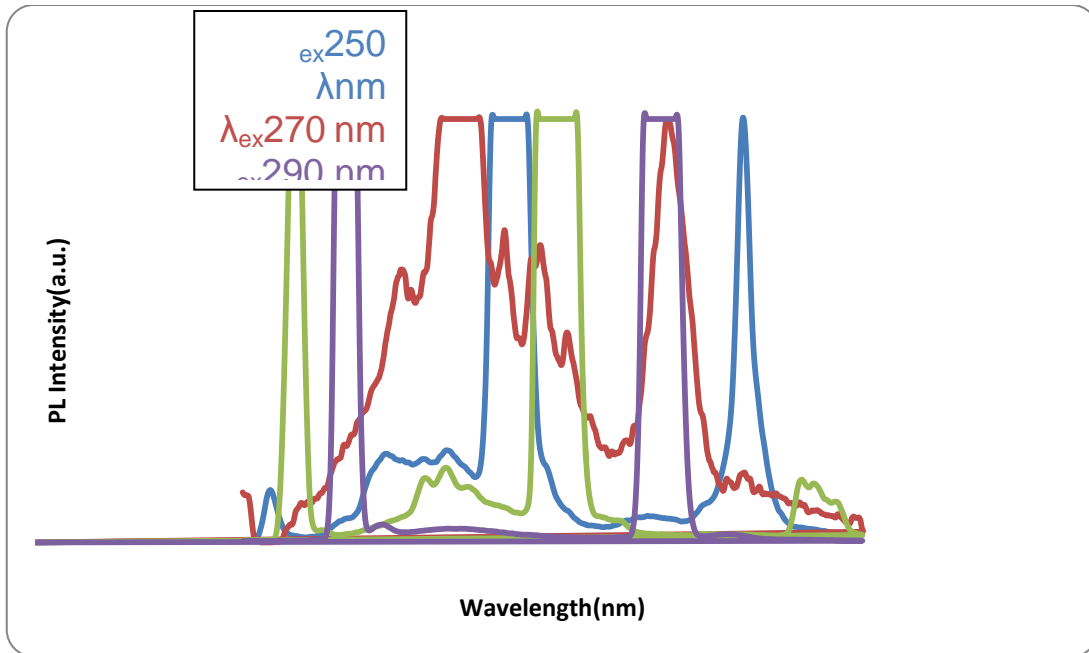
Type of pore	Meso-porous	Meso-porous	Nano-porous	Nano-porous
--------------	-------------	-------------	-------------	-------------

3- 10: دراسة اطياف الوميض الضوئي (PL) Study of Photo Luminescent

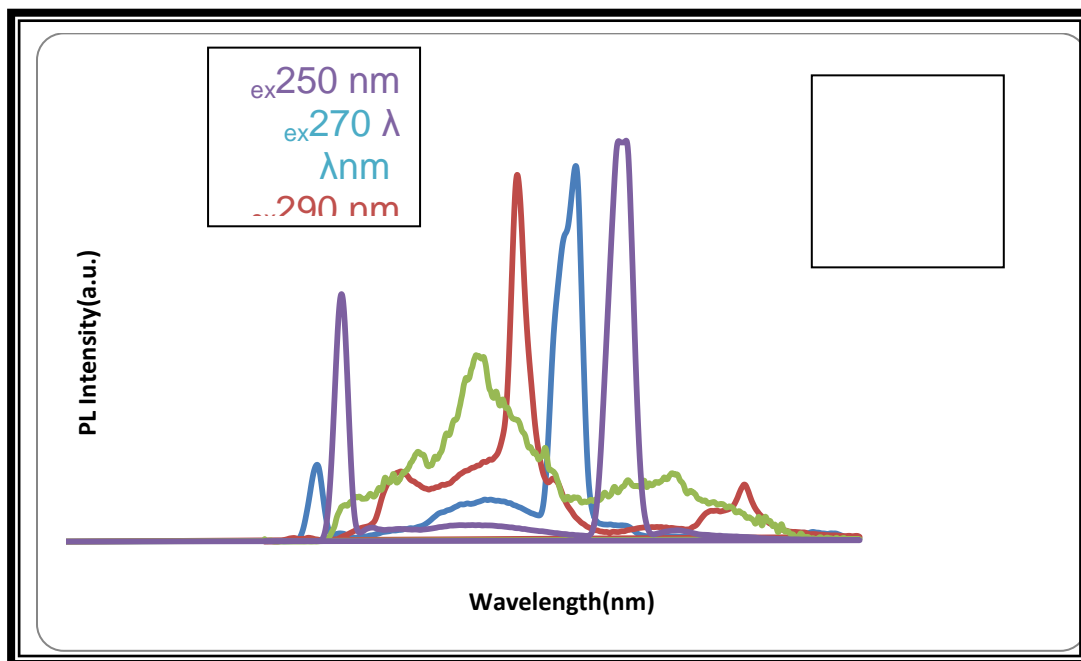
spectra

توضح الاشكال من (29-3) الى (32-3) اطياف الوميض الضوئي للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل عند الاثارة بأطوال موجية مختلفة من 250nm الى 310 في درجة حرارة المختبر. يلاحظ ان الكرافيت له طيف وميض عالي الشدة في مختلف الاطوال الموجية وهذا يعود الى محتواه العالي جدا من الكربون والتي تمتلك خصائص فلورة عالية. وفي حالة اوكسيد الكرافين يلاحظ انخفاض في شدة الانبعاث والذي يرجع الى حشر جزيئات الاوكسجين بين طبقات الكرافيت. عند اختزال اوكسيد الكرافين بثلاث ساعات وعشر ساعات ومع استعادة جزء من نظام التعاقب يلاحظ وجود قمتي انبعاث لكل طيف واحدة في المنطقة فوق البنفسجية والاخرى تقع في المنطقة المرئية من الطيف. ويلاحظ ايضا انخفاض في شدة حزم الانبعاث عند زيادة الطول الموجي للإثارة مما يؤكد امتلاك المواد الكربونية المدروسة لألوان فلورة متعددة.



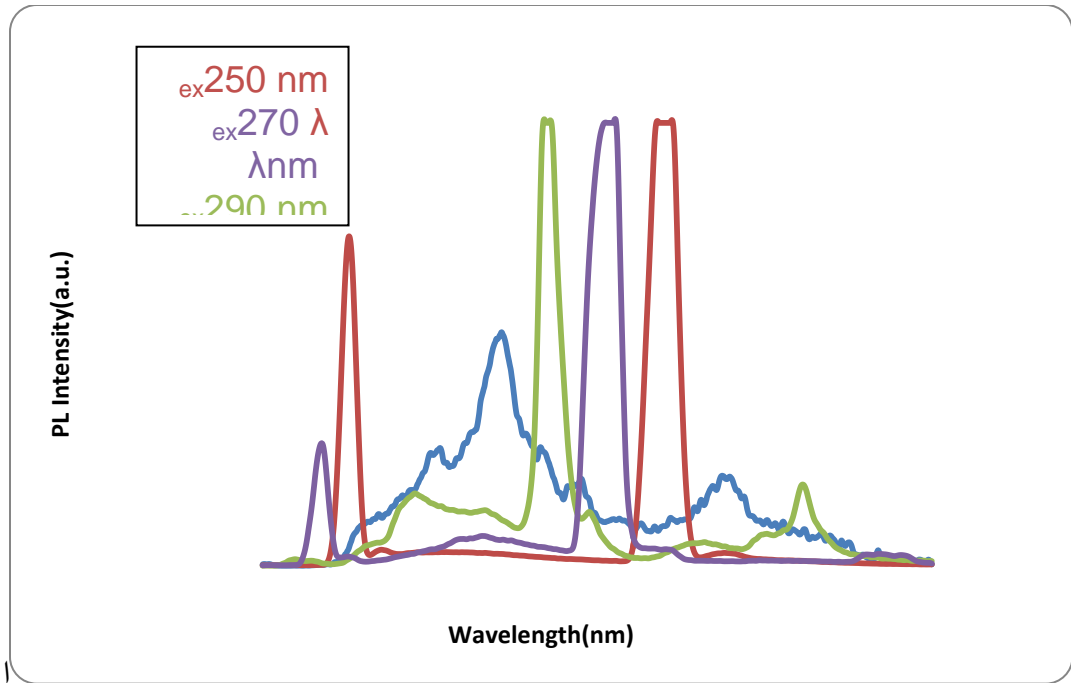


الشكل (29-3) طيف الفلورة للكرافيت عند الأثارة بأطوال موجية مختلفة

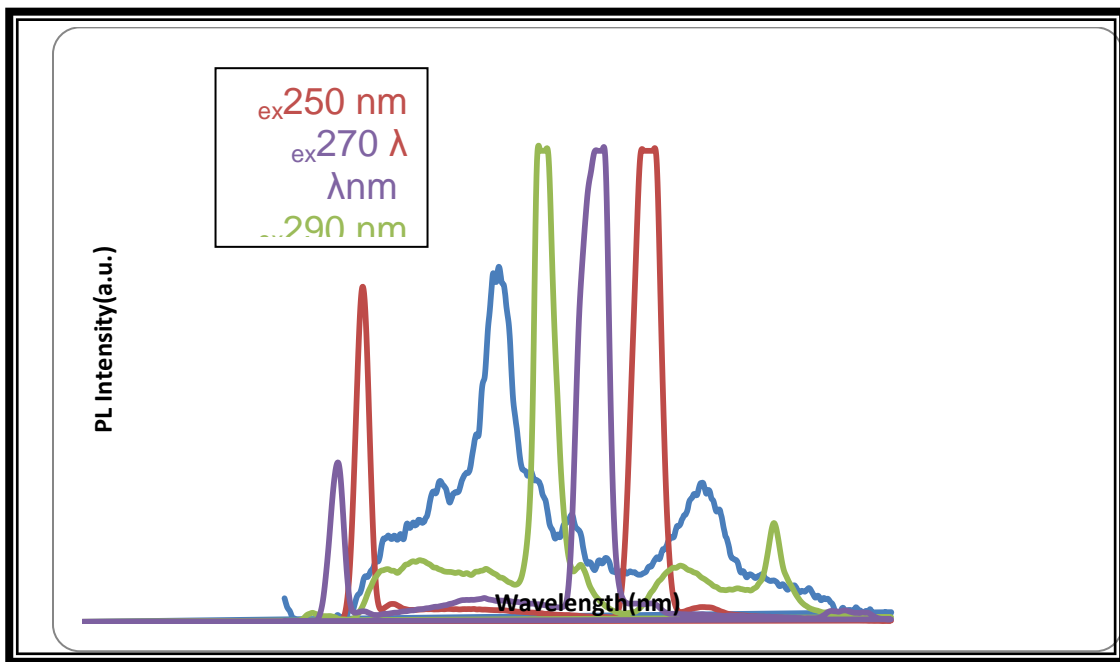


الشكل (30-3) طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين عند الأثارة بأطوال موجية مختلفة





الشكل (31-3) طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين المختزل بثلاث ساعات عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة



الشكل (32-3) طيف الفلورة لأوكسيد الكرافين المختزل بأربع ساعات عند الإثارة بأطوال موجية مختلفة

11-3- الدراسة الحركية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:

Kinetic studies using spectroscopy of Ultra-violet and Visible

تمت متابعة التغييرات الحركية من تطبيق العلاقة الآتية:

$$A = \epsilon bc \quad \dots\dots (1)$$

حيث ϵ يمثل معامل الإطفاء المولاري Molar Extinction Coefficient للمذاب b يمثل طول المسار البصري (Optical Path Length) (1 cm). أن المعادلة أعلاه تستخدم للتحليل الطيفي للمحاليل المتجانسة لكن تم إثبات إن تفسير الكرافيت في المذيب الى اوكسيد الكرافين المختزل يطيع قانون بير-لمبرت [135]. أن التغيير في الامتصاصية خلال تفاعل اختزال اوكسيد الكرافين يمكن اعتماده لحساب سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل. أن معامل الاطفاء المولاري لاوكسيد الكرافين ϵ_{RGO} المختزل ثابت خلال عملية تكوينه. ومن خلال ملاحظة أطياف امتصاص

الاشعة المرئية لكل من GO و RGO الشكل (3-1) يلاحظ إن امتصاصية وبالتالي معامل الإطفاء المولاري للأخير أعلى بكثير في الأطوال الموجية الأعلى من 600nm وكالاتي [136]:

$$\epsilon_{RGO} = \alpha X \epsilon_{GO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

باعتبار A_0 و A_t تمثلان امتصاصية المذاب في 660nm قبل وبعد عملية الاختزال على التوالي فإنه يمكن إعادة كتابة المعادلة أعلاه على النحو الآتي [137] :

$$A_t = A_0 + \epsilon_{RGO} \times (d[RGO]/dt) \times t - \epsilon_{GO} \times (d[GO]/dt) \times t$$

وبافتراض أن سرعة تكوين وسرعة اختفاء يبقى تقريبا متساوية في 30min الأولى ومن هذا الافتراض ومن خلال المعادلات الثلاث السابقة فإنه يمكن كتابة المعادلتين الآتيتين :

$$\begin{aligned} d[RGO]/dt &= (A_t - A_0) / (t \times \alpha - 1) \epsilon_{GO} \\ (d[RGO]/dt) \times (\alpha - 1) \epsilon_{GO} &= (A_t - A_0) / (t) = r \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث تمثل سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل المنتحلة (Pseudo rate of RGO formation, min⁻¹). أن سرعة التفاعل المحسوبة من المعادلة الأخيرة تم اعتمادها لغرض التحليل الحركي . تم حساب تركيز وسرعة تكوين أوكسيد الكرافين المختزل اعتمادا على الامتصاصية عند 660nm باستخدام المعادلتين 1 و 3 المذكورتين اعلاه [138] .

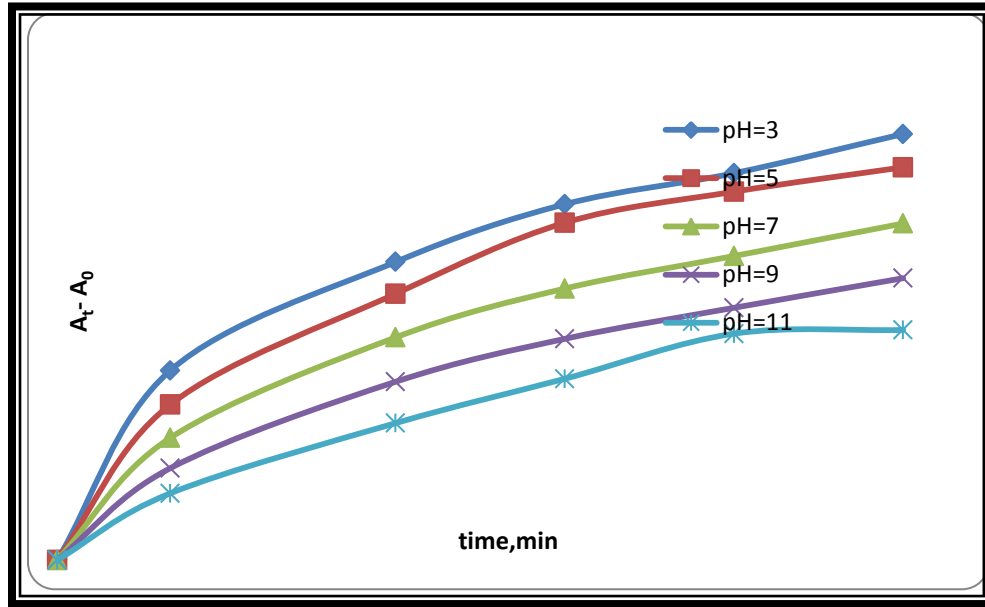
1-10-3: تأثير الدالة الحامضية

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية ضمن المدى 3-11 على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل، حيث تمت متابعة قياس الامتصاصية عند 660nm عند ازمان مختلفة كما موضح في الجداول (3-9) الى (3-12) والاشكال (3-33) الى (3-36). حيث وجد بان سرعة التكوين

ستصبح اكبر عند القيم العالية من الدالة الحامضية والعكس بالعكس، ويعزى السبب في ذلك بأنه عند القيم الواطئة من pH فان مكونات مزيج المستخلص من مضادات الاكسدة لا تتأكسد بسهولة أي لا يحصل لها عملية نزع للهيدروجين Dehydrogenation [139]. ومن ناحية اخرى فانه عند القيم العالية من pH العالية فانه كمية كبيرة من مكونات المستخلص سيتم نزع الهيدروجين بسهولة والتي تمتلك بهذا اختزال عالي مما يسهل من عملية اختزال اوكسيد الكرافين .

جدول(9-3):تأثير الدالة الحامضية على التغييرات الطيفية A_t-A_0 بوجود أوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25 k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz.

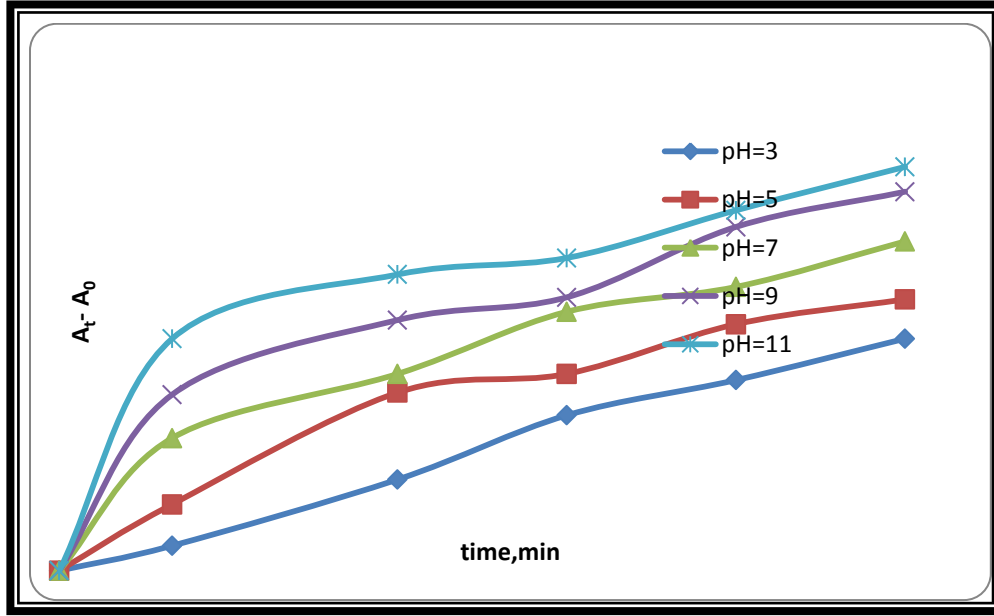
11	9	7	5	3	pH
A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	t,min
0	0	0	0	0	0
0.165	0.134	0.098	0.042	0.023	20
0.301	0.209	0.156	0.114	0.066	60
0.367	0.277	0.222	0.144	0.112	90
0.411	0.337	0.267	0.193	0.134	120
0.455	0.378	0.278	0.206	0.144	150



الشكل (33-3): تأثير الدالة الحامضية على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5 g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz.

الجدول (10-3): تأثير الدالة الحامضية على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5 g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25 k .

11	9	7	5	3	pH
$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	t, min
0	0	0	0	0	0
0.112	0.085	0.064	0.032	0.012	20
0.143	0.121	0.095	0.086	0.044	60
0.151	0.132	0.125	0.095	0.075	90
0.174	0.166	0.137	0.119	0.092	120
0.195	0.183	0.159	0.131	0.112	150

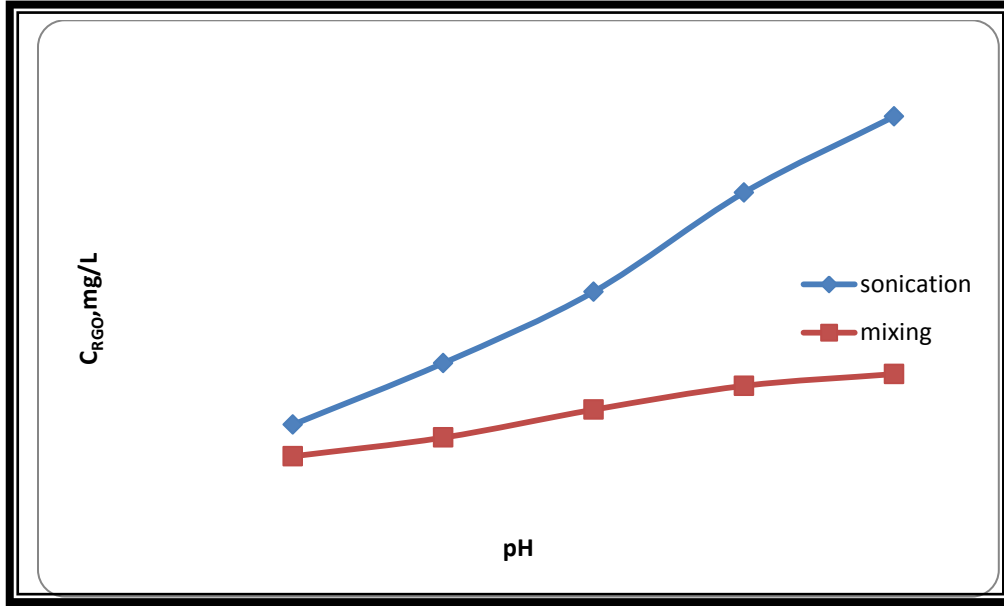


الشكل (3-34): تأثير الدالة الحامضية على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25k.

الجدول (3-11): تأثير الدالة الحامضية على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication).

Mixing	Sonication	Ph
38.6	49.6	3
45.1	71.0	
54.8	95.8	7
63.1	130.3	9

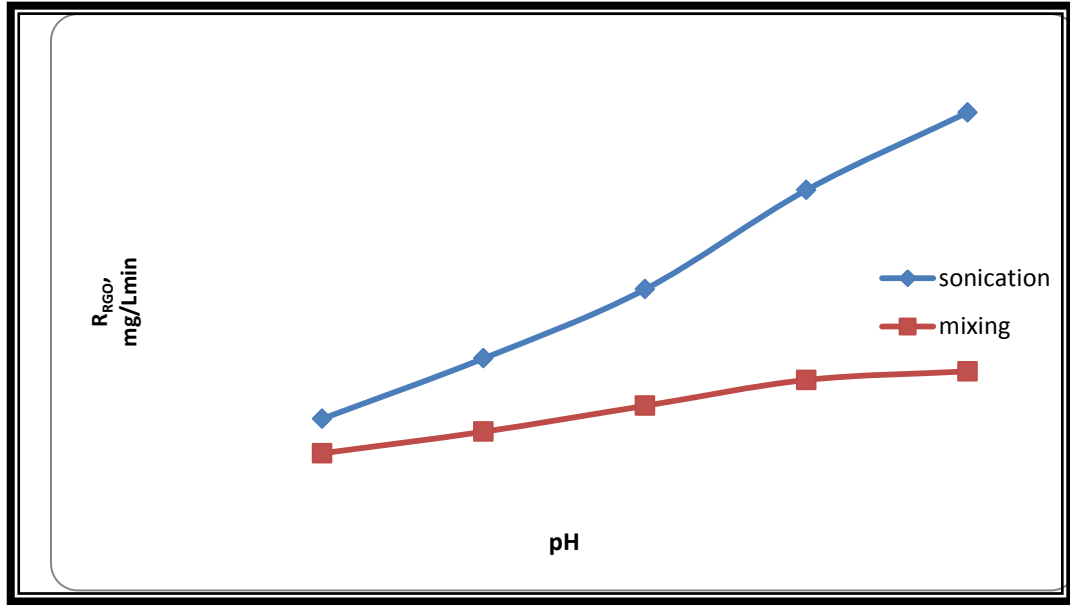
67.2	156.8	11
------	-------	----



الشكل (35-3): تأثير الدالة الحامضية على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication).
الجدول (3-12): تأثير الدالة الحامضية على سرعة تكون اوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150 دقيقة من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% عند درجة حرارة 25k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication).

Mixing	Sonication	pH

0.25	0.33	3
0.30	0.47	5
0.36	0.63	7
0.42	0.86	9
0.44	1.04	11



الشكل (3-36): تأثير الدالة الحامضية على سرعة تكون اوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min)

بعد 150 min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3%

عند درجة حرارة 25k والأمواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة

.(sonication

2-10-3: تأثير تركيز المستخلص

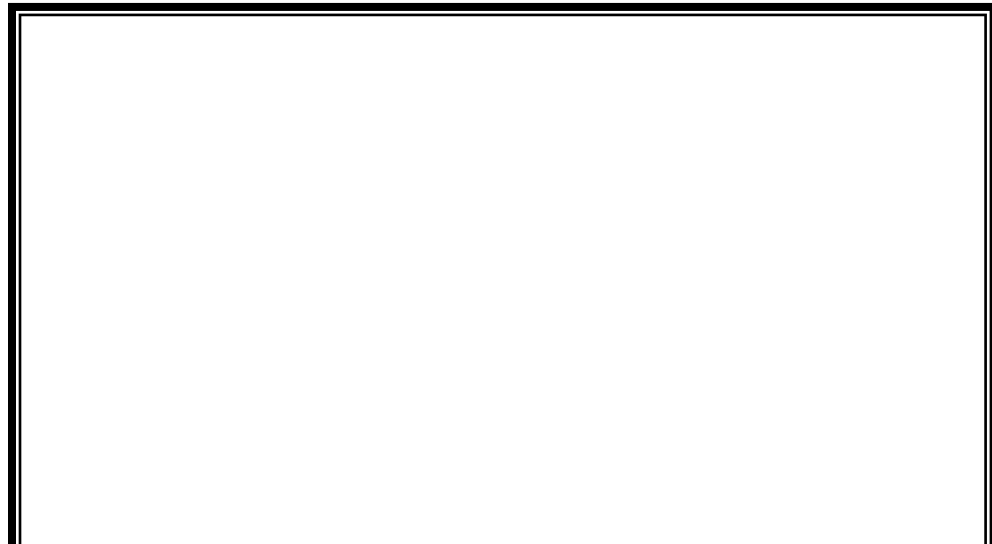
تم دراسة تأثير تركيز المستخلص على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل باستخدام عدد من

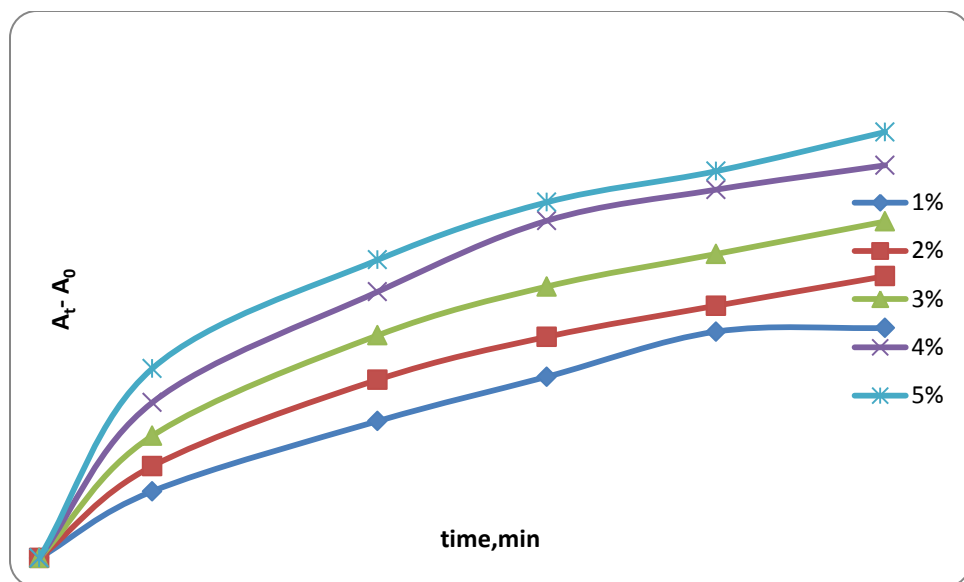
التركيز 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 5.0 % حيث تمت متابعة امتصاص RGO المتكون عند ازمان

مختلفة في الطول الموجي 660 nm وكما هو موضح في الجداول (13-3) الى (16-3) و الاشكال (37-3) الى (40-3) . حيث يلاحظ ان زيادة تركيز المستخلص ادت الى الزيادة في كمية RGO المتكون عند ازمان مختلفة حيث كلما زادت نسبة المستخلص لل GO زادت كمية RGO المتكونة بسبب توافق كمية عالية من مكونات المستخلص المضادة للأكسدة منزوعة الهيدروجين والتي تؤدي الى اختزال اكبر كمية من GO .

الجدول(13-3):تأثير تركيز المستخلص على التغيرات الطيفية A_t-A_0 بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5 g/l عند درجة حرارة 25k ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد .40KHz

5	4	3	2	1	Extract%
A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	t,min
0	0	0	0	0	0
0.256	0.21	0.165	0.124	0.09	20
0.403	0.36	0.301	0.241	0.185	60
0.481	0.456	0.367	0.299	0.245	90
0.523	0.498	0.411	0.341	0.306	120
0.576	0.531	0.455	0.381	0.311	150





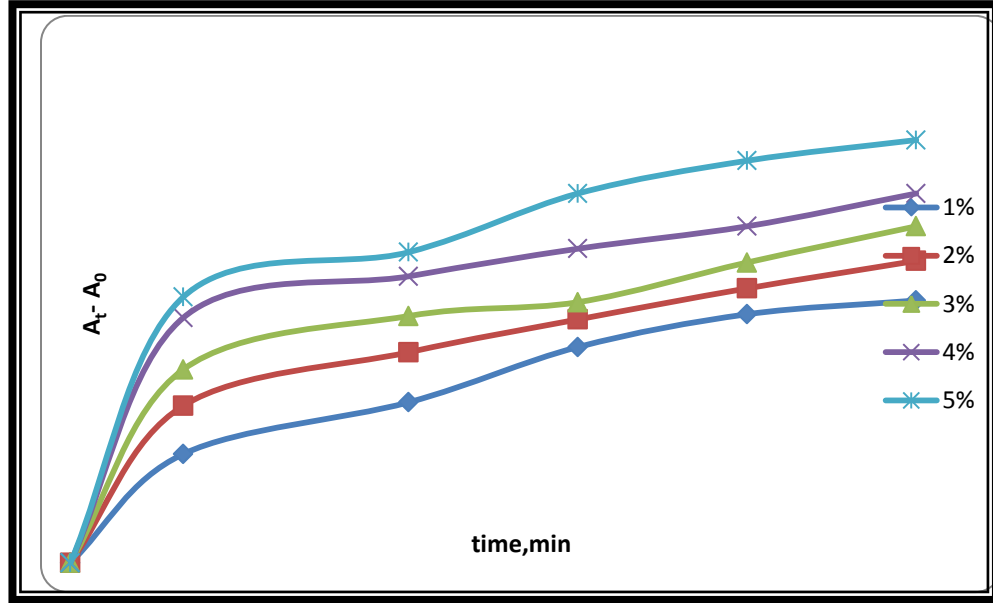
الشكل (37-3): تأثير تركيز المستخلص على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين

بتركيز 1.5g/l عند درجة حرارة 25k ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz

الجدول (14-3): تأثير تركيز المستخلص على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين

بتركيز 1.5g/l عند درجة حرارة 25k ودالة حامضية 11.

5	4	3	2	1	Extract %t,min
$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	
0	0	0	0	0	0
0.154	0.142	0.112	0.091	0.063	20
0.18	0.166	0.143	0.122	0.093	60
0.214	0.182	0.151	0.141	0.125	90
0.233	0.195	0.174	0.159	0.144	120
0.245	0.214	0.195	0.175	0.152	150



الشكل (38-3): تأثير تركيز المستخلص على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أوكسيد الكرافين

بتركيز 1.5g/l عند درجة حرارة 25 k ودالة حامضية 11.

الجدول (15-3): تأثير تركيز المستخلص على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل

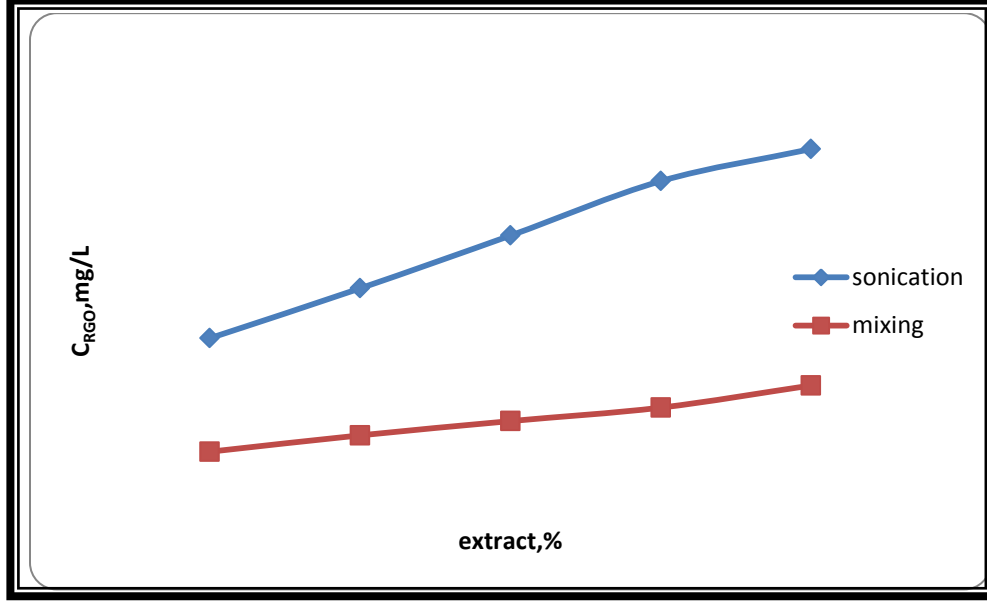
المتكون (mg/l.min) بعد 150 دقيقة من المعالجة بوجود أوكسيد الكرافين بتركيز 1 gm/l عند

درجة حرارة 25k ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40 KHz (عند المعالجة

بطريقة sonication).

Mixing	Sonication	Extract conc.,%
52.4	107.2	1
60.3	131.3	2
67.2	156.8	3

73.7	183.1	4
84.4	198.6	5

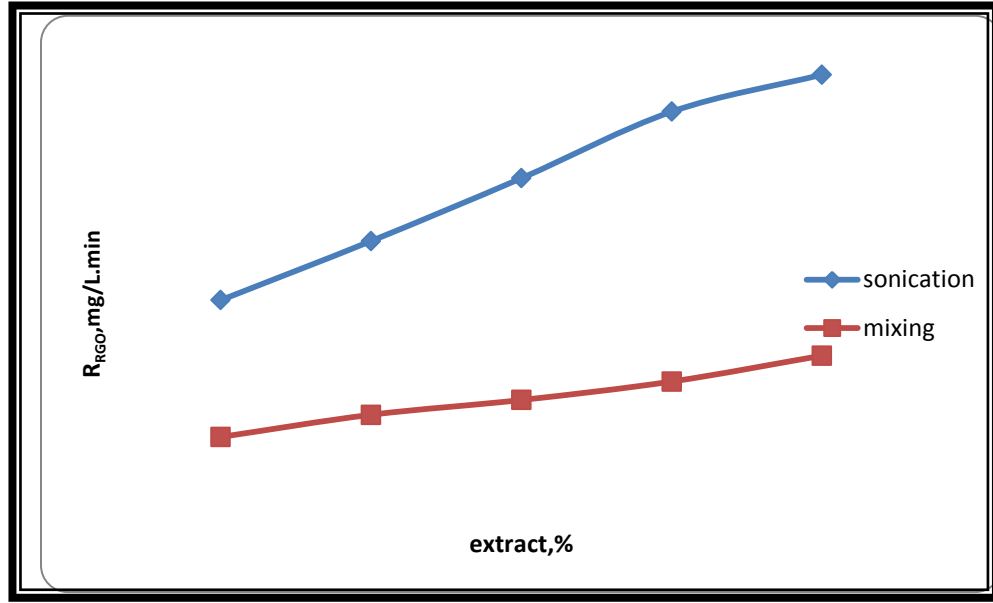


الشكل (3-39): تأثير تركيز المستخلص على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود أوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/ l عند درجة حرارة 25k ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة (sonication).

الجدول (3-16): تأثير تركيز المستخلص على سرعة تكوين أوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بثبوت الدالة الحامضية عند قيمة 11 وتركيز أوكسيد الكرافين 1.5g/l عند درجة حرارة 25k والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة (sonication).

Mixing	Sonication	Extract conc., %

0.34	0.71	1
0.40	0.87	2
0.44	1.04	3
0.49	1.22	4
0.56	1.32	5



الشكل (3-40): تأثير تركيز المستخلص على سرعة تكوين أكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بثبوت الدالة الحامضية عند قيمة 11 وتركيز أكسيد الكرافين 1.5g/l عند درجة حرارة 25k فوق الصوتية بتردد 40KHz عند المعالجة بطريقة (sonication).

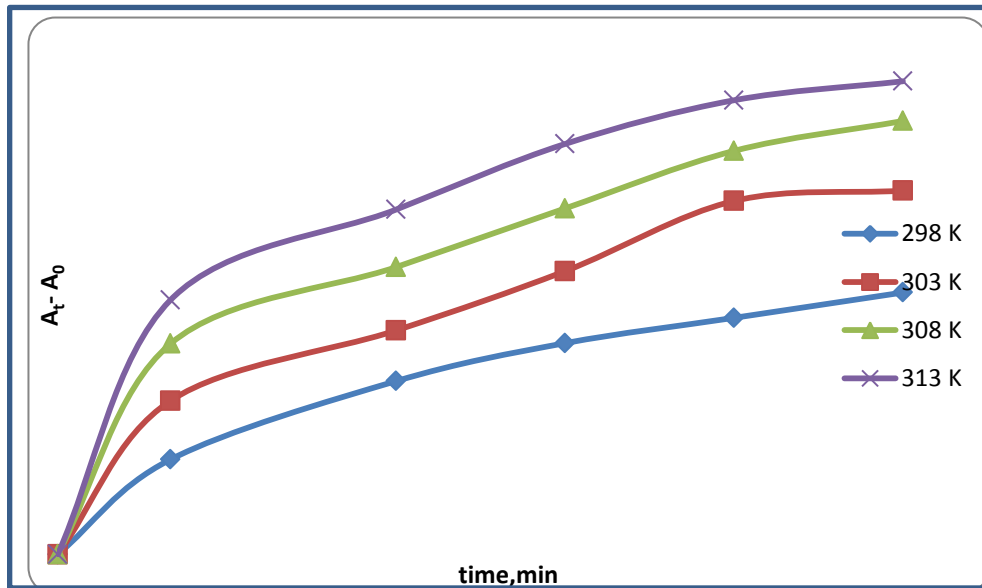
3-10-3: تأثير درجة الحرارة

تم دراسة تأثير درجات الحرارة $40,35,30,2\text{k}$ على سرعة تكوين RGO بوجود تركيز من GO ووجود المستخلص بتركيز 3% وعند قيمة دالة حامضية مقدارها 11 والنتائج موضحة في الجداول (3-17) الى (3-20) والأشكال (3-41) الى (3-44). حيث تمت متابعة تكوين

RGO من خلال تسجيل الامتصاصية عند 660nm . حيث يلاحظ الزيادة المستمرة في كمية RGO المتكونة بزيادة درجة الحرارة ضمن المدى المذكور اعلاه وهذا يشير الى ان تفاعل اختزال GO هو من النوع الماص للحرارة

الجدول (17-3): تأثير درجة الحرارة على التغيرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz.

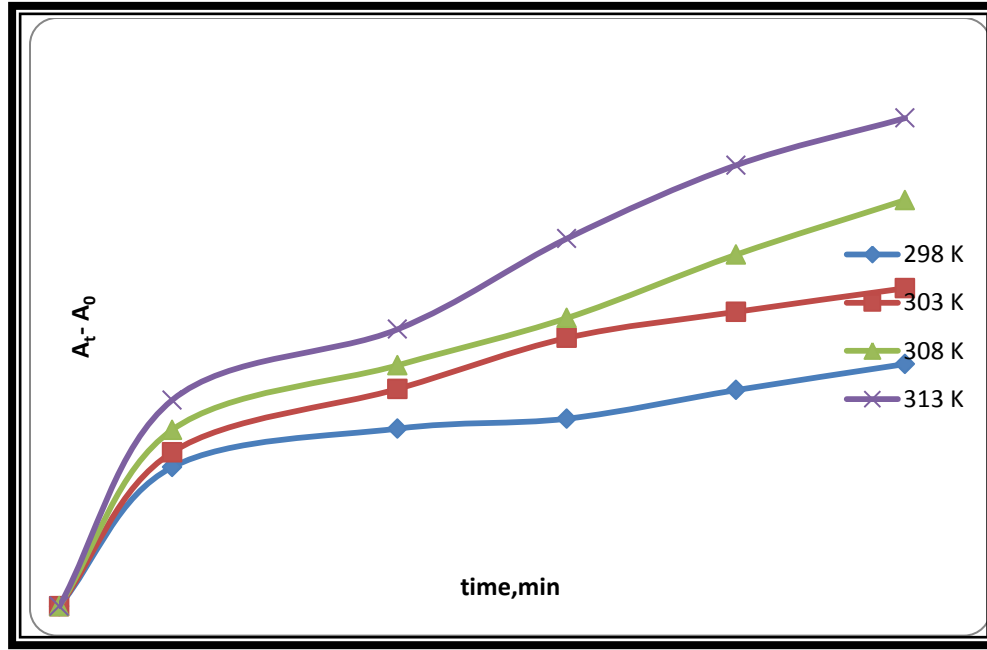
313	308	303	298	Temp.K
$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	t,min
0	0	0	0	0
0.442	0.366	0.267	0.165	20
0.599	0.499	0.389	0.301	60
0.713	0.601	0.492	0.367	90
0.789	0.701	0.614	0.411	120
0.822	0.753	0.632	0.455	150



الشكل (3-41): تأثير درجة الحرارة على التغييرات الطيفية A_t-A_0 بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz

الجدول (3-18): تأثير درجة الحرارة على التغييرات الطيفية A_t-A_0 بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 .

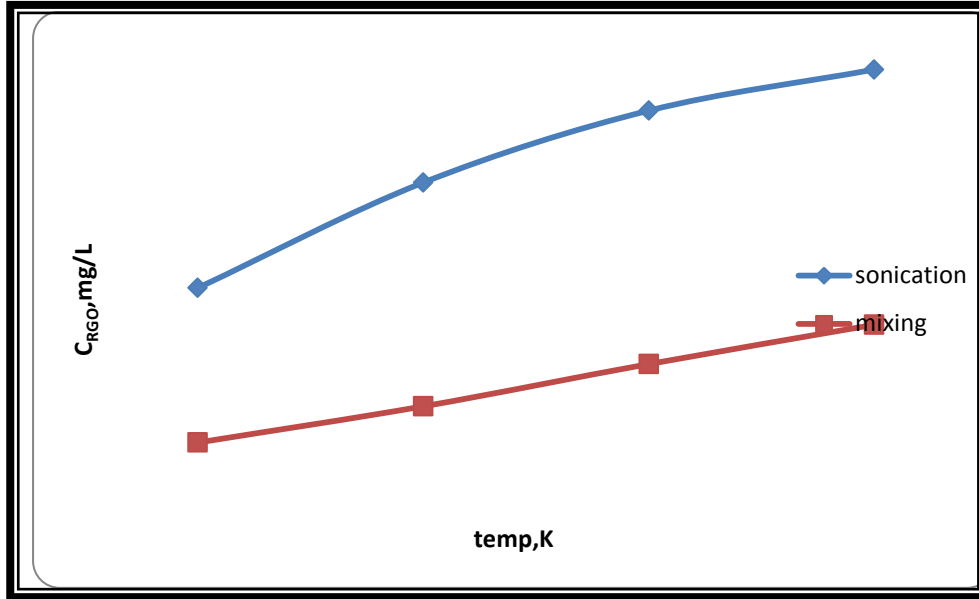
313	308	303	298	Temp , ^K
A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	t,min
0	0	0	0	0
0.166	0.142	0.124	0.112	20
0.223	0.194	0.175	0.143	60
0.296	0.232	0.216	0.151	90
0.355	0.283	0.237	0.174	120
0.393	0.327	0.256	0.195	150



الشكل (3-42): تأثير درجة الحرارة على التغييرات الطيفية $A_t - A_0$ بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5 g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11

الجدول (3-19): تأثير درجة الحرارة على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود أكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication).

Mixing CRGomg/L	Sonication CRGomg/L	Temp,K
67.2	156.8	298
88.2	217.9	303
112.7	259.6	308
135.5	283.4	313

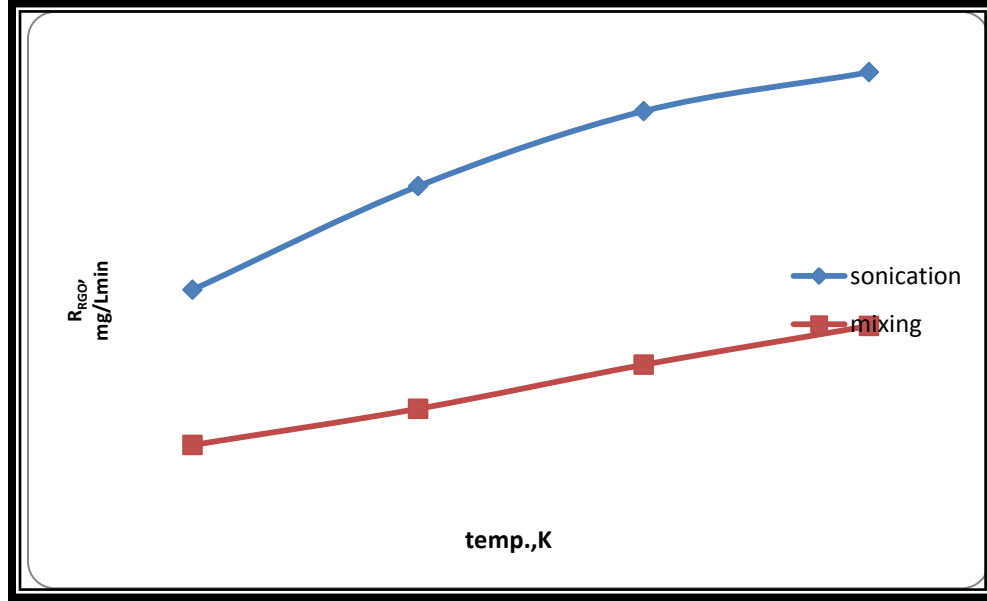


الشكل (3- 43): تأثير درجة الحرارة على تركيز اوكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5 g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication).

الجدول (3-20): تأثير درجة الحرارة على سرعة تكون اوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication)..

Mixing C _{RGOMg/L.min}	Sonication C _{RGOMg/L.min}	Temp,K
0.44	1.04	298
0.58	1.44	303

0.75	1.73	308
0.90	1.88	313



الشكل (3-44) : تأثير درجة الحرارة على سرعة تكون اوكسيد الكرافين المختزل (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود اوكسيد الكرافين بتركيز 1.5g/l والمستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication)..

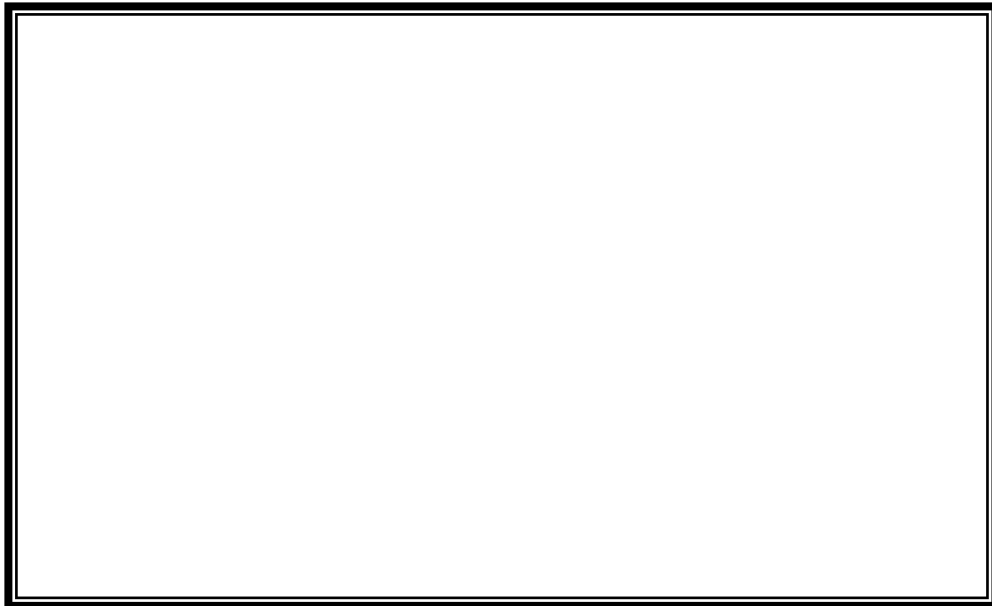
3-10-4: تأثير تركيز اوكسيد الكرافين

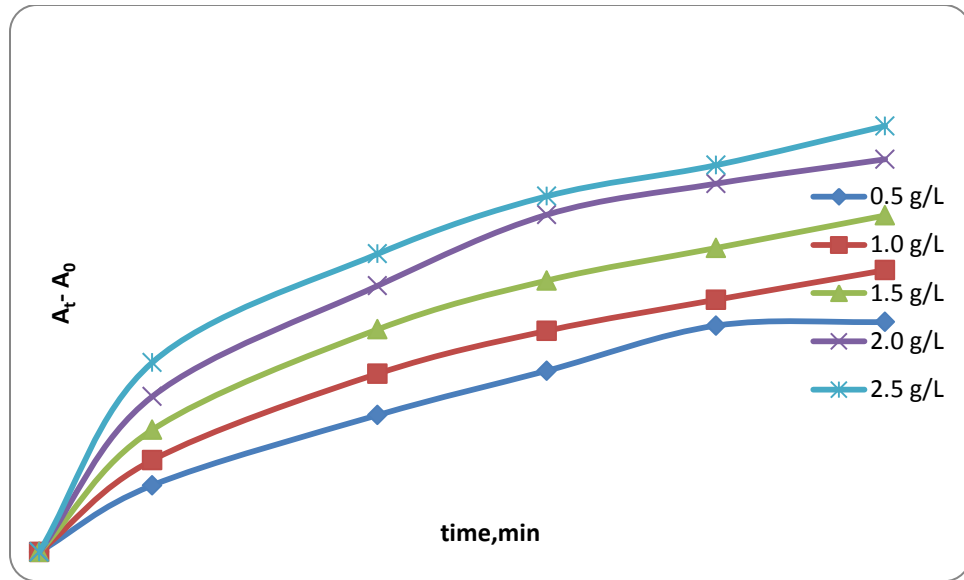
تم دراسة تأثير تركيز اوكسيد الكرافين ضمن مدى التركيز 0.5g/l الى 2.5 على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل حيث تمت متابعة امتصاص RGO المتكون عند ازمان مختلفة في الطول الموجي 660nm وكما موضح في الجداول (3-21) الى (3-24) و الأشكال (3-45) الى (3-48) . حيث يلاحظ ان زيادة تركيز اوكسيد الكرافين يؤدي الى انخفاض في كمية RGO المتكونة عند ازمان مختلفة حيث كلما زاد تركيز GO قلت كمية RGO المتكونة وربما يعزى

السبب الى ان التوافق بين الكمية الاقل من اوكسيد الكرافين مع كمية المستخلص افضل من في حالة التركيز الاعلى من الاوكسيد حيث في الحالة الاولى توجد وفرة من جزيئات المواد المضادة للاكسدة التي ستختزل الاوكسيد افضل من مما لو وجد اوكسيد الكرافين بتركيز اعلى مع ثبوت تركيز المستخلص.

الجدول(3-21):تأثير تركيز اوكسيد الكرافين على التغييرات الطيفية A_t-A_0 عند درجة حرارة 25k بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz

2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	$C_{Go},g/L$
A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	A_t-A_0	t,min
0	0	0	0	0	0
0.256	0.21	0.165	0.124	0.09	20
0.403	0.36	0.301	0.241	0.185	60
0.481	0.456	0.367	0.299	0.245	90
0.523	0.498	0.411	0.341	0.306	120
0.576	0.531	0.455	0.381	0.311	150



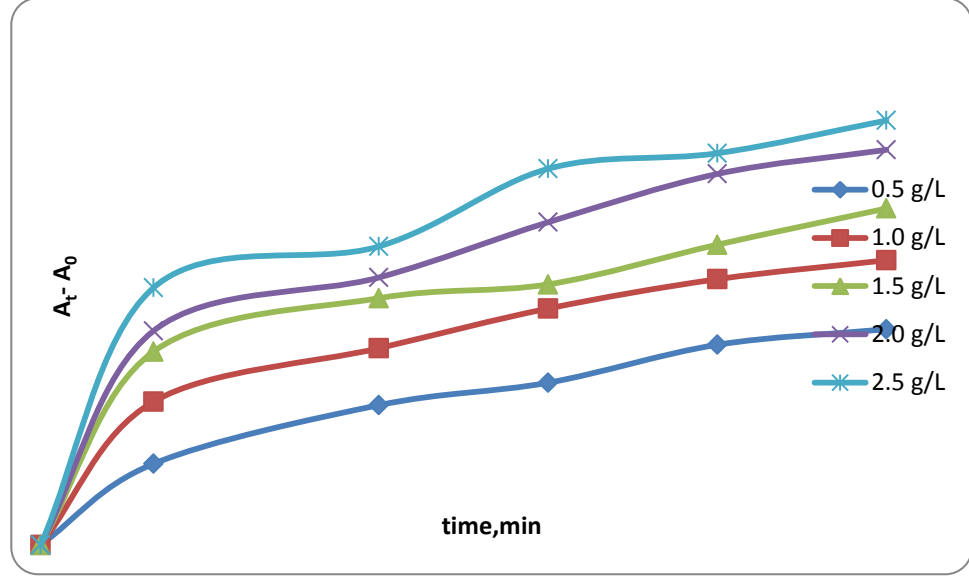


الشكل (3-45): تأثير تركيز اوكسيد الكرافين على التغييرات الطيفية $A_t - A_0$ عند درجة حرارة 25k بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz

الجدول (3-22): تأثير تركيز اوكسيد الكرافين على التغييرات الطيفية $A_t - A_0$ عند درجة حرارة 25k بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 .

2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	$C_{Go}, g/L$
$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	$A_t - A_0$	t, min
0	0	0	0	0	0
0.149	0.124	0.112	0.083	0.047	20
0.173	0.155	0.143	0.114	0.081	60
0.218	0.187	0.151	0.137	0.094	90
0.227	0.215	0.174	0.154	0.116	120
0.246	0.229	0.195	0.165	0.125	150

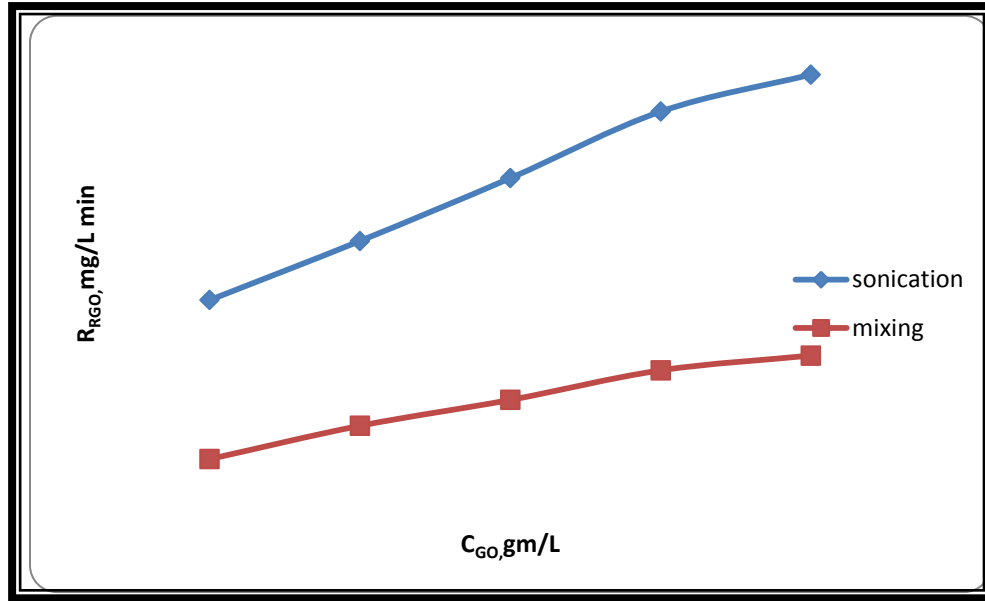




الشكل (3-46): تأثير تركيز اوكسيد الكرافين على التغييرات الطيفية $A_t - A_0$ عند درجة حرارة 25k بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11

الجدول (3-23): تأثير تركيز اوكسيد الكرافين على سرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل (mg/L.min) بعد 150min من المعالجة بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 ودرجة حرارة 25k والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة sonication)

Mixing	Sonication	C_{GO} ,gm/L
0.28	0.71	0.5
0.37	0.87	1.0
0.44	1.04	1.5
0.52	1.22	2.0
0.56	1.32	2.5

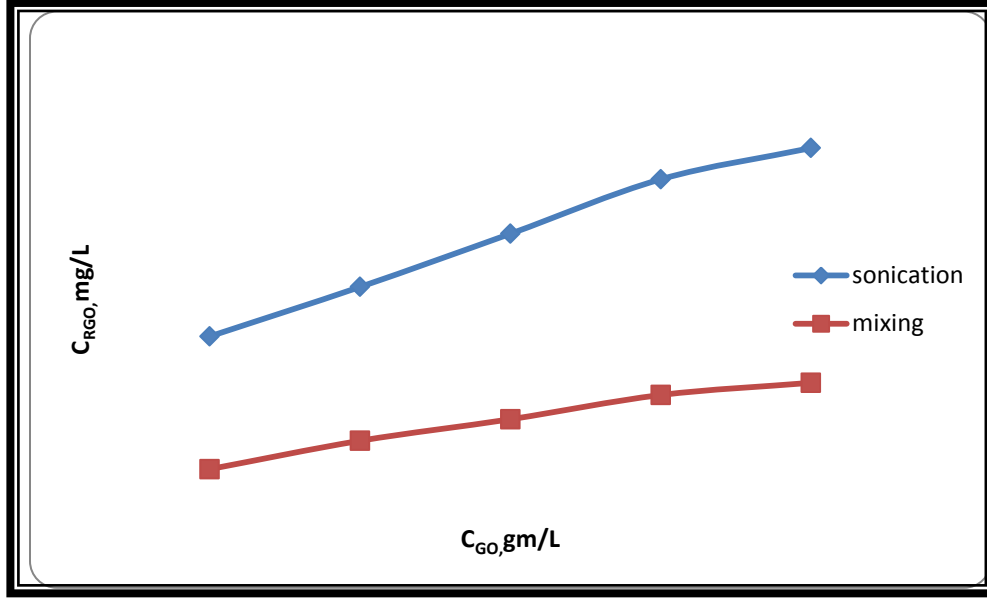


الشكل (3-47): تأثير تركيز أكسيد الكرافين على سرعة تكوين أكسيد الكرافين المختزل (mg/L.min) بعد 150min من المعالجة بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 ودرجة حرارة 25k والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة (sonication).

الجدول (3-24): تأثير تركيز أكسيد الكرافين على تركيز أكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/L.min) بعد 150min من المعالجة بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 ودرجة حرارة 25k والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة (sonication).

Mixing	Sonication	C _{GO} , gm/L
43.1	107.2	0.5
56.8	131.1	1.0

67.2	156.8	1.5
78.9	183.1	2.0
84.8	198.2	2.5



شكل (3-48) : تأثير تركيز أكسيد الكرافين على تركيز أكسيد الكرافين المختزل المتكون (mg/l.min) بعد 150min من المعالجة بوجود المستخلص بتركيز 3% ودالة حامضية 11 ودرجة حرارة 25k والامواج فوق الصوتية بتردد 40KHz (عند المعالجة بطريقة (sonication)

11-3 - فحص الذوبانية لكل من GO و RGO :

تضمنت الدراسة متابعة تقدير الذوبانية لكل من أكسيد الكرافين وأكسيد الكرافين المختزل

باستخدام مجموعة من المذيبات العضوية المختلفة باستخدام محلول أم وبتركيز 0.5mg/ml

عند درجة حرارة 298k ودالة حامضية 7 pH ، حيث تم قياس الامتصاصية لهذه المركبات باستخدام مطيافية الاشعة المرئية - فوق البنفسجية عند الطول الموجي 660nm ، حيث تم تحضير منحنى معايرة لكل من GO و RGO في عدد من المذيبات وشملت الماء والإيثانول و الميثانول و 2- بروبانول و n- هوكسان وكذلك البنزين والزيلين والكلوروفورم وثنائي اثيل ايثر و التلويين حيث تم فحص الذوبانية لكل من GO و RGO بإذابة اكبر كمية منها في كل مذيب من المذيبات المذكورة اعلاه كل على حدة وقد تم باستخدام الميل المتحصل من منحنيات المعايرة والذي تم استنتاجه من تطبيق قانون بير- لمبرت حيث حسب معامل الامتصاص لكل منحنى معايرة ثم استنتجت الامتصاصية للمركب المجهول كالآتي .

$$A=\epsilon bc$$

A تمثل الامتصاصية لمركب مجهول التركيز

ϵ يمثل معامل الامتصاص المولاري الذي حسب منحنى المعايرة

b يمثل عرض الخلية cm

c يمثل التركيز المجهول لل GO و RGO

اظهرت النتائج المبينة في الشكلين (3-49), (3-50) والملخصة في الجدول (3-29) وجود تباين في الذوبانية حيث لوحظ وجود ذوبانية عالية لأكسيد الكرافين في المذيبات القطبية مثل الماء والإيثانول ،

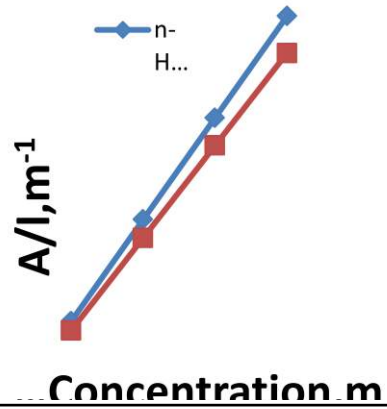
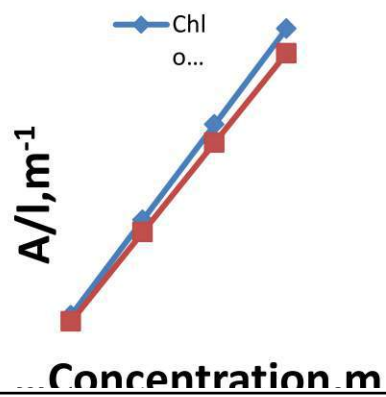
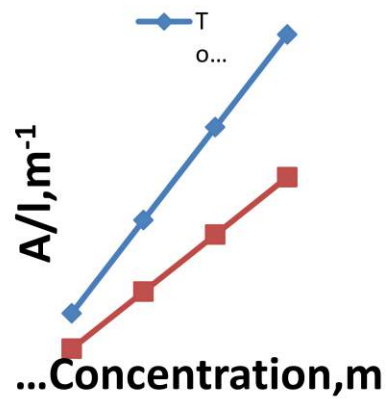
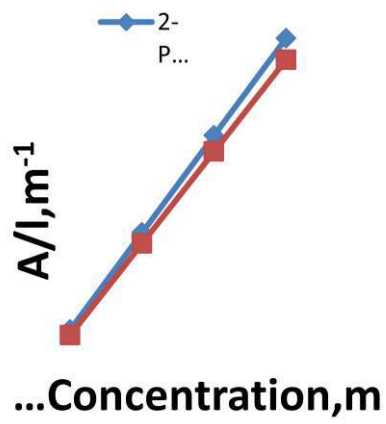
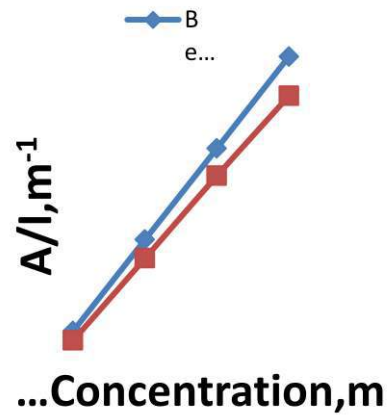
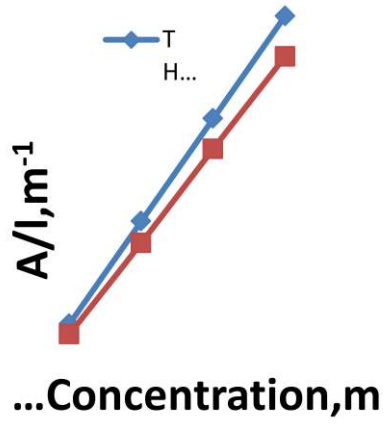
اما بالنسبة لأكسيد الكرافين المختزل فانه يظهر ذوبانية عالية مع المذيبات الغير قطبية مثل الكلوروفورم والتلوين . ان عملية ذوبان اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل في المذيبات القطبية والغير قطبية تعتمد على عدة عوامل اهمها المجاميع الفعالة الموجودة في تركيبها اضافة الى خواص المذيب واهمها عزم ثنائي القطب (dipole moment) والشد السطحي (surface tension) [140].

ويذكر في الجزء العملي ان GO و RGO في المذيبات العشرة تم تشعيها باستخدام Sonication Bath لمدة 30min ثم تم فصل الدقائق الكبيرة غير الذائبة باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 500 دورة في الدقيقة لمدة 30min ثم تم تجميع المحاليل الشفافة لغرض التحليل بجهاز امتصاصية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية بعد ان تركت لمدة عشرة ايام لغرض التأكد من ذوبانيتها التامة قبل التحليل . ويلاحظ من الاشكال والجدول تباين في ذوبانية GO في المذيبات المستخدمة وكذلك الحال بالنسبة RGO .

جدول (3-25): قيم الذوبانية ومعامل الامتصاص لأوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

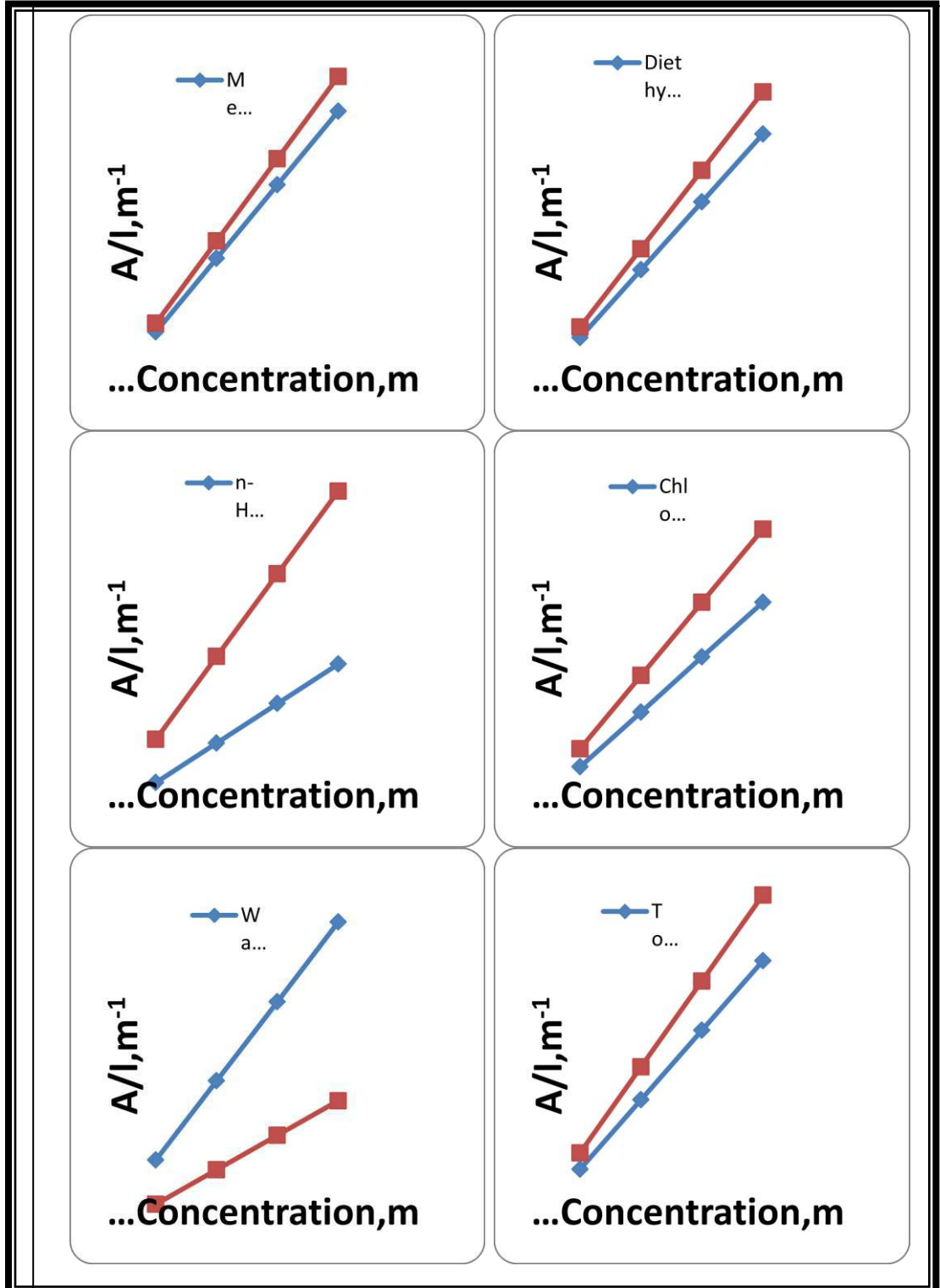
في عدد من المذيبات .

ϵ_{RGO} $Lg^{-1}m^{-1}$	ϵ_{GO} $Lg^{-1}m^{-1}$	S_{RGO} ($\mu g/mL$)	S_{GO} ($\mu g/mL$)	المذيب
2901	3456	3.22	5.85	الماء
3099	1818	4.10	1.25	الكلوروفورم
1720	1500	0.45	0.52	الايثانول
1680	1560	0.33	0.61	الميثانول
1901	2400	1.13	1.78	تترا هايدروا فيوران
1825	1670	0.27	0.71	ثنائي اثيل ايثر
1962	1932	1.06	0.8	البنزين
3019	1520	4.02	1.37	التلويين
1652	1513	0.43	0.1	n- هكسان
1713	1884	1.11	0.61	الزيلين
1823	3165	1.08	1.79	2- بروبانوال
1713	1613	0.44	0.14	الميثانول
1853	1804	0.83	0.67	الاسيتون



الشكل (3-46): العلاقة الخطية بين الامتصاصية والتركيز لأوكسيد الكرافين المختزل في عدد من

المذيبات



الشكل (3-50): العلاقة الخطية بين الامتصاصية والتركيز لأوكسيد الكرافين في عدد من المذيبات

Conductivity Measurement

12-3: قياس التوصيلية

تم اجراء قياس التوصيلية الكهربائية لمحاليل اوكسيد الكرافين المختزل في درجة حرارة المختبر كما موضح في الجدول (3-26) . ويلاحظ من النتائج اعتماد التوصيلية الكهربائية على التركيز وعلى زمن الاختزال ، اذ يتبين زيادتها بزيادة هذين العاملين [141]. أن التوصيلية الكهربائية مرتبطة ارتباطا وثيقا بدرجة ازالة مجاميع الكربوكسيل (النسبة بين الكربون والاكسجين) حيث كلما ازدادت نسبة الكربون زادت التوصيلية وهي احد المؤشرات المهمة التي تؤكد اختزال اوكسيد الكرافين غير الموصل في الظروف الاعتيادية ، وبمعنى آخر كلما استعاد الكرافين نظامه الأروماتي ازدادت التوصيلية الكهربائية لذا فان درجة الأكسدة هي التي تحدد مقدار التوصيلية الكهربائية.

الجدول (3-26): قيم التوصيلية الكهربائية ($S.cm^{-1}$) لمحلول اوكسيد الكرافين المختزل في درجة حرارة المختبر

Material	Material	Material
RG010	RG03	Conc.(%) mg/l
$S.cm^{-1}$	$S.cm^{-1}$	

8.3×10^{-7}	2.1×10^{-7}	1%
1.4×10^{-4}	5.2×10^{-5}	2%
8.9×10^{-4}	1.3×10^{-4}	3%
3.7×10^{-3}	0.9×10^{-4}	4%
7.3×10^{-2}	1.5×10^{-3}	5%

3-13 : الاستنتاجات

1- وجد ان لمستخلص الشاي الأحمر تأثيرا فعالا في اختزال اوكسيد الكرافين من خلال تغيير اللون البني لأوكسيد الكرافين الى اللون الاسود لأوكسيد الكرافين المختزل. وجد ايضا ان لزمن الاختزال تأثيرا واضحا في الخواص المورفولوجيا والطيفية والتوصيلية وخواص السطح لأوكسيد الكرافين المختزل

2- ان تأثير الخواص بطروف التفاعل مرتبط بنسبة ازالة مجاميع الكاربونيل (نسبة C/O) والتي تشير الى مدى الاختزال النسبي

3- ان كمية وسرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل تعتمد على زيادة درجة الحرارة والحامضية وتركيز اوكسيد الكرافين وتركيز المستخلص وكذلك تعتمد على طريقة المعالجة . بصورة عامة وجد ان لطريقة المعالجة بالأمواج فوق الصوتية تأثيرا ايجابيا افضل في زيادة تركيز وسرعة تكوين اوكسيد الكرافين المختزل بالمقارنة مع طريقة المزج

4- وجد ان ذوبانية وانتشار كلا من اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل تتباين من مذيب الى اخر وهي تعتمد على خصائص المذيب وخصائص المادة الكريونية .

Abstract:

It was prepared graphene oxide-mediated Hummers modified the way in which splatted by oxidizing graphite and reducing it later to the reduce graphene oxide at room temperature using an aqueous extract of red tea (hibiscus) *Hibiscus Sabdarriffa* L according to the principles of green chemistry.

Been proven formation reduce graphene oxide good characteristics and it brokered a number of techniques which spectroscopy visible radiation absorption - ultraviolet and infrared spectroscopy and spectroscopic X-ray diffraction technique thermal gravimetric and technical analysis of the atomic force microscope and technology electron microscope scanner and spectroscopy sparkle and optical measurements of electrical Altosalih. It found that there is a displacement of the absorption greatest value toward the wavelength greatest amount = 660 nm, and calculating the energy value of the bandgap graphene oxide $E_g \text{ GO} = 5.849 \text{ eV}$ and reduce graphene 4.806 eV has been removed oxygen atoms = $E_g \text{ RGO}$ oxide Stenotypist from graphene oxide and disappearance the carbonyl group of the oxide.

There is a difference in the forms of the constituent layers each of graphene oxide in the amount of 318.060 and 506.686 dioxide graphene Stenotypist also differs granular nanoparticles sizes, enjoys graphene oxide Stenotypist electric Boissalah.

Used a technique of ultrasonic waves to demonstrate the impact of various factors on graphene oxide for 150 minutes and in particular all of the acid function and concentration, temperature and solubility.

It found that speed is oxide increases with the acidic function, where it was noted that the increase in the concentration of extract led to an increase in the amount of reduce graphene oxide , also noted ongoing in the amount of RGO formed with increasing temperature increase at different times,

Where the absorbance measurement of these compounds using spectroscopy visible rays - ultraviolet at wavelength 660 nm, and included these solvents distilled water, ethanol, 2. propanol, n- hexane, benzene, xylene, chlorofom, diethyl ether, coloring, methanol, acetone , 2-Hyderofuoran. Where solubility inspection of each of the GO and RGO largest amount dissolving them in a solvent each of the above mentioned solvents separately been deduced solubility using calibration curves showing the relationship between the absorbance at 660 nm and concentration. And it found that the higher solubility of the graphene oxide was 1.78 micrograms / ml in distilled water and a higher solubility of the reduce graphene oxide was 4.1 Mg / mL in chloroform.

REFERENCES

- 1-Hicks, j. and Conrad, E., Acombined top Down / Bottom-up route to fabrication grapheme deviced , Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology , 2013 , 1 , 2-27 .
- 2-Nithya, N., Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO-decorated Reduced Graphene Oxide Electrode , journal of biosensors & Bioelectronics , 2015 , 6 ,1-1 .
- 3- Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I. and Lin, Y., Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications , journal of material chemistry ,2010, 20 , 7491-7496 .
- 4- Parvez, K., Chemical exfoliation of graphene and its application in organic electronics and energy storage devices , (Doctoral dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz) , 2014 ,1- 3 .
- 5- Firdhouse, M. and Lalitha, P., J, Eco-friendly synthesis of graphene using the aqueous extract of Amaranthus dubius , Carbon – Science and Technology , 2013 , 5 , 253 - 259.
- 6- Al-Marri, A., Khan, M., Shaik, M., Mohri, N., Adil, S., Kuniyil, M., Alkathlan, H., Al-Warthan, A., Tremel, W., Tahir, M. and Khan,M., Green synthesis of Pd graphene nanocomposite: Catalyst

for the selective oxidation of alcohols, *Arabian journal of chemistry*, 2016, 9, 835 - 845 .

- 1- 7- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. and Kim, H., Fast and fully – scalable synthesis of reduced graphene oxide ,*Scientific Reports*,2015, 5 ,1-10 .
- 8- Skoda, M., Dudek, I., Jarosz, A. and Szukiewicz, D., Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological system . *Journal of Nanomaterials* , 2014 , 2014 ,1-3 .
- 9- Blonglorno nardolli, j., Mechanical and electrical properties of stary- Atribute in the occasion of 100th year of receiving the Nobel Prize by the great chemist , *Discovery Publication*, 2004 ,11, 29-31.
- 10- Chen, T. and Dai, L., Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. *Materials Today*,2013 , 16 , 272-280.
- 11-Sharma, G., Sharma, A., Bhavesh, R., Park, J., Ganbold, B., Nam, J. and Lee, S. Biomolecule-mediated synthesis of selenium nanoparticles using dried *Vitis vinifera* (raisin) extract. *Molecules* , 2014 , 19, 2761-2770 .
- 12- Prato, M., [60] Fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry* , 1997 , 7 , 1097-1109 .

- 13- Teymourzadeh, M. and Kangarlou, H., Synthesis of multi-walled carbon nanotubes in an arc discharge using hydrocarbons precursor as carbon sources. *Sciences*, 2012, 18 , 879-883.
- 14- Caraman, M., Lazar, M., Stamate, I. and Lazar, I., Arc discharge installation for fullerene production . *Rom Journal Physics* , 2006 , 53, 273-278 .
- 15- Widiastuti, N., Hidayah, M., Praseytoko, D. and Fansuri, H., Synthesis of zeolite X-carbon from coal bottom ash for hydrogen storage material . *Advanced . Material . Letters* ,2014 , 5, 453-458 .
- 16- Manoj, B. and Kunjomana, A., Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *International . Journal . Electrochemical . Science* , 2012 , 7 , 3127-3134.
- 17- Berkowitz, N., *An introduction to coal technology* . Elsevier , 2012 ,1,1-11 .
- 18- Mohammad-Khah, A. and Ansari, R., Activated charcoal; preparation, characterization and applications: a review article. *International Journal Chemtech Technology Research* , 2009 , 1, 2745-2788 .
- 19- May, P., *Diamond thin films: a 21st-century material* . *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*:

Mathematical , Physical and Engineering Sciences, 2000 , 358 ,
473-495.

20- Schirhagl, R., Chang, K., Loretz, M. and Degen, C., Nitrogen-
vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and
biology. Journal of physical chemistry , 2014, 65, 83-105.

21-Ruoff, R., Qian, D. and Liu, W., Mechanical properties of carbon
nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements.
Comptes Rendus Physique, 2003, 4 , 993-1008.

22– Guldi, D. and Martin, N., Carbon Nanotube and Related
Structures. 2010, 1, 1-15.

23- Tu, Z. and Ou-Yang, Z., Single-walled and multiwalled carbon
nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's
moduli dependent on layer number. Physical Review B , 65, 1-3 .

24- Dai, H., Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties.
Accounts of chemical research , 2002, 35 , 1035-1044 .

25- Flahaut, E., Bacsá, R., Peigney, A. and Laurent, C., Gram-scale
CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes . Chemical
Communications , 2003, 12 , 1442-1443.

- 26-Bandaru, P., Electrical properties and applications of carbon nanotube structures. *Journal of nanoscience and nanotechnology* , 2007 , 7, 1239-1267.
- 27-Ganesh, E., Single walled and multi walled carbon nanotube structure, synthesis and applications. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2013, 2 , 311-320 .
- 28- Yoon S and Li Y , Catalyzed growth of carbon nanoparticles by microwave plasma chemical vapor deposition and their field emission properties , *Journal. Application . Physics* , 2002 , 91 , 1-4.
- 29- Governale, M. and Zülicke, U., Spin accumulation in quantum wires with strong Rashba spin-orbit coupling . *Physical Review B*, 2002 , 66 , 1-12 .
- 30- Kerr, M., Cuevas, A. and Sinton, R., Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements. *Journal of applied physics*, 2002 , 91 , 399-404.
- 31- Tolasz, J., Vomaka, P., Stengl, V. and BVomacka Pludska, J., photocatalytic composite materials based on graphene and

titanium oxide prepared by different methods , cnomasthematic conferehceonsmart sturture and material , 2015 ,7 , 1- 9 .

32- Drewniak, S., Pustelny, T., Muzyka, R., Stolarczyk, A. and Konieczny, G., Investigations of selected physical properties of graphite oxide and thermally exfoliated/reduced graphene oxide in the aspect of their applications in photonic gas sensors . Photonics Letters of Poland , 2015, 7 , 47 - 49 .

33- Kelly, K. and Billups, W., Synthesis of soluble graphite and graphene. Accounts of chemical research , 2012 , 46, 4-13.

34-Sim, Y., Park, J., Kim, Y., Seong, M. and Hong, S., Synthesis of graphene layers using graphite dispersion in aqueous surfactant solutions. Journal

Korean Physical Society , 2011, 58 , 938 – 942 .

35- Hai, M. and Kyung, H., influncce of the grain of pressure or graphite on synthesis of graphite oxide , New physics: Sae mulli , 2013, 63, 206 – 209 .

36- Xiujuan, Y. and Liwen, Q., Preparation for graphite materials and study on electrochemical degradation of phenol by graphite

cathodes. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2012 , 2 , 63 -65 .

37-wolson, B., *Graphite* , U.S geological survey minerals year book , 2004 ,2 , 33 -44 .

38- Alexander Nikolaevich, L., Evgeniya Aleksandrovna, F. and Igor Valentinovich, P., Modeling of the Electrical Conductivity of Graphite Dispersions in Electrolytes. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012 , 2 , 2 - 12 .

39- Bykkam, S., Rao, V., Chakra, C. and Thunugunta, T., Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsiella and staphylococcus. *International Journal of advanced biotechnology and research* , 2013 , 4 , 142-146.

40- Marina, P., Ali, G., See, L., Teo, E., Ng, E. and Chong, K., In situ growth of redox-active iron-centered nanoparticles on graphene sheets for specific capacitance enhancement . *Arabian Journal of Chemistry* , 2016 , 16 , 755 – 782.

41- Zaid, R., Chong, F., Teo, E., Ng, E. and Chong, K., Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015 , 8 , 560-569.

- 42- Mustafa, A. and Abdul, J., synthetics, study chips graphene nanoparticles and studying their properties , Iraqi Journal of Science , 2016 , 57 , 144 – 157 .
- 43- ul Hasan, K., Graphene and ZnO Nanostructures for Nano-Optoelectronic & Biosensing Applications. Department of Science and Technology, Linköping University , 2012 ,1 , 55 - 77 .
- 44- Schwamb, T., Burg, B., Schirmer, N. and Poulikakos, D., An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. Nanotechnology, 2009 , 20 , 1-5 .
- 45- Kaupilla, J., Graphene from Graphite by Chemical and Physical Techniques.
Turku University of Applied Sciences, 2014,1,1 – 6.
- 46- Gómez-Navarro, C., Weitz, R., Bittner, A., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. and Kern, K., Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets . Nano letters , 2007 , 7 , 3499-3503
- 47- Liu, Z., Zheng, Q. and Liu, J., Stripe/kink microstructures formed in mechanical peeling of highly orientated pyrolytic graphite. Applied Physics Letters, 2010 ,96 , 1-2 .

- 48- Cao, X., Yin, Z. and Zhang, H., Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors . *Energy & Environmental Science* ,2014 , 7 , 1850-1865.
- 49- Zhu, C., Guo, S., Fang, Y. and Dong, S., Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets . *International chemistry Science nano* , 2010 , 4 , 2429-2437.
- 50- Wang, D., Vijapur, S. and Botte, G., August. Coal Char Derived Few-Layer Graphene Anodes for Lithium Ion Batteries . In *Photonics* ,Multidisciplinary Digital Publishing Institute , 2014 , 1 , 251-259 .
- 51- Wu, Y., Ma, Y., Wang, Y., Huang, L., Li, N., Zhang, T., Zhang, Y., Wan, X., Huang, Y. and Chen, Y., Efficient and Large Scale Synthesis of Graphene from Coal and Its Film Electrical Properties Studies . *Journal of nanoscience and nanotechnology* , 2013 , 13 , 929-932.
- 52- Ambrosi, A., Chua, C., Khezri, B., Sofer, Z., Webster, R. and Pumera, M., Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2012 , 109 , 12899-12904.

- 53-Alam, S., Sharma, N. and Kumar, L., Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene*, 2017, 6 , 1- 2 .
- 54- Shahriary, L. and Athawale, A., Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal. Renew. Energy Environmental Engineering* , 2014, 2, 58-63.
- 55- Park, S., Lee, K., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S. and Ruoff, R., Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *International chemistry Science Nano* , 2008 , 2, 572-578.
- 56- Cao, Y., Xu, C., Wu, X., Wang, X., Xing, L. and Scott, K., A poly (ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 , 8377-8382.
- 57- Cao, N. and Zhang, Y., Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015 , 1-5 .
- 58- Cunci, L., Velez, C., Perez, I., Suleiman, A., Larios, E., José-Yacamán, M., Watkins, J. and Cabrera, C., Platinum electrodeposition at unsupported electrochemically reduced

nanographene oxide for enhanced ammonia oxidation .
International chemistry Science applied materials & interfaces ,
2014 , 6 , 2137-2145.

59- Bansal, P., Panwar, A. and Bahadur, D., Effect of reaction temperature on structural and optical properties of reduced graphene oxide . International Journal of Materials , 2014 , 950, 18 – 20 .

60- Chen, T., Zeng, B., Liu, J., Dong, J., Liu, X., Wu, Z., Yang, X. and Li, Z., High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method . In Journal of Physics: Conference Series , 2009 , 188, 1742 – 1798 .

61- Qiu, Y., Guo, F., Hurt, R. and Külaots, I., Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. Carbon , 2014 , 72, 215-223.

62- Park, S. and Ruoff, R. Chemical methods for the production of graphenes. Nature nanotechnology, 2009 , 4 , 217-224.

63- Joshi, R., Carbone, P., Wang, F., Kravets, V., Su, Y., Grigorieva, I., Wu, H., Geim, A. and Nair, R., Precise and ultrafast molecular

sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014 , 343 , 752-754.

64- Moo, J., Khezri, B., Webster, R. and Pumera, M., Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. *ChemPhysChem*, 2014, 15 , 2922-2929.

65- Li, J., Zeng, X., Ren, T. and Van Der Heide, E., The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in biotribological systems. *Lubricants*, 2014, 2 , 137-161.

66- Bykkam, S., Rao, V., Chakra, C. and Thunugunta, T., Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsiella and staphylococcus. *International Journal of advanced biotechnology and research* , 2013 , 4 , 142-146.

67- Marina, P., Ali, G., See, L., Teo, E., Ng, E. and Chong, K., In situ growth of redox-active iron-centered nanoparticles on graphene sheets for specific capacitance enhancement . *Arabian Journal of Chemistry* , 2016 , 16 , 755 – 782 .

68- Zu, S. and Han, B., Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: formation of supramolecular

hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009 , 113 , 13651-13657.

69- Gómez-Navarro, C., Meyer, J., Sundaram, R., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K. and Kaiser, U., Atomic structure of reduced graphene oxide . *Nano letters* , 2010 , 10 , 1144-1148 .

70- Chua, C. and Pumera, M., Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *Journal of Materials Chemistry A* , 2013 , 1 , 1892-1898.

71- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M., Velamakanni, A., Piner, R. and Ruoff, R., Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 2010 , 48 , 2118-2122.

72- seresht, R., and Jahanshahi, M., synthesis and characterization of thermally reduce graphene oxide , *journal of energy & Environmenty Special Issue on Nanotechnology*, 2013, 4 , 53-59 .

73- Qiu, Y., Guo, F., Hurt, R. and Külaots, I., Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. *Carbon*, 2014 , 72, 215-223.

74- Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., Lu, T., Sun, Z. and Sun, C., UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-

reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183 , 238-243.

75-Aebez, H., Research on preparation and formation of graphene shishy-hui , *Journal and Pharmaceutrial Research* , 2014 , 895 , 401 – 413 .

76- Wong, C., Sofer, Z., Kubešová, M., Kučera, J., Matějková, S. and Pumera, M., Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2014, 111, 13774-13779.

78- Robinson, J., Perkins, F., Snow, E., Wei, Z. and Sheehan, P., Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Letters*, 2008 , 8 , 3137-3140.

79- Meng-Meng, Q., Wei, J., Yi-Yu, F. and Wei, F., Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction. *Chinese Physics B*, 2013 , 23 , 1-7 .

80- Gengler, R., Badali, D., Zhang, D., Dimos, K., Spyrou, K., Gournis, D. and Miller, R., Revealing the ultrafast process behind the photoreduction of graphene oxide. *Nature Communications*, 2013 , 4 , 1-5 .

- 81- Sokolov, D., Rouleau, C., Geohegan, D. and Orlando, T., Excimer laser reduction and patterning of graphite oxide. *Carbon*, 2013 , 53, 81-89.
- 82- Omar, F., Nay Ming, H., Hafiz, S. and Ngee, L., Microwave synthesis of zinc oxide/reduced graphene oxide hybrid for adsorption-photocatalysis application. *International Journal of Photoenergy*, 2014 , 2014 , 1- 8 .
- 83- Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. and Baglioni, P., Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008 , 10 , 679-689.
- 84- Zhang, Y., Cheng, X., Zhang, Y., Xue, X. and Fu, Y., 2013. Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 423 , 63-68.
- 85-Chee, S., Green reduction of graphene oxide by using phytoextracts from banana peels (Doctoral dissertation, Universiti Malaysia Pahang) , 2015 , 1-8.

- 86-Allafchian, A., Mirahmadi-Zare, S., Jalali, S., Hashemi, S. and Vahabi, M., Green synthesis of silver nanoparticles using phlomis. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2016 , 6 , 129-135.
- 87- Titirici, M., *Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials* (Doctoral dissertation, Universität Potsdam Potsdam) , 2012 , 11, 34-44 .
- 88- Maddinedi, S., Mandal, B., Vankayala, R., Kalluru, P. and Pamanji, S., Bioinspired reduced graphene oxide nanosheets using *Terminalia chebula* seeds extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , 2015 , 145, 117-124.
- 89- Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A., Kim, N. and Lee, J., A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon*, 2012 , 50 , 914-921.
- 90- Zemanová, E., Klouda, K., Brabencová, E., Brádka, S. and Lach, K., Lyophilization of water suspension of graphene oxide and graphene oxide-C60 and of their reduced products. *International Journal of Scientific Research*, 2016 , 4 , 2277-2288 .
- 91- Agrawal, P., Karan Mehta, K., Vashisth, P., Sudarshan, B. and Vishnu, B., Green synthesis of silver nanoparticles and their application in dental filling material. *International Journal of*

Innovative Research in Science, Engineering and Technology,
2014, 3 , 23 – 32 .

- 92- Xu, G., Malmström, J., Edmonds, N., Broderick, N., Travas-Sejdic, J. and Jin, J., Investigation of the reduction of graphene oxide by lithium triethylborohydride. *Journal of Nanomaterials*, 2016 , 2016, 1-10 .
- 93- Liu, S., Zeng, T., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J. and Chen, Y., Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 2011, 5 , 6971-6980.
- 94- Zaid, R., Chong, F., Teo, E., Ng, E. and Chong, K., Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015 , 8 , 560-569.
- 95- Wang, X., Ai, W., Li, N., Yu, T. and Chen, P., Graphene–bacteria composite for oxygen reduction and lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* , 2015, 3 ,12873-12879.
- 96- Choi, Y., Kim, E., Han, J., Kim, J. and Gurunathan, S., A novel biomolecule-mediated reduction of graphene oxide: A multifunctional anti-cancer agent. *Molecules*, 2016 , 21 , 271 - 375.

- 2- 97-Zhen J , Vallnai T , Phytochemistry, antioxidant capacity, total phenolic content and anti-inflammatory activity of Hibiscus sabdariffa leaves , Food chemistry , 2016 , 190 , 673-680 .
- 98- Mohamed, R., Fernandez, J., Pineda, M. and Aguliar, M., Roselle (Hibiscus sabdariffa) Seed Oil Is a Rich Source of γ -Tocopherol . Journal of food science, 2007 , 72 , 1-8 .
- 99- Vaidya, K., Natural cross-pollination in roselle, Hibiscus sabdariffa L.(Malvaceae). Genetics and Molecular Biology, 2000 , 23 , 667-669.
- 100- Wallace, P , The band theory of graphite. Physical Review, 1947 ,71 , 622 - 623.
- 101- Liao, R., Tang, Z., Lei, Y. and Guo, B., Polyphenol-reduced graphene oxide: mechanism and derivatization. The Journal of Physical Chemistry C, 2011 , 115, 20740-20746.
- 102-Kumar, P., Bardhan, N., Chen, G., Li, Z., Belcher, A. and Grossman, J., New insights into the thermal reduction of graphene oxide: Impact of oxygen clustering. Carbon, 2016 ,100, 90-98.

- 103- Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y., Chhowalla, M. and Shenoy, V, Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature chemistry*, 2010 , 2, 581-587.
- 104-Kim, M., Jeong, Y., Sohn, S., Lee, S., Kim, Y., Lee, K., Kahng, Y. and Jang, J., Fast and low-temperature reduction of graphene oxide films using ammonia plasma. *The Journal of Chemical Physics Advances*, 2013 , 3 , 1-3 .
- 105- Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G., Kohlhaas, K., Zimney, E., Stach, E., Piner, R, Nguyen, S. and Ruoff, R., Graphene-based composite materials. *nature*, 2006 ,442 , 282-286.
- 106-Guerrero, J. and Caballero, F., Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 2015 , 153, 209-220.
- 107-Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L., Zhong, Y. and Loh, K., Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 2009 , 21 , 2950-2956.
- 108- Akhavan, O., Ghaderi, E., Aghayee, S., Fereydooni, Y. and Talebi, A., The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension

for photothermal cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 2012 , 22 , 13773-13781.

109-Yang, N., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y. and Jiang, L., Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. *International chemistry society nano*, 2010 , 4 , 887-894.

110- Kang, P., Seok, J., Kim, Y., Eun, J. and Oh, S, Antimicrobial and antioxidative effects of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) flower extract and its fractions on skin microorganisms and oxidation. *Food Science and Biotechnology*, 2007 , 16 , 409-414.

111-Wong, P., Yusof, S., Ghazali, H. and Che Man, Y, Physico-chemical characteristics of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Nutrition & Food Science*, 2002 , 32 , 68-73.

112-Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., Lu, T., Sun, Z. and Sun, C., UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 2012 , 183, 238-243.

113-Al-zirgani, A., Isolation a group of natural pigments from Libyan plants ,*Hibiscus sabdariffa*,leaves *Brassica olerace* and use

it as acid – base indicators and for knowing the nature of solutions as acid or base . Journal Basrah Research ‘ 2010 , 6 , 2-10.

114- Hammouri, M., Al-Smadi, M., Bataineh, M. and Ou, B., Separation and characterization of an anthocyanin, cyanidin-3-O-arabinosylglucoside from petals of flowers of pheasant's eye (*Adonis aestivalis* L.). International Journal . biochromatography , 2001 , 6, 173-183 .

115- Seresht, R., Jahanshahi, M., Rashidi, A. and Ghoreyshi, A., Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. Journal of Energy & Environment Special Issue on Nanotechnology, 2013 , 4 , 54–55 .

116-Blanton, T. and Majumdar, D., Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. Powder Diffraction, 2013 , 28 , 68-71.

117- Narayanan, R., Deepa, M. and Srivastava, A., Nanoscale connectivity in a TiO₂/CdSe quantum dots/functionalized graphene oxide nanosheets/Au nanoparticles composite for enhanced photoelectrochemical solar cell performance. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012 , 14 , 767-778.

- 118- Bansal, P., Panwar, A. and Bahadur, D., Effect of reaction temperature on structural and optical properties of reduced graphene oxide. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, 2014 , 950 , 1-18 .
- 119- Choi, E., Han, T., Hong, J., Kim, J., Lee, S., Kim, H. and Kim, S., Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 2010 , 20 , 1907-1912.
- 120- Hasani, A., Dehsari, H., Zarandi, A., Salehi, A., Taromi, F. and Kazeroni, H., Visible light-assisted photoreduction of graphene oxide using CdS nanoparticles and gas sensing properties. *Journal of Nanomaterials*, 2015 , 16 ,1-11 .
- 121- Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R., Stankovich, S., Jung, I., Field, D., Ventrice, C. and Ruoff, R., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 2009, 47, 145-152.
- 111-
- 122- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W. and Buasri, A., Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and

reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013 , 2013 , 1-5 .

123- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C. and Cui, Y., Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PloS one*, 2015 , 10 , 1-22 .

124- Oh, W. and Zhang, F., Preparation and characterization of graphene oxide reduced from a mild chemical method. *Asian Journal of Chemistry*, 2011 , 23 , 875-879 .

125- Park, S., An, J., Potts, J., Velamakanni, A., Murali, S. and Ruoff, R., Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*, 2011 , 49 , 3019-3023.

126- Konios, D., Stylianakis, M., Stratakis, E. and Kymakis, E., Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, 2014 , 430 , 108-112.

127- Velasco-Soto, M., Pérez-García, S., Alvarez-Quintana, J., Cao, Y., Nyborg, L. and Licea-Jiménez, L., Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon*, 2015 , 93, 967-973.

- 128- Fu, C., Zhao, G., Zhang, H. and Li, S., Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochem. Science*, 2013, 8, 6269-6280.
- 129-Feng, Y., Feng, N. and Du, G., A green reduction of graphene oxide via starch-based materials. *RSC Advances*, 2013, 3, 21466-21474.
- 130- Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A., Iordanova, R. and Dimitriev, Y., Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, 47, 291-295.
- 131- Chen, W. and Yan, L., Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale*, 2010, 2, 559-563.
- 132-Allahbakhsh, A., Sharif, F., Mazinani, S. and Kalae, M., Synthesis and characterization of graphene oxide in suspension and powder forms by chemical exfoliation method. *International Journal of Nano Dimension*, 2014, 5, 11 – 20.

- 133- Lu, G., Mao, S., Park, S., Ruoff, R. and Chen, J., Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals. *Nano Research* ,2009 , 2 , 192-200.
- 134-Akturk, A. and Goldsman, N., Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene. *Journal of Applied Physics*, 2008 , 103 , 6-17 .
- 135- Montes-Navajas, P., Asenjo, N., Santamaría, R., Menendez, R., Corma, A. and García, H., Surface area measurement of graphene oxide in aqueous solutions. *Langmuir*, 2013 , 29 , 13443-13448.
- 136- Meng, Z., Zhu, L., Lim, C., Ullah, K., Ye, S., Cho, K. and Oh, W., Synthesis of CdSe-graphene-TiO₂ composites by a facile hydrothermal method with high photocatalytic performance. *Journal of Ceramic Processing Research* , 2013 , 14 , 349-354 .
- 137-Glass, D., Prakash, G. and Olah, G., September. The Effect of pH on the Reduction of Graphene Oxide in Regards to the Structure and ORR Capabilities in Alkaline Media. In Meeting Abstracts The Electrochemical Society. 2016 , 8 , 1054 – 1054 .
- 138-Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y. and Li, J., P25-graphene composite as a high performance photo catalyst. *International chemistry society nano*, 2009 , 4 , 380-386.

- 139- Tan, C., Huang, X. and Zhang, H., Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures. *Materials Today*, 2013 , 16 , 29-36.
- 140-Roy-Mayhew, J. and Aksay, I., Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 2014 , 114 , 6323-6348 .
- 141-Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. and Shi, G., Flexible graphene films via The filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2008 , 130 , 5856-5857.