جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم

دراسة نظرية حول أوكسيد الكرافين المختزل بوساطة مستخلص طبيعي

بحث تخرج مقدم مـن الطلب

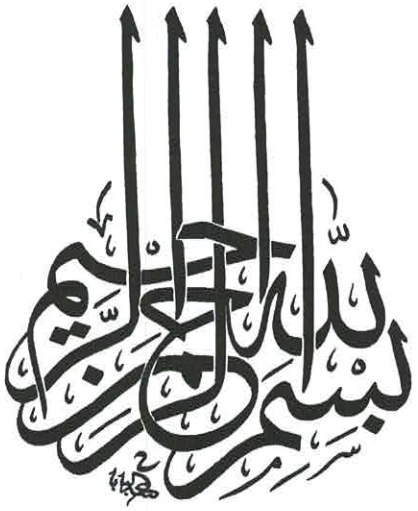
مصطفى خالد علي

قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة القادسية

بأشراف الاستاذ المساعد الدكتور
ليث سمير جاسم

١٤٤٠ هـ

٢٠١٩م



أَلَمْ نَشْرَحْ لَكَ صَدْرَكَ (١) وَوَضَعْنَا عَنكَ وِزْرَكَ (٢) الَّذِي أَنقَضَ ظَهْرَكَ (٣) وَرَفَعْنَا لَكَ ذِكْرَكَ (٤) فَإِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْراً (٥) إِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْراً (٦) فَإِذَا فَرَغْتَ فَانصَبْ (٧) وَإِلَى رَبِّكَ فَارْغَبْ (٨)

صدق الله العلي العظيم

سورة الانشراح-(١-٨)

الإهـــداء

إلى...
من أرسله الله نوراً للدجى ورسولاً للهدى...
محمد (صلى الله عليه واله وسلم)

إلى...
التي آزرتني في حياتها دوما وزرعت فيّ الأمل ومدتني بسر الحياة، والفرشاة التي رسمت لي طريق النجاح، والغيمة التي قصدتها ظامئاً فهطلت لي حباً وحناناً...
أمي... الحبيبة

إلى...
الذي خط طريق حياتي وأحاطني بدفء قلبه وجناحي اللذين حملاني وألقياني على ساحل النجاح والوفاء والمحبة...
أبي.. امتناناً وعرفاناً

إلى...
نور عيني وسندي ورمز عزتي ومصدر قوتي وأجزاء قلبي ومسكن فرحتي ونبض روحي...
أخوتي الأعزاء

إلى...
من سقياني العلم من بحار علميهما الزاخر وضماني بإخلاص وصبر ومحبة...
أستاذي المشرف

إلى كل القلوب المخلصة التي قدمت لي العون والمساعدة..
أهدي لهم عصارة جهدي المتواضع

الباحث

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاه والسلام على محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين.

نتقدم بالشكر والتقدير إلى أ.م.د. ليث سمير جاسم محمد الحيدر لأقتراحه موضوع البحث ولما أحاطنا به من توجيهات ونصائح وتشجيع طيلة مدة البحث .

وبكل اعتزاز وتقدير أتقدم بالشكر إلى رئاسة قسم الكيمياء / كلية العلوم/ جامعة القادسية لما قاموا به من توفير للمواد والأجهزة التي استعملت في البحث والكادر التدريسي في القسم، كذلك اشكر صديقاتي لما وجدته منهم من مساعدة طيلة مدة البحث .

الباحث

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 إلالكترونيات وتخزين الطاقة واجهزة الاستشعار(Sensors) . ويعتبر الكرافين مادة ثنائية الابعاد (2D) تمتلك شفافية قوية و تكون عالية الكثافة وهي مكونة من الكاربون ولها شكل مشابه لبيوت النحل . 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 . هناك العديد من الطرائق لانتاج الكرافين بما في ذلك عملية التقشير الكيميائي للكرافين (Chemical Exfoliation process of graphene) . وتم في السنوات الاخيرة استبدال هذه الطريقة بطريقة اخرى وذلك بادخال مواد جديدة ومفيدة للاختزال وهي المستخلصات النباتية مثل مستخلص الشاي الاسود . , والشاي الاخضر .,و فيتامين C (حامض الاسكوربيك). وغيرها من المواد قليلة السمية وغير الضارّة ذات المصدر الطبيعي الصديق للبيئة وفقاً لمبادئ الكيمياء الخضراء [1].

١-٢- الكاربون Carbon

يعتبر الكاربون من المصادر المهمة للطاقة ويعرف بانه جزء موجود في كل مكان وقادر على تشكيل العديد من المركبات مع العديد من التطبيقات المحتملة , وله شكلان هما الماس , والكرافيت. وان الشكل الاكثر شيوعا من الكاربون هو الكرافيت حيث يتكون الكرافيت من صفائح مكدسة من الكربون مع بنية سداسية وتحت الضغوط العالية يتكون الماس. وقد نال الكربون عناية كبيرة نظرا لخصائصه , مثل : الكثافة المنخفضة ، والمساحة السطحية المعتدلة , اضافة الى امتلاكه خصائص حرارية وميكانيكية مستقرة. وكذلك يستخدم أشكال الكاربون (الماس, والكرافيت, والفوليرين, وأنابيب الكربون النانوية) , في مختلف تكنلوجيا النانو, .ويستخدم أيضا في كثير من الأحيان كوقود ,ويستخدم جزء من الكاربون لانتاج البوليمرات والمواد البلاستيكية والمذيبات الاخرى[2].

1-3- الفوليرين: Fullerene

يمثل الفوليرين C 60 تشكيلات كيميائية شديدة التماثل مكونة بشكل كامل من ذرات الكاربون ويعتبر الفوليرين شكل من أشكال الكاربون بالإضافة الى الماس والكرافيت , والفحم وغيرها, حيث تمتلك الفوليرينات وكذلك مشتقاتها العديد من الاستخدامات والتطبيقات في مجال الالكترونيات والترانستورات والخلايا الضوئية وكذلك المواد البوليمرية. تم تسميته ب (C60) لاحتوائه على 60 ذرة كاربون او يسمى كرة بوكمينستر(buckyball) نسبة الى كرة القدم وتسمى تلك انابيب الكاربون 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. ويمكن انتاج الفوليرين بكفاءة عالية في التجارب العملية وذلك بتحول نسبة ضئيلة من الكرافيت الى C_{60}[2].

1-4- الفحم:- Coal

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

1-5- الماس: Diamond

الماس عبارة عن مادة قوية جدا وذات صفات استثنائية كمقاومتها العالية للتاكل وصلابتها ,ولكن ضعف استقراره الحراري حد من تطبيقاته 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.

1-6- انابيب الكاربون النانوية: Carbon nanotubes

تعد انابيب الكاربون النانوية اسطوانية الشكل ذات بنية مجوفة ورقيقة جدا ولها سطوح مؤلفة من حلقات كاربونية خماسية وسداسية الشكل . حيث يبلغ قطرها اقل من ١نانومتر, وقد جذبت الكثير من الاهتمام بسبب ارتفاع معامل المرونة لها تلعب انابيب الكاربون النانوية دورا اساسيا في تكنولوجيا النانو بسبب أمتلاكها خصائص هيكلية وميكانيكية وحرارية وكهربائية فريدة من نوعها. وتصنف انابيب الكاربون النانوية الى ثلاثة اصناف اعتمادا على هيكلها وهي:

١- انابيب كاربون نانوية احادية الجدران: (SWCNT)

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

٢- انابيب كاربون نانوية مزدوجة الجدران (DWCNT):

تحتوي على طبقات مزدوجة من الكرافين وتعتبر أحد أصناف الكاربون النانوي وتتألف من أثنين من أنابيب الكربون الأحادية الجدران إذ تكون متداخلة فيما بينها وتكون خواصها وسطًا بين الانابيب الكاربونية الاحادية الجدران و الانابيب الكاربونية متعددة الجدران ,حيث تمتلك تطبيقات واسعة في مجال الالكترونيات تستخدم في أجهزة الأستشعار والخلايا الشمسية.

٣- انابيب كاربون نانوية متعددة الجدران (MWCNTs)

وتحتوي على طبقات متعددة ملفوفة ومطوية من الكرافين, وتتكون من مجموعة من الأنابيب وحيدة الجدران متداخلة يتراوح قطرها مابين 10 الى 30 نانوميتر. وتختلف انابيب الكاربون متعددة الجدران في الخواص والتركيب عن الانابيب احادية الجدران , إذ اصبحت 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 .

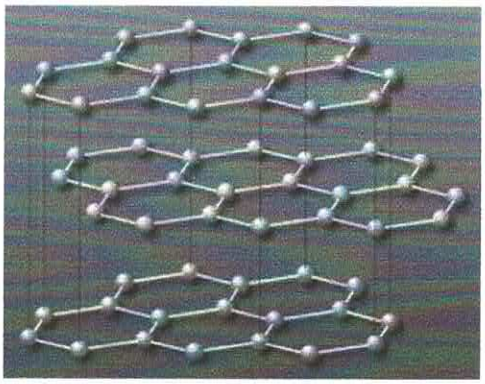
1-7-دقائق الكاربون النانوية Carbon nano particles

لقد نالت دقائق الكاربون 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 التألق الضوئي Photoluminescene 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 الكاربون النانوية ولعل أهمها التطايرPyrolysis . و ترسيب البخار الكيميائي Chemical Vapor Deposition والتحليل الكهربائي لمنصهرات الأملاح.

1-8- الكرافيت:- Graphite

الكرافيت احد اشكال الكاربون المتبلورة شبه المعدنية ذات الشكل البلوري سداسي الاوجه hexagonal وهو الاكثر استقرارا من بين اشكال الكاربون 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 . 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 فاندرفالزVan 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 الكرستال من الكرافيت ذو مقاومة كهربائية عالية. ويتم عن طريق الكرافيت انتاج اوكسيد الكرافين graphene oxide (GO) وذلك بمعاملة الكرافيت مع محلول حامض الكبريتيك وبرمنغنات البوتاسيوم وكذلك نترات الصوديوم حسب طريقة هامر المعدلة. ثم بعد ذلك اختزاله باستخدام عوامل مختزلة قوية وتحويله الى اوكسيد الكرافين المختزل (Reduce graphene oxide).



شكل (١) الكرافيت G

1-8-1- انواع الكرافيت:- Type of graphite

يصنف الكرافيت الى صنفين اساسين يليهما عدة فروع وهي :

١-الكرافيت الطبيعي : Natural graphite

ويعتبر هذا النوع من الكرافيت موصل ممتاز للحرارة والكهربائية ,وهو ثابت على مدى واسع من درجات الحرارة ويعتبر مقاوم للحرارة العالية .

٢- الكرافيت الصناعي : Artificial graphite

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

1-8-2- استخدامات الكرافيت :- Uses of graphite

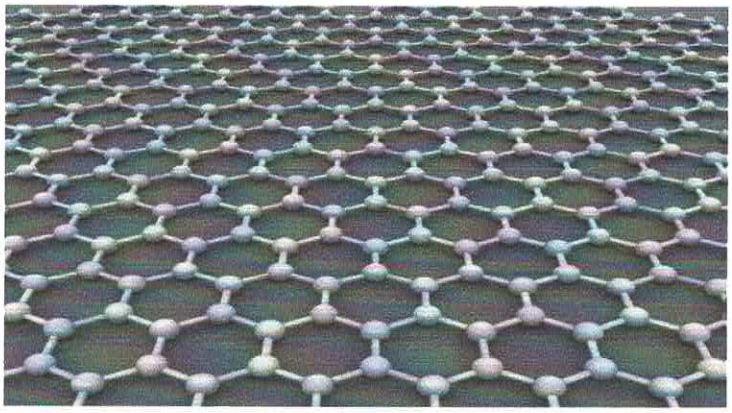
يعتبر الكرافيت متوفرطبيعيا ومتعدد الاستخدامات في شتى المجالات يستخدم الكرافيت الذي يحتاج درجات حرارية عالية في الصناعات الكيميائية مثل انتاج الفسفور والكالسيوم , كما يعتبر الكرافيت موصل جيد لكهربائية ومن الصعب ان يحترق ,كما يستخدم كجزء كهربائي في صناعة المحركات الكهربائية , وكذلك يستخدم في صناعة البطاريات .

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

يمتلك 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. كذلك يمتلك تطبيقات كهربائية حيث يستخدم كمادة اولية في صناعة المحركات الكهربائية كما يمتلك تطبيقات ميكانيكية واسعة.

١-٩- الكرافين :- Graphene

الكرافين احد اصناف الكاربون ثنائية الابعاد ويعد جزيئة اروماتية واسعة بشكل هيدروكاربون اروماتي متعدد الحلقات Polycyclic aromatic hydrocarbon وهو موصل جيد للكهربائية والحرارة واقوى ب١٠٠ 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. و تخزين الطاقة وتحويلها. تم انتاج الكرافين لاول مرة من قبل تونويلسوف وغايم في عام ٢٠٠٤ من خلال عملية التقشير الكيمياء , كذلك يمتلك 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 , . كما يمتلك الكرافين عدد من المشتقات كاوكسيد الكرافين GO وكذلك اوكسيد الكرافين المختزل (RGO



شكل (1) مادة الكرافين ثنائية الابعاد

١-٩-١- تطبيقات الكرافين : (Apllications of graphene)

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

١-٩-٢- طرائق تحضير الكرافين (Preparation methods of graphene)

هناك عدد من الطرق المستخدمة لتحضير الكرافين

أ- طريقة التقشير الميكانيكي (Method of mechanical exfoliation)

وتعتبر 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. والحاصل من استخدام طريقة التقشير الميكانيكي هي انتاج طبقة واحدة او عدد قليل من طبقات الكرافين .

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

يستخدم سكر الكلكوز لانتاج الكرافين احادي الطبقة او عدد قليل من طبقات الكرافين 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 والسكروز.

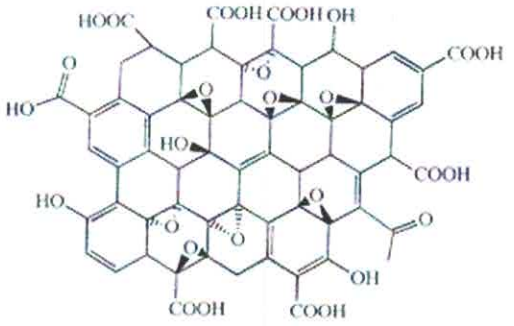
ج-انتاج الكرافين من الفحم : (Graphene production of coal)

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 شعرية صلبة وكذلك يمتلك بنية ضعيفة بالمقارنة مع الفحم. كما ان اوراق الكرافين تتراوح مابين 2 الى 8 نانومتر وهي موجودة بشكل طبيعي في الفحم

١-١٠ -اوكسيد الكرافين :- Graphene oxide

هو مركب كيميائي يتكون من الكربون والاوكسجين والهيدروجين بنسب متغيرة ويتكون اوكسيد الكرافيت من طبقات من الكرافين , ويمكن الحصول على اوكسيد الكرافين (GO) من خلال طريقة هيومر المعدلة 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.

ويمتاز اوكسيد الكرافين بتعدد استخدامه في تطبيقات كثيرة اضافة الى اهميته الكبيرة في تصنيع اجهزة النانو الالكترونية واجهزة الاستشعار.



شكل (١-٣) : التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين (GO)

١-١٠-١-طرائق تحضير اوكسيد الكرافين :

هناك عدة طرق لانتاج اوكسيد الكرافين (GO) وهي:

١- Hummers methods

٢- Staudenmairs method

٣- Brodies method

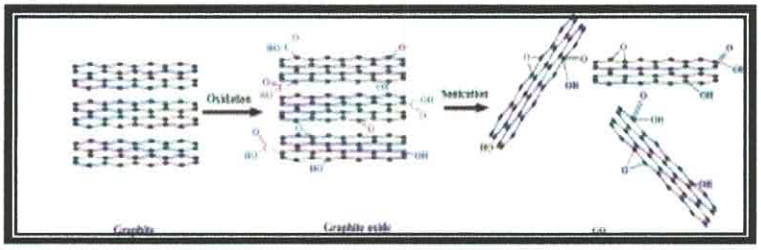
١- طريقة هيومر : (Hummer method)

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

٢- طريقة هيومر المعدلة :

تعد طريقة هيومر المعدلة من الطرق الاكثر شيوعا في انتاج كميات من اوكسيد الكرافين حيث تم تحريك ٤٦ مل من حامض الكبريتيك المركز في حمام ثلجي لمدة ساعتين مع اضافة ١غم من مسحوق الكرافيت الناعم والنقي و١غم من نترات الصوديوم و٦ غم من برمنكنات البوتاسيوم وبعد الاضافة يرفع الحمام الثلجي , ثم يحرك المزيج باستخدام محرك مغناطسي ولمدة ٣ 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 بطيئ و200مل من الماء المقطر الخال من الايونات حيث لوحظ تغير لون الخليط الى الاصفر البراق كما موضح في الشكل (٢-١), وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين .بعد ذلك يتم فصل أوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي (centrifuge) عند 6000 rmp .

و من خلال عملية الاكسدة حيث يتم ادخال عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية على الاوكسجين في كلا الجانبين من طبقة الكرافيت (الكرافين) . 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 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 . 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 مكدس ويقصد بتفريق الكرافيت في وسط سائل بعملية (Sonication process) ثم بعد ذلك تفريقه 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



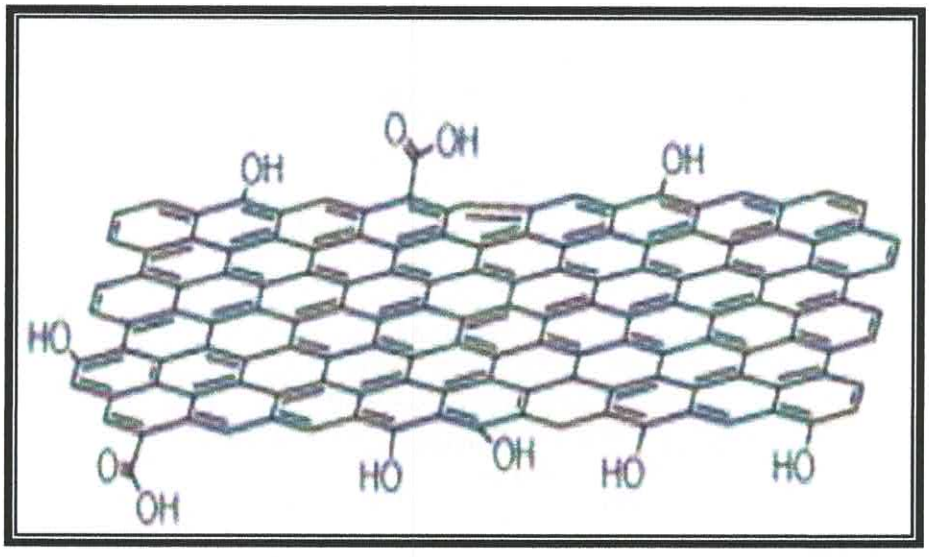
شكل (1-٤) عملية صوتنة اوكسيد الكرافيت

٣- طريقة Staudenmairs لتحضير أوكسيد 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 ١:٣وبالتالي الحصول على نتائج افضل عند استخدام هذه الطريقة , حيث اظهرت النتائج حدوث عملية الاكسدة للكرافين 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 وتقشير حراري . 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.

1-11- اوكسيد الكرافين المختزل :-

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. يحتوي اوكسيد الكرافين (GO) على عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية في تركيبه الكيميائي على مجموعة الاوكسجين والايبوكسيد وكذلك الكربوكسيل (O2,COOH,CHO) حيث يتم اختزال الاوكسجين عن طريق الاختزال الكيميائي وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل الهيدرازين. وبورو هيدريد الصوديوم. وثنائي مثيل هيدرازين 1-1,dimethyle hydrizine.



الشكل (١-٥): التركيب الكيميائي لأوكسيد الكرافين المختزل[69]

1-11-1- طرائق اختزال اوكسيد الكرافين :

تقسم طرق اختزال اوكسيد الكرافين الى :

اولا - الاختزال الحراري لاوكسيد الكرافين

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. ينتج الاختزال الحراري ناتج ذات مساحة سطحية كبيرة جدا. 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 :-

تعتبر طريقة الاختزال الكيميائي من الطرق الاكثر استخداما حيث تعتمد على عوامل مختزلة قوية مثل هيدرات الهيدرازين . والامونيا والهيدروكوينون. 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 .وكذلك يوجد عيوب اخرى في هذه الطريقة هو ان المحصول الناتج من عملية الاختزال تكون ذو خصائص غير جيدة نسبيا من حيث المساحة السطحية والتوصلية الالكترونية , كذلك مواد الهيدرازين يصحبها احتمالات الانفجار.

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

ثالثا - الاختزال الضوئي لاوكسيد 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 اوباستخدام الضوء فقط 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 . 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.

يعتبر ZnO محفز ضوئي للاختزال حيث يسهل عملية الاختزال بوساطة الالكترونات المحفزة ضوئيا ,اذ يعد الكرافين مادة مستقبلة للالكترون وبالتالي تسهل هجرة الالكترونات وتمنع اعادة اتحاد الالكترون (Recombination) من جديد .

1-١٢- طرائق اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام المواد الطبيعية :-

أولا : أختزال اوكسيد الكرافين بواسطة المستخلصات النباتية :

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

١. **اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مستخلصات الاوراق :**

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 كما تستخدم اوراق وقشور البرتقال والتي تعتبر من النظفايات والتي تحتوي على حامض الاسكوربيك والذي لديه قدرة عالية على عملية الاختزال حيث تحتوي على على مجموعة الكيتون التي تعمل على اختزال الاوكسجين في اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل كذلك يمكن اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة اوراق وقشور النباتات مثل نبات الكرز والصنوبر وماغنوليا وكذلك الدلب والحنكة وغيرها من الموادة المساعدة في عملية الاختزال وبالتالي تكوين RGO

٢- 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 وذلك لسهولة التعامل معها ولانها منخفضة التكلفة ولتوافقها مع الحياة حيث يتم استعمالاها بشكل كبير في عملية الاختزال .

٣-اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات البذور :

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

٤- اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات الجذور:

يتم اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام مستخلصات نباتية صديقة للبيئة مثل جذور الجزر البري حيث تعمل على اختزال المجموعات الوظيفية العضوية كمجموعة الاوكسجين والايبوكسيد والكربوكسيل في اوكسيد الكرافين 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. 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 .

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

٥-اختزال اوكسيد الكرافين بواسطة مستخلصات البكتريا:

يتم اختزال اوكسيد الكرافين من خلال وجود مضادات البكتريا والتي تظهر نشاط واسع حيث ان الكرافين مع مضادات المكروبات تستخدم في الاجهزة الطبية ,وكذلك يمكن استخدام البكتريا كبدائل في اختزال اوكسيد الكرافين بدلا من استخدام مواد كيميائية سامة مثل الهيدرازين وثنائي مثيل هيدرازين . حيث اظهرت الدراسات على ان اختزال اوكسيد الكرافين (RGO) يعمل على قمع انتشار المكروبات على سطحها وذلك لانه يكون بيئة غير مناسبة لنمو المكروبي. يمكن للكرافين ان يخترق الخلايا واستخراج كميات كبيرة من الدهون الفوسفاتية بسبب وجود تفاعلات تشتت بين الكرافين ودهون الجزيئات حيث RGO معرض لسمية الخلوية الواضحة اتجاه البكتريا الموجودة على سطحه. وعند اختزال واكسيد الكرافين بواسطة البكتريا حيث يمتلك الاخير عامل مضاد للمكروبات يستخدم في تربية الاحياء المجهرية حيث كشفت التقارير عن النشاط المثبط لل GO ضد البكتريا

1-١٣- الشاي الأحمر(الكركديّه) Tea red (carcade)

نبات الكركديه Carcade بالانكليزية Roselle وأسمه العلمي Hibiscus Sabdarriffa ـاوهونوع نباتي من جنس الخطمي ينتمي إلى الفصيلة الخبازية Malva يسمى في العراق بالكجرات وفي مصر يسمي بالكركديه 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. وأحماض عضوية مثل الماليك والتارتريك والستريك وجليكوسيد كلوريد الهيبسين وحامض بروتوكاتشيك والبولي فينول.ومعظم هذه المكونات تعد مضادا أكسدة فعالة لذلك يعد نبات الكركدية مصدر للعديد من مضادات الأكسدة القوية

- قام الباحث P.R.Wallace بمحاولة لفهم الخصائص الالكترونية للكرافين (3D) وأستكشاف نظرية الكرافي في عام ١٩٤٧
- درس العالم Ruijuan Liao وجماعته , طريقة استخدام بولي فينول الشاي (TPs) بأعتباره صديق للبيئة وذات كفاءة عالية واستقرارية كبيرة لأوكسيد الكرافين , وقد اشارت النتائج من خلال قياسات XPS و دراسات التوصلية ان عملية اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام شاي بولي فينول يعطي كفاءة عالية لعملية الاختزال
- درس الباحثين Lee Geunsik , Muge Acik وجماعته , دور الاوكسجين في عملية الاختزال الحراري لاوكسيد الكرافين من خلال الاستعانة بدراسة مطيافية الاشعة المرئية والفوق 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
- 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
- عملية اختزال اوكسيد الكرافين للكشف عن الامونيا في درجة حرارة الغرفة حيث استخدمو عملية الاختزال الكيميائي لتحول اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل حيث تمكنوا عند استخدامهم لهذه الطريقة انتاج جيل جديد من الطاقة المنخفضة في اجهزة االاستشعار الامونيا المحمولة عند تعرض جهاز الاستشعار لاجهزة مختلفة , حيث وجدو انه يكون انتقائي نحو الامونيا
- درس 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

المرئيـة والفـوق البنفسـجية وبالمقارنـة مـع المعـاير الموثوقـة تـم تحديـد حـامض الكلوروجينيك ومادة البولي فينول , ومن خلال ذلك تم قياس كمية المكونات الرئيسية في اوراق الكركدي

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

- ركز العالم B. Olofinjana 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 از نقصان واضح وكبير في سطح الكاربون من المجموعات الوظيفية بالمقارنة التي تحتوي على الاوكسجين من سطح اوكسيد الكرافين المختزل
- درس العالم M. S. Eluyemi وجماعته طريقة اختزال أوكسيد الكرافين باستخدام سكر الكلكوز 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 الفوق البنفسجية والمرئية ومطيافية الاشعة السينية وكذلك قياس التوصلية الكهربائية , حيت كانت قيمة الموصلية الكهربائية لـD سكر الفواكه.

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 Electrod , journal of biosensors & Bioelectronics , 2015 , 6 ,١-١ .

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., Alkhathlan, 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 .

7- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. and Kim, H., Fast and fully – scalable synthesis of reduced graphene oxide ,Scientific Reports,2015, ٥ ,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.

١٠- Chen, T. and Dai, L., Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. Materials Today,٢٠١٣ , 16 , 272-280.