

الجمهورية العربية السورية  
المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا  
قسم الفيزياء التطبيقية

دراسة أعدت لنيل شهادة الماجستير في علوم وهندسة المواد

اختصاص علوم وتكنولوجيا البوليميرات

تحضير مادة مركبة من أكسيد الغرافين المرّجَع والبوليمير وتوصيفها

إعداد

فداء خالد الطرشة

إشراف

د. إبراهيم الغريبي

جامعة دمشق – كلية العلوم – قسم الفيزياء

د. يمن الأتاسي

المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
لَوْ مَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ

صدق الله العظيم

إهداء .....

أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير لإدارة المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا لمنحي هذه الفرصة وتسهيل تحصيلي العلمي كما واشكر رئيس قسم الفيزياء الدكتور عقيل سلوم والأساتذة والمدرسين في القسم لجهودهم المبذولة وأثرهم الكبير في وصول هذا العمل إلى النهاية.

إلى صاحبة الفضل الكبير التي بذلت جهداً وقدمت التوجيه والرأي السديد الذي ساعدني في تخطي الكثير من الصعاب جزاها الله عني خير الجزاء وأمدها بدوام الصحة والعافية.

الدكتورة الفاضلة يمن الأتاسي

إلى عرابي، إلى من تعجز الكلمات عن شكره لما قدمه لي من وقت وجهد وتشجيع منقطع النظير، إلى المشرف والأخ الكبير من أدعو الله أن يطيل عمره ليبقى نبراساً في سماء العلم في بلدنا.

الدكتور إبراهيم الخريبي

إلى من تفيض العين بدمع المحبة والإعجاب به في كل محفل أذكره فيه، إلى من كلل العرق جبينه وأتعبته الحياة ليربيني وأخواتي أفضل تربية، إلى أول من أهدى نجاحي له.

والدبي العزيز

إلى نبع الأمل الصافي الحنون ... إلى من غمرتني دائماً بحبها وحنانها..... إلى من كان دعائها نورا  
يضئ دري و السبب الأول في توفيق الله لي.

### والدتي الغالية

إلى من أستمد من بريق عينيه القوة والإصرار على الاستمرار ..... أعلى ما أملك في الوجود

### ملاحي خالد

إلى غاليتي ورفيقة دري .... إلى من شاركتني السعادة والحزن وشاطرتني لحظات النجاح والفشل.

### زوجتي الحبيبة

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات .... إلى من وقفوا بجانبني بكل محبة و عطاء.

### أخواني الغاليين

إلى من تحلوا بالإخاء وتميزوا بالوفاء ... إلى من سعدت بالعمل إلى جانبهم لأتعلم منهم ... إلى من كانوا  
معي في مرحلة البحث التجريبي.

### أصدقائي وزملائي في مختبر النانو في كلية العلوم - جامعة دمشق

إلى من كانوا إلى جانبي في كل لحظة تعب ويأس وقدمتوا لي النصح ومشاعر الأخوة.

(أ. علا دويوب - د. محمد التلي - م. أية سلمان)

جزيل الشكر لأعضاء لجنة التحكيم د. عقيل سلوم و د. زكي العجي و د. حمود العرابي و د. يمن الأتاسي و  
د. إبراهيم الغربي على الجهد والوقت الثمين لقراءة هذه الأطروحة وإثرائها بالملاحظات القيمة. كما أتقدم  
بالشكر لكل من ساهم في انجاز هذا العمل من أساتذة وفنيين ومخبريين واداريين وأصدقاء وزملاء جزيل  
الشكر.

## تصريح

أنا الموقع أدناه فداء خالد الطرشة معدّ أطروحة الماجستير التي تحمل العنوان:

**تحضير مادة مركبة من أكسيد الغرافين المرجع والبوليمير وتوصيفها**

أصرح بأن:

- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة هي نتيجة جهودي الشخصية وبتوجيه من المشرف، وأن ما عدا ذلك من معلومات ونتائج قد نُسبت إلى مصادرها ومؤلفيها، وأشير إلى ذلك في متن النص وفي قائمة المراجع.
- المعطيات والمعلومات المستخدمة في هذه الأطروحة جرى تحصيلها بطرائق سليمة ومشروعة ونُسبت إلى مصادرها في المواضع الملائمة.
- كلّ مكّون من مكونات هذه الأطروحة (مقطع نصّي، صورة، مخطط، ...) مقتبس من عمل آخر جرى تمييزه بوضوح ونُسب إلى مصدره.
- الأعمال والنتائج المعروضة في هذه الأطروحة لم تُستخدم سابقاً وليست قيد الاستخدام للحصول على أي شهادة أكاديمية أخرى.

التوقيع

دمشق 22 / 6 / 2021

## المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا Higher Institute for Applied Sciences & Technology

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا مؤسسة حكومية للتعليم العالي أحدثت بموجب المرسوم التشريعي رقم / ٢٤ / لعام ١٩٨٣، وذلك بهدف إعداد كوادر علمية متميزة من مهندسين وباحثين للإسهام الفاعل في عملية التطوير العلمي والتنمية في الجمهورية العربية السورية.

يمنح المعهد العالي درجة الإجازة في الهندسة في الاتصالات والمعلوماتية والنظم الإلكترونية والميكاترونيكس وعلوم وهندسة المواد وهندسة الطيران . يقبل المعهد العالي لدراسة هذه الاختصاصات شريحة منتقاة من المتفوقين في الشهادة الثانوية من الفرع العلمي . يتيح المعهد العالي أيضاً برامج ماجستير أكاديمي في نظم الاتصالات وفي التحكم والروبوتيك وفي نظم المعطيات الكبيرة ونظم المعلومات ودعم القرار وفي علوم وهندسة المواد وعلوم وهندسة البصريات . وأخيراً، يمنح المعهد العالي درجة الدكتوراه في الاتصالات والمعلوماتية ونظم التحكم والفيزياء التطبيقية . تحدث في المعهد العالي اختصاصات جديدة بحسب متطلبات سوق العمل وتوجهات البحث والتطوير المحلية والعالمية.

يمارس المعهد العالي عبر جهود أطره وفعالياته العلمية المختلفة نشاطاً حثيثاً في البحث والتطوير، إذ ينفذ مشاريع ودراسات واستشارات متنوعة لصالح الجهات العامة والخاصة في القطر، كما يتعاون مع جهات خارج القطر في بعض المشاريع البحثية والتطويرية . يسعى المعهد أيضاً، عبر دورات تدريبية نظرية وعملية متاحة للقطاعين العام والخاص وللأفراد، إلى إفادة أوسع فئة من المهتمين من إمكانيات أطره العلمية ومختبراته . واستكمالاً لدوره الرائد في مجال التعليم ونشر العلم، ينشر المعهد العالي كتباً علمية عالية المستوى من نتاج أطره، منها ما هو تدريسي يوافق المناهج في المعهد العالي ويفيد شريحة واسعة من الطلاب الجامعيين عموماً، ومنها ما هو علمي ثقافي . يتيح المعهد العالي بعضاً من منشوراته على موقعه على الشبكة، كما يتيح إمكانية الاطلاع على رسائل الماجستير والدكتوراه المنفذة في المعهد العالي وعلى بعض منشورات طلابه وأطره من المقالات العلمية.

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، الجمهورية العربية السورية، دمشق، ص.ب ٣١٩٨٣

Higher Institute for Applied Sciences & Technology – HIAST

P. O. Box 31983, Damascus, Syrian Arab Republic

هاتف ٠٠٩٦٣١١٥١٢٣٨١٩ - فاكس ٠٠٩٦٣١١٥١٤٠٧٦١

بريد إلكتروني [contact@hiast.edu.sy](mailto:contact@hiast.edu.sy)

موقع إلكتروني [www.hiast.edu.sy](http://www.hiast.edu.sy)

## فهرس المحتويات

10.....	فهرس الاشكال التوضيحية
13.....	فهرس الجداول
14.....	جدول الاختصارات
15.....	الملخص:
16.....	Abstract:
17.....	1.1 المقدمة Introduction
19.....	2.1 الغرافين Graphene
19.....	1.2.1 الغرافين
21.....	2.2.1 خصائص الغرافين
21.....	1.2.2.1 الخصائص البنيوية
21.....	2.2.2.1 الخصائص الكيميائية
22.....	3.2.2.1 الخصائص الفيزيائية
22.....	3.1 أكسيد الغرافين (GO) Graphene Oxide
24.....	4.1 طرائق تحضير الغرافين ومشتقاته:
25.....	1.4.1 الطرائق النزولية top-down
25.....	1.1.4.1 التقشير الميكانيكي Mechanical Exfoliation
25.....	2.1.4.1 تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكيميائية
26.....	3.1.4.1 التقشير في الطور السائل (LPE) Liquid-phase exfoliation
27.....	4.1.4.1 فك الأنابيب النانوية الكربونية (CNT)
27.....	2.4.1 الطرائق الصعودية bottom-up
27.....	1.2.4.1 التوضيح الابخرة الكيميائي (CVD) Chemical vapor deposition
28.....	2.2.4.1 التنضيد Epitaxial growth
28.....	3.2.4.1 الطور الغازي الخالي من الركيزة (SFGP) Substrate-free gas-phase
28.....	4.2.4.1 التحضير العضوي كلياً Total organic synthesis
29.....	5.1 الطريقة الكيميائية لتحضير أكسيد الغرافين
29.....	2.5.1 طريقة هيومر Hummer لتحضير أكسيد الغرافين

30	3.5.1. مساوي الطرق الكيميائية لتحضير أكسيد الجرافين
31	6.1. التفشير الكهركيميائي electrochemical exfoliation
31	1.6.1. العناصر الأساسية في الطريقة الكهركيميائية
32	2.6.1. تركيب الخلية الكهركيميائية
32	3.6.1. مزايا الطريقة الكهركيميائية
33	4.6.1. آلية الطريقة الكهركيميائية لإنتاج أكسيد الجرافين
33	5.6.1. مراحل المرحلة الكهركيميائية
34	7.1. أكسيد الجرافين المرجع (rGO)
35	8.1. تطبيقات الجرافين ومشتقاته:
36	1.8.1. الإلكترونيات
36	2.8.1. تنقية المياه
36	3.8.1. امتصاص الأمواج الراديوية
38	9.1. البوليمرات الناقلة
38	1.9.1. البولي أنيلين poly aniline
39	10.1. المواد المركبة
39	1.10.1. المواد المركبة النانوية
39	2.1.9.1. طرائق إنتاج المواد المركبة النانوية
40	3.1.9.1. تصنيف المواد المركبة النانوية
42	11.1. الدراسة المرجعية
45	12.1. الهدف من البحث
46	الفصل الثاني
46	المواد والتجهيزات المستخدمة
47	1. المواد والأدوات والتجهيزات
49	2. أجهزة التوصيف
49	1.2. أجهزة التوصيف المورفولوجي (الشكلي)
49	1.1.2. مجهر القوى الذرية Atomic force microscope

49	2.1.2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :
50	2.2 أجهزة التوصيف البنيوي
50	1.2.2 جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)
52	3.2 أجهزة التوصيف الوظيفي
52	1.3.2 الناقلية الكهربائية
54	3. النتائج و المناقشة
54	الجزء الأول (تحضير وتوصيف عينات أكسيد الجرافين المرجع)
55	2.3 تحضير عينات أكسيد الجرافين بالطريقة الكيميائية:
55	1.2.3 تحضير أكسيد الجرافين باستخدام طريقة هومر المحسنة improved Hummers' method
56	2.2.3 تحضير أكسيد الجرافين باستخدام طريقة هومر المعدلة modified Hummers' method
58	3.3 تحضير أكسيد الجرافين بالطريقة الكهركيميائية Electrochemical method
58	1.3.3 تحضير أكسيد الجرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام حمض الكبريت ككهرليت
60	2.3.3 تحضير أكسيد الجرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت
62	3.3.3 تحضير أكسيد الجرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت
65	4.3.3 عمليات التنقية والتنظيف:
66	4.3 تحضير أكسيد الجرافين المرجع
67	5.3 دراسة تأثير المذيب على استقرارية GO في محلوله:
70	6.3 التوصيف البنيوي Structural Characterization
70	1.6.3 انعراج الأشعة السينية (XRD)
72	2.6.3 توصيف العينات ضوئياً بواسطة مطيافية الأشعة تحت الأحمر
74	3.6.3 توصيف العينات ضوئياً بواسطة UV-Vis:
76	7.3 التوصيف المورفولوجي Morphological Characterization
76	1.7.3 مجهر القوة الذرية AFM:
82	2.7.3 المجهر الإلكتروني الماسح SEM :
83	8.3 التوصيف الكهربائي
90	9.3 تحضير بوليمير البولي أنيلين PANI

91.....	10.3 . تحضير مواد مركبة من أكسيد الغرافين المرجع والبولي أنيلين
91 .....	11.3 . انعراج الأشعة السينية (XRD) للمواد المركبة
92 .....	12.3 . مطيافية تحت الأحمر (FTIR)
93 .....	13.3 التوصيف المورفولوجي:
95 .....	13.3 . الناقلية الكهربائية للمادة المركبة أكسيد الغرافين المرجع /البولي أنيلين:
99.....	الخلاصة والمقترحات والتوصيات
100 .....	الخلاصة:
102 .....	الرؤيا المستقبلية والتوصيات:
103.....	المراجع :

## فهرس الاشكال التوضيحية

- الشكل (1-1) شريحة الغرافين ثنائية البعد
- الشكل (2-1) شكل توضيحي للبنى الغرافيتية
- الشكل (3-1) رسم توضيحي لبنية أكسيد الغرافين
- الشكل (4-1) النماذج الأكثر قبولاً لأكسيد الغرافين
- الشكل (5-1) ارجاع أكسيد الغرافين إلى أكسيد الغرافين المرجع
- الشكل (6-1) شكل توضيحي لتحضير الغرافين بالمنهجيتين الصعودية والنزولية.
- الشكل (7-1) تحضير الغرافين وفق طريقة التقشير في الطور السائل
- الشكل (8-1) تحضير الغرافين وفق طريقة ترسيب الابخرة الكيميائية
- الشكل (9-1) التفاعلات الكيميائية المرافقة للطرائق الكيميائية لتحضير أكسيد الغرافين
- الشكل (10-1) شكل توضيحي لطريقة Hummer لتحضير أكسيد الغرافين
- الشكل (11-1) الطريقة الكهركيميائية لتحضير الغرافين ومشتقاته
- الشكل (12-1) بنية أكسيد الغرافين المرجع
- الشكل (13-1) الصيغة الكيميائية للبولي أنيلين
- الشكل (14-1) أنواع المواد المركبة النانوية من حيث البنية
- الشكل (1-2) مجهر القوة الذرية
- الشكل (2-2) جهاز انعراج الأشعة السينية
- الشكل (3-2) جهاز الأشعة تحت الحمراء
- الشكل (4-2) جهاز الأشعة المرئية - فوق البنفسجية
- الشكل (5-2) منصة قياس الناقلية الكهربائية المباشرة  $\sigma$ -DC.
- الشكل (1-3) مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO وفق طريقة هومر المحسنة improved Hummers' method
- الشكل (2-3) صور محلول GO المحضر باستخدام طريقة هومر المحسنة

الشكل (3-3) مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO وفق طريقة هومر المعدلة modified Hummers' method

الشكل (4-3) صور محلول GO المحضر باستخدام طريقة هومر المعدلة

الشكل (5-3) مخطط توضيحي لتحضير GO بالطريقة الكهركيميائية مع استخدام حمض الكبريت ككهرليت

الشكل (6-3) شكل توضيحي لانتهاء مسرى العمل عند استخدام تركيز عالٍ من حمض الكبريت

الشكل (7-3) صور لمحلول GO المحضر عند استخدام حمض الكبريت ككهرليت

الشكل (8-3) مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO بالطريقة الكهركيميائية عند استخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت.

الشكل (9-3) صور لمحلول GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت

الشكل (10-3) شكل توضيحي يبين التقشير على المسريين الموجب والسالب عند استخدام NaOH ككهرليت في الطريقة الكهركيميائية

الشكل (11-3) شكل توضيحي لآلية تغلغل الأيونات بين طبقات الغرافيت

الشكل (12-3) مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO بالطريقة الكهركيميائية مع استخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت

الشكل (13-3) صور محلول GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت

الشكل (14-3) عينات أكسيد الغرافين المرجع المحضرة

الشكل (15-3) GO في المذيبات المختلفة بعد الاذابة بخمس دقائق

الشكل (16-3) GO في المذيبات المختلفة بعد الصوتنة بخمس دقائق

الشكل (17-3) GO في المذيبات المختلفة بعد الاذابة بـ 24 ساعة

الشكل (18-3) أطياف انعراج الأشعة السينية للغرافيت، GO، rGO

الشكل (19-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من الغرافيت الصرف و GO و rGO

الشكل (20-3) أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لكل من أكسيد الغرافين وأكسيد الغرافين المرجع المحضر بالطريقتين الكيمائية والكهركيميائية.

الشكل (21-3) صورة AFM بقياس  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  لشريحة rGO-ECh

الشكل (22-3) صورة AFM لشريحة rGO-ECh باستخدام حمض الكبريت ككهرليت

الشكل (23-3) صورة AFM لعينة rGO لدراسة أثر الصوتنة على ابعاد الشرائح

الشكل (24-3) صورة AFM لعينة GO محضر بالطريقة الكهركيميائية

الشكل (25-3) صورة AFM لعينة rGO-ECh تظهر الشرائح والقضبان النانوية

الشكل(26-3) مخطط توضيحي لتحضير البولوي أنيلين PANI

الشكل(27-3) مخطط توضيحي لتحضير مواد مركبة من أكسيد الغرافين المغلف بالبولوي أنيلين

الشكل (28-3) أطياف XRD للبولوي أنيلين الصرف والمواد المركبة المحضرة بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية.

الشكل (29-3) أطياف IR للبولوي أنيلين الصرف والمواد المركبة المحضرة بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية.

الشكل (30-3) صورة SEM لعينة مادة مركبة rGO-ECh\|PANI

الشكل (31-3) صورة SEM لعينة مادة مركبة rGO-ECh\|PANI بأبعاد 5µm

## فهرس الجداول

- الجدول (1-1) تطبيقات GO و rGO حسب المعهد البريطاني للمعايير BSI
- الجدول (1-2) المواد المستخدمة في العمل المخبري ومواصفاتها
- الجدول (2-2) الأدوات والتجهيزات المستخدمة في تحضير العينات
- الجدول (1-3) بعض الكهليلتات الحاوية على  $NaOH$  أو  $KOH$  وفقاً للأدبيات.
- الجدول (2-3) قيم التوتر السطحي للمذيبات المستخدمة
- الجدول (3-3) قمم FTIR العائدة لحمض الكبريت وأيون  $HSO_4^-$  والمركبات العضوية المختلفة الحاوية على الكبريت
- الجدول (4-3) الناقلية الكهربائية لعينات أكسيد الغرافين
- الجدول (5-3) الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-Ch1)
- الجدول (6-3) الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-Ch2)
- الجدول (7-3) الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-ECh 1)
- الجدول (8-3) الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-ECh 2)
- الجدول (9-3) الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-ECh 3)
- الجدول (10-3) الناقلية الكهربائية (DC) للمواد المركبة rGO/PANI
- الجدول (11-3) الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (1) rGO/PANI
- الجدول (12-3) الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (2) rGO/PANI
- الجدول (13-3) الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (3) rGO/PANI

جدول الاختصارات

Atomic Force Microscopy	AFM
Fourier-transform Infrared Spectroscopy	FTIR
Graphene Oxide	GO
Reduced graphene oxide	rGO
Polyaniline	PANI
Poly(Furfuryl Alcohol)	Ppy
Perfluoroalkoxy alkane	PFA
Polyvinyl alcohol	PVA
Scanning Electron microscope	SEM
Glass Transition Temperature	$T_g$
Transmission Electron Microscopy	TEM
X-Ray Diffraction	XRD
Ultraviolet-visible Spectroscopy	UV-Vis

## الملخص:

جرى في هذا البحث تحضير مواد مركبة أكسيد الغرافين المرّجّع/ بوليمير بهدف تحسين الناقلية الكهربائية للبوليمير، تم اختيار بوليمير البولي أنيلين نظراً لسهولة تحضيره و تمتعه بناقلية كهربائية ضعيفة، تم اصطناع أكسيد الغرافين بطريقتين الأولى الكيميائية التقليدية وفق منهجية هومر Hummers' method حيث يتم في هذه الطريقة أكسدة الغرافيت في حمض الكبريت المركز بوجود برمنغنات البوتاسيوم كمؤكسد وذلك وفق منهجيتين احداها بإضافة نترات الأمونيوم تدعى في الأدبيات طريقة هومر المعدلة modified Hummers' method والأخرى بإضافة حمض الفوسفور تدعى طريقة هومر المحسنة improved Hummers' method، أما الثانية فهي الطريقة الكهركيميائية، جرى استخدام ثلاثة محاليل كهليلتية في هذه الطريقة الأولى حمضي ( $H_2SO_4$ ) و الثاني ملحي ( $(NH_4)_2SO_4$ ) والثالث قلوي ( $NaOH$ ) وهي تعتبر دراسة مرجعية في تحضير  $GO$  بالطريقة الكهركيميائية حيث أننا لم نطالع في الدراسات السابقة استخدام محلول قلوي بشكل منفرد كهليلت في هذه الطريقة. أرجعت عينات  $GO$  المحضرة حرارياً في درجة حرارة لم تتجاوز  $180\text{ }^\circ\text{C}$  في جو من غاز خامل. وصفت عينات  $GO$  وأكسيد الغرافين المرّجّع  $rGO$  والمواد المركبة  $rGO/PANI$  المحضرة بنيوياً بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء  $FTIR$  وانعراج الأشعة السينية ( $XRD$ ) ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية  $UV-Vis$  ومورفولوجياً باستخدام مجهر القوة الذرية  $AFM$  والمجهر الإلكتروني الماسح ( $SEM$ )، أما الناقلية الكهربائية فقد قيست لجميع العينات المحضرة بطريقة المسبرين، كما درست استقرارية  $GO$  في المذيبات المختلفة بهدف اختيار المذيب الأفضل لضمان التشتت في المحلول وعدم إعادة تجمع وتكتل شرائح  $GO$ . أظهرت النتائج أن عينات  $GO$  و  $rGO$  تتمتع ببنية نانوية بشرائح ذات أبعاد من مرتبة الميكرومتر وسماكة منخفضة أقل من  $10\text{ nm}$ . أثبتت الطريقة الكهركيميائية لتحضير  $GO$  باستخدام  $NaOH$  ثم ارجاعه حرارياً نجاحها حيث وصلت الناقلية الكهربائية لعينات  $rGO$  المحضرة إلى  $147.06\text{ S/m}$  ثم تحسنت ناقلية البولي أنيلين من  $0.17\text{ S/m}$  للبولي أنيلين النقي إلى  $1.1 \times 10^3\text{ S/m}$  من أجل المادة المركبة.

**Abstract:**

In this research, graphene oxide-referenced/polymer composite materials were prepared in order to improve the electrical conductivity of the polymer. The polyaniline polymer was chosen due to its ease of preparation and its poor electrical conductivity. Graphene oxide was synthesized by two methods, the first is according to traditional chemical Hummers' method, in this method, graphite is oxidized in concentrated sulfuric acid in the presence of potassium permanganate as an oxidant, according to two approaches, one of which is by adding ammonium nitrate, called the modified Hummers' method in the literature, and the other by adding phosphorous acid, called the improved Hummers' method. The second is the electrochemical method, three solutions were used in this method, the first is acidic ( $H_2SO_4$ ), the second is saline ( $(NH_4)_2SO_4$ ), and the third is alkaline (NaOH). It is considered as a reference study in preparing GO by electrochemical method as it has not seen in previous studies the use of an alkaline solution alone as an electrolyte in this method. GO samples were thermally reduced at a temperature not exceeding 180 °C in an atmosphere of inert gas. The samples of GO, rGO and rGO/PANI composites were structurally characterized by Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectroscopy, and morphologically using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Electrical conductivity for all samples was measured by the method of two probes, and the stability of GO was studied in different solvents in order to choose the best solvent to ensure dispersion in the solution and not re-aggregation and agglomeration of GO. The results showed that the GO and rGO samples have a nanostructure with segments of the order of micrometers and a thickness as low as 10 nm. The electrochemical method of preparing GO using NaOH and then thermal reduction proved successful as the electrical conductivity of the prepared rGO samples reached 147.06 S/m, then the conductivity of polyaniline was improved from 0.17 S/m for pure polyaniline to  $1.1 \times 10^3$  S/m for the composite material.

## 1.1 المقدمة Introduction

"من المعلوم أن الغرافيت يتكون من شرائح من ذرات الكربون المتوضعة في شبكة سداسية وتتوضع هذه الشرائح فوق بعضها بعض- ما كنا نسلم به هو أنه لا يمكن عزل شريحة مفردة من هذه المادة. لكن مجتمع الفيزياء كان مذهولاً عندما أعلن Andre Geim و Konstantin Novoselov وزملاؤهما عام 2004 أنه يمكن عزل هذه الشريحة والحفاظ على ثباتها" [1].

كتبت هذه العبارة في الصفحة الأولى من تقرير لجنة جائزة نوبل في الفيزياء للعام 2010، حيث تم منح الجائزة في ذلك العام للعالمين Andre Geim و Konstantin Novoselov من جامعة مانشستر البريطانية "لتجاربهما الرائدة في عزل الغرافين المادة ثنائية البعد 2D ليكون الغرافين أول مادة بلورية ثنائية البعد مستقرة في درجة حرارة الغرفة.

كان الاعتقاد السائد قبل العزل التجريبي للغرافين أن البلورات ثنائية البعد غير ثابتة ترموديناميكياً. حسب نظرية لاندو Landau فإن الاهتزازات الحرارية في الشبكات البلورية ذات الأبعاد المنخفضة تؤدي إلى عدم تموضع للذرات مما يجعل المسافات بينها مقاربة للأبعاد بين الذرية عند أية درجة حرارة حدية [2]. ما يدعم هذا الاعتقاد هو النتائج التجريبية التي توضح أن درجة انصهار الأفلام الرقيقة thin films تتخفض بشكل كبير مع تناقص سماكة الفلم، مما يوضح أن المادة لن تكون ثابتة حرارياً عندما تصل السماكة إلى بضعة عشرات من الطبقات الذرية.

في السنوات العشر الأخيرة نال الغرافين اهتماماً واسعاً من قبل العلماء والباحثين حول العالم، وذلك نظراً لما يتمتع به من خواص ميكانيكية وكهربائية وحرارية استثنائية [3]. على الرغم من ذلك فإن الاستفادة من هذه الخواص بشكلها الأمثل ما زالت حتى الآن محدودة، ويعود ذلك إلى التكتل اللاعكوس للغرافين في المحلات بسبب السطح النوعي الكبير والميل للاتصاق  $\pi - \pi$  stacking [3]، بالإضافة إلى عدم وجود طريقة تحضير تضمن الحصول على كميات كبيرة من الغرافين، بنقاوية عالية وتكلفة منخفضة.

يمكن تحضير الغرافين ومشتقاته (أكسيد الغرافين GO وأكسيد الغرافين المرَجَع rGO) كغيرها من المواد النانوية وفق سبيلين أساسيين هما: الطريقة الصعودية Bottom-Up والطريقة النزولية Top-Down. يمكن تحضير الغرافين ومشتقاته وفق السبيلين السابقين بعدة طرائق أهمها: التقشير الميكانيكي Mechanical Exfoliation والتوضيع بالأبخرة الكيميائية (CVD) Chemical vapor deposition وطريقة إرجاع أكسيد الغرافين كيميائياً

. Molcular Beam Epitaxy (MBE) والنتزيد بالحرز الجزيئية Reduction of Graphene Oxide مؤخرأ بدأت تظهر طريقة بسيطة وغير مكلفة لإنتاج مشتقات الغرافين وهي الطريقة الكهركيميائية Electrochemical Method ، ولا يزال العمل قائماً بهذه الطريقة بهدف الحصول على مردود عالٍ من الغرافين وذلك عن طريق تغيير عدد من المعاملات الأساسية المتعلقة بتلك الطريقة.

يحاول العلماء في مراكز البحث العلمي حول العالم تحضير الغرافين ومشتقاته والاستفادة من خواصها الفريدة لإدراجها في العديد من التطبيقات المختلفة التي تبدأ من تحسين الطلاءات ومواد البناء ولا تتوقف عند الخلايا الشمسية والفضاء، لذلك سنقدم في هذا البحث مساهمة أكاديمية هي الأولى من نوعها على مستوى القطر العربي السوري في مجال تحضير مشتقات الغرافين وبالتحديد أكسيد الغرافين المرجع Reduced Graphene Oxide، ومن ثم تطبيقه في تحسين خواص بعض المواد البوليميرية.

يعد الحصول على أكسيد الغرافين GO سهلاً نسبياً، و يتم إدراجه في العديد من التطبيقات أهمها في المجال الحيوي حيث تستخدم ككاسح للجذور الحرة وقائل للفيروسات والبكتيريا وكذلك في مجال الفلاتر وتنقية المياه. إلا أنها لا تتمتع بخواص جيدة مقارنة مع الغرافين، حيث أنها عازلة كهربائياً وغير ثابتة حرارياً، لذلك تم العمل على إرجاع تلك المادة للحصول على أكسيد الغرافين المرجع إما حرارياً أو كيميائياً أو حيويًا [4]. وذلك بهدف إكسابه بعض من الخواص الكهربائية والحرارية المماثلة لتلك التي يتمتع بها الغرافين النقي.

عند تحضير أكسيد الغرافين انطلاقاً من الغرافيت فإنه في كثير من الأحيان يتم خلال التحضير تعريض أكسيد الغرافين للصوتتة الشديدة، مما يؤدي إلى ظهور عيوب في الشبكة البلورية، وهذه إحدى المشكلات التي يواجهها الباحثون عند تحضير أكسيد الغرافين وإرجاعه إلى أكسيد الغرافين المرجع [5]. كما أن التحضير بالطرائق الكيميائية يعرض الغرافين إلى مؤكسدات وحموض قوية مما يخرب البنية البلورية له ويزيد من نسبة الشوائب التي يصعب التخلص منها أثناء عمليات التنقية، أما الطرائق التي تعطي عينات نقية وذات بنية بلورية شبه خالية من العيوب فإنها تحتاج لتجهيزات ضخمة وبالتالي تكلفة عالية للإنتاج.

للاستفادة من خصائص الغرافين فإنه ليس من الضروري الحصول على كميات كبيرة جداً من هذه المادة، حيث أنه لن يستخدم بشكل منفرد، فقد وجد أن استخدامه بنسبة وزنية منخفضة كمادة مالئة في المواد المركبة يحسن بشكل كبير من خواص المادة المضيفة، وبما أن الغرافين نانوي الأبعاد فإن استخدامه في المواد المركبة النانوية يعطي فرصة كبيرة للاستفادة من خصائصه وميزاته.

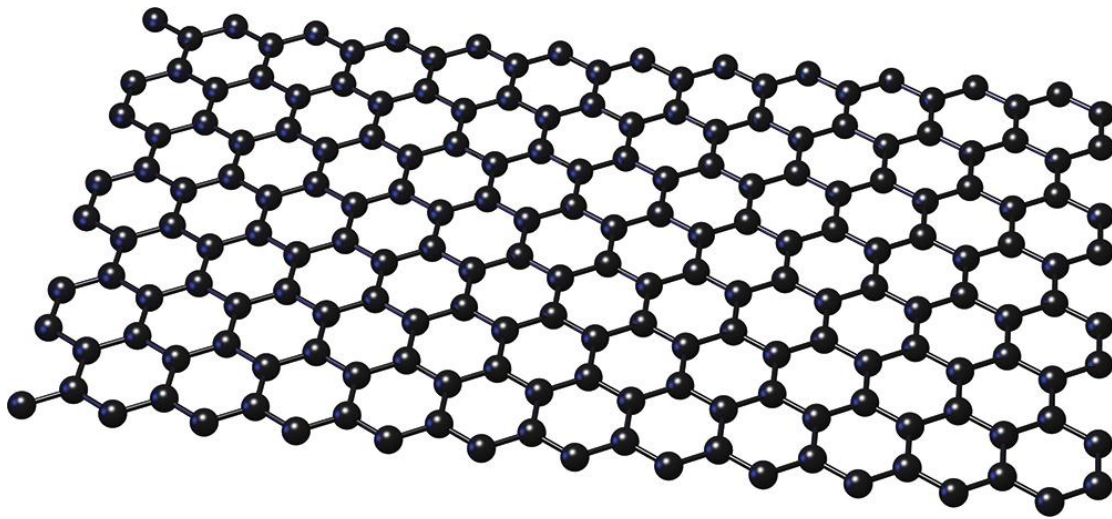
المواد المركبة النانوية تم البحث فيها بشكل كبير خلال العقود الماضية، على الرغم من التحسن الذي تمنحه هذه المواد لخواص البوليمير المضيف فإن مشكلة هذه المواد هي في ناقليةتها الحرارية والكهربائية الضعيفة. للتغلب على هذه العقبة تم اللجوء إلى المائئات النانوية القائمة على الكربون carbon-based nanofillers مثل هباب الفحم، الغرافيت الممدد expanded graphite، أنابيب الكربون النانوية carbon nanotubes وذلك بإضافتها إلى المواد المركبة النانوية ذات الرابط البوليمير [5]، أما بالنسبة للغرافين ومشتقاته الذي يحضر بتكلفة أقل من أنابيب الكربون النانوية ويبيدي ثباتية أعلى منها أثناء التحضير فإنه يعد المرشح الأنسب لتحضير مواد مركبة نانوية بوليميرية ذات خواص كهربائية وحرارية وميكانيكية مميزة [6].

## 2.1. الغرافين Graphene

سنخصص هذا القسم للحديث بشكل مفصل عن مادة الغرافين وطرائق تحضيرها وخواصها ومشتقاتها وبالتحديد أكسيد الغرافين وأكسيد الغرافين المرجع وخواصهما وطرائق الحصول على كل منهما، وللسهولة يمكننا أن نطلق مصطلح مشتقات الغرافين على كل من أكسيد الغرافين و أكسيد الغرافين المرجع.

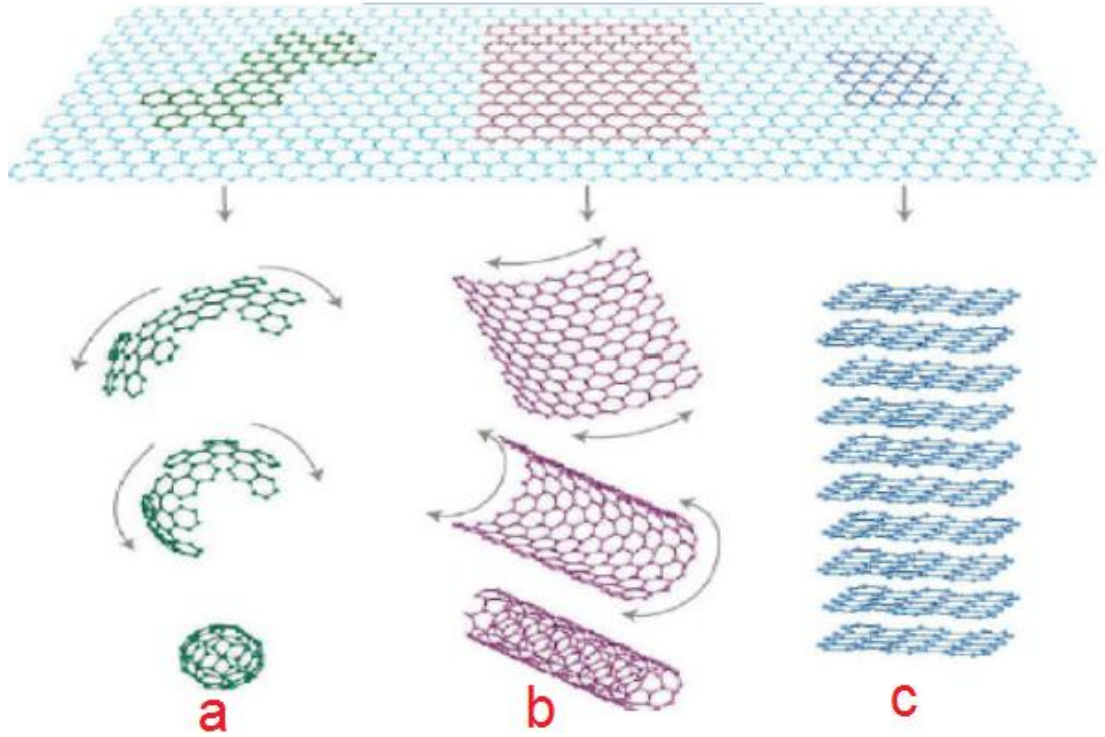
### 1.2.1. الغرافين

يعتبر الغرافين أحد الأشكال التآصلية للكربون، يتألف من طبقة ذرية واحدة مسطحة من ذرات الكربون كما في (الشكل 1-1) ذات التهجين  $sp^2$ ، المرصوفة في شبكة ثنائية البعد (2D) two-dimensional على هيئة سداسيات شبيهة بخلية العسل [7].



الشكل (1-1): شريحة الغرافين ثنائية البعد <sup>7</sup>

نظرياً يمكن اعتبار الغرافين حجر البناء الأساسي للبنى الغرافيتية الأخرى الموضحة في (الشكل 1-2)، عند طي شرائح الغرافين يمكن حصول على الفولورين fullerene أو أنابيب الكربون النانوية carbon nanotube وعند تكديسها يتشكل ما يسمى الغرافيت [8].



الشكل (1-2): شكل توضيحي للبنى الغرافيتية، (a) الفولورين (b) انابيب الكربون النانوية

### (c) الغرافيت<sup>8</sup>

كان الاعتقاد السائد في الأوساط العلمية هو أنه لا يمكن أن توجد مواد ثنائية البعد 2D مثل الغرافين ثابتة ترموديناميكياً في درجة حرارة الغرفة وذلك وفق ما يطرحه Landau and Peierls في الثلاثينيات من القرن العشرين [8]. بقيت فكرة عزل طبقة أحادية من الغرافين عملية مستحيلة لعقود عديدة، حتى عام 2004 عندما قام Geim and Novoselov [9]، بنشر طريقة جديدة وبسيطة لتقشير الغرافيت باستخدام شريط لاصق وفق التقشر الميكروميكانيكي micromechanical cleavage. نتيجة لهذا العمل فقد تم في عام 2010 منح جائزة نوبل للفيزياء للعالمين جيم ونوفوسيلوف Geim and Novoselov وذلك لعملهما التجريبي الرائد في أبحاث الغرافين حيث استطاعا تقشير الغرافيت ميكانيكياً حتى الوصول إلى طبقة أحادية الذرة (الغرافين) الثابتة

ترموديناميكياً في درجة حرارة الغرفة، وقد كان هذا هو الاثبات التجريبي الأول على وجود الطبقات الذرية ثنائية البعد [9]. يعتقد أن أول عزل تجريبي للغرافين كان عام 1962 على يد بوم Boehm et al وزملائه لكنه لم يكن ثابتاً كيميائياً بالإضافة إلى عدم القدرة على التوصيف الدقيق للمادة المحضرة، هذا و يعتبر بوم Boehm أول من اشتق اللفظ غرافين عام 1986 [10]. أما الورقة البحثية الأولى التي حملت في عنوانها لفظ الغرافين فقد نشرت عام 2004 من قبل بريغير Berger et al وزملائه تحت عنوان "الغرافيت فائق الرقة والطريق نحو الإلكترونيات النانوية القائمة على الغرافين" [11].

## 2.2.1. خصائص الغرافين

### 1.2.2.1. الخصائص البنيوية

ذرات الكربون في الغرافين ذات تهجين  $sp^2$ ، ترتبط كل ذرة بثلاث ذرات مجاورة بروابط من النوع  $\sigma$ ، مما يخلق شبكة من الحلقات السداسية (شبكة خلية العسل honeycomb lattice). أما المدارات  $p$  غير المهجنة تتوضع بشكل عمودي على الشبكة مما يخلق نطاق من النوع  $\pi-\pi$  الذي يعطي الشبكة البلورية طابعها العطري [12]. إن البعد بين ذرات الكربون في شريحة الغرافين حوالي  $0.142\text{ nm}$  في حين يبلغ البعد بين طبقات الغرافين في الغرافيت حوالي  $0.35\text{ nm}$ .

### 2.2.2.1. الخصائص الكيميائية

تمنح البنية ثنائية البعد 2D ذرات الغرافين ومشتقاته قدرة على المشاركة في التفاعلات الكيميائية من الوجهين، كما يمكن تطعيم الغرافين بذرات أخرى، كما أن العيوب البلورية - الثقوب في الشبكة - التي ترافق الغرافين أثناء التحضير تعد مصدراً آخرًا للتفاعلات الكيميائية للغرافين [13].

الغرافين النقي غير قابل للذوبان في معظم المذيبات، ويفتكك قبل الانصهار [14]. يصعب التعامل مع الغرافين للحصول على البنية المطلوبة، للحصول على طبقة مستقرة من الغرافين يجب توضعها على ركيزة صلبة [15]، وعند التوضع فإن هذه الطبقات قد تعاني من انحناءات أو تتكدس فوق بعضها بعض بفعل التأثيرات  $\pi-\pi$  والتأثيرات الكارهة للماء hydrophobic interactions [16]، كما أن الغرافين النقي يظهر تقبلاً ضعيفاً للتفاعل مع الجزيئات الصغيرة و البوليميرات [17]، مما يحد من إمكانية استخدامه في المواد المركبة في حال لم يتم ربط ذراته مع زمر وظيفية.

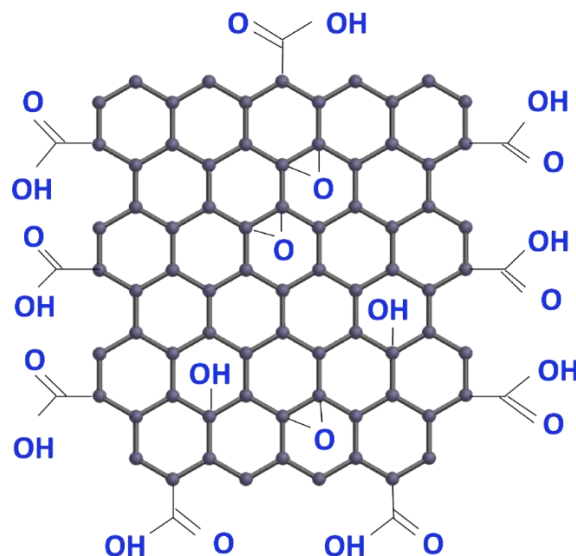
انطلاقاً من هذه العوامل فإنه للاستفادة من خواص الغرافين واستخدامه في التطبيقات المختلفة لا بد من تعديل الخواص السطحية والبنوية لشرائح الغرافين وذلك عن طريق ارتباط ذرات الكربون مع زمرة وظيفية تعدل من الخواص الميكانيكية والضوئية والكيميائية للغرافين، إلا أنها تضعف من ناقلية الكهربائية والحركية الإلكترونية، مما يعني ضرورة اختيار التشكيل المناسب لمادة الغرافين حسب التطبيق المطلوب.

### 3.2.2.1 الخصائص الفيزيائية

إن الخصائص الميكانيكية والكهربائية والحرارية غير الاعتيادية للغرافين تجعله مادة مثيرة للاهتمام البحثي، حيث تصل الناقلية الحرارية للغرافين أحادي الطبقة عند درجة حرارة الغرفة إلى  $5300 W mK^{-1}$  والتي تمثل حوالي عشرة أضعاف الناقلية الحرارية للنحاس. أما ميكانيكياً فيعد الغرافين من أقوى المواد الموصفة المعروفة حيث يصل عامل يانغ للغرافين إلى حوالي  $1 TPa$  [18]. و تزيد الحركية الإلكترونية في الغرافين عن  $15000 cm^2V^{-1}s^{-1}$  وذلك في درجة حرارة الغرفة، أما بالنسبة للخواص الضوئية فإن الغرافين يعطي شفافية تصل إلى 97% من أجل الطول الموجي  $550 nm$  [18].

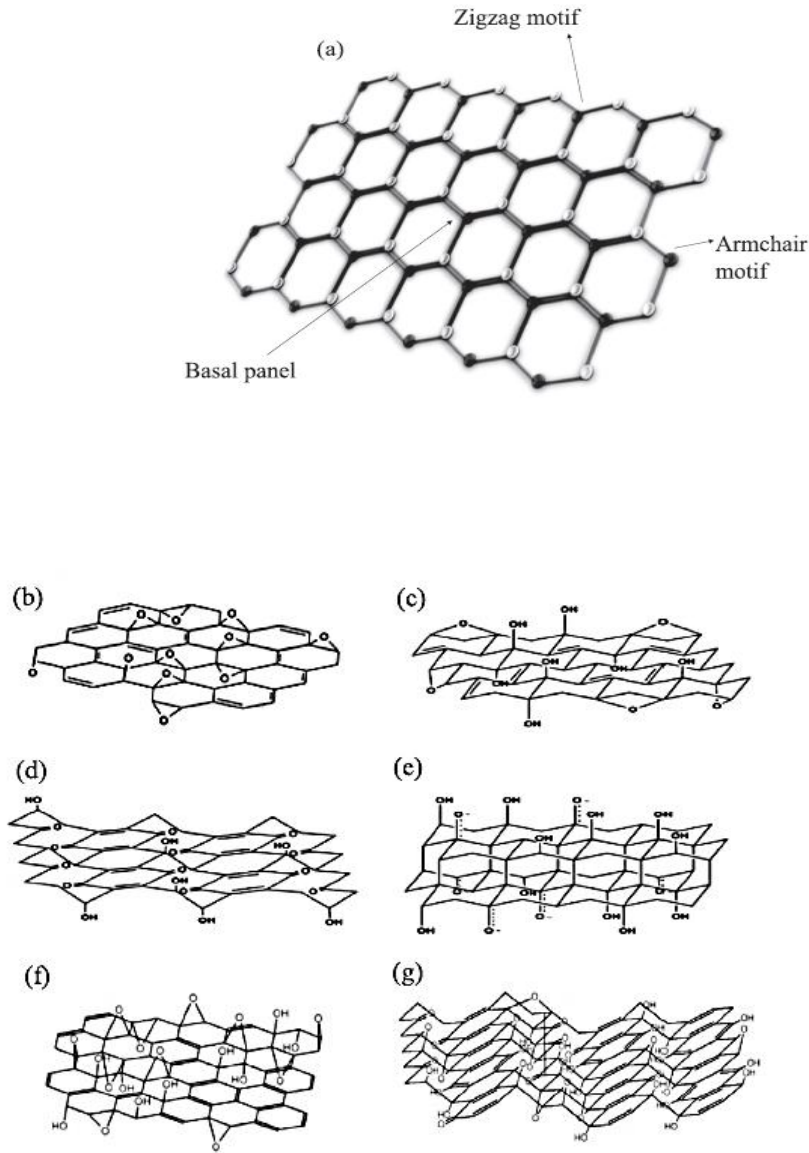
### 3.1 أكسيد الغرافين (GO) Graphene Oxide

أكسيد الغرافين GO هو أحد مشتقات الغرافين الغني بالوظائف الاكسجينية على سطحه و على حوافه (الشكل 3-1)، يحوي على وظائف الهيدروكسيل hydroxyl والإيبوكسيد epoxide على سطحه، في حين تتوضع وظائف الكربوكسيل والكربونيل على حواف الشرائح [19].



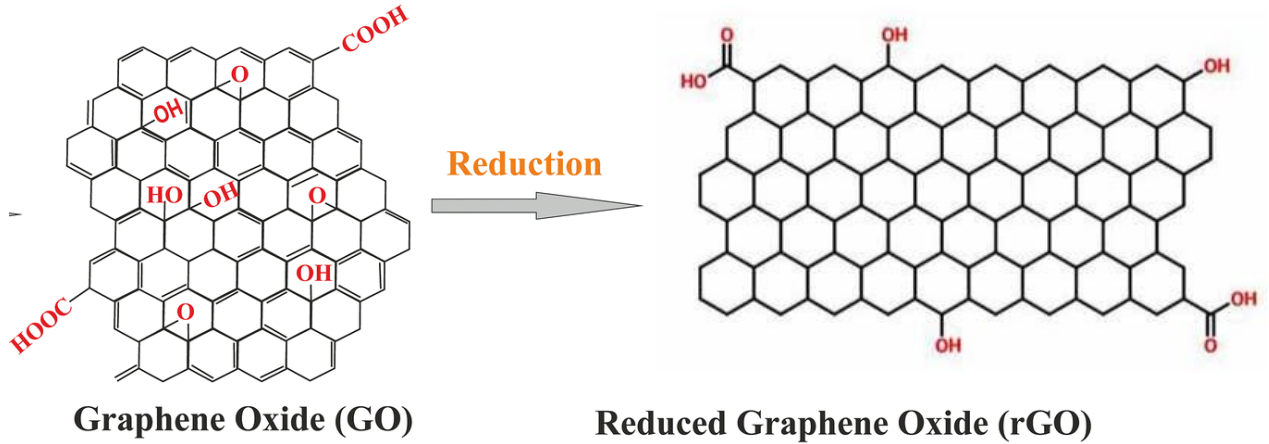
الشكل (3-1): رسم توضيحي لبنية أكسيد الغرافين <sup>19</sup>

إن GO مركب مكون من الكربون والهيدروجين والأكسجين، وهو مركب ذو بنية غير ستيكيومترية non-stoichiometric حيث يعتمد تركيبه بشكل كبير على طريقة تحضيره [19]، نتيجة لذلك فقد تم تقديم عدة نماذج لبنية GO، حيث النماذج الأكثر قبولاً يوضحها الشكل (1-4) [20].



الشكل (1-4): النماذج الأكثر قبولاً لأكسيد الغرافين (a) بنية الغرافين النقي، (b) نموذج Hofmann، (c) نموذج Ruess، (d) نموذج Scholz-Boehm، (e) نموذج Nakajima-Matsuo، (f) نموذج Lerf-Klinowski<sup>20</sup>.

إن عملية الأكسدة القوية المتبعة في الطريقة الكيميائية للحصول على GO تنتسب في وجود عيوب بنيوية structural attributes في بنية GO مما يؤثر على الخواص الفيزيائية للمادة. لاستعادة بعض خواص الجرافين فإنه يمكن تحويل GO إلى أحد المشتقات الأخرى للجرافين وهو أكسيد الجرافين المرجع rGO (الشكل 1-5) و ذلك عبر الإرجاع بطرق فيزيائية أو كيميائية للحصول على RGO بنسبة ( C/O ) تقع بين 8:1 إلى 246:1 [21].

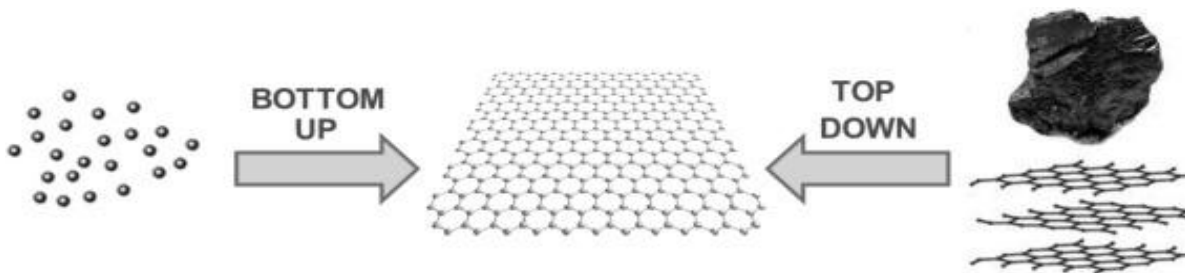


الشكل (1-5): إرجاع أكسيد الجرافين إلى أكسيد الجرافين المرجع <sup>21</sup>

#### 4.1. طرائق تحضير الجرافين ومشتقاته:

تماماً كغيره من المواد الهندسية النانوية فإنه عند تحضير الجرافين ومشتقاته ، يجب أخذ النقاط الآتية بعين الاعتبار: التكلفة التنافسية، الجودة والنقاوة العالية [22]. لذلك سنركز في هذه الفقرة على طرائق التصنيع والمقارنة بينها من حيث هاتين النقطتين.

إن تحضير الجرافين يتم من خلال منهجيتين رئيسيتين وهما : المنهجية الصعودية bottom-up والمنهجية النزولية top-down الموضحتين في الشكل (1-6).



الشكل (1-6): شكل توضيحي لتحضير الجرافين بالمنهجيتين الصعودية والنزولية <sup>22</sup>

الطرائق النزولية تعتمد على الغرافيت كمادة ابتدائية حيث يتم عزل طبقات الغرافيت عن بعضها وبشكل عام فإن معظم هذه الطرائق تنتج مواد يمكن تطويرها والتعديل عليها بشكل كبير، كما أنها لا تحتاج لمعدات متطورة أو ذات تكلفة عالية، لكنها تواجه العديد من الصعوبات مثل عدم القدرة على إنتاج كميات تجارية، كما أن المواد الناتجة تعتمد في تركيبها بشكل كبير على الغرافيت الابتدائي المستخدم.

في حين تعتمد الطرائق الصعودية على مصادر أخرى غير الغرافيت حيث تكون المواد الابتدائية هي مواد غازية غالباً حاوية على الكربون، على الرغم من أن هذه الطرائق تنتج مواد غرافين بمساحة كبيرة وخالية من العيوب تقريباً إلا أنها تعاني من التكلفة العالية والحاجة لأجهزة وبنى تحتية متطورة.

#### 1.4.1. الطرائق النزولية top-down

##### 1.1.4.1 التفشير الميكانيكي Mechanical Exfoliation

الطريقة الأولى التي تم تحضير الغرافين بواسطتها هي التفشير الميكانيكي ويتم في هذه الطريقة تفشير قطعة من الغرافيت ذات الجودة البلورية العالية باستخدام شريط لاصق بواسطة لصقه على الغرافيت وانتزاعه ليترك خلفه عدداً من طبقات الغرافين، ومن ثم تعاد العملية على الطبقات الموجودة على الشريط اللاصق وهكذا إلى أن نحصل على طبقة واحدة فقط من الغرافين التي أعطت عينات فائقة الجودة ولكن بكميات منخفضة بحيث لا يمكن استخدامها لإنتاج كميات تجارية، في التفشير يجب التغلب على قوى فاندر فالس التي تربط بين الطبقة الأولى والثانية وذلك دون الإخلال بالقوى التي تربط بين الطبقات التالية مما يوفر الحصول على طبقة مفردة.

##### 2.1.4.1 تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكيميائية

في هذه الطريقة يتم مزج مسحوق الغرافيت مع حمض قوي كحمض الكبريت المركز، ومن ثم تضاف مادة مؤكسدة تعمل على إدخال الوظائف الأكسجينية بين طبقات الغرافيت مما يزيد التباعد بين هذه الطبقات، يتبع ذلك بالصوتنة لنحصل على شرائح أحادية الطبقة أو متعددة الطبقات من أكسيد الغرافين، تقدم الفقرة التالية شرحاً تفصيلياً لهذه الطريقة.

### 3.1.4.1. التقشير في الطور السائل (LPE) Liquid-phase exfoliation

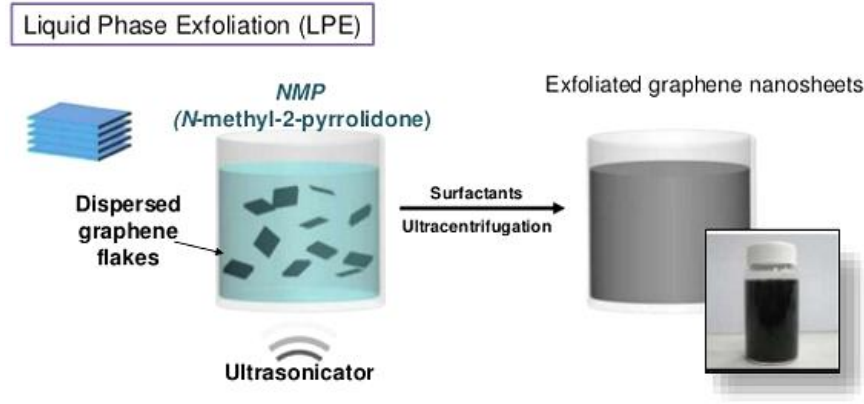
تم نشر هذه الطريقة للمرة الأولى عام 2008 [23]. وتعتمد على ثلاث خطوات رئيسية:

(1) تشتيت الغرافيت في مذيب مناسب (الشكل 1-7).

(2) التقشير.

(3) تنقية المنتجات النهائية.

النقطة الأساسية في هذه الطريقة هي اختيار المذيب المناسب القادر على التغلب على قوى فاندر فالس في الغرافيت، ويعتمد اختيار هذا المذيب على عدة عوامل هي الطاقة السطحية، التوتر السطحي، معاملات Hansen و Hildebrand للذوبان [24].



الشكل (1-7): تحضير الغرافين وفق طريقة التقشير في الطور السائل 24

كي يتم تقشير الغرافيت بشكل مثالي فإن المذيب يجب أن يتمتع بطاقة سطحية في حدود  $70 - 80 \text{ J/m}^2$  و التوتر السطحي في حدود  $40 - 50 \text{ J/m}^2$  ، ويرجع ذلك إلى أن هذه القيم متشابهة مع الغرافيت مما يعني إنتالبية مزج mixing enthalpy أقل وبالتالي عملية تقشير أسهل [25]، من الضروري كذلك اختيار المذيب الأقل سمية بحيث لا ينتج غازات سامة عند تبخيره أو أثناء التقشير بالصوتنة كما يفضل أن يكون منخفض التكلفة.

في المرحلة الثانية التي هي التقشير عن طريق الصوتنة، يؤدي تعديل الصوتنة أيضاً دوراً حاسماً في تقشير الغرافيت لتوليد الغرافين بأقل عدد ممكن من الطبقات. يمكن أن تسبب الموجات فوق الصوتية منخفضة التردد  $20 - 100 \text{ kHz}$  تعديلات فيزيائية على الغرافيت مثل تأثير التجزئة fragmentation effect وموجة الصدمة shock wave [25] ، على الرغم من أن LPE طريقة واحدة لتحضير الغرافين، إلا أن العديد من

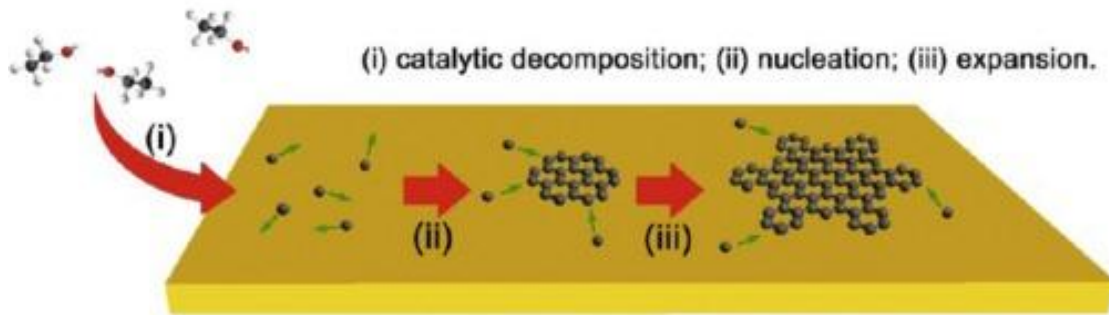
الدراسات أشارت إلى أن الصوتنة يمكن أن تنتج عيوباً على حوافها ومستوياتها القاعدية [26] مما يعني التأثير بشكل كبير على الخواص المميزة للجرافين.

#### 4.1.4.1 فك الأنابيب النانوية الكربونية (CNT)

يتضمن فتح أو فك الأنابيب النانوية الكربونية قطع الهيكل الأسطواني ليأخذ الشكل المسطح الذي هو الجرافين أحادي الطبقة أو ثنائياً أو قليل الطبقات. بشكل عام، يتطلب فك الأنابيب النانوية الكربونية معدل إجهاد مرتفع لكسر الرابطة C-C إما في الاتجاه المحوري أو الطولي [27]، من مساوئ هذه الطريقة هو المردود المنخفض و التخریب الكبير الذي يصيب بعض أنابيب الكربون أثناء الفك، كما أنها غير مجدية اقتصادياً.

#### 2.4.1 الطرائق الصعودية bottom-up

##### 1.2.4.1 التوضيح الابخرة الكيميائي (CVD) Chemical vapor deposition



الشكل (8-1): تحضير الجرافين وفق طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية<sup>28</sup>

في هذه الطريقة (الشكل 8-1) تستخدم غازات هيدروكربونية مثل الميثان  $CH_4$  أو الأسيتيلين ( $C_2H_2$ ) ، الإيثيلين  $C_2H_4$  ومواد الكتلة الحيوية الأخرى ضمن جو من الهيدروجين في درجة حرارة مرتفعة تصل إلى  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  لترسيب ذرات الكربون على ركيزة معدنية (مثل النحاس أو النيكل) [28]، تلعب الركيزة دور الحفاز أيضاً حيث أنه عند ملامسة جزيئات الغاز الساخن للمحفز المعدني، تنفك جزيئات الغاز إلى الهيدروجين والكربون ومن ثم تتوضع ذرات الكربون على السطح المعدني وفق بنية الجرافين [29].

تنتج CVD غرافين عالي الجودة مع عيوب منخفضة وبنية شديدة الترابط ومساحة كبيرة للشرائح. ومع ذلك، فإن لها عيوباً مثل تكلفة الإنتاج المرتفعة، وانخفاض الإنتاجية، والحاجة إلى تقنيات إضافية لإزالة المحفز المتبقي ونزع الغرافين ونقله إلى ركائز أخرى [30]، عادة تكون هذه الركائز بوليميرية.

#### 2.2.4.1. التنضيد Epitaxial growth

تعتمد طريقة التنضيد على التحلل الحراري لركيزة من كربيد السيليكون  $SiC$  في درجة حرارة مرتفعة بحدود  $1200 - 1600\text{ }^{\circ}C$  في جو من غاز حامل تؤدي درجة الحرارة المرتفعة بمفعول جول إلى تسامي السيليكون الذي تبلغ درجة حرارة انصهاره  $1100\text{ }^{\circ}C$  تاركاً ذرات الكربون التي تتجمع وفق بنية الغرافين [31]، من مساوئ هذه الطريقة التجهيزات المتقدمة التي تحتاجها ومن ثم الكلفة المرتفعة للإنتاج بالإضافة إلى المردود المنخفض. هناك العديد من الطرائق الأخرى غير واسعة الاستخدام مثل:

#### 3.2.4.1. الطور الغازي الخالي من الركيزة (SFGP) Substrate-free gas-phase

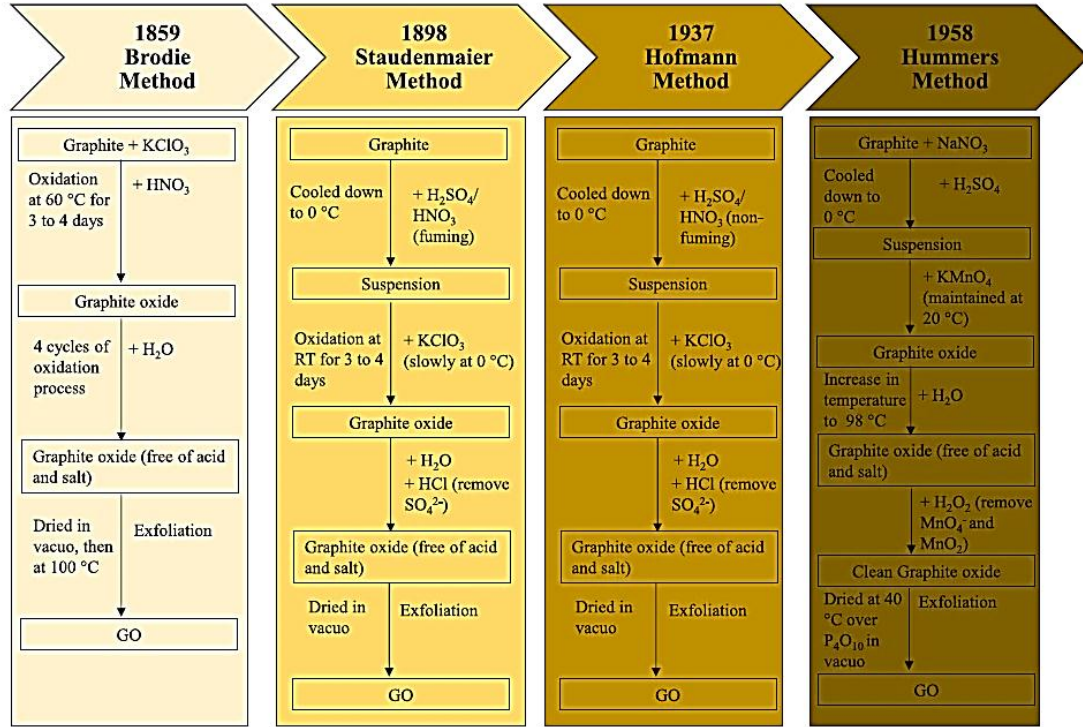
تعد هذه الطريقة جديدة نسبياً لتحضير الغرافين على الرغم من قلة الأبحاث المنشورة حولها، من خلال الطور الغازي دون وجود أي ركائز (الشكل 11) [32]. يتم نقل خليط الهباء الجوي من الإيثانول السائل وغاز  $Ar$  إلى بلازما مولدة بالميكروويف في الظروف الجوية. يتكون الغرافين عندما تتبخر قطرات الإيثانول وتتفكك في منطقة البلازما على مدى فترة زمنية قدرها 1 ثانية [33]، تم إنتاج ما يقرب من  $2\text{ mg/min}$  من الغرافين بهذه العملية من  $164\text{ mg/min}$  من تغذية الإيثانول حسب التجارب التي أجراها Zhang وزملاؤه [34].

#### 4.2.4.1. التحضير العضوي كلياً Total organic synthesis

في التخليق العضوي الكلي، يتم تصنيع الغرافين بناءً على الخصائص الفريدة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs). غالباً ما توصف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على أنها جزء من الغرافين ثنائي الأبعاد يتكون من الكربون  $sp^2$  نظراً لحجمها الهيكلي الذي يقع بين المراحل الجزيئية والجزيئية الكبيرة [35]، تتمثل الخطوة الرئيسية في هذه العملية في اختيار السلائف المناسبة لتقديم إنتاجية عالية وجودة عالية من الغرافين عبر مسار تفاعل بسيط.

## 5.1. الطريقة الكيميائية لتحضير أكسيد الجرافين

تعتمد الطريقة الكيميائية لتحضير أكسيد الجرافين GO على طريق التقشير المؤكسد للجرافيت. تاريخياً هناك أربعة طرق رئيسية لتحضير GO والتي تشمل طرق Brodie و Hofmann و Stau- denmaier و Hummers. يوضح الشكل (1-9) التفاعلات الكيميائية المرافقة لكل طريقة من هذه الطرائق [36].

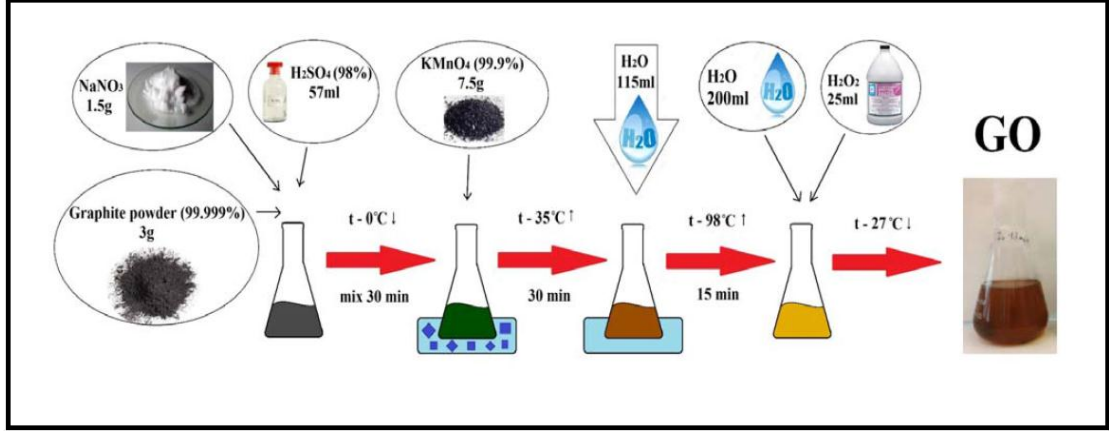


الشكل (1-9): التفاعلات الكيميائية المرافقة للطرائق الكيميائية لتحضير أكسيد الجرافين<sup>36</sup>

تتم هذه التفاعلات في درجة حرارة دون 100 °C، من المستحسن أن تكون درجة الحرارة منخفضة نسبياً للحفاظ على تكلفة الإنتاج المنخفضة. من مساوئ هذه الطرق في التحضير هي إنتاج غازات سامة مثل أكاسيد النيتروجين  $NO_2$  و  $N_2O_4$  [37]، وبعضها تنتج غازات قابلة للانفجار مثل ثاني أكسيد الكلور ( $ClO_2$ ).

### 2.5.1. طريقة هيومر Hummer لتحضير أكسيد الجرافين

الطريقة الأكثر استخداماً من بين الطرق الأربعة آنفة الذكر هي طريقة Hummers (الشكل 1-10)، كونها الأسرع والأكثر أماناً نسبياً. علاوة على ذلك، فإنه لا ينتج عنها غازات قابلة للانفجار مثل ثاني أكسيد الكلور ( $ClO_2$ ).



الشكل (10-1): شكل توضيحي لطريقة Hummer لتحضير أكسيد الجرافين 38

مع الاستخدام الكبير لطريقة Hummers، أدخلت عليها تعديلات عديدة يهدف معظمها للوصول إلى الطريقة الأكثر أماناً والأقل أثراً على البيئة، على سبيل المثال، ألغت الطريقة المحسنة improved Hummers استخدام  $NaNO_3$ ، وبالتالي خفضت تكلفة الإنتاج وكانت أقل ضرراً بالبيئة [38].

تؤدي أكسدة الجرافيت إلى زيادة المسافة بين طبقات الجرافيت من  $0.335\text{ nm}$  إلى حوالي  $0.600\text{ nm}$  أو أكثر نتيجة لإنتاج مركبات إقحام الجرافيت [39]، تضعف قوى فان درفالس التي تربط طبقات الجرافين ببعضها بعض ضمن الجرافيت، ويمكن أن ينتج أكسيد الجرافين GO عن طريق التفشير اللاحق عن طريق الصوتنة في مذيبات قطبية مناسبة [39]، كالماء أو الإيتيلين غليكول أو غيرها من المذيبات العضوية القطبية.

### 3.5.1. مساوي الطرق الكيميائية لتحضير أكسيد الجرافين

من مساوي الطريقة الكيميائية في تحضير أكسيد الجرافين:

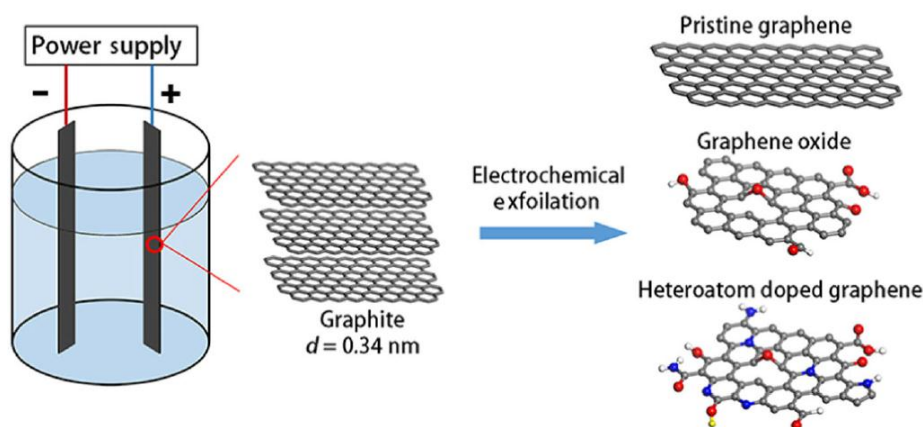
1. تستغرق هذه الطريقة عدة ساعات إلى عدة أيام.
2. انطلاق عدة غازات سامة ومضرة بالبيئة مثل ( $ClO_2$  و  $N_2O_4$  و  $NO_2$ ).
3. الطريقة الأكثر استخداماً وهي طريقة Hummers قد تؤدي إلى الانفجار إذا ارتفعت درجة حرارة التجربة وذلك بسبب تشكل  $Mn_2O_7$  كنتاج ثانوي [40].
4. الحاجة إلى العديد من خطوات التنقية والتنظيف لإزالة بقايا الحموض المستخدمة والإيونات المعدنية، استهلاك كميات كبيرة نسبياً من المواد الكيميائية مثل  $HCl$  والماء [41].

## 6.1. التقشير الكهركيميائي electrochemical exfoliation

تعد هذه الطريقة (الشكل 1-11) الحديثة طريقة واحدة لتصنيع الجرافين ومشتقاته وفق المنهجية النزولية وذلك لما تقدمه من ميزات كونها عملية بسيطة ذات تكلفة منخفضة ويمكن إلى حد ما التحكم بشروط التجربة تغيير خواص المادة الناتجة حتى الوصول إلى المادة المطلوبة [42].

### 1.6.1. العناصر الأساسية في الطريقة الكهركيميائية

العناصر الأساسية في هذه الطريقة هي: المساري المستخدمة electrodes – الكهليليت السائل liquid electrolytes – منبع الطاقة الكهربائية power supply



الشكل (1-11): الطريقة الكهركيميائية لتحضير الجرافين ومشتقاته

الجرافيت المستخدم في مسرى العمل يمكن أن يكون على شكل قضيب أو رقائق أو مسحوق مضغوط أو أوراق الجرافيت، أما مسرى العمل فيمكن أن يكون هو المسرى السالب وفيه تهاجم الأيونات الموجبة مسرى العمل أو المسرى الموجب وذلك حسب الكهليليت المستخدم. وسنأتي على شرح هذا بعد قليل.

إن شروط التجربة من حيث اختيار المادة الابتدائية والكهليليت المستخدم بالإضافة لفرق الكمون ومدة التجربة جميعها تؤدي دوراً كبيراً في خواص ومردود الجرافين الناتج، وكون هذه الطريقة بدأت بالانتشار الواسع خلال السنوات القليلة الماضية فإن الأبحاث ما زالت تجري للوصول إلى أفضل الشروط والتي تختلف حسب خواص الجرافين المطلوب.

### 2.6.1. تركيب الخلية الكهركيميائية

في الخلية ثنائية المساري يكون المسرى الموجب anode هو مسرى العمل وهو عبارة عن قضيب أو صفيحة غرافيت أما المسرى السالب cathode فهو مسرى جمع الالكترونات وهو عبارة عن سلك من البلاتين Pt أو كذلك قضيب أو صفيحة من الغرافيت وذلك لتخفيض تكلفة الخلية [43].

**الكهريت:** إن اختيار الكهريت المستخدم يعتمد على عدة نقاط هي:

1. حجم الأيون المقترح الذي يجب أن يتوافق مع الأبعاد بين الطبقات في الغرافيت.
2. يجب أن تكون أكسدة هذا الكهريت أصعب من أكسدة الماء و ذلك لضمان أكسدة جزيئات الماء وتفككها لتعطي جذور الهيدروكسيل والأكسجين.
3. أن يضمن عدم إدخال شوائب بين طبقات أكسيد الغرافين.

الأكثر استخداماً هي المحاليل التي تحوي أيونات الكبريتات  $SO_4^{2-}$  وذلك لأن حجم أيون الكبريتات قريب جداً من الأبعاد بين الطبقات في الغرافيت [44]، بالإضافة إلى أن تشكل غازات  $SO_2$  و  $O_2$  أثناء التفاعلات التي تتم بين الطبقات يعزز تقشير الغرافيت [45]. يلعب فرق الكمون والتيار المطبق دوراً أساسياً في نوعية أكسيد الغرافين الناتج، وذلك تبعاً لقيمة فرق الكمون والتيار المطبق ومدة تطبيقه، في معظم الأبحاث يستخدم فرق في الكمون ثابت (0-10 V) أو تيار ثابت (0-1 A) لفترة تتراوح بين عشرة دقائق إلى عدة ساعات.

### 3.6.1. مزايا الطريقة الكهركيميائية

تعد الطريقة الكهركيميائية طريقة صديقة للبيئة، وآمنة، وسريعة فهي تتمتع بالمزايا الآتية:

1. لا تتضمن استعمال المؤكسدات القوية، حيث يلعب فيها التيار الكهربائي دور المؤكسد، على عكس الطريقة الكيميائية التقليدية التي تتضمن استعمال مؤكسدات قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم  $KMnO_4$ .
2. تستغرق عملية التحضير عدة ساعات فقط ومن الممكن أن تستغرق عدة دقائق ضمن شروط ابتدائية مناسبة، على عكس الطريقة الكيميائية التقليدية التي تستغرق عدة أيام.
3. هذه الطريقة بسيطة تتيح التحكم بجودة ودرجة أكسدة ومردود مشتقات الغرافين الناتجة من خلال تغيير عوامل و شروط التجربة، على عكس الطريقة الكيميائية التقليدية التي يصعب فيها التنبؤ بخواص المواد الناتجة [46].

لتحسين نتائج الطريقة الكهركيميائية أجريت العديد من التجارب التي تتضمن تغيير المادة الغرافيتية المستخدمة (صفائح أو قضبان الغرافيت الطبيعي أو الغرافيت الحراري عالي التوجه) بالإضافة إلى تغيير الكهليليت المستخدم (الأكثر استخداماً هو حمض الكبريت  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة ومحلول كبريتات الأمونيوم  $(NH_4)_2SO_4$ ) وتغيير فرق الكمون / التيارات المطبقة بين المسريين.

#### 4.6.1. آلية الطريقة الكهركيميائية لإنتاج أكسيد الغرافين

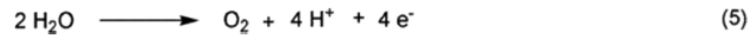
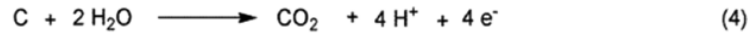
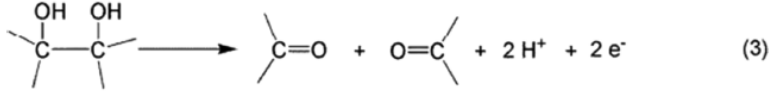
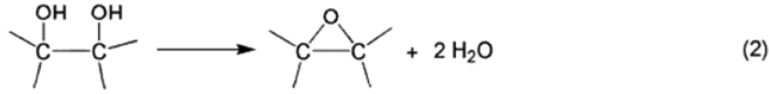
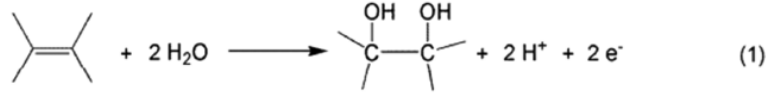
يتكون الغرافيت من طبقات من الغرافين بحيث تبلغ المسافة بين كل طبقتين متتاليتين  $0.354\text{ nm}$ ، تربط بين هذه الطبقات قوى فاندر فالس. توصل عادة صفائح أو قضبان الغرافيت التي تمثل مسرى العمل بالقطب الموجب للمولد [47]، بسبب الناقلية الكهربائية للغرافيت فإن الأيونات السالبة في الكهليليت تتجذب نحو المسرى الموجب لتتغلغل بين طبقات الغرافيت لنحصل على مركبات الغرافيت المقحمة graphite intercalation compounds (GICs) هذا الإقحام يضعف التجاذبات  $\pi - \pi$  بين الطبقات ويزيد من التباعد بين هذه الطبقات، مما يعزز انتشار الأيونات المقحمة بين الطبقات.

#### 5.6.1. مراحل المرحلة الكهركيميائية

تتضمن الطريقة الكهركيميائية لإنتاج مشتقات الغرافين ثلاث مراحل:

##### 1. الإقحام intercalation 2. الأكسدة oxidation 3. التقشير exfoliation

إن عملية الأكسدة في الطريقة الكهركيميائية تختلف عن عملية الأكسدة في الطريقة الكيميائية التقليدية التي تعتمد على تركيز و نوع المادة المؤكسدة المستخدمة في حين تعتمد الطريقة الكهركيميائية على التيار الكهربائي المستخدم الذي يلعب دور المؤكسد، وتنتج الوظائف الأكسجينية التي تشكل أكسيد الغرافين من خلال التفاعلات بين طبقات الغرافين موجبة الشحنة وجزئيات الماء [48]، حيث يقوم فرق الكمون المطبق بتأيين جزئيات الماء [49] ، وفق التفاعلات الكيميائية الآتية التي اقترحها مولن Mu·llen وزملاؤه [50].

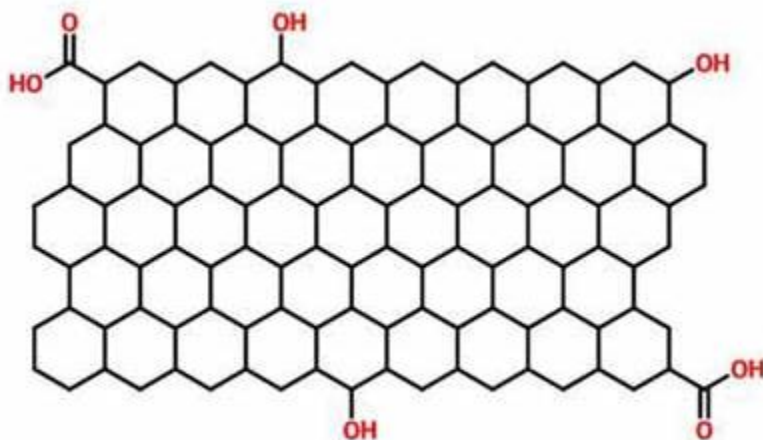


في التفاعل (1) تهاجم جزيئات الماء الكربون  $sp^2$  لينتج مجموعتي هيدروكسيل  $OH$ ، المجموعتان أما أن تتفاعلا مع بعضهما بعضا لنتج مجموعة الايبوكسي كما في التفاعل (2) أو ان تعطي مجموعتي كربونيل كما في التفاعل (3) في الوقت نفسه تحدث التفاعلات (4) و(5) التي ينتج عنها  $O_2$  و  $CO_2$  مما يؤدي إلى تقشير الغرافيت والحصول على أكسيد الغرافين، هذا وتتوقف عملية الأكسدة بمجرد توقف مرور التيار.

### 7.1. أكسيد الغرافين المرجع (rGO)

إن بنية أكسيد الغرافين هي عبارة عن شبكة من ذرات الكربون ( $C - C$ ) ذات التهجين  $sp^2$  بالإضافة إلى نسبة تصل إلى 55% من ذرات الكربون المرتبطة بالاكسجين ( $C - O$ ) ذات التهجين  $sp^3$  أو الروابط  $C = O$ ، إن وجود هذه الروابط القطبية يمنح أكسيد الغرافين إمكانية الانحلال في المذيبات القطبية لكنه في الوقت نفسه يخفض من الناقلية الكهربائية بشكل كبير جداً مما يعني خسارة أحد أهم خواص الغرافين [51].

إن إزالة معظم هذه الوظائف الأكسجينية من بنية أكسيد الغرافين يعطينا ما يسمى بأكسيد الغرافين المرجع rGO (الشكل 1-12) و يعيد للمادة ناقليتها الكهربائية بشكل ملحوظ، يمكن استغلال هذه النقطة في تحضير مواد مركبة بوليميرية ناقلة للتيار الكهربائي [52].



الشكل (1-12): بنية أكسيد الجرافين المرجع<sup>52</sup>

يمكن إرجاع أكسيد الجرافين بطرق كيميائية أو حرارية أو ضوئية أو كهركيميائية. يجب أن تحقق الطريقة المستخدمة في الإرجاع عدة نقاط أهمها: **1.** البنية الأقرب إلى الجرافين النقي، وذلك للحصول على خواص الجرافين المميزة. **2.** التكلفة المنخفضة. **3.** عدم انطلاق غازات ومخلفات سامة. **4.** إمكانية الاستخدام لإنتاج كميات كبيرة [53]. إن الإرجاع الحراري يحقق نوعاً ما هذه المتطلبات و يعد أكثر أماناً واستخداماً من الإرجاع الكيميائي.

### 8.1. تطبيقات الجرافين ومشتقاته:

يعد الجرافين بتطبيقات ضخمة في مجال الصناعات الإلكترونية والاتصالات والتجهيزات الطبية وغيرها من المجالات.

إنّ ناقلية الجرافين الفائقة للكهرباء والحرارة جعلت منه المادة الأساسية المخطط لاستخدامها في كل الصناعات الإلكترونية القادمة، فناقلية الجرافين الكهربائية تزيد على ناقلية السيليكون المستخدم حالياً في كل المعالجات الحاسوبية، فباستبدال الجرافين بالسيليكون في المعالجات الحاسوبية ستزيد سرعتها من 10 إلى 20 مرة، أي ستبلغ سرعة المعالجات التيرا هرتز.

كما يستفاد من الخواص الميكانيكية للجرافين كالمساواة وقابلية الطي في صنع إلكترونيات قابلة للطي ومقاومة للكسر، كما أنّ شفافية الجرافين بالإضافة إلى الخاصتين السابقتين تجعل الأجهزة الإلكترونية المستقبلية تتمتع بالشفافية والمتانة وقابلية الطي.

### 1.8.1. الإلكترونيات

يدخل الغرافين في تصنيع العديد من الأجهزة الالكترونية، حيث يستخدم حالياً في تصنيع ترانزستور التأثير FET [54]، كما يستخدم rGO في الحساسات الكيميائية [55]، الحساسات الكهركيميائية [56]، ويدخل rGO كبديل عن ITO و FTO في صناعة المساري الشفافة transparent electrode [57]، حالياً تستخدم العديد من الشركات الغرافين في تصنيع الخلايا الشمسية والديودات المصدرة للضوء LEDs.

### 2.8.1. تنقية المياه

تم اكتشاف أن المواد المركبة من الغرافين قادرة على السماح لجزئيات الماء بالعبور و منع الأيونات الثقيلة [58] ذلك حسب المادة الرابطة المستخدمة، لذلك يستخدم الغرافين بشكل واسع حالياً في مجال تنقية المياه. في عام 2011 استخدم مبدأ التناضح العكسي باستخدام مواد مركبة تحوي GO لتنقية المياه [59].

### 3.8.1. امتصاص الأمواج الراديوية

إن طبقات الغرافين المرسبة على ركائز زجاجية قادرة على امتصاص الأمواج الراديوية ضمن المجال  $125 - 165 \text{ GHz}$  وحالياً يستعمل الغرافين في طلاءات الأسطح والنوافذ لمنع تداخل الأمواج الراديوية [60].

يوضح الجدول (1-1) أهم تطبيقات مشتقات الجرافين GO و rGO في عدد من القطاعات الهندسية والبيئية والطبية.

الجدول (1-1) تطبيقات GO و rGO

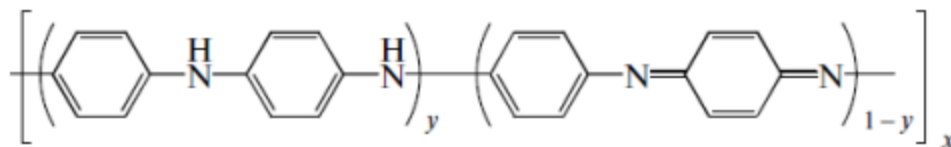
<p><b>تخزين الطاقة</b></p> <p>1. المدخرات</p> <p>2. المكثفات فائقة السعة</p> <p>3. مدخرات الهيدروجين</p>	<p><b>الحساسات</b></p> <p>1. الحساسات الكهركيميائية</p> <p>2. الحساسات الكيميائية</p> <p>3. حساسات الأمواج المايكروية</p> <p>4. حساسات الإنفعال Strain sensors</p>
<p><b>المواد المركبة</b></p> <p>1. المواد المركبة الهيكلية</p> <p>Structural composites</p> <p>2. المواد المركبة الناقلة للتيار الكهربائي</p> <p>3. المواد المركبة البوليمرية منخفضة النفوذية</p> <p>4. المواد المركبة المضادة للحريق</p>	<p><b>تحويل الطاقة</b></p> <p>1. خلايا الوقود</p> <p>2. الخلايا الشمسية</p> <p>3. المولدات النانوية</p>
<p><b>الطب الحيوي</b></p> <p>1. ارتفاع الحرارة المفرط Hyperthermia</p> <p>2. التوصيل الدوائي</p> <p>3. الحساسات البيولوجية</p> <p>4. الأطراف الصناعية</p>	<p><b>البيئة</b></p> <p>1. تنقية المياه</p> <p>2. التحفيز الضوئي</p>
<p><b>الإلكترونيات الضوئية والبصريات</b></p> <p>1. المستشعرات الضوئية</p> <p>2. المعدلات البصرية</p> <p>Optical modulators</p> <p>3. الليزر</p>	<p><b>الإلكترونيات</b></p> <p>1. الشاشات المرنة</p> <p>2. الترانزستورات</p> <p>3. الإلكترونيات عالية التواتر</p> <p>4. الإلكترونيات الدورانية Spintronics</p>

## 9.1. البوليميرات الناقلة

هي بوليميرات عضوية تتمتع بناقلية كهربائية تتراوح بين ناقلية أنصاف النواقل وناقلية المعادن نظراً لوجود إلكترونات من النوع  $\pi \rightarrow electron$  المترافقة المسببة للناقلية، وعند أكسدة أو إرجاع البوليمير الناقل تتشكل جذور حاملة للشحنة موجبة (p-type) أو (n-type) على طول السلسلة البوليميرية مما يسبب ناقلية البوليمير، وتؤدي عملية إشابة البوليمير الناقل إلى زيادة ناقلية عدة أضعاف وذلك لأن عملية تؤدي إلى خلق جذور على السلسلة البوليميرية قادرة على الانتقال بحرية على طول السلسلة البوليميرية وبين السلاسل المختلفة [61]، تتنوع البوليميرات الناقلة فمنها البولي أستيلين، والبولي بيرول، والبولي تيوفن والبولي فوران وغيرها، ويعد البولي أنيلين أهمها وذلك لناقلية الكهربائية المتميزة وسهولة تحضيره وانخفاض ثمنه.

### 1.9.1. البولي أنيلين poly aniline

يعد البولي أنيلين PANI من أهم البوليميرات الناقلة وذلك لسهولة اصطناعه وتطبيقاته الواسعة وناقلية المناسبة واستقراره المرتفع، وللـ PANI التركيب الكيميائي كما في الشكل (1-13) حيث يختلف نوع البوليمير الناتج (اللون، والناقلية، والاستقرار) باختلاف قيمة  $y$  والتي تدل على نسبة الوحدات البوليميرية المرجعة ويأخذ  $y$  القيم [0,1]، فعندما  $y=0$  يكون الـ PANI مرجعاً بشكل كامل ويسمى leucomeraldine وهو عديم اللون، وعندما  $y=0.5$  يكون الـ PANI نصف متأكسد ويسمى emeraldine ولونه أخضر ويتمتع بالناقلية الأعلى مقارنة ببقية أشكال البوليمير، أما عندما  $y=1$  فيكون الـ PANI متأكسداً بشكل كامل ويسمى pernigraniline وهو أزرق اللون ويكون عازلاً كهربائياً، وجميع هذه الأشكال يمكن أن توجد على شكل أملاح أو بالشكل القاعدي [62].



الشكل (1-14): الصيغة الكيميائية للبولي أنيلين.

يتم اصطناع البولي أنيلين بالطريقة الكيميائية بوجود الأنيلين في وسط حمضي (حمض كلور الماء أو حمض الكبريت) مع مادة مؤكسدة (أمونيوم بيرسلفات، بيروكسيد الهيدروجين، كلور الحديد)، حيث يقوم المؤكسد بإرجاع الأنيلين بسحب بروتونه، ويمكن التحكم بخواص البوليمير الناتج بتغيير نسبة المؤكسد ونوعه ونوع

الوسط الحمضي، وتكون هذه الطريقة مناسبة للحصول على مسحوق البولييمير أو للحصول على بنى مركبة قشرة-لب [61,63].

### 10.1. المواد المركبة

تنشأ المادة المركبة من اتحاد مادتين أو أكثر لكل منهما خواص مختلفة عن الأخرى تجتمعان لتكوين مادة جديدة خواصها أفضل من خواص كل من المواد المشتركة في تركيبها وذات بنية متماسكة ناتجة من تجانس مادتين مختلفتين من حيث التركيب (Jean –Marie Berthelot) و تتكون المادة المركبة من عنصرين أساسين هما:

**المادة الرابطة matrix :** هي المادة الأكثر كمية والتي تحيط بالمكونات الأخرى وتعمل على تماسك عناصرها و ربط الأجزاء معاً لتكوين نظام متراس.

**الأساس:** هي مواد تضاف إلى المواد الرابطة بهدف إكسابها صفات محددة وتحسين بعض الخواص الأخرى وتضاف هذه المواد في صورة حبيبات أو ألياف ويكون تأثير الإضافات في خواص المواد الرابطة في تحسين قابلية التوصيل الكهربائي، تخفيض المسامية، المحافظة على ثبات الأبعاد، رفع مقاومة المادة للصدمات، تحسين خاصية الاحتكاك والحصول على بعض الخواص المغناطيسية في حالة البولييميرات.

#### 1.10.1. المواد المركبة النانوية

هي المواد المركبة التي تظهر إحدى مكوناتها أبعاد نانومترية ( أقل من 100 nm ) وذلك حسب تعريف [64] Roy et al., 1986.

#### 2.1.9.1. طرائق إنتاج المواد المركبة النانوية

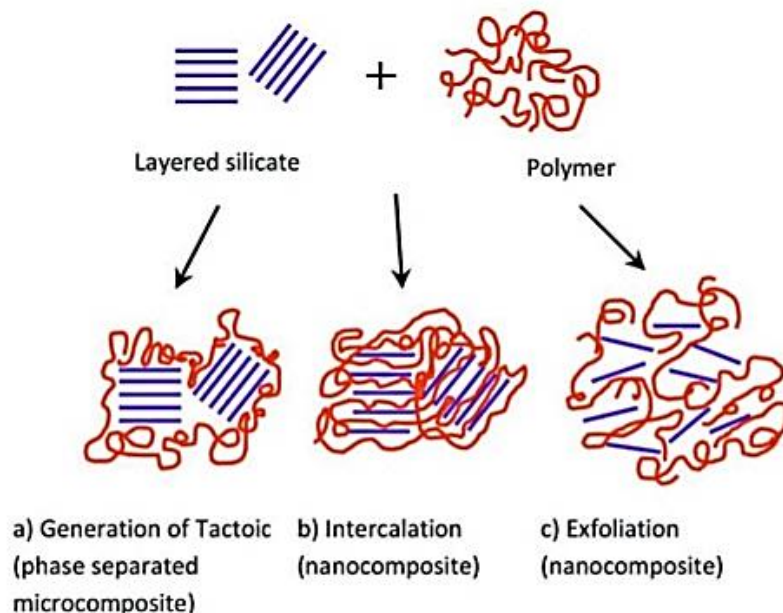
يجري استعمال أربع طرائق أساسية في تحضير المواد المركبة النانوية، كانت **البلمرة في الموضع In situ polymerization** الطريقة الأولى المطورة في هذه التقنية، حيث يستعمل المونومير على أنه وسط لتشبيت مادة الأساس ويجري تحقيق ظروف مناسبة لإجراء البلمرة بين طبقات مادة الأساس يمكن مبادرة البلمرة بالحرارة أو الإشعاع، من خلال انتشار diffusion مبادر مناسب أو حفّاز مثبت داخل الطبقات قبل عملية الملء بالمونومير [65].

الطريقة الثانية هي **تشنت المحلول** التي يجري فيها استعمال مذيب يكون فيه البوليمير أو ما قبل البوليمير prepolymer في حال كانت البوليميرات غير منحلة مثل البولي إيميد منحللاً يمكن لمثل هذه الطبقات السيليكاتية، بالاعتماد على القوى الضعيفة التي تحافظ على الطبقات متحدة، أن تتشتت بسهولة في مذيب مناسب بفعل زيادة الأنتروبية الناتجة عن عدم انتظام الطبقات والتي تفوق أنتروبية انتظام الصفيحات يجري بعدئذ امتزاز البوليمير على الطبقات التي قسمت إلى صفائح، وعندما يتبخّر المذيب يجري ترسيب المزيج، تجتمع الطبقات ثانية ممثلة بالبوليمير لتشكل في أفضل الحالات، بنية مرتبة ومتعددة الطبقات، أي مورفولوجيا مقحمة وعلاوة على ذلك، هنالك **إقحام المصهور**، في هذه الطريقة يجري مزج السيليكات بحاضنة البوليمير المتلدن حرارياً في حالته المصهورة وتحت هذه الظروف وإذا كان سطح الطبقة متوافق بصورة كافية مع البوليمير المختار، فإنه يمكن سحب سلاسل البوليمير إلى الفراغ ما بين الصفيحات وتشكيل مادة مركبة نانوية مقحمة أو مقشرة . إن القوة المحركة في عملية إقحام المصهور هي مساهمة أنتالبية التأثيرات المتبادلة بين البوليمير والغضار وميزة هذه التقنية هي عدم استعمال مذيب [65].

وأخيراً، تستعمل أيضاً طريقة أقل شيوعاً يجري فيها مزج معلق طيني slurry للأساس مباشرة مع البوليمير تقوم فكرة هذه التقنية على زيادة التباعد القاعدي للغضار في المرحلة الأولى من السيرورة بلمرة المونوميرات أو بتعليق الغضار في الماء/المذيبات، ومن ثمّ تقحم الحاضنة البوليميرية ضمن التباعد القاعدي المتزايد .

### 3.1.9.1 تصنيف المواد المركبة النانوية

حسب قوى التأثير المتبادل ما بين سطوح الحاضنة البوليميرية والسيليكات، يقبل ترموديناميكياً وجود ثلاثة أنواع مختلفة من المواد المركبة النانوية [66,67] (الشكل 1-14) :



الشكل(1-15): أنواع المواد المركبة النانوية من حيث البنية<sup>66</sup>

1. **المواد المركبة النانوية المقحمة : intercalated nanocomposites** في المواد المركبة النانوية المقحمة، يجري إقحام المصفوفة البوليميرية في بنية السيليكات بطريقة منتظمة بلورياً، بتناوب سلاسل البوليمير مع طبقة السيليكات التي تتغير المسافات فيما بينها من 1 إلى 4 نانومتر ، وهي مسافة في حدود طول السلسلة البوليميرية.

2. **المواد المركبة النانوية المندفقة : flocculated nanocomposites** وهي ذات المواد المركبة النانوية المقحمة، باستثناء أنّ بعض طبقات السيليكا تكون أحياناً متندفة بسبب التأثيرات المتبادلة ما بين زمر الهيدروكسيل في السيليكات.

3. **المواد المركبة النانوية المقشرة : exfoliated nanocomposites** في المواد المركبة النانوية المقشرة، تكون الطبقات الفردية الفلزية للغضار قد انفصلت عشوائياً ضمن حاضنة بوليميرية مستمرة بمسافة متوسطة تعتمد على تحميل الغضار على العموم، يكون محتوى الغضار في المواد المركبة النانوية المقشرة أقل بكثير منه في حالة المواد المركبة النانوية المقحمة.

## 11.1. الدراسة المرجعية

في عام 2019 درس Wei وزملاؤه في الصين تأثير تركيز محلول حمض الكبريت على آلية تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكهركيميائية، وأشارت النتائج إلى أن حمض الكبريت بتركيز 50% وزناً هو الأفضل من حيث المردود ونسبة الأكسدة بالإضافة إلى الثباتية كملق في المذيب بعد التحضير بعدة ساعات [68]. نلاحظ أن هذه الدراسة تفتقر إلى التوصيف المورفولوجي الواضح، حيث تظهر فيها صورة واحدة وغير واضحة لمجهر AFM وبعض صور TEM والتي لا تعطي دليلاً حول المعلومات المذكورة في البحث من حيث أبعاد و سماكة رقائق GO المحضرة.

في عام 2019 قام Ilnicka وزملاؤه في بولندا بتحضير الغرافين بالطريقة الكهركيميائية، ومن ثم إضافة Poly(Furfuryl Alcohol) للحصول على بنية اسفنجية بحيث تتغلغل جزيئات PFA بين شرائح الغرافين وترتبط بينها، وأشارت النتائج إلى أن إضافة PFA سمحت بتثبيت الغرافين ومنع إعادة تجمعه بالإضافة إلى الحصول على بنية اسفنجية ذات سطح نوعي أكبر من السطح النوعي للغرافيت، حسب الدراسة فإن هذه الطريقة تسمح في حالة تطويره بالحصول على الغرافين المسامي [69].

في عام 2018 قام Htwe وزملاؤه في اليابان بدراسة تأثير زمن الصوتنة ونوع الكهليليت المستخدم على عينات الغرافين المحضر بالطريقة الكهركيميائية وذلك باستخدام ثلاثة أنواع من المحاليل  $H_2SO_4$  و  $H_3PO_4$  و  $(NH_4)_2SO_4$  مع أربعة ازمنا للصوتنة ( 15 ، 30 ، 45 ، 60 دقيقة )، وكانت النتائج تشير إلى أن العينات التي استخدم فيها حمض الكبريت كمحل ومن ثم 45 دقيقة صوتنة أظهرت ثباتية عالية ضمن المذيب مع أفضل ناقلية كهربائية بين العينات المحضرة و أقل نسبة للعيوب البلورية [70].

في عام 2018 قام Aradhana وزملاؤه في الهند بتحضير عينات مواد مركبة من أكسيد الغرافين/إيبوكسي ( Epoxy/GO ) وأكسيد الغرافين المرجع/إيبوكسي ( Epoxy/rGO ) وأشارت النتائج إلى أن الخواص الميكانيكية لعينات Epoxy/GO تتفوق على مثيلاتها من Epoxy/rGO و يعود ذلك إلى أن وجود الوظائف الأكسجينية في GO يسهل التفاعل والترابط بين الإيبوكسي و GO. كما أن عينات Epoxy/GO تتمتع بمقاومة كهربائية أعلى من مقاومة Epoxy/rGO. بالنسبة للناقلية الحرارية فإن عينات Epoxy/GO تتمتع بناقلية حرارية أعلى من Epoxy/rGO. هذا وتظهر جميع العينات المحضرة انخفاض درجة  $T_g$  عند إضافة المائات إلى الإيبوكسي [71].

في عام 2018 قام Suneetha في الهند بتحضير عينات مواد مركبة نانوية أكسيد الغرافين/كيتوزان وتوصيفها، توصيف العينات تم باستخدام مطيافيات Uv-Vis و FTIR ومجاهر AFM – TEM – SEM، أظهرت النتائج أن العينات الناتجة كانت ناقلة كهربائياً وتتمتع بثبات حراري أعلى منه في الكيتوزان، أظهرت صور SEM أن GO يتوزع على شكل ألياف على سطح الكيتوزان وضمنه، كما بينت صور AFM البنية النانوية للعينات المحضرة [72].

في عام 2017 درس Zeng وزملاؤه في اليابان تأثير أكسيد الغرافين المرجع على عصابة النقل conducting zone في PANI عند تشكيل مادة مركبة رقيقة rGO/PANI، أشارت النتائج إلى أن معدل نمو العصابة الناقلة في PANI ازداد بنسبة عشرة مرات عند إضافة rGO [73].

في عام 2017 قارن Muzeka وزملاؤه خواص أكسيد الغرافين المحضر وفق عدة منهجيات لطريقة Hummers وذلك عن طريق تغيير نوع المؤكسدات ونسبة حمض الكبريت المركز  $H_2SO_4$  المستخدم، أشارت النتائج إلى أن استخدام نسبة عالية من حمض الكبريت بوجود  $NaNO_3$  و  $KMnO_4$  كمادة مؤكسدة يضمن انتهاء التفاعل خلال مدة قصيرة لا تتجاوز الساعتين مع درجة أكسدة عالية وتباعداً كبيراً بين طبقات الغرافيت، وبالتالي فإن هذه الطريقة ضمنت سهولة التقشير للغرافيت لكن مع درجة أكسدة عالية وتعدد للوظائف الاكسجينية على سطح وحواف الشرائح [74].

في عام 2017 درس Zaaba وزملاؤه في ماليزيا تأثير المذيب على أكسيد الغرافين المحضر بالطريقة الكيميائية وفق Hummers المعدلة. تحضير GO تم بدون استعمال نترات الصوديوم  $NaNO_3$  و بدرجة حرارة الغرفة، ومن ثم تجفيف العينات الناتجة وإذابتها في الإيثانول والأسيتون، أشارت نتائج قياس الناقلية الكهربائية إلى أن عينات GO المذاب في الإيثانول أظهرت تدفقاً للتيار أكبر من عينات GO المذاب في الأسيتون، أما الوظائف الأكسجينية فقد كانت متطابقة في المذيبين كما يظهر تحليل FTIR، في حين أن التباعد بين الطبقات في GO المذاب في الأسيتون أكبر منه في الإيثانول كما أظهر تحليل XRD [75].

في عام 2016 قام Mooss وزملاؤه بتحضير عينات مواد مركبة نانوية أكسيد الغرافين/بولي أنيلين ودراسة تأثير أكسيد الغرافين غير الناقل على ناقلية البولي أنيلين والعمر الافتراضي للبولي أنيلين، أشارت النتائج إلى أن مقاومة العينات الناتجة بلغت (280  $\Omega$  – 50) وبالتالي كانت أقل من مقاومة البولي أنيلين (283  $k\Omega$ ) وأقل من مقاومة أكسيد الغرافين (80  $M\Omega$ ) وبلغت أقل قيمة لها عند نسبة تحميل 5% من GO، وعند زيادة

نسبة GO لم تنخفض المقاومة وإنما ازدادت، يعزى ذلك حسب الدراسة ذاتها إلى أن GO عمل على تقييد حركة الالكترونات في PANI [76].

في عام 2016 قام Ali وزملاؤه في العراق بتحضير الغرافين بطريقة التقشير الكهركيميائية واستخدامها في تنقية المياه، وكانت النتائج هي الحصول على مادة شبيهة بالغرافين متعددة الطبقات مع وفرة من الزمر الوظيفية ( الهيدروكسيل - الكربونيل - الالبوكسيد ) وقد استخدمت هذه العينات لتنقية المياه من الزيوت [77].

في بحث آخر لنفس الفريق تم تحضير عينات مواد مركبة غرافين/ PVA بنسبة ( 5:1 ) عن طريق المزج المباشر لمحلول PVA مع بودرة أكسيد الغرافين المرجع، و توصيف هذه العينات وكانت النتائج هي الحصول على بودرة بأبعاد جسيمات حوالي 47.2 nm وقد اقتصر هذا البحث على التوصيف المورفولوجي فقط باستخدام XRD و SEM و AFM [78].

في عام 2015 قام Abdolhosseinzadeh وزملاؤه في إيران بتحضير أكسيد الغرافين المرجع وفق منهجية Hummers لكن مع تعريض المزيج للصوتنة طيلة مدة التجربة ومن ثم تم الإرجاع بإضافة حمض الإسكوريك وذلك قبل عمليات التنقية والتنظيف لمحلول GO، وفق ما أشارت إليه هذه الدراسة فإن الصوتنة ضمنت سهولة التقشير ووصول الجزيئات المؤكسدة إلى الطبقات الداخلية للغرافيت كما أن إضافة المادة المرجعة (حمض الإسكوريك) قبل التنقية ضمنت توفير الوقت وبالتالي إمكانية الحصول على كميات أكبر من المادة المحضرة [79].

في عام 2012 قدم Lai وزملاؤه في الصين بحثاً يثبت فيه إمكانية معرفة عدد طبقات عينة أكسيد الغرافين من خلال مطيافية UV-Vis وإثباته لذلك كان من خلال التطابق بين النتائج التي افترضها من أجل منحنيات UV-Vis التي حصل عليها و ما تظهره صور AFM [80].

## 12.1. الهدف من البحث

يهدف هذا البحث إلى تحضير أكسيد الغرافين GO بالطريقة الكيميائية التقليدية Hummer's method، وكذلك تحضير أكسيد الغرافين GO بطريقة بسيطة ومباشرة هي الطريقة الكهركيميائية، ومن ثم إرجاع أكسيد الغرافين المحضر واستخدامه لتشكيل مواد مركبة نانوية أكسيد الغرافين المرجع/ بوليمير.

سيجرى توصيف العينات المحضرة بنيوياً باستخدام مطيافية تحت الأحمر FTIR والمطيافية المرئية وما فوق البنفسجية Uv-Vis وانعراج الأشعة السينية XRD، أما البنية المجهرية فسيجرى توصيفها باستخدام مجهر القوة الذرية AFM والمجهر الإلكتروني الماسح SEM، قياس الناقلية الكهربائية سيتم باستخدام تقنية المسبرين.

سيقدم هذا البحث فهماً أوسع لكيمياء التأثير المتبادل أكسيد الغرافين المرجع/ بوليمير حيث تلعب هذه التأثيرات المتبادلة دوراً أساسياً في الدراسات اللاحقة من حيث اختيار طريقة تحضير أكسيد الغرافين وإرجاعه واختيار البوليمير المناسب حسب التطبيق المنشود. كما يشكل هذا البحث (الذي يعد الأول من نوعه على مستوى قطر العربي السوري كمحاولة أكاديمية لتحضير الغرافين ومشتقاته) نواة لأبحاث لاحقة في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا HIAST وجامعة دمشق في مجال تحضير مواد الغرافين Graphene-based Materials و تطبيقاتها.

## الفصل الثاني

### المواد والتجهيزات المستخدمة

## 1. المواد والأدوات والتجهيزات

استخدم في هذا العمل عدد من المواد والتجهيزات لتحضير العينات وتوصيفها. يُبين الجدول (1-2) المواد المستخدمة ومواصفاتها، كما يُبين الجدول (2-2) الأدوات والتجهيزات المستخدمة في تحضير العينات.

الجدول (1-2): المواد المستخدمة في العمل المخبري ومواصفاتها.

المصدر	المواصفات		المادة	
	النقاوة	الصيغة		
Morgan Group	99%	C	قضبان الغرافيت	1
Morgan Group	99%	C	بودرة الغرافيت	2
Sham	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	حمض الكبريت المركز	3
Chem-Lap	99%	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	4
Chem-Lap	98%	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	كبريتات الأمونيوم	5
Chem-Lap	98%	NaNO <sub>3</sub>	نترات الصوديوم	6
Merck	-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	ثنائي متيل فورم أميد DMF	7
Sham	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	حمض الفوسفور	8
تجاري	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - OH	الأتانول	9
تجاري	-		أسيتون (Acetone)	10
Merck	-	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	أنيلين (Aniline)	11
Merck	-	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	بيرول (Pyrrole)	12
Merck	98%	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	أمونيوم بيروكسي ديسلفات Ammonium Persulfate (APS)	13
Merck	97%	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS)	14
Merck	-	HCl 37%	حمض كلور الماء المركز	15

Merck	97.5%	$[-CH_2CHOH-]_n$	بولي فينيل الكحول (Poly vinyl alcohol: PVA)	16
Merck	99%	$KMnO_4$	برمنغنات البوتاسيوم	17
تجاري	-	$H_2O_2$	الماء الاكسجيني	18
-	-	-	ماء منزوع الشوارد	19

الجدول (2-2): الأدوات والتجهيزات المستخدمة في تحضير العينات.

الشركة المصنعة والمواصفات	الأداة/التجهيز
شركة carbolite طراز CWF 1223-230SN	فرن
Memmert	مجفف
AREC	صحن تحريك وتسخين
-	قمع بوخنر
Bandeline	مجانس بالأمواج فوق صوتية (Homogenizer)
Ceast	مكبس هيدروليكي
-	قوالب معدني
-	زجاجيات مُختلفة
Milipore	مضخة تفريغ
شركة TdrForce طراز Dsa 100 -GL -4.0	جهاز تنظيف بالأمواج فوق الصوتية
Sartorius (LS1200)	ميزان حساس
Shimadzu	ميزان كتلة الكتروني دقته $0.00001 g$
-	شرائح زجاجية

## 2. أجهزة التوصيف

وصفت العينات المُحضرة مخبرياً باستخدام عدد من الأجهزة والتقنيات:

### 1.2 أجهزة التوصيف المورفولوجي (الشكلي)

#### 1.1.2.1 مجهر القوى الذرية Atomic force microscope

جرى توصيف مورفولوجية وطبيعة الشرائح الناتجة عبر تصويرها بمجهر القوة الذرية AFM الشكل (1-2)

(Atomic force microscope) وهو من طراز easy Scan2 ومن تصنيع شركة Nanosurf السويسرية. يتكون هذا المجهر من ذراع في نهايته مجس مكون من رأس حاد يعرف بالـ tip، يستخدم لمسح سطح العينة. تكون الذراع مصنوعة من مادة السيليكون أو نتريد السيليكون، بنصف قطر في حدود بضعة نانومترات. عندما يقترب المجس من سطح العينة، تتولد قوة بين رأس المجس وسطح العينة. تؤدي هذه القوة إلى انحراف في الذراع. يتم تحويل مقدار انحراف الذراع في نقطة ما على السطح إلى إشارة كهربائية ومن ثم معالجتها وإظهارها على شكل نقطة في صورة السطح.



الشكل (1-2) : مجهر القوة الذرية

#### 2.1.2 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :

جرى توصيف مورفولوجية العينات المحضرة عبر تصويرها بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وهو من طراز Tescan Vega-II XMU5136 ومن تصنيع شركة Tescan (El-Segundo, CA, USA).

## 2.2. أجهزة التوصيف البنيوي

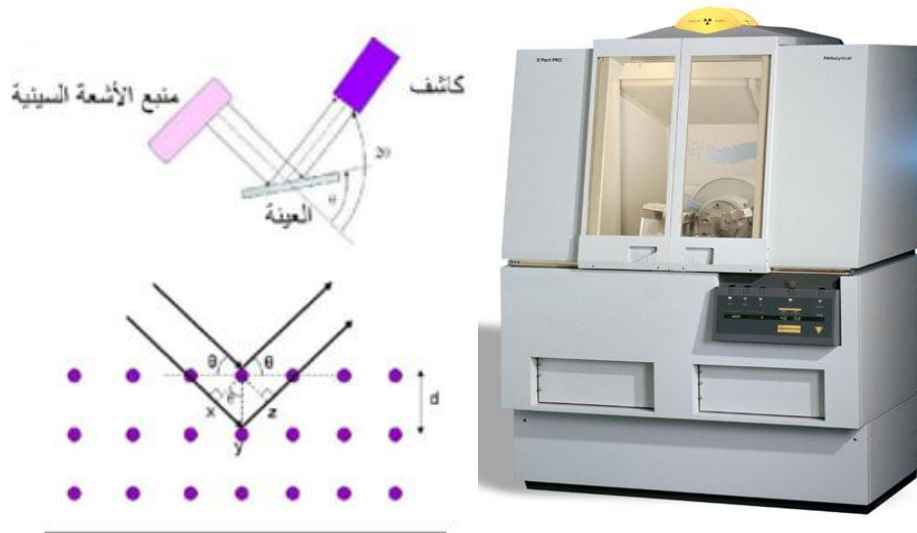
جرى توصيف المواد المُحضرة بنيوياً باستخدام الأجهزة التالية:

### 1.2.2 جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)

الشركة المصنعة لهذا الجهاز هي Philips، وهو من طراز PHILIPS-PW3710-X-Ray-Diffractometer، ومن تصنيع شركة PHILIPS (Amsterdam, Netherlands)، سنين المبدأ الأساسي لانعراج الأشعة السينية وطريقة عمل هذا الجهاز. تتألف البلورات الحقيقية من ذرات مرتبة بشكل منتظم، ومن جهة أخرى الأشعة السينية هي أمواج كهرومغناطيسية ذات طول موجي من مرتبة المسافة بين ذرات هذه البلورات. تلعب الذرات المرتبة دور مراكز تبعثر للأشعة السينية، ونتيجة لتداخل الأشعة المتبعثرة يكون هذا التداخل إما هداماً، ويحصل في معظم اتجاهات التبعثر، أو بناءً، ويحصل في بعض الاتجاهات القليلة. يلعب التداخل البناء دوراً أساسياً في تشكل الأشعة المنعرجة. تتبع الأشعة السينية المنعرجة قانون براغ (Bragg's Law):  $n\lambda = 2d \sin \theta$  حيث  $d$  هي المسافة بين مستويين شبكيين متجاورين،  $\theta$  زاوية الانعراج،  $\lambda$  طول موجة الأشعة السينية المستخدمة، و  $n$  عدد صحيح يدل على مرتبة طول الموجة.

يبين الشكل (2-2) مبدأ عمل جهاز الانعراج: حيث يقوم الكاشف بتسجيل الزاوية التي تنعرج عندها الأشعة السينية على المستويات البلورية وشدة هذه الأشعة. ولكي يتمكن الكاشف من كشف كل الأشعة المنعرجة، يتحرك على دائرة ليمسح كل الزوايا الممكنة حيث تولد المواضع الزاوية  $2\theta$  وشدات القمم المنعرجة مخططاً ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية المنعرجة. تمثل كل قمة على هذا المخطط حزمة أشعة سينية منعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية ( $hkl$ ) ويعتبر هذا المخطط مميزاً للمادة المقيسة.

يمكن تحديد شكل الخلية الواحدة ومعاملاتها من خلال المواضع الزاوية لقمم الانعراج، بينما يتم تحديد تواضع الذرات ضمن خلية الواحدة من شدات هذه القمم. ثمة طرق رياضية وبرامج عدة تختص بتفسير مخطط الانعراج. ويعمل هذا الجهاز بجهد عالي يصل حتى 60 kV ويستخدم إشعاع Cu-K $\alpha$  ذو طول الموجة  $\lambda = 0.154$  nm. يُسجل طيف العينات بتدرج  $2\theta$  ضمن المجال  $10^\circ \rightarrow 80^\circ$ . يتم وضع العينات المُحضرة (المساحيق) ضمن حامل خاص.



الشكل (2-2) : جهاز انعراج الأشعة السينية

### 3.2.2. جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

الجهاز المُستخدم (الشكل 2-3) من طراز BRUKER-VECTOR-22 ومن تصنيع شركة Bruker (Billerica, MA, USA) سُجل طيف تحت الأحمر لجميع العينات في المجال  $400 \rightarrow 4000 \text{ cm}^{-1}$ ، تم مزج المساحيق المُحضرة مخبرياً مع الـ KBr وتُضغط على شكل أقراص، ومن ثم توضع ضمن الحامل المُرفق بالجهاز.



الشكل (2-3) : جهاز الأشعة تحت الحمراء

### 4.2.2. جهاز الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-vis)

يسجل طيف الامتصاص للعينات في المجال المرئي وفوق البنفسجي باستخدام جهاز من طراز JASCO V-350 من تصنيع شركة JASCO (Japan, Tokyo) (الشكل 2-4) في المجال  $300 \rightarrow 1100 \text{ nm}$ .



الشكل (2-4) : جهاز الأشعة المرئية - فوق البنفسجية

### 3.2. أجهزة التوصيف الوظيفي

#### 1.3.2. الناقلية الكهربائية

اختُبرت الناقلية الكهربائية DC-Conductivity والتي تُرمز بـ  $\sigma$  باستخدام تقنية المسبرين. باستخدام جهاز قياس الناقلية الكهربائية من تصنيع شركة KEITHELY(Bracknell,UK). يوضح (الشكل 2-5) المنصة المستخدمة في قياس الناقلية الكهربائية. تُضغَط المساحيق على شكل أقراص اسطوانية بقطر، (23 mm) وثخانة تتراوح بين (8-10 mm) باستخدام مكبس هيدروليكي تحت ضغط 300 MPa، وتُقاس ناقليتها الكهربائية اعتماداً على العلاقة التالية.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l.I}{V.A}$$

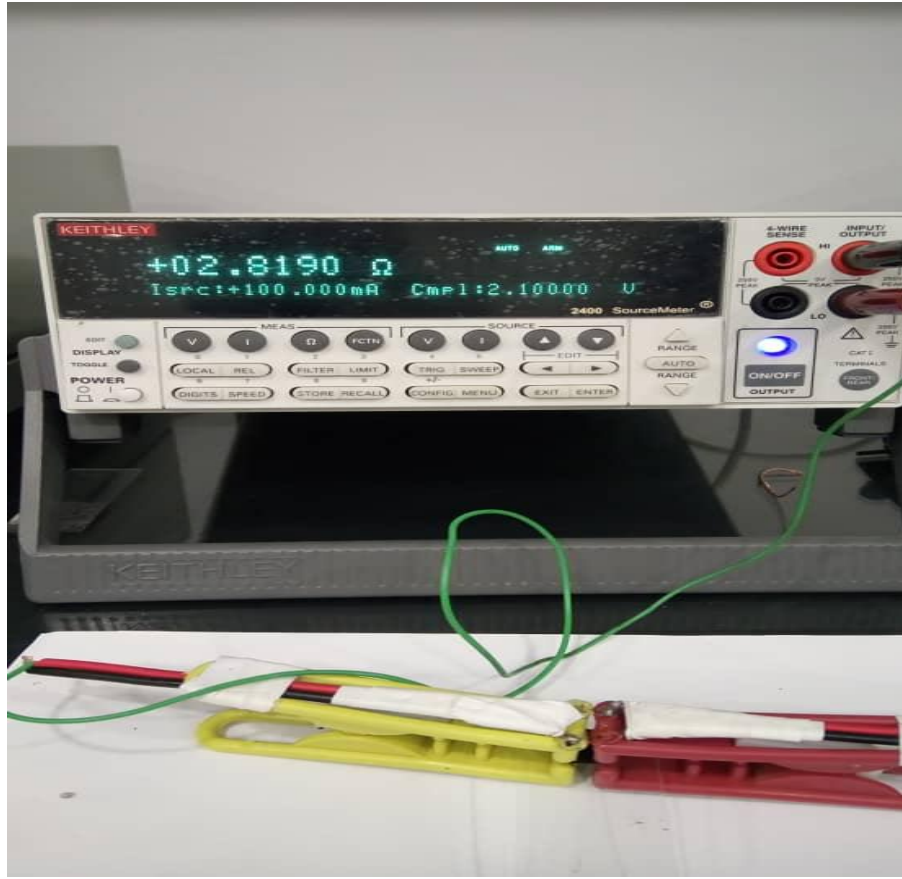
حيث:

I: شدة التيار المار (أمبير).

V: فرق الجهد (فولط).

A: مساحة المقطع cross-section وقدره  $0.4mm^2$ .

l: المسافة بين المسبرين وقدره 10 mm.



الشكل (5-2) : منصة جهاز قياس الناقلية الكهربائية المباشرة  $\sigma$ -DC.

### 3. النتائج و المناقشة

#### الجزء الأول

(تحضير وتوصيف عينات أكسيد الغرافين المرجع)

حُضرت عينات من أكسيد الغرافين GO بطريقتين مختلفتين هما الطريقة الكيميائية والكهركيميائية وللحصول على أكسيد الغرافين المرجع عولجت تلك العينات حرارياً. وصفت العينات المحضرة بنيوياً باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis ووصفت مورفولوجياً باستخدام مجهر القوة الذرية AFM ودرست الناقلية الكهربائية I-V باستخدام جهاز قياس الناقلية الكهربائية المباشرة.

### 2.3. تحضير عينات أكسيد الغرافين بالطريقة الكيميائية:

للحصول على أكسيد الغرافيت GrO أضيف حمض الكبريت  $H_2SO_4$  المركز 98% إلى بودرة ناعمة من الغرافيت ومن أضيف برمنغنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  كمادة مؤكسدة مع الأستمرار في عملية تحريك المزيج بواسطة خلاط مغناطيسي بوجود حمام ثلجي لعدة ساعات يضاف بعدها الماء الاكسجيني لإيقاف تفاعل الاكسدة.

تمت عملية تقشير GrO للحصول على أكسيد الغرافين GO باستخدام الصوتنة، أما عمليات التنقية والتنظيف تمت باستخدام المثقلة وتكرار عملية الغسيل عدة مرات بالماء المقطر منزوع الشوارد وحمض كلور الماء الممدد والإيثانول.

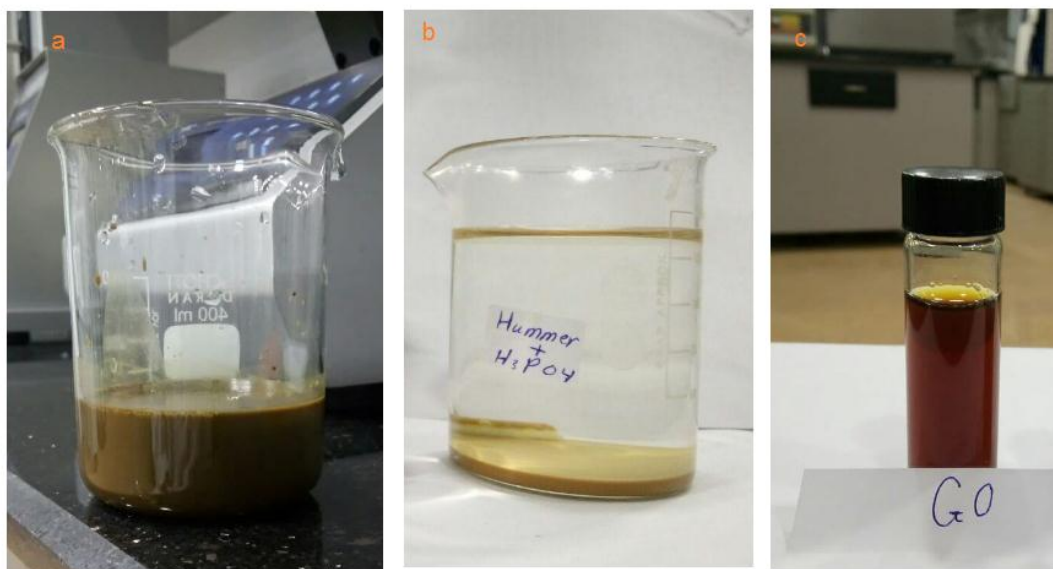
حُضرت عينات من GO وفق منهجية Hummers و ذلك باتباع منهجين مختلفين وفقاً لنوع المركب المساعد في عملية الأكسدة: الأولى تدعى بطريقة هيومر المحسنة improved Hummers' method وذلك باستخدام حمض الفوسفور والأخرى تدعى طريقة هيومر المعدلة modified Hummers' method وذلك باستخدام نترات الصوديوم  $NaNO_3$  كمركب يسهم في عملية الأكسدة وإقحام الأيونات بين طبقات الغرافيت.

#### 1.2.3. تحضير أكسيد الغرافين باستخدام طريقة هومر المحسنة improved Hummers' method

يبين الشكل التوضيحي (1-3) الخطوات التفصيلية لطريقة تحضير GO باستخدام طريقة هيومر المحسنة في حين تظهر الصور في الشكل (2-3) العينات التي قمنا بتحضيرها وفق هذه الطريقة بعد الصوتنة مباشرة (2-3(a)) والتنقية والتنظيف (2-3(b)) والمحلل النهائي لـ GO مع الماء منزوع الشوارد بتركيز (1ppm)  $1 \frac{mg}{ml}$  (2-3(c)).



الشكل (3-1): مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO باستخدام طريقة هومر المحسنة improved Hummers' method

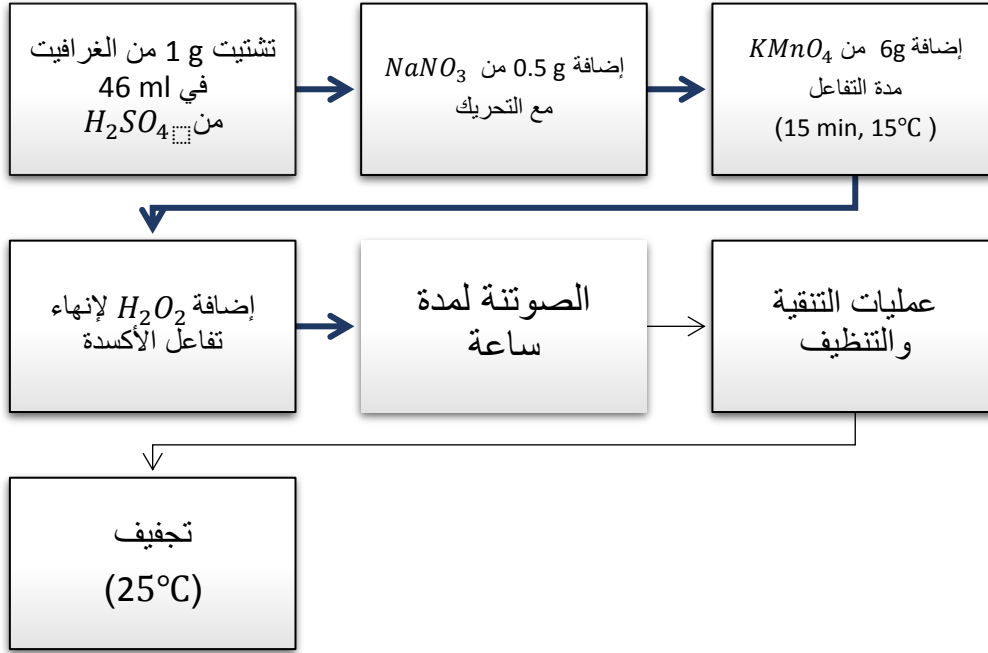


الشكل (3-2): صور محلول GO المحضر باستخدام طريقة هومر المحسنة (a) بعد الصوتنة مباشرة،

(b) اثناء عمليات التنقية والتنظيف، (c) بعد التجفيف والتشيتت في الماء المقطر.

2.2.3. تحضير أكسيد الغرافين باستخدام طريقة هومر المعدلة modified Hummers' method. يبين الشكل التوضيحي (3-3) الخطوات التفصيلية لطريقة تحضير GO باستخدام طريقة هومر المحسنة. يظهر الشكل (3-4) صوراً للعينات التي قمنا بتحضيرها وفق هذه الطريقة وذلك أثناء عملية الاكسدة الشكل (3-4(a)) ثم أثناء عمليات التنقية والتنظيف الشكل

(4-3(b)) والمحلول النهائي لأكسيد الغرافين بعد التجفيف والإذابة في الماء المقطر بتركيز  $1 \frac{mg}{ml}$  (1ppm) الشكل (4-3(c)).



الشكل (3-3): مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO باستخدام طريقة هومر المعدلة modified Hummers' method



الشكل (4-3): صور محلول GO المحضر باستخدام طريقة هومر المعدلة (a) أثناء عملية الاكسدة،

(b) اثناء عمليات التنقية والتنظيف، (c) بعد التجفيف والتشتيت في الماء منزوع الشوارد.

### 3.3. تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكهركيميائية Electrochemical method

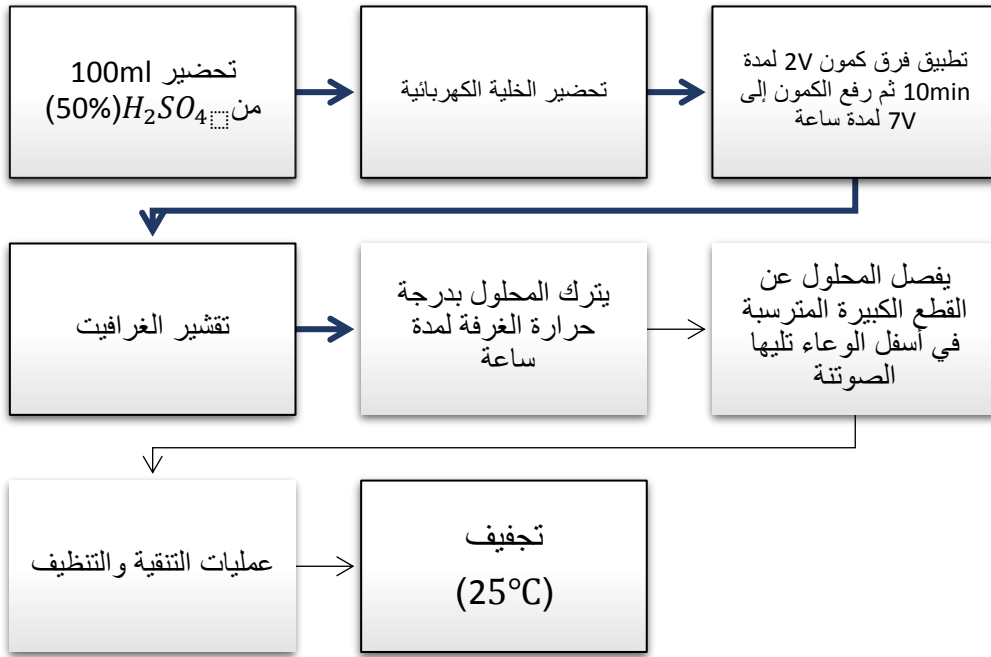
جرى تجهيز خلية كهربائية بسيطة وهي عبارة عن وعاء زجاجي قطره  $5\text{ cm}$  وتثبيت قضيبين من الغرافيت داخله ليمثلا المسريين الموجب والسالب للخلية.

بهدف دراسة تأثير الكهروكيميائية المستخدمة جرى استخدام ثلاثة محاليل كهروكيميائية الأولى حمضي (حمض الكبريت  $H_2SO_4$ ) والثاني ملحي (كبريتات الأمونيوم  $(NH_4)_2SO_4$ ) والثالث قلوي (هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$ ) وهي تعتبر دراسة مرجعية في تحضير  $GO$  بالطريقة الكهركيميائية حيث أننا لم نطالع في الدراسات السابقة استخدام محلول قلوي بشكل منفرد ككهروكيميائية في هذه الطريقة.

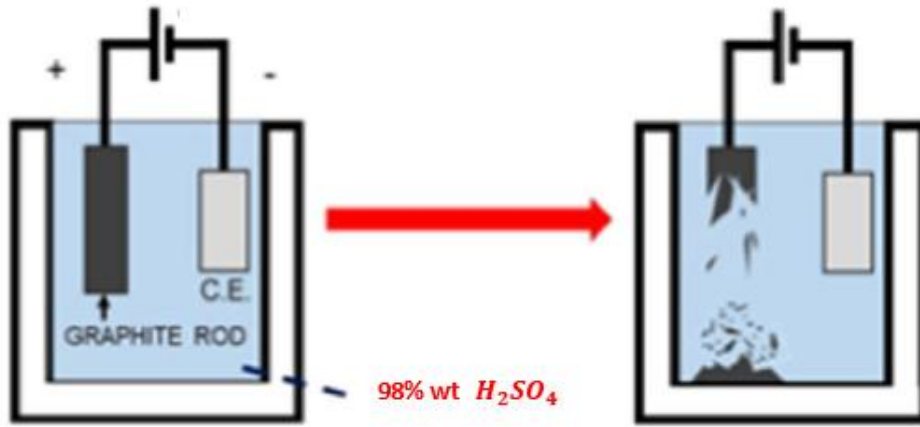
اختبرت عدة تراكيز من المحاليل الكهروكيميائية المدروسة وذلك اعتماداً على معدل التقشير وحجم القطع الناتجة بصرياً، وضمان عدم انهيار مسرى العمل الذي تتم عليه عملية التقشير، حيث لوحظ أن الزيادة الكبيرة في تركيز الكهروكيميائية أدت إلى تقشير عنيف مع الحصول على قطع كبيرة يمكن رؤيتها بالعين المجردة، مما يعني انخفاض كبير في مردود التجربة، و قد ترافقت بعض التجارب مع انهيار المسرى الموجب بعد عدة دقائق من بدء عملية التقشير وبالتالي فشل التجربة، لذلك أجريت عملية أمثلة لبعض المعاملات الأساسية المتعلقة بالمحلول الكهروكيميائية واختيرت للعمل عليها لاحقاً.

#### 1.3.3. تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام حمض الكبريت ككهروكيميائية

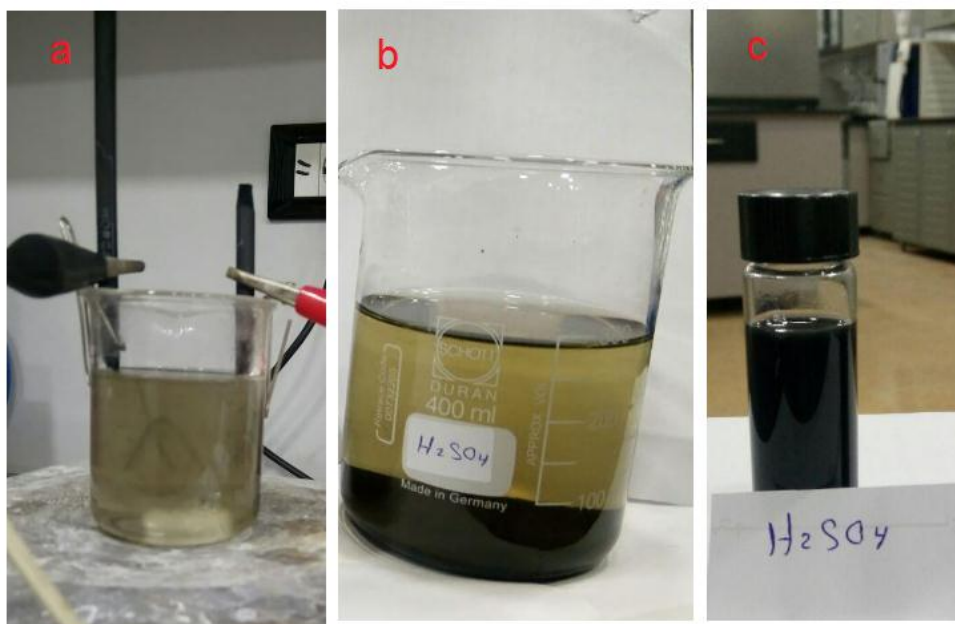
حُضر  $GO$  بالطريقة الكهركيميائية كما هو موضح من المخطط الممثل بالشكل (3-5) باستخدام حمض الكبريت ككهروكيميائية. دُرِس تأثير تركيز حمض الكبريت كمادة كهروكيميائية على عملية التقشير. لوحظ عند استخدام تركيز منخفض من حمض الكبريت  $25\%wt$  أن عملية التقشير تبدأ بعد  $15\text{ min}$  من تطبيق الكمون ويشير ذلك إلى انخفاض معدل التقشير وبالتالي انخفاض في قيمة المردود، أما عند استخدام تركيز عالٍ من حمض الكبريت  $98\%wt$  يحدث انهياراً للمسرى الموجب بعد فترة من الزمن  $20\text{min}$  وبالتالي عدم الاستمرارية في عملية التقشير وهذا ما يوضحه الشكل (3-6) وبعد التجربة على عدد من التراكيز المختلفة لحمض الكبريت تمَّ إنتقاء التركيز الأفضل ( $50\% wt$ ) الذي يظهر نتائج أفضل من حيث أبعاد الشرائح المقشرة ومعدل التقشير. يظهر الشكل (3-7) صوراً للعينات التي قمنا بتحضيرها وفقاً للطريقة المتبعة ابتداءً من اللحظات الأولى لعملية التقشير ((3-7(a) مروراً بعملية التنقية والتنظيف ((3-7(b) وصولاً إلى المحلول النهائي لأكسيد الغرافين بتركيز  $1\frac{mg}{ml}$  ( $1ppm$ ) والمبعثر في ماء منزوع الشوارد ((3-7(c).



الشكل (3-5): مخطط توضيحي لتحضير GO بالطريقة الكهروكيميائية مع استخدام حمض الكبريت ككهرليت

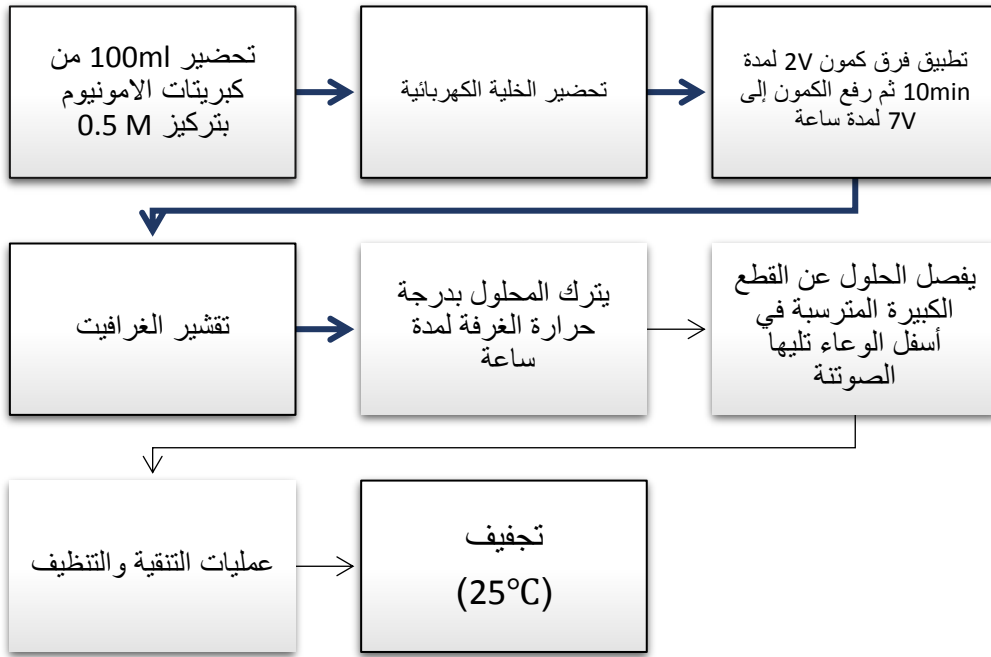


الشكل (3-6) شكل توضيحي لانتهاء مسرى العمل عند استخدام تركيز عالٍ من حمض الكبريت

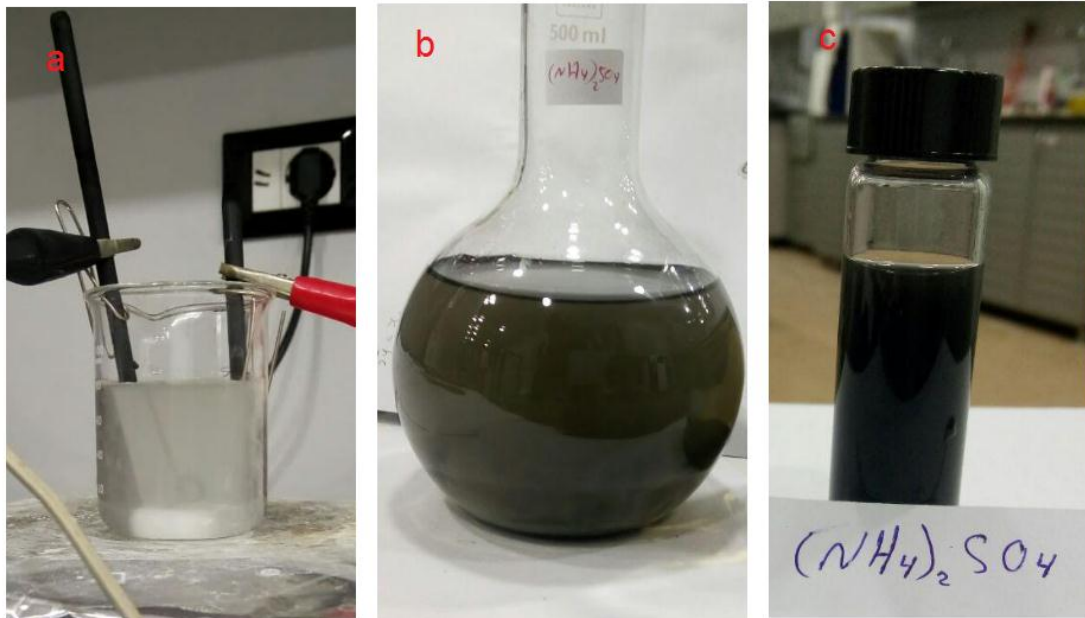


الشكل (3-7): صور لمحلول GO المحضر عند استخدام حمض الكبريت ككهرليت (a) عند بدء التقشير، (b) اثناء عمليات التنقية والتنظيف، (c) بعد التجفيف والتثبيت في الماء منزوع الشوارد.

2.3.3. تحضير أكسيد الجرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت  
 تُدرس تأثير تركيز كبريتات الامونيوم  $(NH_4)_2SO_4$  كمادة كهريائية لتحضير GO. لوحظ أنه عند استخدام تركيز منخفض من الكهرليت المستخدم 0.2M أنّ معدل التقشير منخفض وبطيء جداً أم عند استخدام تراكيز عالية 1M نلاحظ أن عملية التقشير تبدأ بشكل سريع مع البدء برفع قيمة الكمون إلى 7V وسقوط قطع الكبيرة غير قابلة للتقشير بالمحلول وبعد فترة وجيزة من الزمن (20 min) ينهار القضيب الموجب. لذلك تم العمل على إنتقاء قيمة وسطية 0.5M والتي تبين من خلالها أن معدل التقشير جيد دون حدوث اي انهيار للمسرى الموجب. يبين الشكل التوضيحي (3-8) الخطوات التفصيلية للتجربة المنجزة، فيما يظهر الشكل (3-9) صوراً للعينات التي قمنا حُضرت وفقاً لهذه الطريقة بدءاً من اللحظات الأولى لعملية التقشير (a) (3-9) وفي اثناء عمليات التنقية والتنظيف (b) (3-9) ووصولاً للمحلول النهائي لأكسيد الجرافين بعد التجفيف والتثبيت في الماء منزوع الشوارد وبتركيز  $1 \frac{mg}{ml}$  (1ppm) (c) (3-9).



الشكل (3-8): مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO بالطريقة الكهركيميائية عند استخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت.



الشكل (3-9): صور لمحلول GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام كبريتات الامونيوم ككهرليت (a) عند بدء التفشير، (b) اثناء عمليات التنقية والتنظيف، (c) بعد التجفيف والتشتيت في الماء منزوع الشوارد.

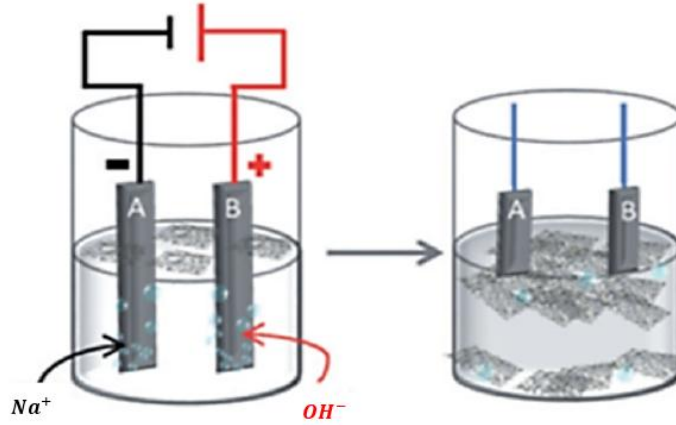
### 3.3.3. تحضير أكسيد الغرافين بالطريقة الكهركيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت

بعد دراسة أثر الكهرليت الحمضي والملحي على عملية تقشير الغرافيت قمنا بدراسة نوع آخر من الكهرليت، حيث تمّ انتقاء كهرليت قلوي وهو هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  وتعتبر هذه الدراسة بمثابة دراسة مرجعية كونها لم تدرس بمفردها كعامل تقشير من قبل في الأدبيات. حيث نطالع في الأدبيات استخدام  $NaOH$  أو  $KOH$  كمادة إضافية مساعدة في عملية التقشير مع وجود كهرليت آخر. يبين الجدول (3-3) الكهرليات الحاوية على  $NaOH$  أو  $KOH$  حسب ما ورد في بعض الأدبيات.

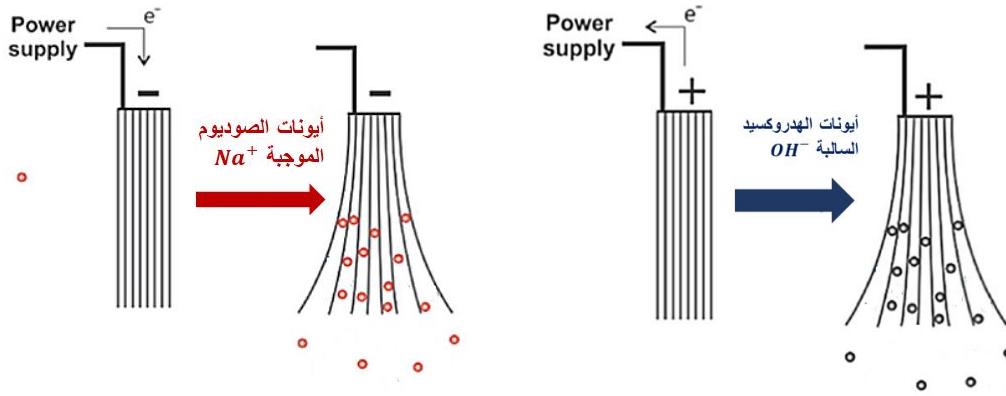
الجدول (3-1) بعض الكهرليات الحاوية على  $NaOH$  أو  $KOH$  وفقاً للأدبيات.

مسرى العمل	نوع الغرافيت	نوع الكهرليت
الموجب والسالب	<i>Graphite Sheet</i>	0.1M TBA. $HSO_4$ , $NaOH$ [81]
الموجب	<i>Graphite foil</i>	0.25M $H_2SO_4$ , $KOH$ [82]
الموجب	<i>Graphite Sheet</i>	1M $Na_2S_2O_3$ 0.5M $NaClO_4$ 0.5M $NaOH$ [83]
الموجب والسالب	<i>Graphite plate</i>	13.5 wt% $H_2SO_4$ 30%wt $KOH$ [84]
الموجب والسالب	<i>Graphite flakes</i>	0.2M $H_2SO_4$ 30%wt $KOH$ [85]
الموجب	<i>Graphite flakes</i>	0.5g HCPCP in 100ml $H_2O$ $NaOH$ [86]

تتجلى أهمية استخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت كونها تقوم بعملية تقشير مضاعف على كل من المسريين السالب والموجب في آن واحد كما هو موضح في الشكل (3-10)، ويمكن شرح آلية عملية التقشير كما هو موضح بالشكل (3-11): تهاجم أيونات الصوديوم  $Na^+$  المسرى السالب لتتغلغل بين طبقات الغرافيت وتعمل على زيادة البعد بين الطبقات ومن ثم تقوم بعملية التقشير للغرافيت، بينما تهاجم أيونات الهيدروكسيد السالبة  $OH^-$  المسرى الموجب لتتغلغل بين طبقاته ولتقوم بعملية التقشير أيضاً.



الشكل (10-3) شكل توضيحي يبين التفشير على المسريين الموجب والسالب عند استخدام  $NaOH$  ككهرليت في الطريقة الكهركيميائية

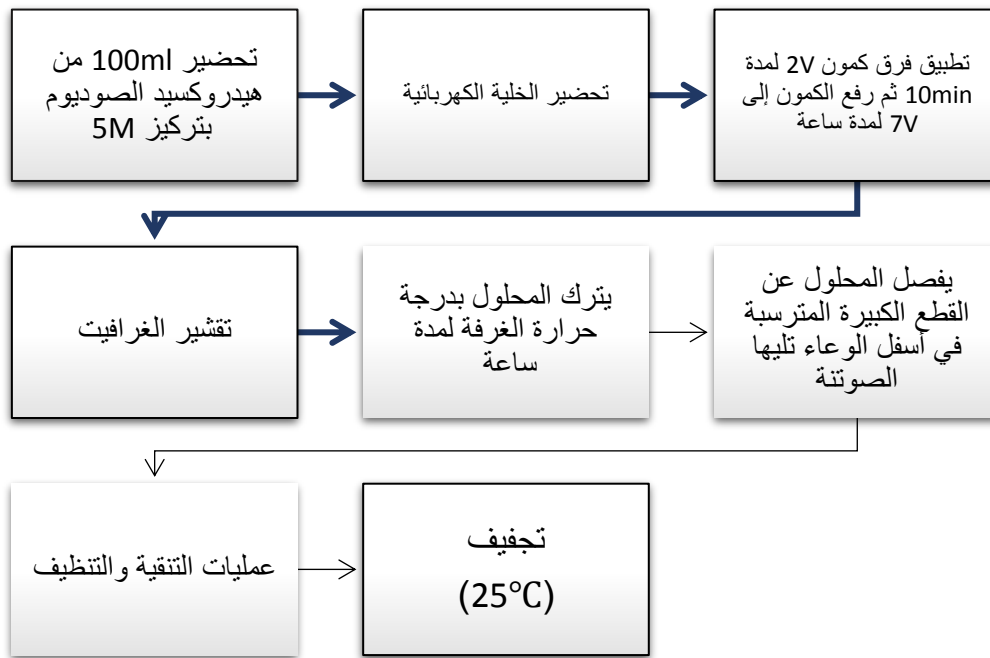


الشكل (11-3) شكل توضيحي لآلية تغفل الأيونات بين طبقات الغرافيت

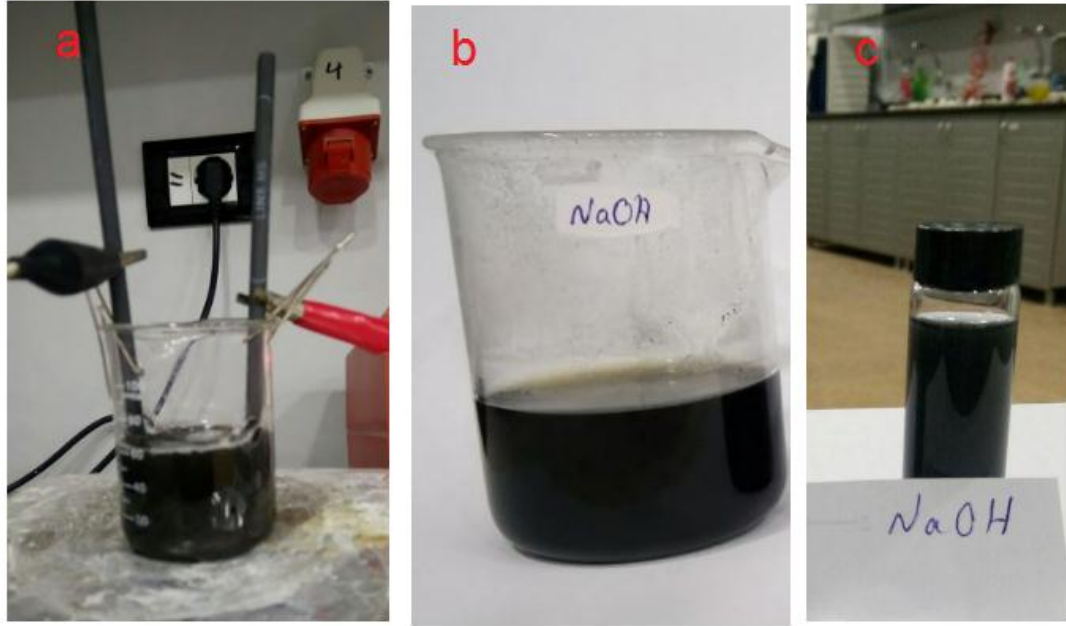
لتحديد التركيز المثالي لعملية التفشير من حيث كفاءة الأداء ومعدل التفشير والمردود قمنا بدراسة تأثير عدد من التراكيز المختلفة. تبين عند استخدام تركيز منخفض من  $NaOH$  (1M) أن معدل التفشير منخفض جداً والمردود منخفض وعند زيادة التركيز ليصل إلى (10M) تبدأ عملية التفشير فور تطبيق الكمون 2 V تقريباً وتزداد بشكل ملحوظ مع رفع الكمون إلى 7V مع ملاحظة اقتلاع قطع كبيرة تتساقط ضمن المحلول. لإجراء عملية تسوية بين معدل التفشير وحجم الشرائح المنفشرة قمنا بتطبيق وانتقاء تركيز وسطي لـ  $NaOH$  (5M).

يبين الشكل (12-3) مخطط توضيحي لخطوات التجربة. كما يظهر الشكل (13-3) صور لإحدى العينات التي قمنا بتحضيرها وفقاً لهذه الطريقة وذلك في اللحظات الأولى لعملية التفشير الشكل (13-3(a)) ثم أثناء عمليات التنقية والتنظيف الشكل (13-3(b)) والمحلل النهائي

لأكسيد الغرافين بعد التجفيف والإذابة في الماء بتركيز  $1 \frac{mg}{ml}$  (1ppm) الشكل (13-3(c)). نلاحظ من الصور اللون الاسود القاتم خلال جميع مراحل التقشير والتنقية والتبعثر وهذا يدل على المردود الجيد لعملية التقشير. كما لوحظ استقرارية عالية وعدم حدوث أي ترسيب لعدة أشهر بعد عملية الإذابة والتشتت في الماء.



الشكل (12-3): مخطط توضيحي لخطوات تحضير GO بالطريقة الكهركيميائية مع استخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت



الشكل (3-13): صور محلول *GO* المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت (a) بعد 30 ثانية من بدء التفشير، (b) اثناء عمليات التنقية والتنظيف، (c) بعد التجفيف الاذابة في الماء المقطر.

وجدنا بعد دراسة تأثير نوع الكهرليت المستخدم اثناء عملية التفشير، أن عملية التفشير عند استخدام *NaOH* كانت هي الأسرع والأكثر استقراراً والأعلى مردوداً عند مقارنتها مع المحاليل الأخرى المدروسة.

#### 4.3.3. عمليات التنقية والتنظيف:

استغرقت عملية التنقية للعينة الواحدة مدّة طويلة من الزمن تتراوح بين يومين إلى خمسة أيام، مما يجعل تلك مرحلة هي الأطول من بين مراحل الحصول على *GO*. اتبعت عدة خطوات للتنقية وللتخلص من الشوائب والأيونات العالقة في المحلول اثناء تحضير عينات من *GO*.

تبدأ عملية التنقية بالغسيل بالماء المقطر لعدة مرات، ومن ثم فصل الراسب بواسطة مثقلة ( $6000 \text{ rpm}$ ) ولمدة  $20 \text{ min}$  ثم غسيل المادة الناتجة بحمض كلور الماء منخفض التركيز 5% للتخلص من الايونات المعدنية في المحلول ومن ثم إجراء عملية تنقيت مرة ثانية ( $4000 \text{ rpm}$ ) لمدة  $10 \text{ min}$  ثم الغسيل بالماء وتكرار عملية التنقيت ( $6000 \text{ rpm}$ ) لمدة  $20 \text{ min}$  يتبع ذلك الغسيل بالإيتانول ومن ثم التنقيت للمرة الاخيرة ( $4000 \text{ rpm}$ ) لمدة  $10 \text{ min}$ . تكرر جميع الخطوات السابقة مرة ثانية لتنتهي بذلك عملية التنقية. بهذه الطريقة يمكن

التخلص من الأيونات المعدنية ومركبات الكبريت العالقة في محلول GO كما اثبتت ذلك النتائج المذكورة في الفقرة (2.6.3).

### 4.3. تحضير أكسيد الغرافين المرجع

أتبعت عدة طرائق لإرجاع GO بهدف الحصول على rGO لتشمل طرائق كيميائية وأخرى حرارية وحيوية وغيرها، تم اتباع طريقة الارجاع الحراري لكونها بسيطة ولا تحتاج الى اجهزة معقدة وأمنة وسريعة لا تحتاج الى وقت طويل. قمنا بعملية الارجاع عند درجة حرارة منخفضة نسبياً بحيث لا تتجاوز  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  في جو من الأرجون، تم إرجاع جميع عينات GO المحضرة بالطريقتين الكيميائيتين والكهركيميائية حرارياً عن طريق تسخينها في فرن مغلق بدرجة حرارة  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  في جو من الأرجون لمدة 8 ساعات متواصلة.

تظهر الدراسات السابقة أن ارجاع GO عند درجات حرارة أقل من  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  في جو من غاز خامل تحدث عند مجالين رئيسيين أول حول درجة الحرارة  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  حيث يتم عنده التخلص من وظائف الهيدروكسيل والايوكسيد في حين تختفي الوظائف الاكسجينية الأخرى عند درجة الحرارة  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  [89,88,87]

تشير النتائج إلى أن قوام أكسيد الغرافين المرجع حرارياً انطلاقاً من GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية rGO-ECh الشكل (14-3(a)) مختلف عن ذلك المحضر إنطلاقاً من أكسيد الغرافين المحضر بالطريقة الكيميائية rGO-Ch الشكل (14-3(b)). حيث نلاحظ أن حبيبات rGO-ECh أنعم وذات مردود أكبر مقارنة مع ذلك المحضر انطلاقاً من الطريقة الكيميائية حيث يلاحظ تشكل قشور كبيرة غير قابلة للطحن وبكمية أقل، وهذا يتوافق مع الأدبيات التي تشير إلى اختلاف في بنية GO باختلاف طريقة وشروط ومعاملات التحضير ونوع الغرافيت المستخدم.



الشكل (3-14): عينات أكسيد الجرافين المرجع المحضرة (a) أكسيد الجرافين محضر كهركيميائياً. (b) أكسيد الجرافين محضر كيميائياً.

### 5.3. دراسة تأثير المذيب على استقرارية GO في محلوله:

من المعروف ان GO ذو السلوك المحب للماء وينحل في معظم المذيبات القطبية بما فيها الماء الذي يعد مذيباً ممتازاً لـ GO، يعزى ذلك إلى تشكيله روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء، ولكن أثناء عملية الإرجاع يتم التخلص من معظم المجموعات الاكسجينية في GO مما يؤثر على انحلاليتها.

بهدف دراسة انحلالية GO في المذيبات المختلفة والقدرة على اختيار المذيب الأفضل لضمان عدم إعادة تجمع وتكتل شرائح GO المحضرة قمنا بدراسة تأثير عدة مذيبات قطبية على استقراريته. اخترنا لهذه الدراسة إحدى عينات GO-ECh من أجل NaOH ككهرليت، حيث تم تحضير أربعة محاليل من GO لها نفس التركيز  $0.5 \text{ mg/ml}$  وذلك عن طريق إذابة  $1 \text{ mg}$  من مسحوق GO في  $2 \text{ ml}$  من المذيب، وقد استخدمنا المذيبات الآتية: الماء المقطر و water والأسيتون والإيثانول وثنائي متيل الفورم أميد DMF .

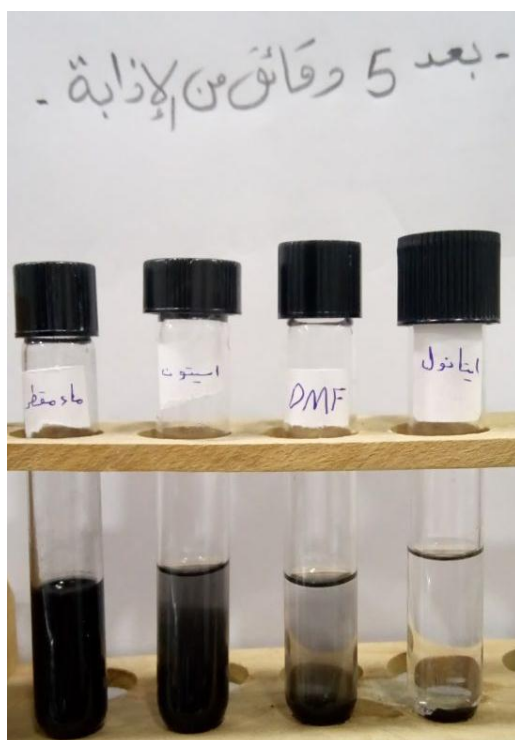
تم أخذ صور للمحاليل بعد 5 دقائق من المزج (الشكل 3-15) ومن ثم بعد 5 دقائق من الصوتنة لمدة 30 دقيقة (الشكل 3-16) و كذلك بعد 24 ساعة (الشكل 3-17) .

نلاحظ انحلالية GO في الماء بعد المزج مباشرة وبشكل كامل، في حين كانت الانحلالية أقل في الأسيتون ومن ثم DMF ويبدو بشكل واضح عدم انحلال GO في الإيثانول.

أما بعد الصوتتة فإن GO أذيب بشكل كامل في المذيبات الأربعة، لكنه لم يحافظ على ذوبانيته لليوم التالي إلا في الماء المقطر، والجدير بالذكر أن GO حافظ على ذوبانيته في الماء حتى ستة أشهر بعد الإذابة، وبالتالي فإنه يمكن اعتبار الماء المقطر مذيباً ممتازاً لهذه العينات، ويعود ذلك إلى وجود بعض الوظائف الأكسجينية في هذه العينة وذلك بالاعتماد على الطبيعة المحبة للماء في حالة GO والطبيعة الكارهة للماء في حالة الغرافين النقي، نطالع في المراجع تفسيراً إضافياً لهذه الانحلالية وهو التوتر السطحي للمذيب.

تشير الدراسات السابقة إلى أن التوتر السطحي للمذيب يلعب دوراً مهماً في انحلالية GO [90,91]، هذا بالإضافة إلى إن وجود الوظائف الأكسجينية في أكسيد الغرافين يرفع توتره السطحي إلى حوالي  $62\text{ mN}$  [92]. يبين الجدول (3-2) قيم التوتر السطحي للمذيبات المستخدمة في هذه الدراسة، حيث نلاحظ أن قيمة التوتر السطحي للماء هي الأقرب لقيمة التوتر السطحي لـ GO ثم DMF ثم الإيثانول، وهذا ينسجم بشكل كبير مع النتائج التي حصلنا عليها، غير أن الذوبانية في الأسيتون تفوقت على الذوبانية في DMF على الرغم من أن قيمة التوتر السطحي لـ DMF أعلى من قيمة التوتر السطحي للأسيتون كما ان الأسيتون لا يشكل روابط هيدروجينية مع GO لعدم احتوائه على ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة عالية الكهرسلبية، هذا ولو أن الروابط الهيدروجينية هي المسؤول الرئيسي عن الذوبانية لكان الإيثانول مذيباً جيداً لـ GO، مما يرجح وجود عوامل أخرى تجعل من الإيثانول مذيباً جيداً لـ GO ذو البنية غير الستيكوميترية وغير المحددة بشكل دقيق مما يطرح أسئلة جديدة في مجال أبحاث مشتقات الغرافين والتي لن يتم الإجابة عنها بشكل دقيق دون إجراء دراسات مستقبلية مفصلة حول كيمياء مشتقات الغرافين.

لم نقوم بدراسة ثباتية rGO وذلك لأن ما يهمنا هو ثباتية GO وضمان عدم إعادة تكثفها في المذيب، وبالتالي استطعنا استنتاج ان عينات GO المحضرة لدينا بالطريقة الكهركيميائية بوجود NaOH ككهرليت يمكن تخزينها لمدة تتجاوز الستة أشهر في الماء المقطر، بحيث نستطيع ارجاعها حرارياً بكل سهولة قبل الاستخدام في تحضير المواد المركبة أو أي تطبيقات أخرى مناسبة، وهذه إحدى النقاط الإيجابية إقتصادياً لهذه الطريقة.



الشكل (3-15): GO في المذيبات المختلفة (الماء المقطر-الاسيتون-ثنائي متيل اميد -الايثانول) بعد الاذابة بخمس دقائق



الشكل (3-16): GO في المذيبات المختلفة (الماء المقطر-الاسيتون-ثنائي متيل اميد -الايثانول) بعد الصوتنة بخمس دقائق



الشكل (3-17): GO في المذيبات المختلفة (الماء المقطر-الاسيتون-ثنائي متيل اميد -الايثانول) بعد الاذابة بـ 24 ساعة

الجدول (3-2): قيم التوتر السطحي للمذيبات المستخدمة

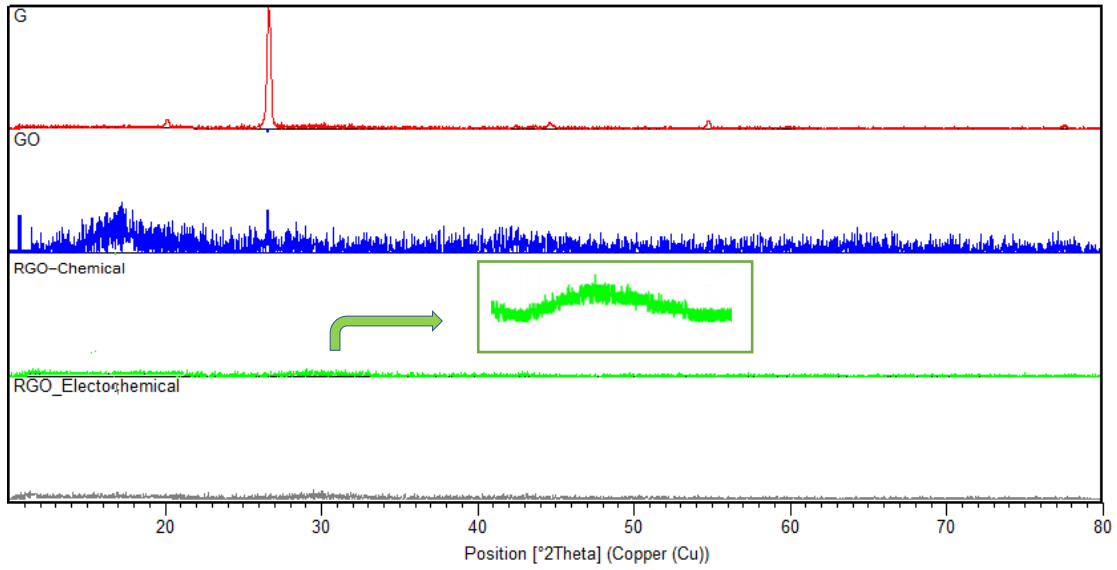
التوتر السطحي $mN/m$	المذيب
72.8	الماء المقطر
25.2	الاسيتون
22.1	الايثانول
37.1	DMF

### 6.3. التوصيف البنوي Structural Characterization

#### 1.6.3. انعراج الأشعة السينية (XRD)

وصفت البنية البلورية للعينات المحضرة من rGO و GO بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية ومقارنتها مع عينة مرجعية من الغرافيت بواسطة طيف إنعراج الأشعة السينية ضمن المجال  $10^\circ - 80^\circ = 2\theta$  كما هو موضح في الشكل (3-18).

نلاحظ أن طيف إنعرج الغرافيت النقي يظهر قمة حادة و شديدة عند  $26.58^\circ$  تعود هذه القمة إلى البنية البلورية المنتظمة للغرافيت، تتزاح هذه القمة من أجل GO لتظهر على شكل قمة عريضة تمتد على المجال ( $15^\circ - 18^\circ$ )، يمكن تفسير هذا الانزياح بزيادة المسافة بين الطبقات في الغرافيت نتيجة دخول المجموعات الوظيفية الأكسجينية بينها، أما ظهورها على شكل قمة عريضة غير واضحة بشكل كبير فيعود إلى ان بنية GO غير المنتظمة تجعل منه مادة غير متبلورة في معظم مناطقها. من أجل طيف rGO فإن القمة العريضة تصبح أقل شدة ويزداد عرضها مع انزياحها إلى المجال ( $23^\circ - 30^\circ$ ) و يعزى ذلك إلى التناقص الكبير للمجموعات الأكسجينية بين الطبقات مما يسبب تناقص الأبعاد بين الطبقات. بالمقارنة مع الدراسات السابقة فإننا نطالع في المراجع أن قمة GO تكون عريضة وتظهر في حالة الأكسدة الشديدة عند  $10.80^\circ$  [94-93] حيث تكون عندها المسافة بين الطبقات  $0.82 \text{ nm}$  بعد أن كانت في حالة الغرافيت النقي  $0.34 \text{ nm}$  [95]، يمكننا تفسير ظهور القمة في طيف GO لدينا في مجال مختلف الذي هو ( $150 - 180$ ) إلى أن الأكسدة لم تكن شديدة وبالتالي لم تزداد الأبعاد بين الطبقات بشكل كبير وهذا يلعب دوراً إيجابياً في الإرجاع مما سيقلل العيوب البلورية أثناء انتزاع المجموعات الأكسجينية من على سطح وحواف شرائح GO أثناء الإرجاع. أما في حالة rGO فإن القمة تظهر عريضة في معظم الدراسات و تظهر في مجالات واسعة بين ( $220 - 350$ ) [96]، وهذا يتطابق نوعاً ما مع النتائج التي حصلنا عليها مع ظهور قمة غير مرغوبة في عينات rGO لدينا تمتد على مجال واسع بشدة منخفضة جداً بين ( $100 - 200$ ) ، يمكن أن يعزى ذلك إلى قيامنا بتوضيح شرائح rGO على ركيزة زجاجية بدلاً من كبسها على شكل أقراص وعدم التمكن من إعادة القياسات على جهاز XRD حيث إكتفينا فقط بدراسة عينة GO المحضر كيميائياً بطريقة هيومر المعدلة وعينة rGO الناتج عن GO المحضر بنفس الطريقة وكذلك عينة rGO الناتج عن عينة محضرة بالطريقة الكهركيميائية باستخدام حمض الكبريت ككهرليت.



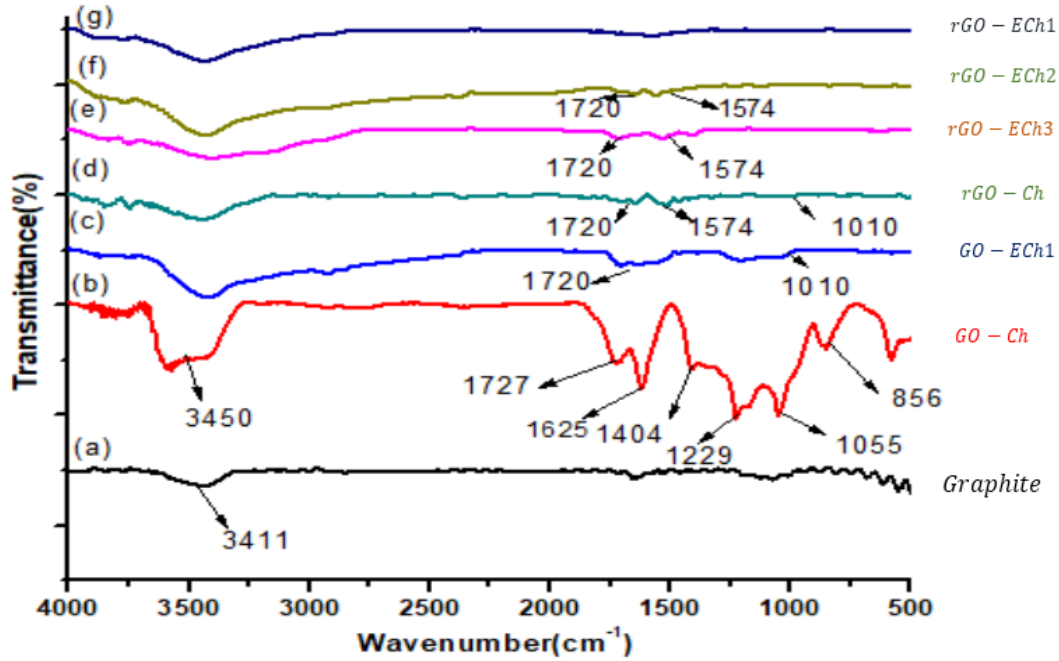
الشكل (18-3): أطياف انعراج الأشعة السينية للجرافيت، GO، rGO

### 2.6.3. توصيف العينات ضوئياً بواسطة مطيافية الأشعة تحت الأحمر

بعد اجراء الدراسة البنيوية للعينات المحضرة، قمنا بدراسة الخواص الضوئية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR في المجال ( $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) والموضح بالشكل (3-19).

نلاحظ من طيف FTIR للجرافيت الشكل (a) (3-19) وجود قمة ضعيفة عند  $3411 \text{ cm}^{-1}$  تشير إلى وجود الرابطة O-H ويعزى ظهور تلك الرابطة إلى الرطوب . أما في طيف GO الشكل (b) (3-19)، تظهر قمة عريضة عند  $3450 \text{ cm}^{-1}$  تدل على اهتزاز الرابطة O-H، وتعود القمة  $1727 \text{ cm}^{-1}$  إلى اهتزاز رابطة الكربونيل C=O، والقمة  $1625 \text{ cm}^{-1}$  إلى اهتزاز الرابطة C=C، بينما القمم  $1404 \text{ cm}^{-1}$  و  $1229 \text{ cm}^{-1}$  و  $1055 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى O-H و C-O epoxy و C-O alkoxy على التوالي. يمكن تحليل الشدة الكبيرة في قمم الإمتصاص في GO إلى الكثافة العالية للمجموعات الوظيفية الأوكسجينية الناتجة عن عملية الأكسدة. عند إرجاع GO إلى rGO يلاحظ اختفاء القمة عند  $3400 \text{ cm}^{-1}$  العائدة إلى الرابطة O-H. في حين نلاحظ انخفاض في شدة القمة عند  $1720 \text{ cm}^{-1}$  العائدة إلى اهتزاز رابطة الكيتون C=O ويعود ذلك إلى فقدان عدد كبير من مجموعات الكيتون التي كانت موجودة في GO، مع ظهور قمة جديدة عند  $1574 \text{ cm}^{-1}$  العائدة إلى اهتزاز الرابطة العطرية C=C و التي تعتبر بمثابة بصمة واضحة لتشكل أكسيد الجرافين المرجع. مع ملاحظة أن شدة القمة التي تظهر عند  $1010 \text{ cm}^{-1}$  و العائدة إلى C - O ضعيفة جداً، مما يشير إلى أن المجموعات الوظيفية مثل الكحول والإسترات والكربوهيدرات قد تم تخفيض نسبتها في rGO مقارنة مع GO [97,98].

نلاحظ أن نسبة الوظائف الأكسجينية في GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام  $NaOH$  الشكل (19-3(c)) منخفضة بشكل كبير مقارنة مع الوظائف الأكسجينية في GO المحضر بالطريقة الكيميائية الشكل (19-3(b))، مما يعكس إيجاباً على rGO الناتج و هذا واضح في الطيف العائد إليه الشكل (19-3(g)).



الشكل (19-3): أطياف الأشعة تحت الحمراء لكل من الغرافيت (a) GO (b)، rGO (c-d-e-f-g)،

ان قمم العائدة للكبريت التي تظهر في العديد من الدراسات تدل على وجود نسبة من حمض الكبريت غير المتفاعل بالإضافة روابط مشتركة بين الكبريت و الكربون في المادة المحضرة والتي يمكن التخلص منها من خلال عمليات التنقية المتعاقبة باستخدام حمض كلور الماء HCl والإيثانول والماء، هذه الشوائب تبقى عالقة بشرائح مشتقات الغرافين المحضرة عند عدم النجاح الكامل لعملية التنقية.

تظهر أطياف FTIR عدم وجود أي قمة واضحة عائدة للكبريت مما يشير إلى نجاح عمليات التنقية والتنظيف المتبعة باستخدام الماء المقطر وحمض كلور الماء والإيثانول للتخلص من الأيونات والشوائب التي من الممكن ان تكون قد علقت في المحلول أثناء التحضير بالطريقة الكيميائية او الطريقة الكهركيميائية (عند استخدام حمض الكبريت أو كبريتات الأمونيوم ككهرليت)، يظهر الجدول (3-3) قمم FTIR العائدة لحمض الكبريت وأيون  $HSO_4^-$  والمركبات العضوية المختلفة الحاوية على الكبريت والتي لا يظهر أي منها بشكل واضح في أطياف FTIR

الشكل (3-19)، بالمقابل فإن عمليات التنقية المتعاقبة لـ GO قد تكون أدت على زيادة عدد المجموعات الاكسجينية في GO والتي استطعنا التخلص من معظمها لاحقاً من خلال عملية الإرجاع الحراري.

استطعنا من خلال طيف FTIR معرفة أن الكبريت غير موجود في العينات النهائية الناتجة أو أن نسبته قليلة جداً، لكن لا يمكننا الجزم بشكل قاطع أننا قد تخلصنا من الشوائب وأيونات ومركبات الكبريت بشكل كامل حيث أن ذلك يحتاج إلى أجهزة توصيف غير متوفرة لدينا مثل مطيافية الأشعة السينية الإلكترونية X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

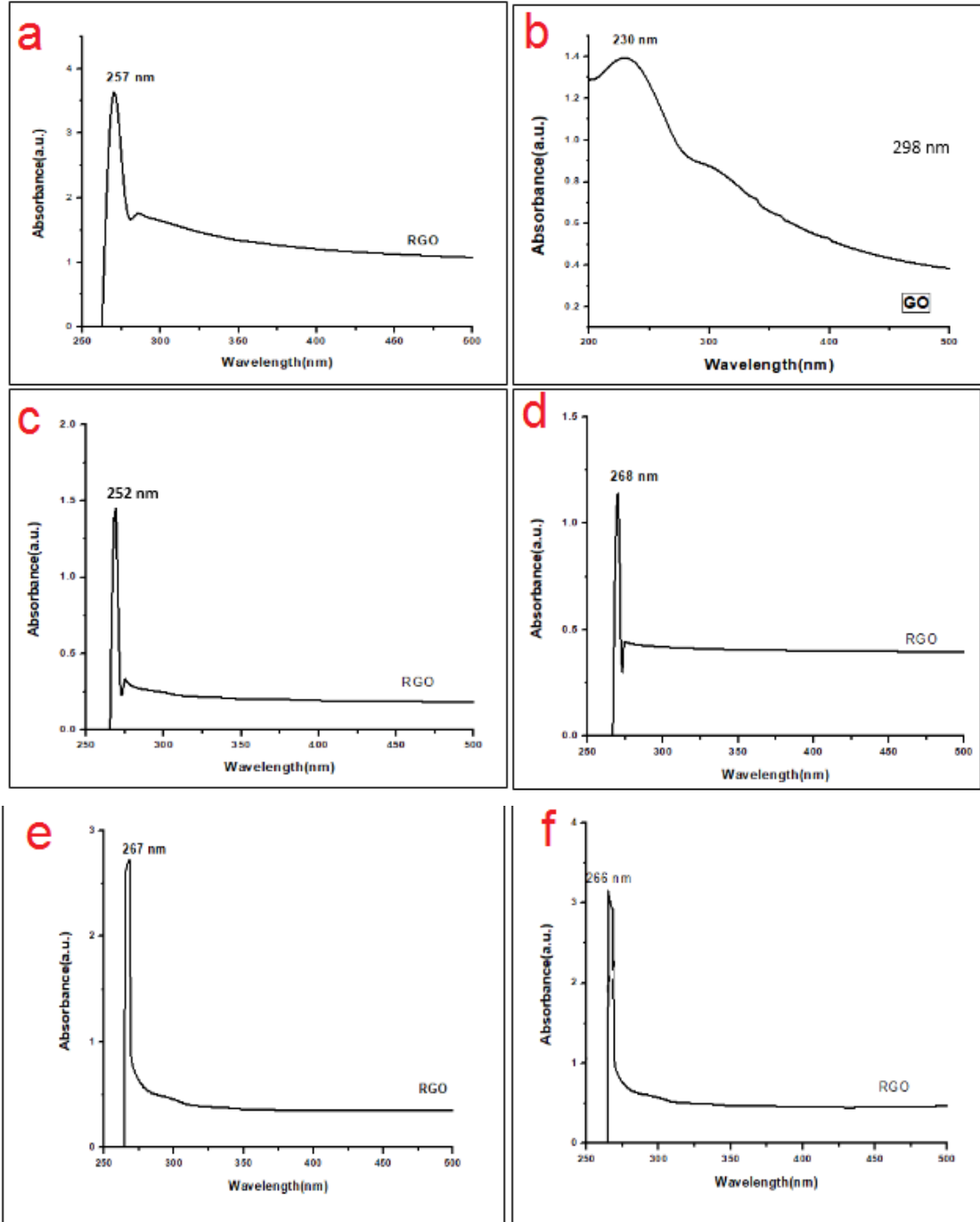
الجدول (3-3) قمع FTIR العائدة لحمض الكبريت وأيون  $HSO_4^-$  والمركبات العضوية المختلفة الحاوية على الكبريت

Sulfur Compound	1400	1350	1300	1250	1200	1150	1100	1050	1000	950	900	850	800 cm <sup>-1</sup>
Bisulfate ion (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )					s			s				m	
Sulfuric Acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )					s			m				m	
Covalent sulfate (RO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	s				s								
Covalent sulphonate R-SO <sub>2</sub> -OR'	s				s								
Cyclic sulphoxide R-S(=O)-R'								s					

### 3.6.3. توصيف العينات ضوئياً بواسطة UV-Vis:

وصفت عينات GO و rGO بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis ضمن مجال يتراوح من (200 إلى 500 nm) كما هو مبين في الشكل (3-20). يظهر طيف الامتصاص لـ GO المحضر بطريقة هيومر المعدلة ظهور قمة امتصاص عند  $\lambda_{max} = 230 \text{ nm}$  ناتجة عن الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  في الرابطة C-C في الحلقة العطرية، وكتف صغير عند 298 nm ناجم عن الانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  للرابطة C=O [99]. بعد إرجاع GO إلى rGO ينزاح الامتصاص نحو الأحمر لتظهر قمم الامتصاص عند الأطوال الموجية 267 و 268 و 266 و 257 nm (لكل من rGO-CH هيومر المحسنة و rGO-ECh و (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و rGO-ECh (NaOH) على

التوالي) يعود ذلك إلى فقدان عدد من المجموعات الوظيفية الأكسجينية وزيادة الحلقات العطرية، مما يسهل إثارة الإلكترونات عند طاقة أقل [100].

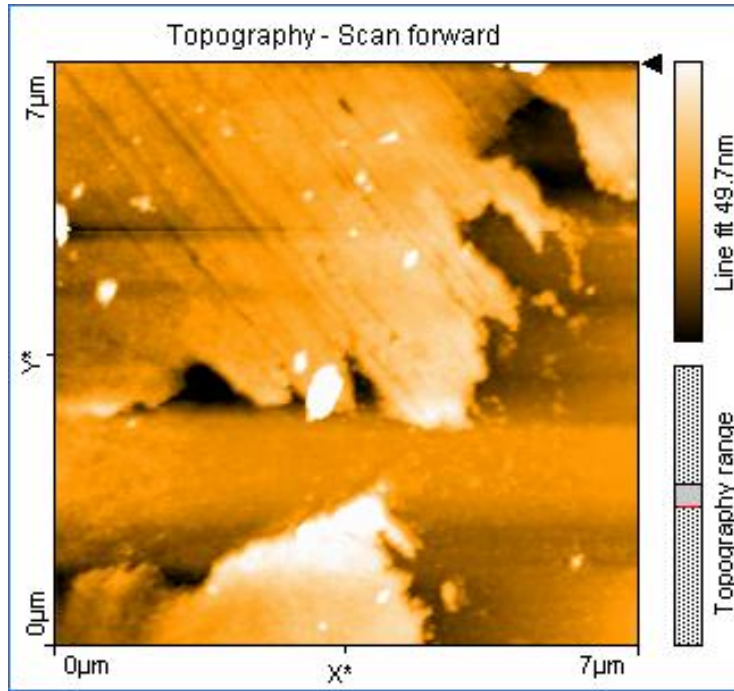


الشكل (3-20): أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية لكل من أكسيد الجرافين وأكسيد الجرافين المرجع المحضر بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية. (a) rGO هيومر المعدلة (b) GO هيومر المعدلة (c) rGO هيومر المحسنة (d) rGO الكهركيميائية ( $H_2SO_4$ ) (e) rGO الكهركيميائية ( $(NH_4)_2SO_4$ ) (f) rGO الكهركيميائية ( $NaOH$ )

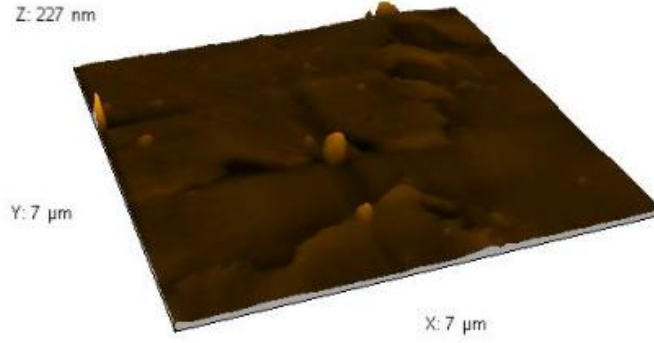
### 7.3. التوصيف المورفولوجي Morphological Characterization

#### 1.7.3 مجهر القوة الذرية AFM:

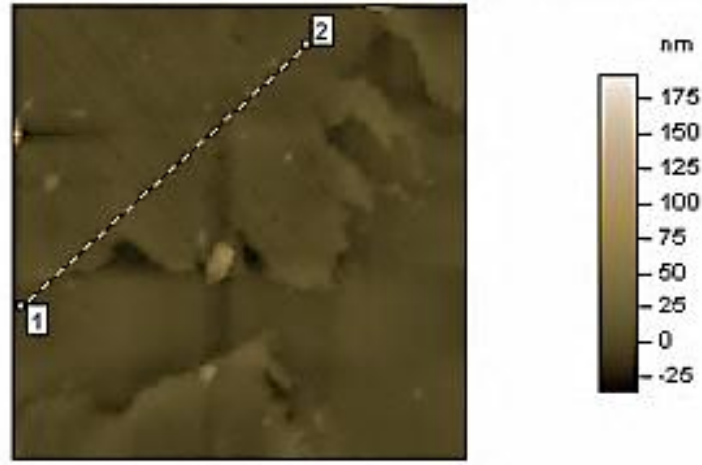
بعد تحضير كل من أكسيد الغرافين GO وأكسيد الغرافين المرّجَع rGO قمنا بدراسة مورفولوجيا السطح للعينات المحضرة بواسطة مجهر القوة الذرية AFM باستخدام نمط النقر (Tapping mode). بهدف الحصول على معلومات حول سماكة وأبعاد شرائح rGO التي حصلنا عليها استخدامها برنامج خاص لمعالجة الصور (nanosurf easyscan) ملحق بالمجهر. يظهر الشكل (3-21) صورة AFM ثنائية وثلاثية البعد ( $7\mu m \times 7\mu m$ ) لإحدى عينات أكسيد الغرافين المرّجَع المحضر بالطريقة الكهركيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ككهرليت التي توضح أن سماكة الشريحة  $3.86\text{ nm}$  و أبعادها  $5.98\mu m$  على اعتبار أن سماكة الطبقة الواحدة من rGO تساوي  $0.82\text{ nm}$  [95] يمكننا تحديد عدد الطبقات في العينة المدروسة بأنها أربع أو خمس طبقات حيث  $(\frac{3.86}{0.82} = 4.7)$ .



الشكل (3-21) (a) صورة AFM-2D بقياس  $7 \times 7\mu m^2$  لشريحة rGO-ECh



(b) صورة AFM-3D بقياس  $7 \times 7 \mu m^2$  لشريحة rGO-ECh

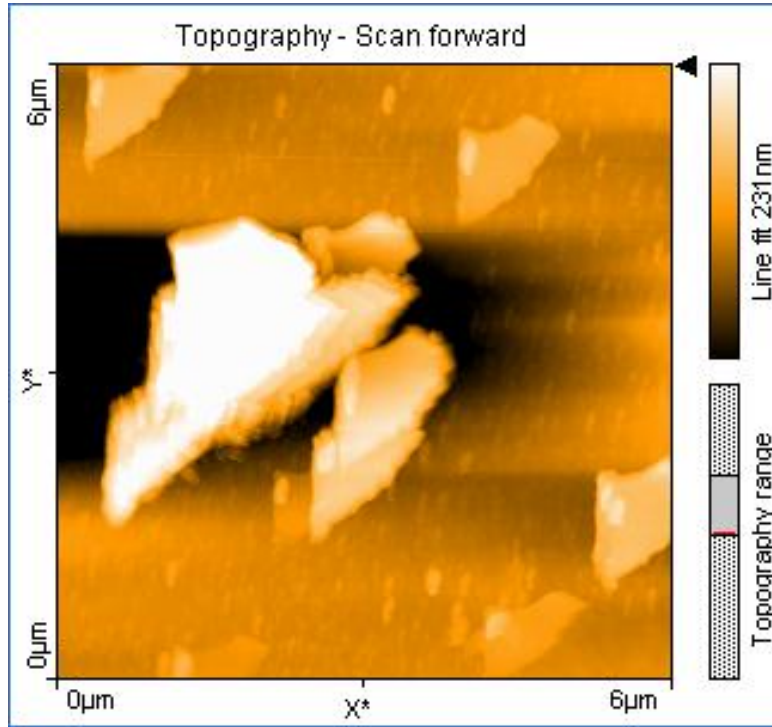


Cursor 1	Cursor 2
X = 0.137 $\mu m$	X = 4.56 $\mu m$
Y = -2.33 $\mu m$	Y = -6.4 $\mu m$
Z = -3.06 nm	Z = 0.801 nm
Horizontal distance	5.98 $\mu m$
Height difference	3.86 nm
Oblique distance	5.98 $\mu m$

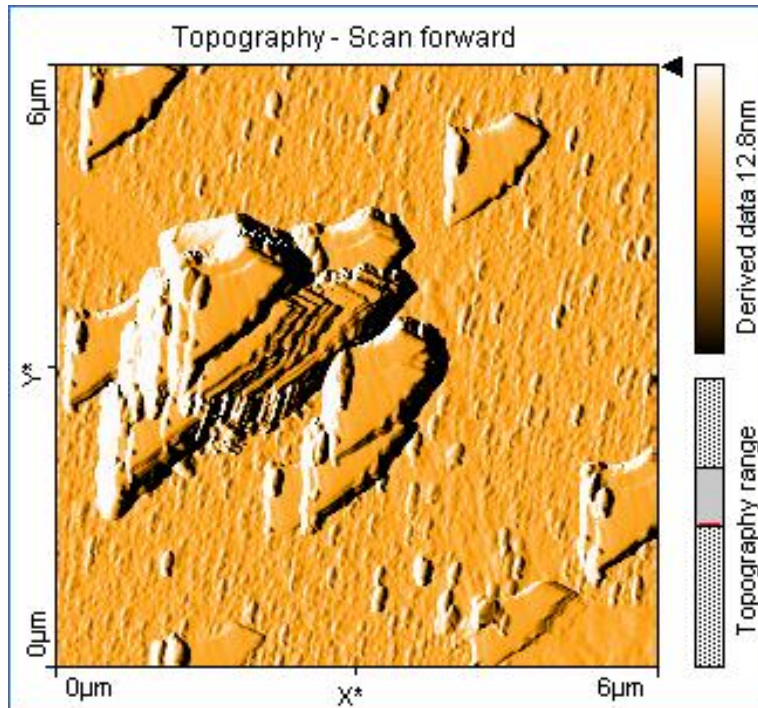
(c) صورة AFM توضح أبعاد وسماكة شريحة rGO-ECh

من أجل عينة أخرى لـ rGO-ECh محضر باستخدام حمض الكبريت ككهرليت (rGO-ECh-  $H_2SO_4$ ) وبعد الصوتنة لمدة 15 دقيقة نلاحظ من الشكل (22-3(a)) حصولنا على شرائح أحادية وثنائية الطبقات بالإضافة إلى شرائح متعددة الطبقات قد تصل إلى عشرات الطبقات، تبدو هذه الشرائح واضحة في الشكل (22-3(b)) أما أبعاد هذه الشرائح فهي تتراوح

بين الشرائح الصغيرة التي لا تتجاوز أبعادها  $0.1 \mu m$  وصولاً إلى شرائح من مرتبة الميكرومتر الواحد.

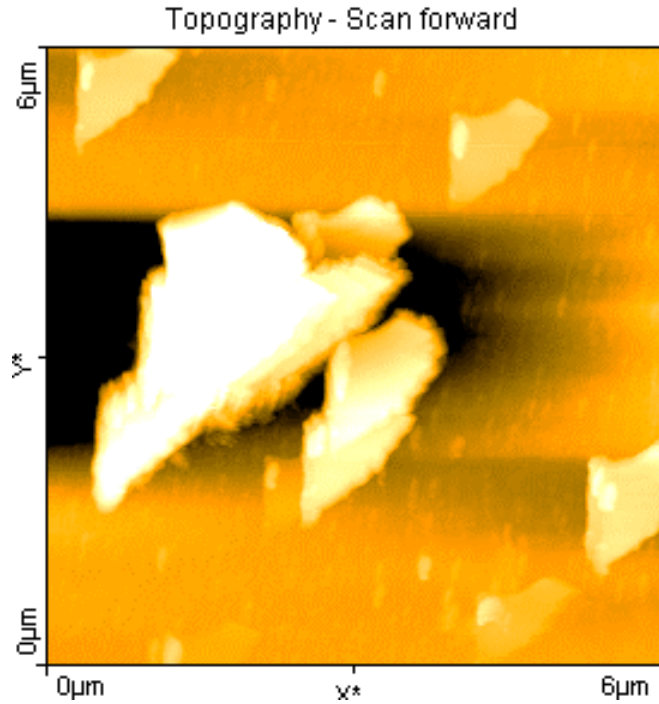


الشكل (3-22) (a) صورة AFM لشريحة rGO-Ech باستخدام حمض الكيريت ككهرليت

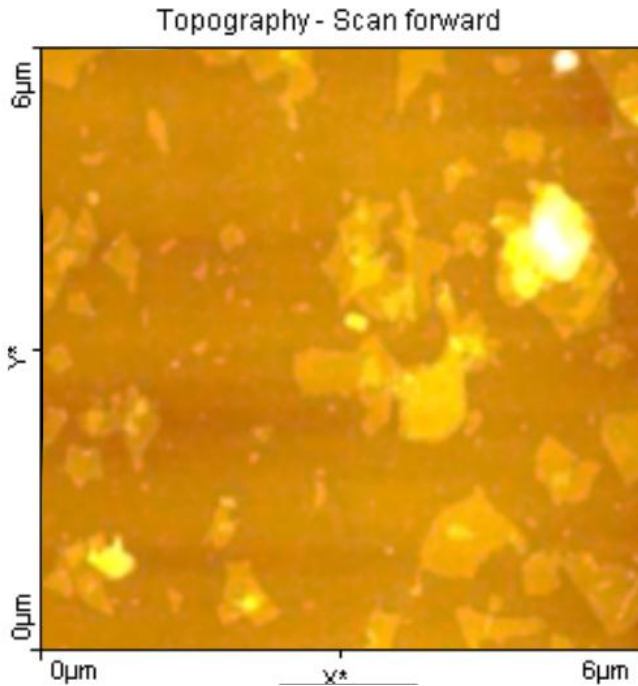


(b) صورة AFM لشريحة rGO-Ech باستخدام حمض الكيريت ككهرليت

لدراسة تأثير زمن الصوتنة على أبعاد وعدد طبقات شرائح rGO قمنا بتعريض العينة (rGO-ECH-  $H_2SO_4$ ) السابقة للصوتنة لمدة 60 دقيقة بعد أن كان زمن الصوتنة 15 دقيقة ، نلاحظ الحصول على شرائح متعددة الطبقات ذات أبعاد كبيرة نسبياً من أجل زمن الصوتنة القصير كما هو موضح في الشكل (23-3(a)) في حين تتحول إلى شرائح ذات عدد طبقات أقل مع تناقص أبعاد الشرائح بشكل ملحوظ عند التعرض لزمن صوتنة أطول الشكل (23-3(b)).

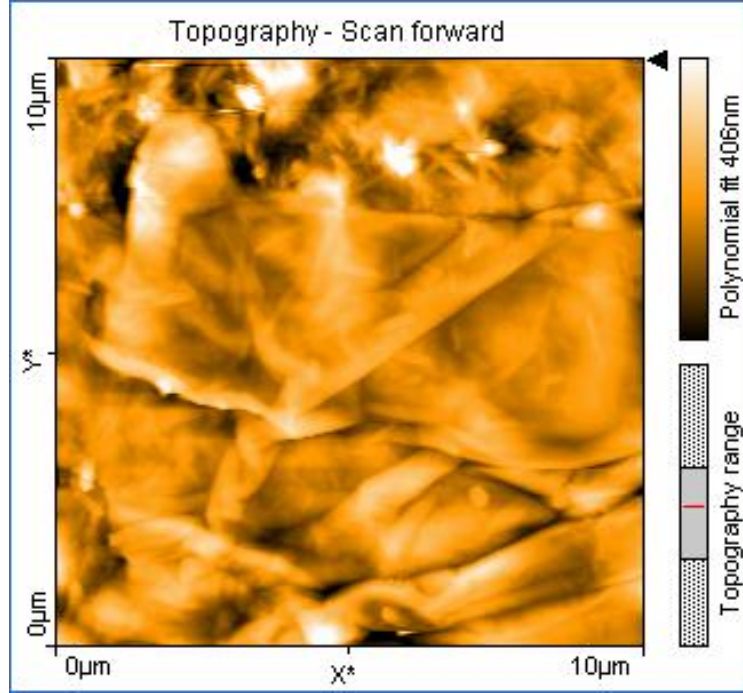


الشكل (23-3) (a) صورة AFM لعينة (rGO-ECH-  $H_2SO_4$ ) بعد 15 دقيقة صوتنة



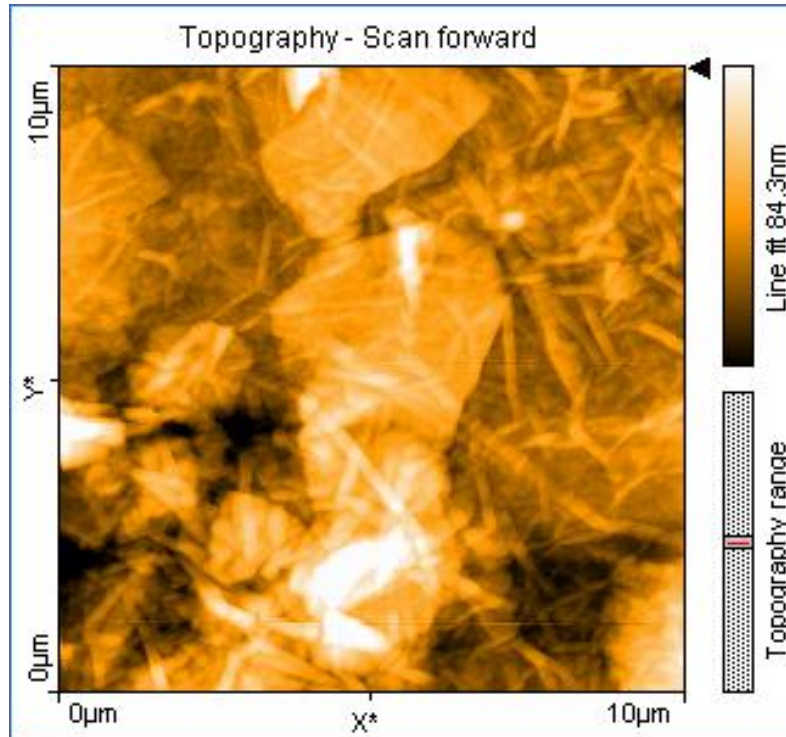
(b) صورة AFM لعينة (rGO-ECH-  $H_2SO_4$ ) بعد 60 دقيقة صوتنة

تبين صورة AFM الموضحة في الشكل (3-24) مورفولوجيا السطح لاجدى عينات GO المحضر بالطريقة الكهركيميائية حيث يلاحظ وجود شرائح GO مطوية كالمناديل الورقية وتبدو شفافة مما يدل على السماكة الصغيرة بحيث تكون أحادية أو ثنائية الطبقة.

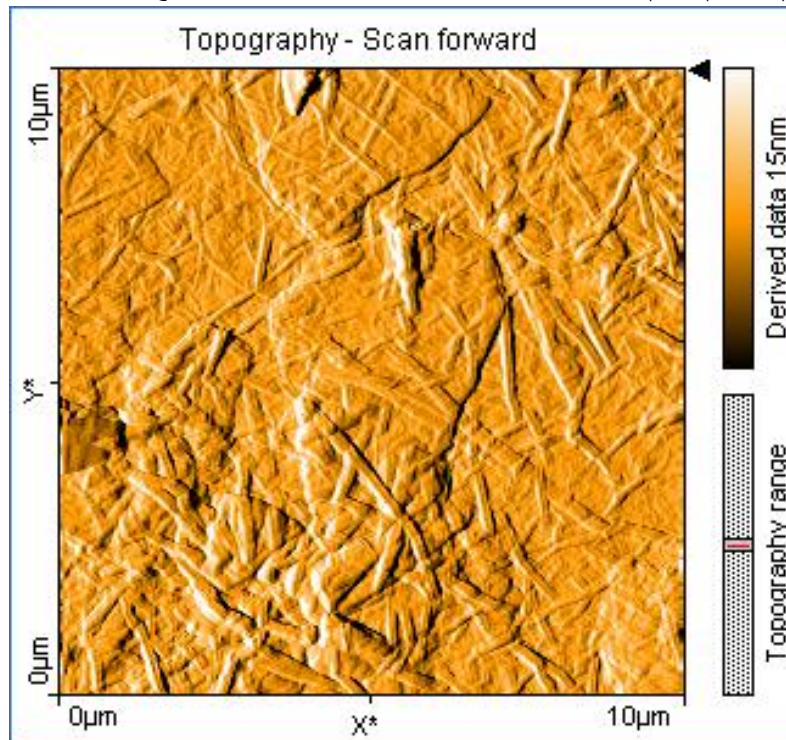


الشكل (3-24) صورة AFM لعينة GO محضر بالطريقة الكهركيميائية

كما تم الحصول على بنى نانوية من أكسيد الغرافين المرجع في احدى العينات حيث حصلنا على شرائح rGO بأبعاد تصل إلى  $4 \mu m$  تتوضع عليها قضبان نانوية من rGO كما هو مبين بالشكل (3-25)



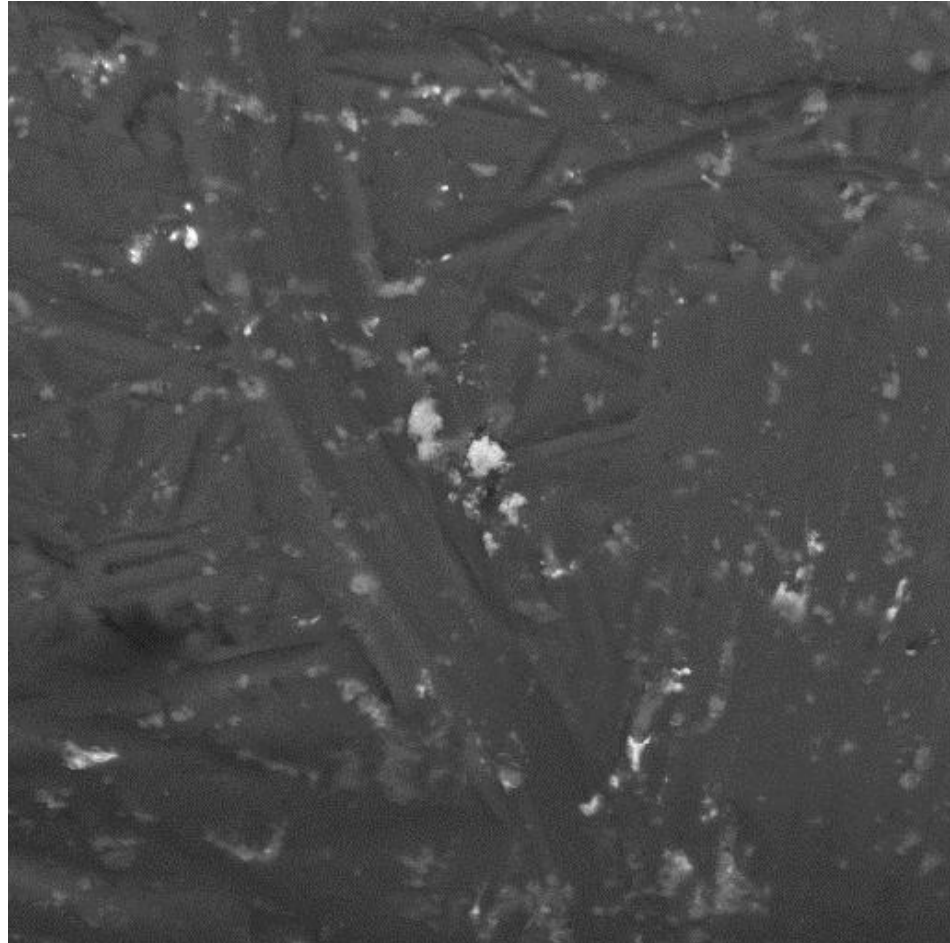
الشكل (3-25) : (a) صورة AFM لعينة rGO-ECh تظهر الشرائح والقضبان النانوية



(b) صورة AFM لعينة rGO-ECh تظهر الشرائح والقضبان النانوية

### 2.7.3 المجهر الإلكتروني الماسح SEM :

جهزت إحدى عينات GO-ECh باستخدام حمض الكبريت ككهرليت وكذلك نفس العينة بعد إرجاعها حرارياً وتم توصيفها مورفولوجياً باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM ، تظهر صور SEM لعينة GO-ECh أوراق شفافة مع تجاعيد وطيّات كما هو مبين في الشكل (3-26) في حين تزداد طيات هذه العينة بعد الإرجاع كما هو مبين في الشكل (3-27)، لا يمكننا اعتبار هذه النتيجة من حيث زيادة الطيات صحيحة من أجل جميع العينات حيث أننا لم نتمكن من إجراء مسوحات SEM للعينات الأخرى.



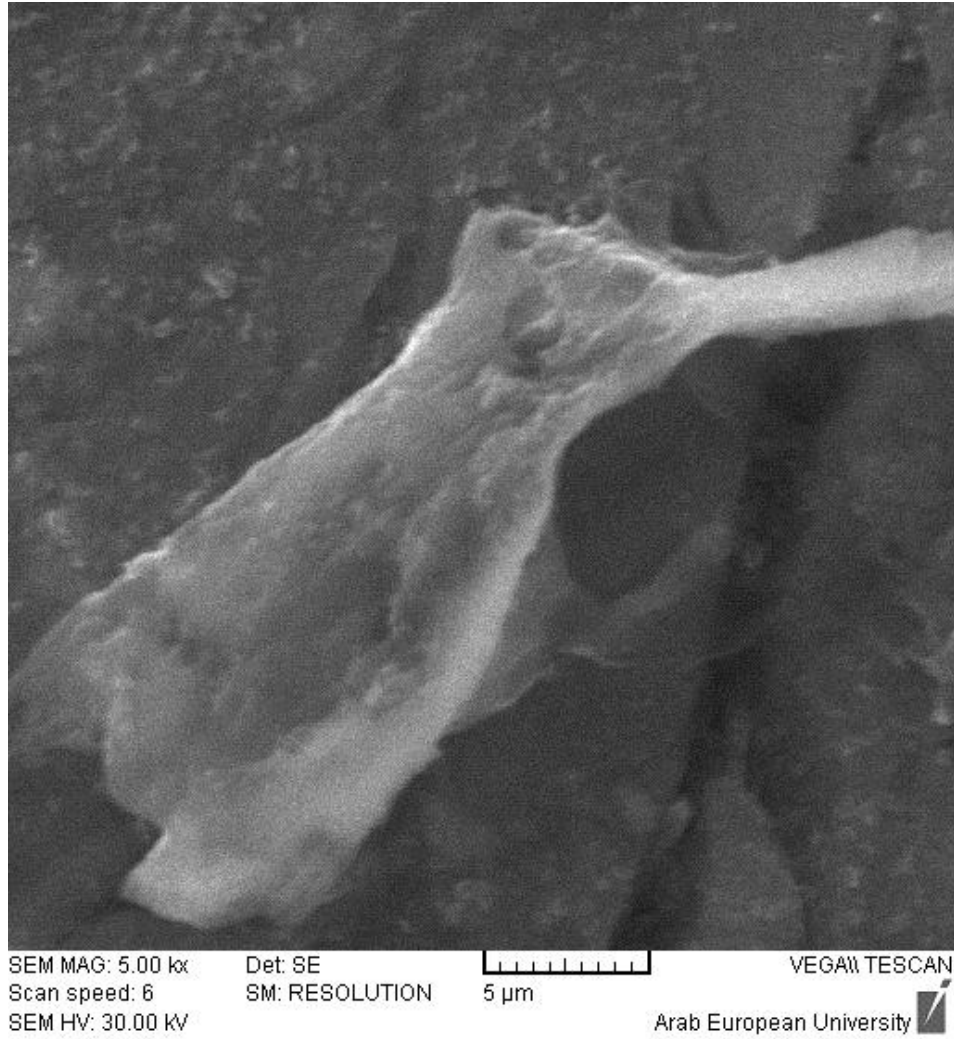
SEM MAG: 1.00 kx Det: BSE  
Scan speed: 7 SM: RESOLUTION 20 µm  
SEM HV: 30.00 kV

VEGA\\ TESCAN

Arab European University

N-ALKafri & A Obaid

الشكل (3-26) صورة SEM لعينة GO-ECh المحضرة باستخدام حمض الكبريت ككهرليت



N-ALKafri & A Obaid

الشكل (27-3) صورة SEM لعينة rGO-ECH المحضرة باستخدام حمض الكبريت ككهرليت

### 8.3. التوصيف الكهربائي

لدراسة الخواص الكهربائية للعينات المحضرة ( $I - V$ ) قيست الناقلية الكهربائية للعينات (GO، rGO-Ch، rGO-ECh) بطريقة المسبرين. يُبين الجدول (3-4) نتائج الناقلية الكهربائية لعينات GO المحضرة بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية والتي هي من مرتبة  $s/m$   $10^{-6}$  من أجل GO-Ch ومن مرتبة  $s/m$   $10^{-4}$  من أجل GO-Ech، وهذا ينسجم مع الأدبيات حيث تظهر ناقلية GO من مرتبة  $s/m$   $10^{-7}$  من أجل GO المحضر بالطريقة الكيميائية (المرجع). تعتمد الناقلية الكهربائية بشكل أساسي على مدى طول الترافق في السلسلة، عند تشكل GO تؤدي المجموعات الوظيفية للأكسجين إلى كسر هذا الترافق مما يؤدي إلى انخفاض في

حركية حاملات الشحنة وبالتالي انخفاض الناقلية الكهربائية بشكل كبير وهذا يتوافق مع الأدبيات [101]، إن عدم وجود قيمة ثابتة للناقلية الكهربائية لـ GO يعود إلى الاختلاف الكبير في بنيته حسب الغرافيت المستخدم في تحضيره وطريقة وشروط التحضير .

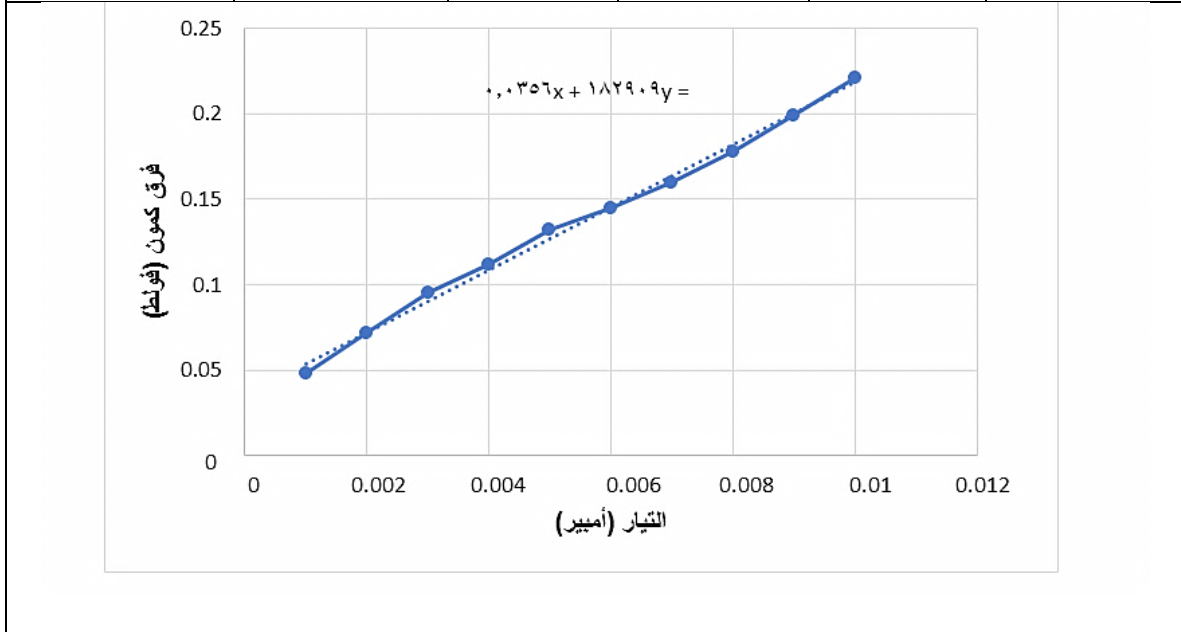
الجدول (3-4): الناقلية الكهربائية لعينات أكسيد الغرافين

رقم العينة	طريقة التحضير		المقاومة النوعية (KΩ.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
GO - 1	الكيميائية	modified	$6.2 \times 10^4$	$1.6 \times 10^{-6}$
GO - 2		improved	$2.1 \times 10^4$	$4.8 \times 10^{-6}$
GO - 3	الكهركيميائية	NaOH	$1.3 \times 10^2$	$7.7 \times 10^{-4}$
GO - 4		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$4.7 \times 10^2$	$2.1 \times 10^{-4}$
GO - 5		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$5.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-5}$

يؤدي إرجاع أكسيد الغرافين إلى زيادة الناقلية نتيجة استرداد الترافق C=C وإزالة معظم المجموعات الوظيفية للأكسجين، ويعتبر هذا التحسن دليلاً على نجاح عملية الإرجاع. تبين الجداول (3-6) و (3-7) نتائج الناقلية الكهربائية لعينات rGO-Ch، إذ تراوحت قيم الناقلية الكهربائية للمواد المحضرة بالطريقة الكيميائية  $45.87 S/m$  و  $86.7 S/m$  لكل من RGO\_1 و RGO\_2 على التوالي في حين تبين الجداول (3-8) و (3-9) و (3-10) نتائج الناقلية الكهربائية لعينات rGO-ECh. نلاحظ ازدياد بقيمة الناقلية بشكل ملحوظ مقارنة بـ rGO-Ch حيث بلغت  $126.7 S/m$  و  $142.1 S/m$  و  $147.06 S/m$  عند استخدام كبريتات الأمونيوم وحمض الكبريت وهيدروكسيد الصوديوم ككهرليت على الترتيب، وتعزى هذه الزيادة في الناقلية إلى أن نسبة العيوب والتشوهات في الشبكة البلورية في الطريقة الكهركيميائية أقل من نسبتها في الطريقة الكيميائية التي يسهم فيها استخدام مؤكسدات قوية إلى ظهور عيوب وتشوهات تحد من الخواص المميزة لمشتقات الغرافين، هذا ومن المثير للإهتمام أن الناقلية الكهربائية لعينات rGO-ECh باستخدام NaOH هي الأعلى من بين جميع العينات المحضرة وهذا متوافق مع الأدبيات من أجل rGO المحضر بطرق كيميائية وكهركيميائية [102].

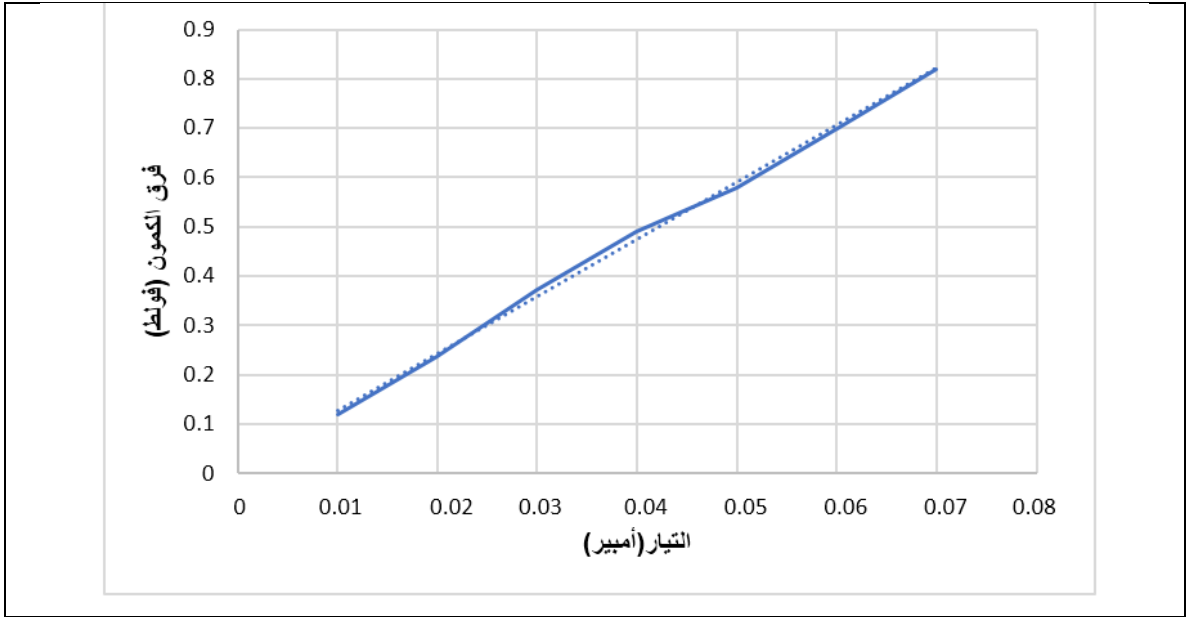
الجدول (5-3): الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-Ch1)

RGO_1 (Chemical)	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية ( $\Omega$ )	المقاومة النوعية ( $\Omega.m$ )	الناقلية الكهربائية (S/m)
	$10 \times 10^{-3}$	0.221	21.8	$21.8 \times 10^{-3}$	45.87
	$9 \times 10^{-3}$	0.199			
	$8 \times 10^{-3}$	0.178			
	$7 \times 10^{-3}$	0.160			
	$6 \times 10^{-3}$	0.145			
	$5 \times 10^{-3}$	0.132			
	$4 \times 10^{-3}$	0.112			
	$3 \times 10^{-3}$	0.095			
	$2 \times 10^{-3}$	0.072			
$1 \times 10^{-3}$	0.048				



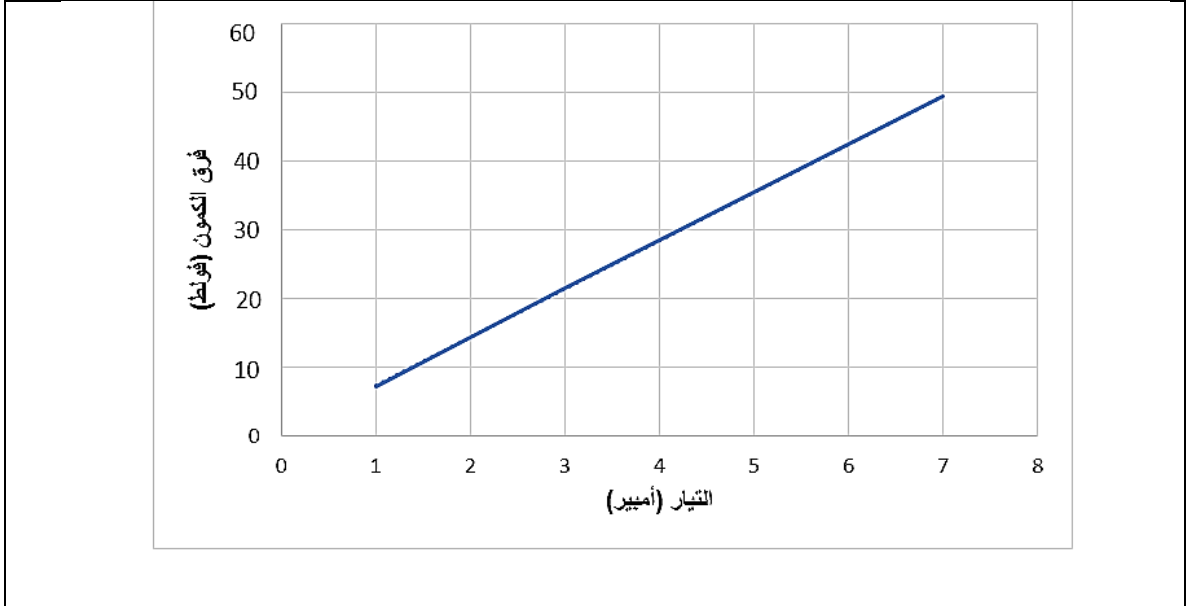
الجدول (6-3): الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-Ch2)

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية ( $\Omega$ )	المقاومة النوعية ( $\Omega.m$ )	الناقلية الكهربائية (S/m)
2RGO_ (Chemical)	0.01	0.121	11.53	$11.53 \times 10^{-3}$	86.7
	0.02	0.237			
	0.03	0.374			
	0.04	0.490			
	0.05	0.580			
	0.06	0.696			
	0.07	0.808			



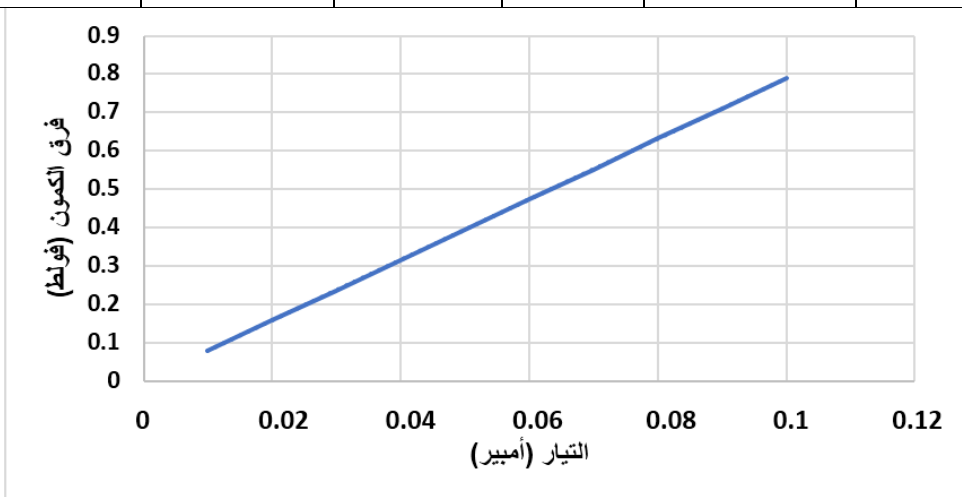
الجدول (7-3): الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الجرافين المرجع (1 rGO-ECh)

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
3RGO_ (Electrochemical) $H_2SO_4$	1	7.2	7.035	$7.035 \times 10^{-3}$	142.1
	2	14.4			
	3	21.2			
	4	28.6			
	5	35.7			
	6	42.5			
	7	49.1			



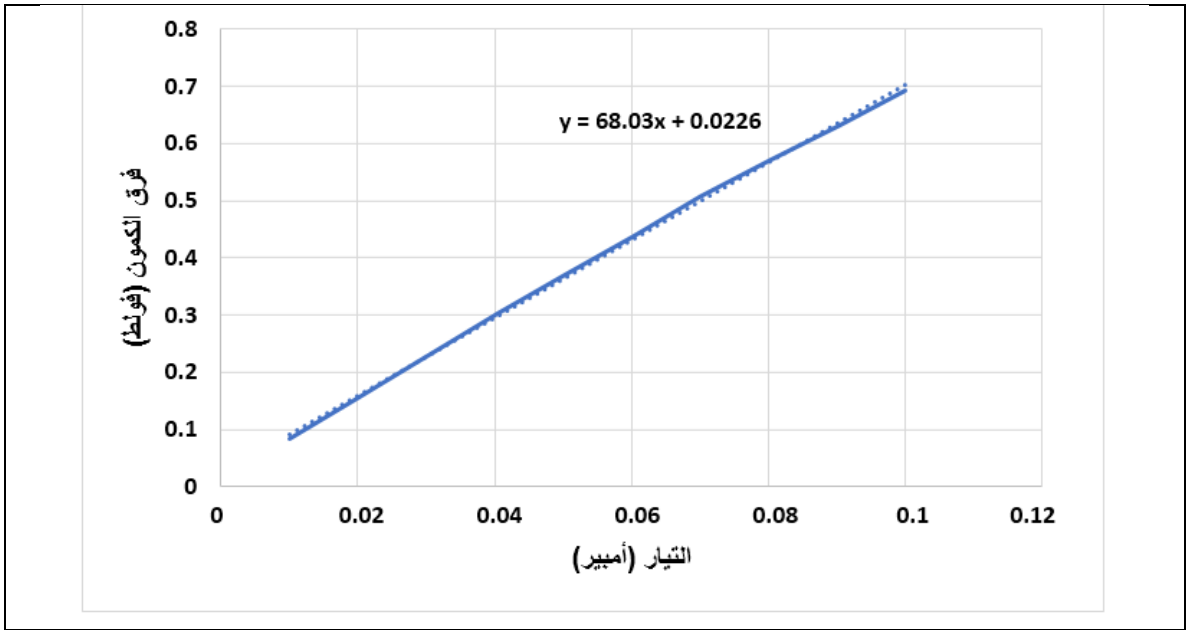
الجدول (3-8): الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-ECh 2)

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
4RGO_ (Electrochemical) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.79	7.89	7.89 × 10 <sup>-3</sup>	126.7
	0.09	0.71			
	0.08	0.633			
	0.07	0.551			
	0.06	0.475			
	0.05	0.396			
	0.04	0.316			
	0.03	0.237			
	0.02	0.158			
	0.01	0.079			
	0.1	0.79			



الجدول (3-9): الناقلية الكهربائية (DC) لأكسيد الغرافين المرجع (rGO-ECh 3)

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
RGO_5 (Electrochemical) NaOH	0.1	0.6925	6.80	6.8 × 10 <sup>-3</sup>	147.06
	0.09	0.63			
	0.08	0.5695			
	0.07	0.5075			
	0.06	0.436			
	0.05	0.3685			
	0.04	0.3005			
	0.03	0.228			
	0.02	0.153			
	0.01	0.0825			



النتائج و المناقشة

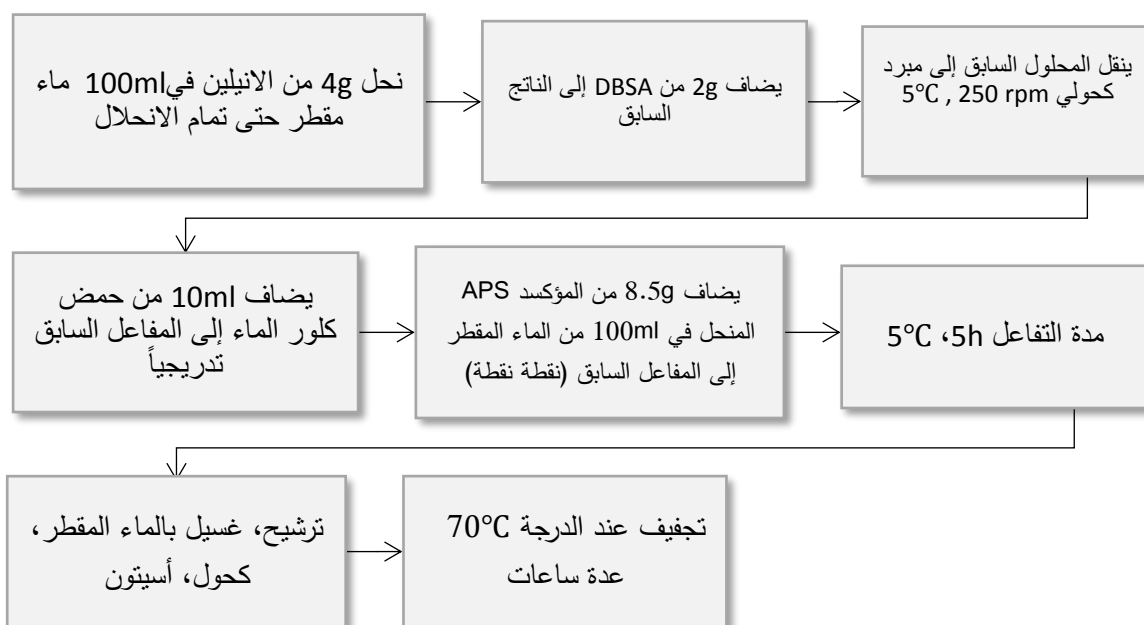
الجزء الثاني

(تحضير وتوصيف عينات المادة المركبة النانوية rGO/PANI)

تم في هذا الجزء تحضير مواد مركبة من أكسيد الغرافين المرَجع والبولي أنيلين، واختبار العينات المحضرة بنويياً ومورفولوجياً وكهربائياً باستخدام تقنيات إنعراج الأشعة السينية، مطيافية تحت الأحمر، المجهر الإلكتروني الماسح، الناقلية الكهربائية.

### 9.3. تحضير بوليمير البولي أنيلين PANI

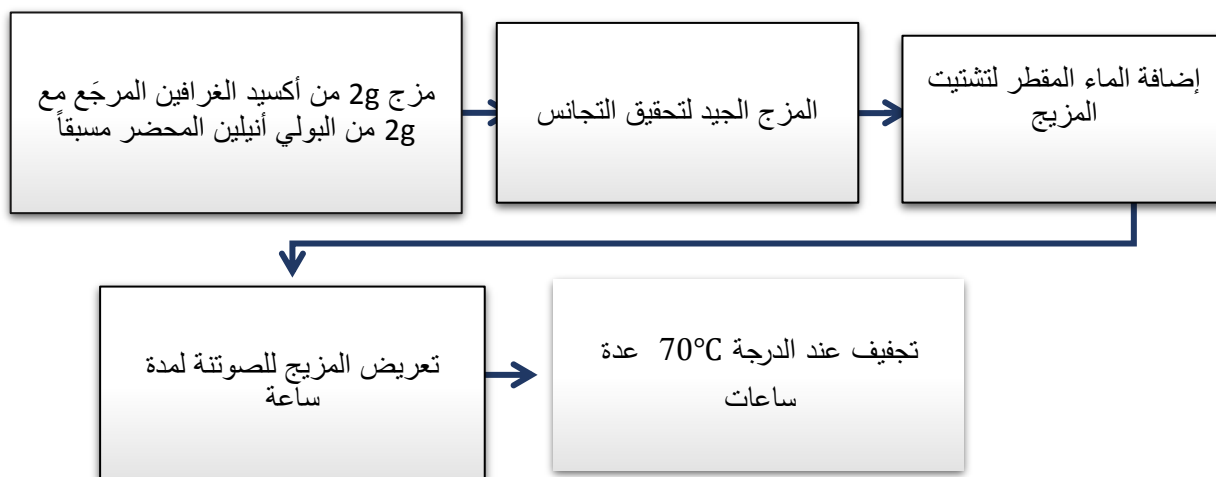
تم تحضير البولي أنيلين انطلاقاً من مونومير الأنيلين في وسط مائي وبوجود حمض كلور الماء وعامل التثبيث (DBSA)، مع المحافظة على درجة حرارة التفاعل ضمن المجال  $5^{\circ}\text{C}$  بواسطة مبرد كحولي، يضاف المؤكسد (أمونيوم بيرسلفات) إلى المفاعل السابق ببطء، يستمر التفاعل لمدة 5h مع المحافظة على درجة الحرارة المذكورة والتحرك الميكانيكي بسرعة 250 rpm، بعد انتهاء الزمن المطلوب يجري ترشيح الناتج وإجراء عمليات الغسيل بكل من الماء المقطر والكحول الإيثيلي والأسيتون ومن ثم تجفيف الناتج في الدرجة  $70^{\circ}\text{C}$  لعدة ساعات. يبين الشكل (3-26) مراحل تحضير البولي أنيلين.



الشكل (3-26): مخطط توضيحي لتحضير البولي أنيلين PANI

### 10.3. تحضير مواد مركبة من أكسيد الجرافين المرّجَع والبولي أنيلين

حضرت المادة المركبة أكسيد الجرافين المرّجَع/البولي أنيلين عن طريق المزج الفيزيائي لـ rGO مع PANI كما هو موضح في الشكل (3-27) الذي يظهر مخططاً تفصيلياً لخطوات التحضير. بعد تجفيف العينات المحضرة جهزت خمس عينات نهائية للتوصيف البنيوي والمورفولوجي والكهربائي.

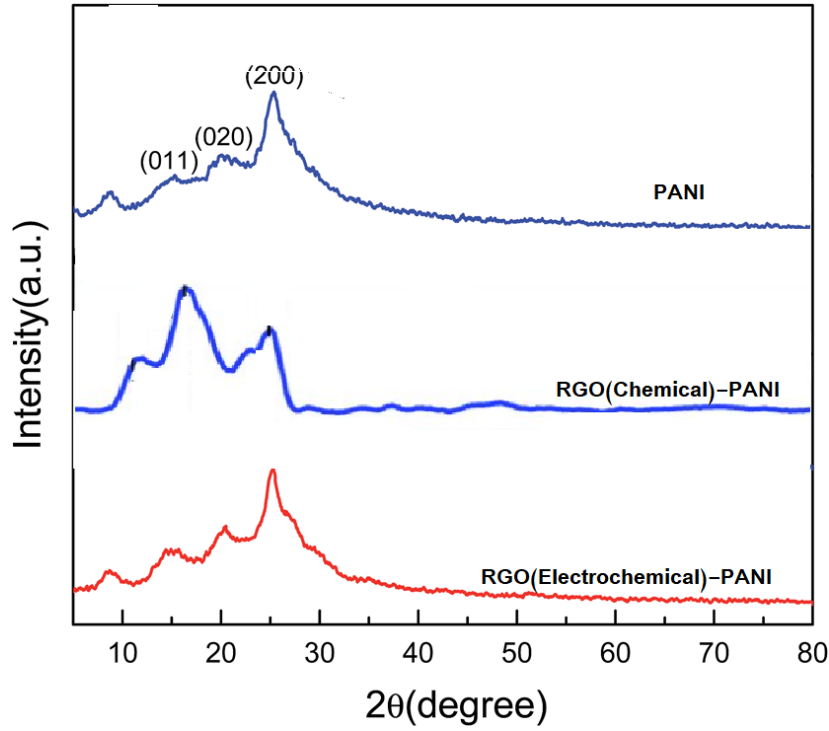


الشكل (3-27): مخطط توضيحي لتحضير مواد مركبة من أكسيد الجرافين المغلف بالبولي أنيلين

### 11.3. انعراج الأشعة السينية (XRD) للمواد المركبة

جرى تسجيل مخططات انعراج الأشعة السينية للمواد المركبة rGO/PANI ضمن المجال  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ . حيث تم اختيار عينتين rGO/PANI احداها قائمة على (Hummers' rGO-Ch-improved) والأخرى ذات (rGO-ECh-NaOH)، يبين الشكل (3-28) أطراف تشتت الأشعة السينية للبولي أنيلين الصرف والمواد المركبة (أكسيد الجرافين المرّجَع/البولي أنيلين).

يُظهر طيف البولي أنيلين النقي قمة حادة تتمحور حول  $25.3^\circ$  مصحوبة بقمتين منخفضتي الكثافة حول  $20^\circ$  و  $15.2^\circ$ ، المقابلة لـ (200) و (020) و (011) مما يدل على تشكل ملح emeraldine، أما بالنسبة للمواد المركبة rGO-PANI، تكون القمم المميزة تقريباً مماثلة لتلك الموجودة في PANI النقي، مما يدل على نجاح طلاء البوليمر لأكسيد الجرافين المرّجَع [103].



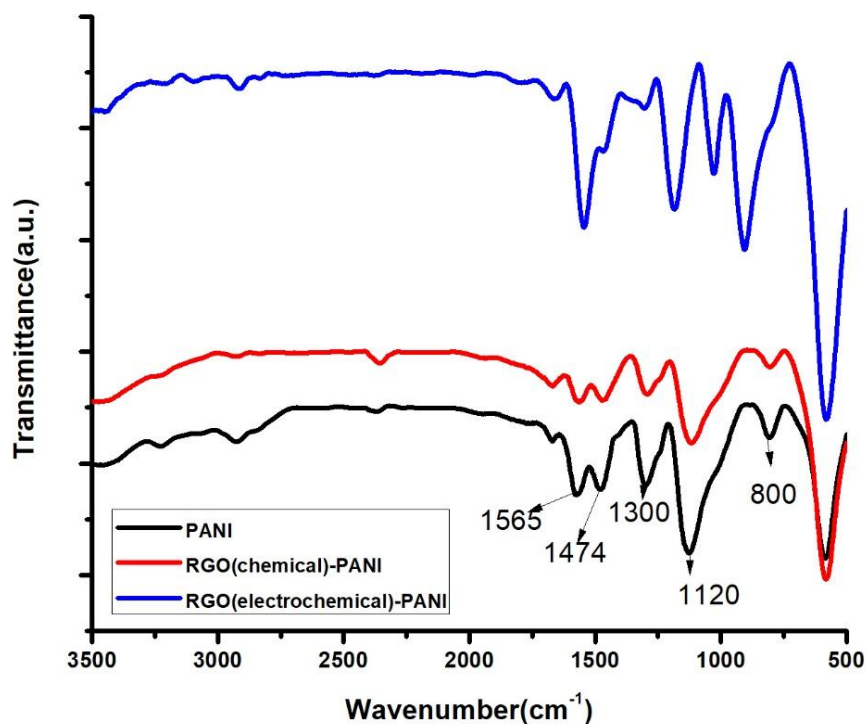
الشكل (3-28): أطياف XRD للبولي أنيلين الصرف والمواد المركبة المحضرة بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية.

### 12.3. مطيافية تحت الأحمر (FTIR)

بعد اجراء الدراسة البنيوية للعينات المحضرة، قمنا بدراسة الخواص الضوئية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR في المجال ( $500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) ، يبين الشكل (3-29) أطياف تحت الأحمر (FTIR) لكل من البوليمر أنيلين الصرف والمواد المركبة (RGO/PANI)، تظهر العصابات الرئيسية للبولي أنيلين في الشكل (3-29)، تُعزى العصابات الرئيسية في الموقع  $1300 \text{ cm}^{-1}$  إلى انحناء الرابطة N-H، وإلى أنماط شد الرابطة C-H غير المتماثل (Asymmetric C-H stretching modes) لحلقة البنزويدي.

تُعزى العصابة القوية حول الموقع  $1120 \text{ cm}^{-1}$  إلى الأنماط الاهتزازية  $N = Q = N$  (حيث تُشير Q إلى حلقة الكينويدي)، والتي تُثبت تشكل البوليمر أنيلين خلال تفاعل البلمرة. ترتبط القمة في الموقع  $800 \text{ cm}^{-1}$  باهتزازات الانحناء خارج مستوى الاتزان (Out of plane bending) للرابطة C-H. أيضاً القمة المتوضعة حول  $1565 \text{ cm}^{-1}$  تعزى إلى أنماط اهتزازات شد الرابطة C=N في وحدة الكينويدي وكذلك العصابة المتوضعة حول  $1474 \text{ cm}^{-1}$  تعود إلى أنماط الشد للرابطة C=C في وحدة البنزويدي للبوليمير [103,104].

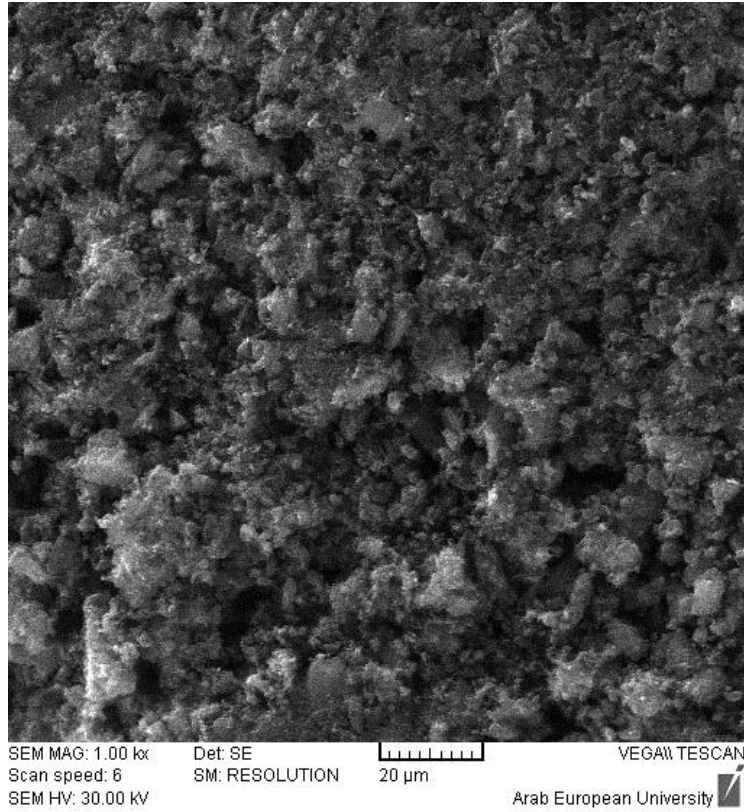
إن طيف FTIR الخاص بـ PANI /RGO هو تقريباً نفس طيف PANI الذي يؤكد الطلاء الناجح لـ PANI. ومن الجدير بالذكر هنا أن انزياح بعض القمم المتعلقة بطيف الـ PANI في مركبات RGO-PANI قد تنشأ من تفاعل  $\pi-\pi$  والترابط الهيدروجيني بين RGO والبوليمر.



الشكل (3-29): أطياف IR للبولي أنيلين الصرف والمواد المركبة المحضرة بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية.

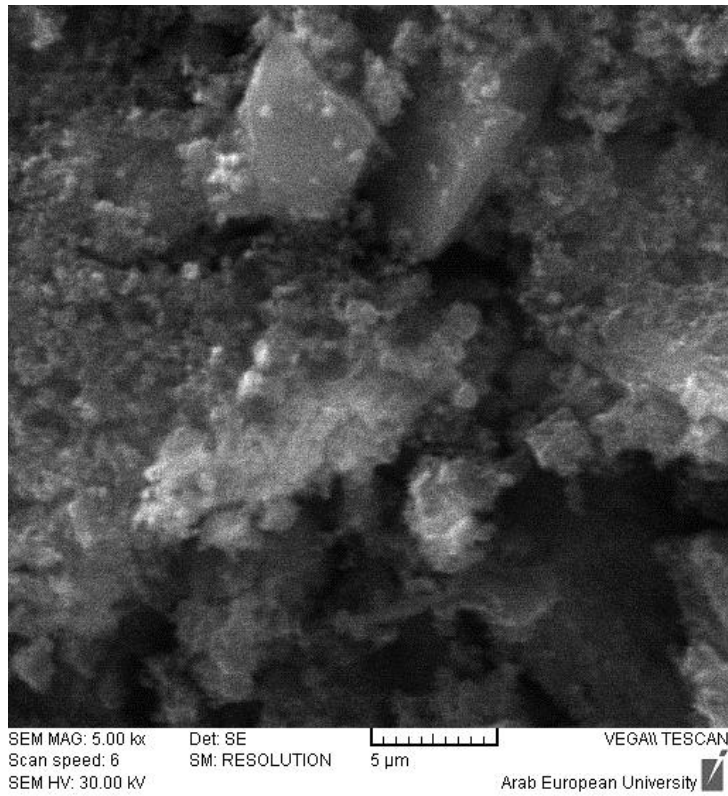
### 13.3 التوصيف المورفولوجي:

وصفت مورفولوجيا سطح عينة مادة مركبة rGO-ECh\PANI باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM. يبين الشكل (3-30) التوزيع المتجانس لشرائح rGO ضمن PANI في حين يبين الشكل (3-31) صورة SEM لنفس العينة بأبعاد  $5 \mu m$  والتي نلاحظ فيها تشتت جزيئات PANI على سطح rGO و تغلغلها بين طبقاته.



N-ALkafri & A Obaid

الشكل (30-3) صورة SEM لعينة مادة مركبة rGO-ECh\PANI



N-ALkafri & A Obaid

الشكل (31-3) صورة SEM لعينة مادة مركبة rGO-ECh\PANI بأبعاد  $5\mu$ m

### 13.3. الناقلية الكهربائية للمادة المركبة أكسيد الجرافين المرجع/البولي أنيلين:

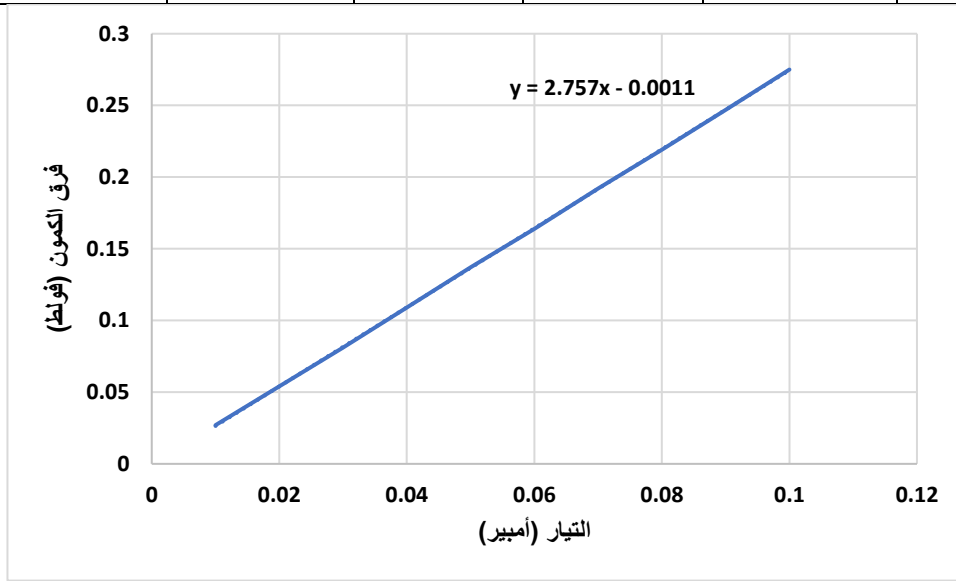
جرى قياس الناقلية الكهربائية للمواد المركبة أكسيد الجرافين المرجع المغلف بالبولي أنيلين (RGO/PANI) بطريقة المسبرين. يبين الجدول (10-3) نتائج الناقلية الكهربائية لعينات المواد المركبة المحضرة، فيما تبين الجدول (12-3) و (13-3) و (14-3) القيم التفصيلية للقياسات المؤخوذة والخطوط البيانية لتغيرات فرق الكمون المطبق بدلالة شدة التيار من أجل عينات المواد المركبة المرتكزة على rGO- ECh .

الجدول (10-3): الناقلية الكهربائية (DC) للمواد المركبة rGO\PANI

رقم العينة rGO\PANI	rGO	المقاومة النوعية ( $\Omega.m$ )	الناقلية الكهربائية (S/m)
1	rGO- Ch modified	0.29	3.4
2	rGO- Ch improved	0.11	9.2
3	rGO- ECh $H_2SO_4$	$1.45 \times 10^{-3}$	$0.69 \times 10^3$
4	rGO- ECh $(NH_4)_2SO_4$	$2.77 \times 10^{-3}$	$0.36 \times 10^3$
5	rGO- ECh $NaOH$	$0.91 \times 10^{-3}$	$0.11 \times 10^4$

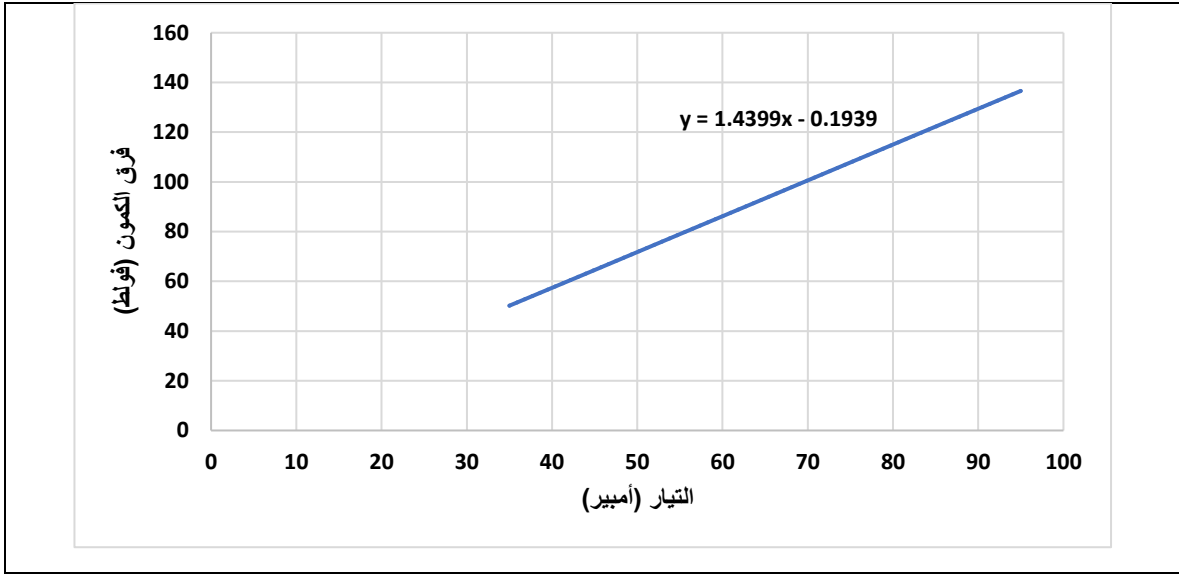
الجدول (3-11): الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (1) rGO/PANI

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
RGO_PANI (Electrochemical) (50%)	0.1	0.275	2.757	$2.757 \times 10^{-3}$	$0.36 \times 10^3$
	0.09	0.247			
	0.08	0.219			
	0.07	0.192			
	0.06	0.164			
	0.05	0.137			
	0.04	0.109			
	0.03	0.081			
	0.02	0.054			
	0.01	0.027			



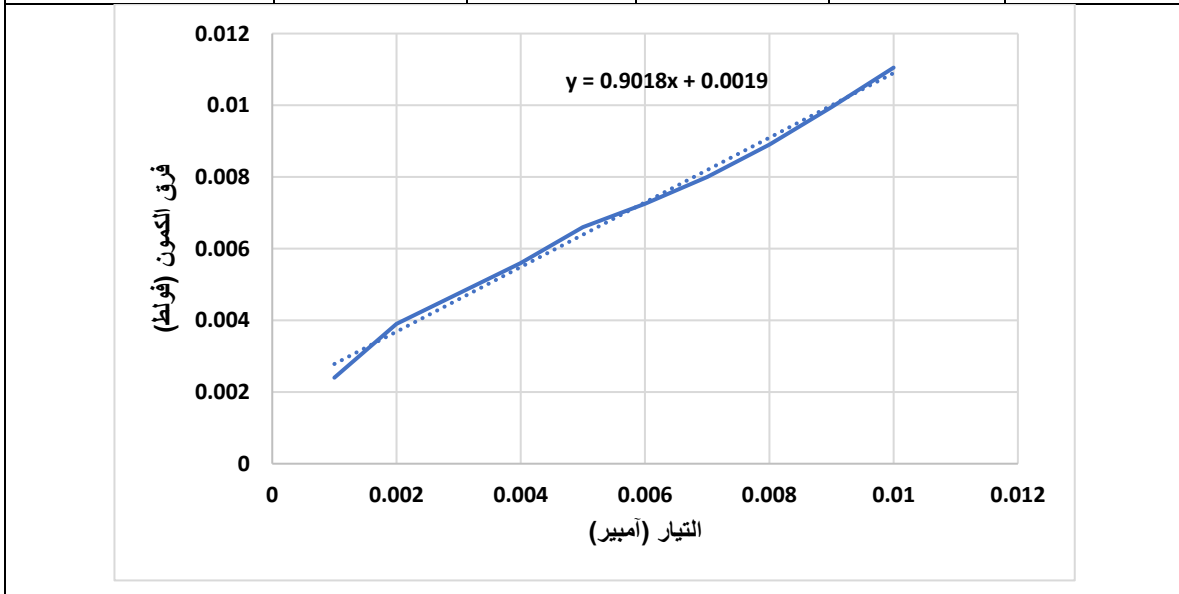
الجدول (3-12): الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (2) rGO/PANI

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
RGO_PANI (Electrochemical) (50%)	95	136.6	1.44	$1.44 \times 10^{-3}$	$0.69 \times 10^3$
	85	122.2			
	75	107.8			
	65	93.4			
	55	79			
	45	64.61			
	35	50.2			



الجدول (3-13): الناقلية الكهربائية (DC) للمادة المركبة (3) rGO/PANI

العينة	التيار (A)	فرق الكمون (V)	المقاومة الكهربائية (Ω)	المقاومة النوعية (Ω.m)	الناقلية الكهربائية (S/m)
<b>RGO_PANI (Electrochemical) (50%)</b>	0.01	0.01	<b>0.90</b>	$0.9 \times 10^{-3}$	$0.11 \times 10^4$
	0.009	0.009			
	0.008	0.008			
	0.007	70.00			
	0.006	60.00			
	0.005	50.00			
	0.004	40.00			
	0.003	30.00			
	0.002	20.00			
	0.001	10.00			



تحسنت ناقلية بوليمر البولي أنيلين ( 0.17 S/m ) وناقلية أكسيد الغرافين المرجع بشكل كبير عند الإضافة بنسبة 50% وزناً لتبلغ  $0.36 \times 10^3 S/m$  و  $0.69 \times 10^3 S/m$  و  $0.11 \times 10^4 S/m$  من أجل  $rGO-ECh-(NH_4)_2SO_4$  و  $rGO-ECh-H_2SO_4$  و  $rGO - ECh - NaOH$  على الترتيب.

تكون الناقلية الكهربائية للمادة المركبة RGO/PANI أعلى مقارنة بكل من أكاسيد الغرافين المرجعة و البولي أنيلين النقي، لأن الناقلية الكهربائية للبولي أنيلين تتعلق بوجود حاملات الشحنة الحرة على سلسلة البولي أنيلين. خلال عملية البلمرة تتم إشابة سلاسل البولي أنيلين بحمض كلور الماء الأمر الذي يؤدي إلى تشكل حاملات شحنة من النوع (P-type). إن عملية الإشابة تؤدي إلى زيادة الناقلية الكهربائية بشكل كبير. إن وجود rGO سوف يؤدي إلى زيادة كثافة حاملات الشحنة في المادة المركبة ومن ثم زيادة قيمة الناقلية الكهربائية، إضافة إلى التأثير المتبادل بين البوليمير وأكسيد الغرافين المرجع، وحدوث تفاعل من النوع  $\pi - \pi$  بين سلاسل البوليمير وصفائح الأكسيد مما يؤدي إلى نظام مترافق أعلى.

## الخلاصة والمقترحات والتوصيات

قدم هذا المشروع دراسة أساسية حول تحضير وتوصيف المواد المركبة النانوية (أكسيد الغرافين المرّجّع أبوليمير) حيث تم تحضير أكسيد الغرافين بالطريقتين الكيميائية التقليدية والكهركيميائية ومن ثم ارجاعه بنجاح واستخدامه لتحضير المواد المركبة النانوية، من خلال هذا العمل استطعنا فتح الباب أمام مشاريع مستقبلية في مجال أبحاث الغرافين ومشتقاته.

نوجز في ما يلي خلاصة المشروع بالإضافة إلى طرح بعض التساؤلات والمقترحات التي يمكن أن تكون محاور بحثية للمشاريع المستقبلية.

### الخلاصة:

تم في هذا البحث الحصول بنجاح على مواد مركبة نانوية أكسيد الغرافين المرّجّع أبولي انيلين، حيث بينت النتائج ان هذه العينات تتمتع بناقلية كهربائية وصلت إلى  $0.11 \times 10^4 S/m$  وهذا ما يظهر التحسن الكبير لناقلية البولي أنلين الذي بلغت ناقلية الكهربية قبل الإشابة  $0.17 S/m$ . كما أوضحت النتائج أن الخواص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الغرافين GO تختلف بشكل كبير باختلاف طريقة وشروط تحضيره، حيث تم الحصول على نتائج متميزة عند استخدام الطريقة الكهركيميائية لتحضير أكسيد الغرافين مما أدى بدوره الى تحسن الناقلية الكهربية بعد عملية الإرجاع. كما بينت النتائج أن الإرجاع الحراري في درجة حرارة منخفضة نسبياً لأكسيد الغرافين يمكن ان يكون بديلاً عن الإرجاع الكيميائي، حيث يعد الإرجاع الحراري أكثر أماناً وأقل تكلفة من الإرجاع الكيميائي، وقد استطعنا من خلال الإرجاع الحراري لأكسيد الغرافين ان نحصل على عينات ذات ناقلية كهربائية وصلت إلى  $0.14 \times 10^2 S/m$  مقارنة مع ما يقابلها قبل الإرجاع والتي قدرت بـ  $0.77 \times 10^{-3} S/m$ ، كما ان هذه الطريقة ضمنت التخلص من نسبة كبيرة من الوظائف الاكسجينية التي تثبتت على شرائح الغرافين اثناء الأكسدة، وذلك حسب ما تبينه نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD) ومطيافية تحت الأحمر FTIR والتحليل الطيفي للأشعة المرئية-فوق البنفسجية UV-Vis.

من خلال الدراسة التجريبية والمفصلة التي أجريناها على تحضير أكسيد الغرافين المرّجّع بالطريقتين الكيميائية والكهركيميائية، وبالتحكم بالعديد من المعاملات التي تؤثر بشكل مباشر على الخواص البنوية والكهربية، ومن ثم تحضير مواد مركبة نانوية أكسيد الغرافين المرّجّع أبولي انيلين بنسب مختلفة بهدف تحسين الناقلية الكهربية لبوليمير البولي انيلين، نوجز النتائج التي حصلنا عليها كالآتي:

1. نجاح الطريقة الكهركيميائية في انتاج أكسيد الغرافين وانتقاء NaOH ككهرليت جيد أثناء تحضير أكسيد الغرافين بمواصفات جيدة وتكلفة منخفضة مقارنة بالطريقة الكيميائية التي كان يعتقد أنها الطريقة الأبسط والأقل تكلفة لتحضير أكسيد الغرافين.

2. الحصول على أكسيد الغرافين بمرود ممتاز اعتماداً على الطريقة الكهركيميائية وذلك من خلال التحكم ببعض المعاملات المتعلقة بالتجربة، حيث ضمنت هذه الشروط التقشير غير العنيف للغرافيت وبالتالي عدم انهيار المسرى الموجب وعدم الحصول على كميات كبيرة من القطع غير المقشرة من الغرافيت.

3. تبين أن عينات أكسيد الغرافين المرجع حرارياً والمحضرة كيميائياً ذات قوام لزج وغير قابلة للطحن، مما يعيق عملية التوصيف في العديد من الأجهزة، و للتغلب على هذه العقبة قمنا بإعادة اذابة هذه العينات في محل DMF ومن ثم تبخير المحل ببطء مع التحريك اليدوي أثناء التبخير، مع أخذ إجراءات الأمان والسلامة بعين الاعتبار.

5. عند اذابة GO في المذيبات المختلفة (الماء المقطر، الأسيتون، الإيثانول، ثنائي مثيل الفورم أميد DMF) لوحظ ان GO المذاب في الماء يتمتع باستقرارية عالية وصلت لعدة أشهر، ويعود ذلك إلى وجود بعض الوظائف الاكسجينية في هذه العينة وذلك بالاعتماد على الطبيعة المحبة للماء في حالة أكسيد الغرافين.

6. تعتمد الناقلية الكهربية لأكسيد الغرافين المرجع بشكل كبير على طريقة وشروط تحضير أكسيد الغرافين، وقد تبين أن الناقلية الكهربية للعينات المحضرة بالطريقة الكهركيميائية أفضل بشكل ملحوظ عند مقارنتها بالناقلية الكهربية للعينات المحضرة بالطريقة الكيميائية، مما يدل على أن نسبة العيوب و التشوهات البنيوية للعينات المحضرة بالطريقة الكهركيميائية أقل من نسبتها في تلك المحضرة بالطريقة الكيميائية والتي يسهم فيها استخدام مؤكسدات قوية إلى ظهور عيوب و تشوهات في بنية GO تحد من الخواص المميزة لمشتقات الغرافين.

7. الحصول على مواد مركبة معززة بأكسيد الغرافين المرجع rGO/PANI ذات ناقلية كهربية عالية مقارنة مع الناقلية لأكاسيد الغرافين المرجعة و البولي أنيلين النقي المحضرين بشكل مفرد، ويعود ذلك إلى أن الناقلية الكهربية للبولي أنيلين تتعلق بوجود حاملات الشحنة الحرة على سلسلة البولي أنيلين، كما يدل على النجاح في تحضير المادة المركبة و التوزع المتجانس لشرائح rGO ضمن حاضنة PANI.

## الرؤيا المستقبلية والتوصيات:

يشكل هذا البحث نقطة بداية حول محور أبحاث الغرافين في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا وجامعة دمشق، مما يفتح الباب على مصراعيه أمام بحوث ودراسات مستقبلية واعدة واسعة في هذا المجال ولذلك نوصي بما يلي:

1. إعادة الدراسة على مواد مركبة مختلفة ذات حاضنة بوليميرية وتعزيزها بأحد مشتقات الغرافين بهدف تحسين خواصها الميكانيكية والكهربائية والحرارية.

2. دراسة تحليل العناصر ونسبة C/O لعينات مشتقات الغرافين المحضرة بواسطة EDX و XPS.

3. التحكم بدرجة الحرارة اللازمة لعملية إرجاع أكسيد الغرافين ومدة التسخين والجو المحيط كالأزوت والنشادر والهيدروجين وغيرها وكذلك دراسة تغيير مصدر التسخين.

4. دراسة زاوية التبلل لجميع العينات المحضرة.

5. دراسة الخواص الكهربائية للعينات المحضرة بواسطة منظمتي المساري الأربعة و Cyclic Voltammetry (CV).

6. دراسة طيوف رامان لعينات مشتقات الغرافين المحضرة.

7. تطبيق مشتقات الغرافين المحضرة في بعض التطبيقات الحيوية والطبية كمادة مضادة للبكتيريا والفيروسات وتطبيق الغرافين في بعض المنتجات الصناعية كصناعة البلاستيك والزجاج والأقمشة الناقلة للكهرباء وتصنيع الحبر الناقل وإدراجها في منظومة الخلايا الشمسية وتصنيع الأغشية الناقلة الشفافة.

- 1.** Web-Resource, The 2010 nobel prize in physics—press release, Nobelprize.org, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html)
- 2.** A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 2007, 6, 183.
- 3.** Li Qun Xu et al , Graphene–Polymer Nanocomposites Preparation, Characterization, and Applications. Chapter in " Graphene Science Handbook " pages 493 – 524 (2016)
- 4.** Giulio Malucelli . Review article: Graphene-based Polymer Nanocomposites: Recent Advances and Still Open Challenges, 2017,1,16-25
- 5.** C. Harish, et al . Synthesis of Polyaniline /Graphene Nanocomposites and Its Optical,Electrical and Electrochemical Properties. *Adv Sci, Eng and Med* Vol. 4, pp. 1–9, 2012
- 6.** Kim, H., A. A. Abdala, and C. W. Macosko. (2010)6. Graphene/polymer nanocomposites *Macromolecules* 43:6515–6530
- 7.** Meyer JC , Geim AK , Katsnelson MI , Novoselov KS , Booth TJ , Roth S . The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007;446:60–3 .
- 8.** Geim AK , Novoselov KS . The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6(3):183–91 .
- 9.** K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666.
- 10.** H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite-intercalation compounds, *Carbon* 24 (1986) 241–245
- 11.** C. Berger, Z.M. Song, T.B. Li, X.B. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z.T. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. De Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19912–19916
- 12.** Siegfried Eigler, Andreas Hirsch *Chemie. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists, Volume 53, Issue 30 Pages 7720-7738, 2014*
- 13.** Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* 115, 4744–4822 (2015).
- 14.** S. Eigler and A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53,7720–7738.
- 15.** L. Yan, Y. B. Zheng, F. Zhao, S. Li, X. Gao, B. Xu, P. S. Weiss and Y. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 97–114.
- 16.** J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *Nature*, 2007, 446, 60–63.
- 17.** L. Kong, A. Enders, T. S. Rahman and P. A. Dowben, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, 26, 443001.

- 18.** S. Chatterjee and B. T. T. Chu Graphene Science Handbook, Graphene-Based Polymer Nanocomposites 2016 page 145
- 19.** Bhawal P , Ganguly S , Chaki TK , Das NC . Synthesis and characterization of graphene oxide filled ethylene methyl acrylate hybrid nanocomposites. RSC Adv 2016;6:20781–90 .
- 20.** Szabó T , Berkesi O , Forgó P , Josepovits K , Sanakis Y , Petridis D , Dékány I . Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. Chem Mater 2006;18(11):2740–9 .
- 21.** Shang YU , Zhang D , Liu Y , Guo C . Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. Bull Mater Sci 2015;38:7–12 .
- 22.** Zhong YL , Tian Z , Simon GP , Li D . Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. Mater Today 2015;18(2):73–8 .
- 23.** Hernandez Y , Nicolosi V , Lotya M , Blighe FM , Sun Z , De S , McGovern IT , Holland B , Byrne M , Gun'Kp YK , Boland JJ , Niraj P , Duesberg G , Krishnamurthy S , Goodhue R , Hutchison J , Scardaci V , Ferrari AC , Coleman JN . High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nat Nanotechnol 2008;3:563–8 .q
- 24.** Yi M , Shen Z . A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. J Mater Chem A 2015;3(22):11700–15 .
- 25.** Łoś S , Duclaux L , Alvarez L , Hawełek Ł , Duber S , Kempniński W . Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. Carbon 2013;55:53-61
- 26.** Baig Z , Mamat O , Mustapha M , Mumtaz A , Munir KS , Sarfraz M . Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion. Ultrason Sonochem 2018;45:133–49 .
- 27.** Tiwary CS , Javvaji B , Kumar C , Mahapatra DR , Ozden S , Ajayan PM , Chattopadhyay K . Chemical-free graphene by unzipping carbon nanotubes using cryo-milling. Carbon 2015;89:217–24 .
- 28.** Min BH , Kim DW , Kim KH , Choi HO , Jang SW , Jung H-T . Bulk scale growth of CVD graphene on Ni nanowire foams for a highly dense and elastic 3D conducting electrode. Carbon 2014;80:446–52 .
- 29.** Lee XJ , Lee LY , Foo LPY , Tan KW , Hassell DG . Evaluation of carbon-based nanosorbents synthesised by ethylene decomposition on stainless steel substrates as potential sequestering materials for nickel ions in aqueous solution. J Environ Sci 2012;24(9):1559–68 .
- 30.** Gupta B , Notarianni M , Mishra N , Shafiei M , Iacopi F , Motta N . Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si (111) as a function of annealing temperature in UHV. Carbon 2014;68:563–72 .
- 31.** Mishra N , Boeckl J , Motta N , Iacopi F . Graphene growth on silicon carbide: a review (Phys. Status Solidi A 9 \_2016). Phys Status solidi (A) 2016;213:2269–89 .
- 32.** Dato A , Radmilovic V , Lee Z , Phillips J , Frenklach M . Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. Nano Lett 2016.
- 33.** Zhang W , Cui J , Tao C-A , Wu Y , Li Z , Ma L , Wen Y , Li G . A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach. Angew Chem Int Ed 2009;48(32):5864–8 .

- 34.** Choi W , Lee J . Graphene: synthesis and applications. CRC Press; 2016 .
- 35.** Lee Xin Jiat, Hiew Billie Yan Zhang. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation Chem Soc Rev 2019;98: 163-180.
- 36.** Chua CK , Pumera M . Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem Soc Rev 2014;43(1):291–312 .
- 37.** Yu H , Zhang B , Bulin C , Li R , Xing R . High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. Sci Rep 2016;6:36143 .
- 38.** Chen J , Yao B , Li C , Shi G . An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. Carbon 2013;64:225–9 .
- 39.** Yoon G , Seo D-H , Ku K , Kim J , Jeon S , Kang K . Factors affecting the exfoliation of graphite intercalation compounds for graphene synthesis. Chem Mater 2015;27:2067–73 .
- 40.** Abdelkader, A. M.; Cooper, A. J.; Dryfe, R. A. W.; Kinloch, I. A. How to Get between the Sheets: A Review of Recent Works on the Electrochemical Exfoliation of Graphene Materials from Bulk Graphite. *Nanoscale* 2015, 7, 6944–6956.
- 41.** Pei, S.; Wei, Q.; Huang, K.; Cheng, H.-M.; Ren, W. Green Synthesis of Graphene Oxide By seconds Timescale Water Electrolytic Oxidation. *Nat. Commun.* 2018, 9, 145.
- 42.** Dato A , Lee Z , Jeon KJ , Erni R , Radmilovic V , Richardson TJ , Frenklach M . Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chem Commun* 2009;0(40)
- 43.** Singh, V. V.; Gupta, G.; Batra, A.; Nigam, A. K.; Boopathi, M.; Gutch, P. K.; Tripathi, B. K.; Srivastava, A.; Samuel, M.; Agarwal, G. S.; Singh, B.; Vijayaraghavan, R. Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and Its Spr Sensing Application. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 2352–2362.
- 44.** M. K., P. K.; Shanthini, S.; Srivastava, C. Electrochemical Exfoliation of Graphite for Producing Graphene Using Saccharin. *RSC Adv.* 2015, 5, 53865–53869.
- 45.** Xia, Z. Y.; Pezzini, S.; Treossi, E.; Giambastiani, G.; Corticelli, F.; Morandi, V.; Zanelli, A.; Bellani, V.; Palermo, V. Graphene: The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical, and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study. *Adv. Funct Mater.* 2013, 23, 4756–4756.
- 46.** Yu, P.; Tian, Z.; Lowe, S. E.; Song, J.; Ma, Z.; Wang, X.; Han, Z. J.; Bao, Q.; Simon, G. P.; Li, D.; Zhong, Y. L. Mechanically-Assisted Electrochemical Production of Graphene Oxide. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8429–8438.
- 47.** Abdelkader, A. M.; Cooper, A. J.; Dryfe, R. A. W.; Kinloch, I. A. How to Get between the Sheets: A Review of Recent Works on the Electrochemical Exfoliation of Graphene Materials from Bulk Graphite. *Nanoscale* 2015, 7, 6944–6956.
- 48.** Chen, H.; Li, C.; Qu, L. Solution Electrochemical Approach to Functionalized Graphene: History, Progress and Challenges. *Carbon* 2018, 140, 41–56.
- 49.** Wei, D.; Grande, L.; Chundi, V.; White, R.; Bower, C.; Andrew, P.; Ryhänen, T. Graphene from Electrochemical Exfoliation and Its Direct Applications in Enhanced Energy Storage Devices. *Chem. Commun.* 2012, 48, 1239–1241.

- 50.** Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 6083–6091.
- 51.** Z. Wang, J. K. Nelson, H. Hillborg, S. Zhao and L. S. Schadler, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 3134–3137.
- 52.** L. G. Guex Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry *Nanoscale*, 2017, 9, 9562
- 53.** H. Song, L. Hao, Y. Tian, X. Wan, L. Zhang, Y. Lv, *ChemPlusChem* 77 (2012)379–386.
- 54.** Wang S, Ang PK, Wang Z, Tang ALL, Thong JTL, Loh KP. High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics. *Nano Letters*. 2010;10:92
- 55.** Chen K, Lu G, Chang J, Mao S, Yu K, Cui S, et al. Hg(II) ion detection using thermally reduced graphene oxide decorated with functionalized gold nanoparticles. *Analytical Chemistry*. 2012;84:4057
- 56.** Liu Y, Yu D, Zeng C, Miao Z, Dai L. Biocompatible graphene oxidebased glucose biosensors. *Langmuir*. 2010;26:6158
- 57.** Matyba P, Yamaguchi H, Eda G, Chhowalla M, Edman L, Robinson ND. Graphene and mobile ions: The key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano*. 2010;4:637
- 58.** Joshi RK, Carbone P, Wang FC, Kravets VG, Su Y, Grigorieva IV, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*. 2014;343(6172):752-754
- 59.** [https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite\\_oxide#Water\\_purification](https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide#Water_purification)  
[Accessed: October 22, 2020]
- 60.** Wu B, Tuncer HM, Naeem M, Yang B, Cole MT, Milne WI, et al. Experimental demonstration of a transparent graphene millimetre wave absorber with 28% fractional bandwidth at 140 GHz. *Scientific Reports*. 2014;4:4130
- 61.** Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E., (2006). Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *J. Compos Mater.* 40 (17), 1511–1575.
- 62.** C. Harish, V. Sai SreeHarsha, C. Santhosh, R. Ramachandran, M. Saranya, T. Mudaliar Vanchinathan, K. Govardhan, and A. Nirmala Grace.(2012) Synthesis of Polyaniline /Graphene Nanocomposites and Its Optical,Electrical and Electrochemical Properties. *Adv Sci, Eng and Med* Vol. 4, pp. 1–9, 2012
- 63.** Kim, H., A. A. Abdala, and C. W. Macosko. (2010). Graphene/polymer nanocomposites *Macromolecules* 43:6515–6530.
- 64.** Roy R, Roy RA, Roy DM. Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: non-uniformity and nanocomposites. *Materials Letters*. 1986; 4(8-9):323-328.
- 65.** Gangopadhyay R, Amitabha D. Conducting polymer nanocompositesa brief overview. *Chemistry of Materials*. 2000; 12(7): 608-622.
- 66.** Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering*. 2000; 28(1-2):1-63.

- 67.** Zamiri, G.; Haseeb, A.S.M.A. Recent Trends and Developments in Graphene /Conducting Polymer Nanocomposites Chemiresistive Sensors. *Materials* 2020, 13, 3311.
- 68.** Qinwei Wei, Songfeng Pei, Guodong Wen, Kun Huang, Zhaohong Wu, Zhibo Liu, Wei Ma, Hui-Ming Cheng, and Wencai Ren High Yield Controlled Synthesis of Nano-Graphene Oxide by Water Electrolytic Oxidation of Glassy Carbon for Metal-Free Catalysis. *ACS Nano* 2019 13 (8), 9482-9490
- 69.** Anna Ilnicka, Malgorzata Skorupska, Piotr Kamedulski and Jerzy Lukaszewicz Electroexfoliation of Graphite to Graphene in an Aqueous Solution of Inorganic Salt and the Stabilization of Its Sponge Structure with Poly(Furfuryl Alcohol). *Nanomaterials* 2019, 9, 971
- 70.** Y.Z.N. Htwe, W.S. Chow, Y. Suda, A.A. Thant, M. Mariatti, Effect of electrolytes and sonication times on the formation of graphene using an electrochemical exfoliation process, *Applied Surface Science* (2018)
- 71.** Ruchi Aradhana, Smita Mohanty, Sanjay Kumar Nayak, Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives. *Polymer* 141 (2018) 109e123
- 72.** R. Baby Suneetha, Spectral, Thermal and morphological characterization of biodegradable graphene oxide-chitosan nanocomposites, *J. Nanosci. Tech.* 4(2) (2018) 342–344.
- 73.** Xiangdong Zeng, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Functionality of reduced graphene oxide flakes at the growth of conducting zone in polyaniline-graphene composite films. *Electrochimica Acta* 228 (2017) 125–130
- 74.** Roksana Muzyka, Monika Kwoka, Łukasz Smędowski, Grażyna Gryglewicz Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 2017, 32(1): 15-20
- 75.** N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu, C.H. Voon. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering* 184 (2017) 469 – 477
- 76.** Vandana A. Mooss, Anjali A. Athawale. Polyaniline–Graphene Oxide Nanocomposites: Influence of Nonconducting Graphene Oxide on the Conductivity and Oxidation-Reduction Mechanism of Polyaniline. *POLYMER CHEMISTRY* 2016.
- 77.** Salam Ali, Raneen Jibrael. Preparation of Graphene via Electrochemical Exfoliation Method for Environment Applications. *Eng. & Tech. Journal*, Vol.34, Part (B), No.4, 2016 547 - 552
- 78.** Salam Ali, Raneen Jibrael Structure Properties of Graphene- polymer nanocomposite *Eng. & Tech. Journal*, Vol.34, Part (B), No.2, 2016 . 334 – 340
- 79.** Abdolhosseinzadeh, S. et al. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Sci. Rep.* 5, 10160; (2015).
- 80.** Qi Lai, Shifu Zhu, Xueping Luo, Min Zou, and Shuanghua Huang. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances* 2, 032146 (2012)
- 81.** Yang S, Ricciardulli AG, Liu S, et al. Ultrafast delamination of graphite into high - quality graphene using alternating currents. *Angew Chem.* 2017;56:6669 - 6675.
- 82.** Tripathi P, Prakash Patel CR, Dixit A, et al. High yield synthesis of electrolyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications. *RSC Adv.* 2015;5:19074 - 19081.
- 83.** Parveen N, Ansari MO, Cho MH. Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance. *RSC Adv.* 2015;5:44920 - 44927.

- 84.** Chuang C - H, Su C - Y, Hsu K - T, et al. A green, simple and costeffective approach to synthesize high quality graphene by electrochemical exfoliation via process optimization. *RSC Adv.* 2015;5:54762 - 54768.
- 85.** Jung SM, Mafra DL, Lin CT, Jung HY, Kong J. Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance. *Nanoscale.* 2015;7:4386 - 4393.
- 86.** Cai W, Feng X, Wang B, et al. A novel strategy to simultaneously electrochemically prepare and functionalize graphene with a multifunctional flame retardant. *Chem Eng J.* 2017;316:514 - 524.
- 87.** Neil R Wilson 1, Priyanka A Pandey, Richard Beanland, Robert J Young, Ian A Kinloch, Lei Gong, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Jonathan P Rourke, Stephen J York, Jeremy Sloan, " Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy" *ACS Nano.* 2009 Sep 22;3(9):2547-56.
- 88.** Silvina Cervený, Fabienne Barroso-Bujans, Ángel Alegría, Juan Colmenero J." Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide" *Phys. Chem. C* 2010, 114, 6, 2604–2612
- 89.** Jeong, Hae-Kyung; Lee, Yun Pyo; Jin, Mei Hua; Kim, Eun Sung; Bae, Jung Jun; Lee, Young Hee, " Thermal stability of graphite oxide " *Chemical Physics Letters*, Volume 470, Issue 4, p. 255-258. 2009
- 90.** U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, J.N. Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration (2011) 9077–9082
- 91.** Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z.Y. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–568
- 92.** S.R. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films (2009) 11078–11081
- 93.** M. El Achaby, F. Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, and A. Qaiss, "Piezoelectric  $\beta$ -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide–PVDF nanocomposite films," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 19, pp. 7668-7677, 2012.
- 94.** M. Wojtoniszak, X. Chen, R. J. Kalenczuk et al., "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide," *Colloids and Surfaces B*, vol. 89, pp. 79-85, 2012.
- 95.** S. Thakur and N. Karak, "Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts," *Carbon*, vol. 50, no. 14, pp. 5331-5339, 2012.
- 96.** M. Wojtoniszak, X. Chen, R. J. Kalenczuk et al., "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide," *Colloids and Surfaces B*, vol. 89, pp. 79-85, 2012.
- 97.** Shao G, Lu Y, Wu F, Yang C, Zeng F, Graphene Oxide: The Mechanisms of Oxidation and Exfoliation *Journal of materials science*, 47(10) 4400-4409.
- 98.** . Bielawski C W, Dreyer D R, Park S "The chemistry of graphene oxide" *Chem. Soc. Rev.*, 2010. 39(1) 228-240

- 99.** F. T. Thma, M. J. Moloto, E. D. Dikio et al., " Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water Based Exfoliation and Reduction Methods "Journal of Chemistry, 2013 (2013).
- 100.** Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng," The reduction of graphene oxide. " CARBON 50, ( 2012 ) 3210 –3228.
- 101.** J. Yan, T. Wei, B. Shao, et al," Preparation of a graphene nosheet/polyaniline composite with high specific capacitance" Carbon, 2010, 48(2), 487–493
- 102.** . Dezhi Chen, Lidong Li and Lin Guo " An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid "Nanotechnology 22 (2011) 325601 (7pp)
- 103.** A. H. Elsayed, M. S. MohyEldin" Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites Nanocomposites", Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 206 – 221.
- 104.** S. B. Kondawar, A. I. Nandapure" Nanocrystalline nickel ferrite reinforced conducting polyaniline nanocomposites", Adv. Mat. Lett., 5 (2014) 339-344.