جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل/ كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الفيزياء

تحسين أداء المتحسات الغازية لغازي NH_3 و NO_2 باستخدام متراكبات نانوية مدعومة بأوكسيد الكرافين (Go) والفضة (Ag)

مشروع بحث مقدم الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – قسم الفيزياء
كجزء من متطلبات نيل درجة شهادة البكالوريوس في الفيزياء

من قبل الطالبة

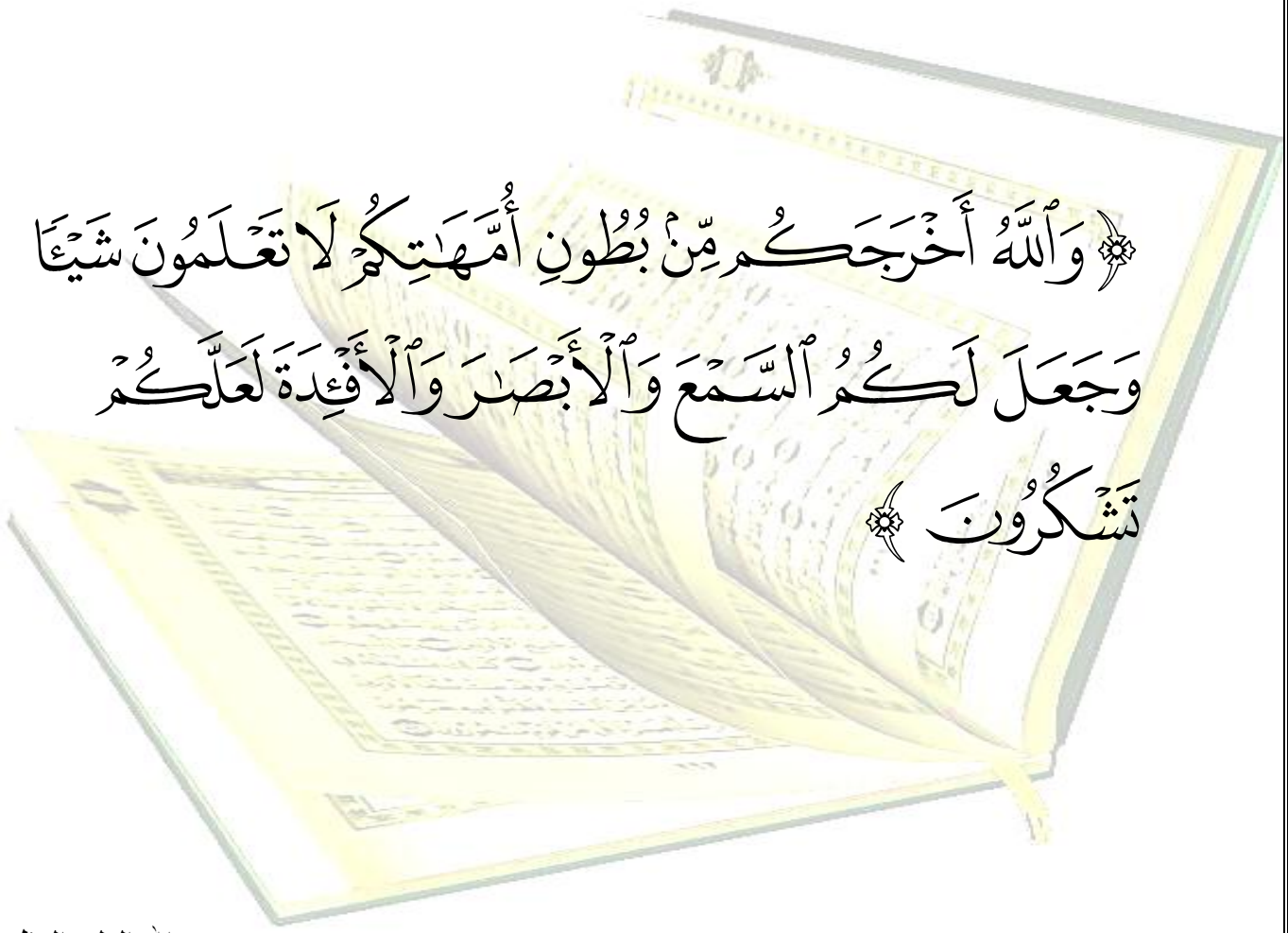
كوثر كاظم عجمي

بإشراف

م.د. سارة جليل أحمد

١٤٤٧هـ ٢٠٢٦م

بسم الله الرحمن الرحيم



صدق الله العلي العظيم

(سوره النحل :ايه ٧٨)

الاهداء

إلى أبي وأمي...

إلى البداية الأولى في حياتي، وإلى الجذور التي منها كبرت أحلامي. هذا التخرج ليس إنجازي وحدي، بل هو جزء من صبركما، ودعواتكما، وثقتكما التي لم تهتز يومًا.

إلى زوجي...

إلى من كان بقربي في تفاصيل الطريق، يخفف تعبي، ويشاركني أملي، ويؤمن بي حتى في اللحظات التي شككت فيها بنفسي. وجودك كان طمأنينة لا تُقدّر.

وإلى نفسي...

لأنها قاومت التعب، وتحملت الضغوط، ولم تسمح للصعوبات أن تطفئ حلمها. أستحق أن أفتخر بهذه الرحلة قبل أن أفرح بنهايتها.

لكم جميعًا أهدي هذا العمل، بصدقٍ نابع من القلب، وحمدًا لله الذي بلغني هذه اللحظة.

الشكر والتقدير

يسعدني أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الدكتورة الفاضلة:

(م. م ساره جليل أحمد)

المشرفة على هذا البحث ، لما قدمته من دعم علمي رصين وإشراف دقيق كان له الأثر الكبير في إتمام هذا العمل على الوجه الأمثل.

لقد كانت لتوجيهاتها القيّمة وملاحظاتها البنّاءة ومتابعتها المستمرة دورٌ واضح في تطوير البحث وصقل أفكاره، مما أسهم في ظهوره بالمستوى الأكاديمي المطلوب. أسأل الله أن يجزيها خير الجزاء، وأن يديم عليها التوفيق والنجاح في مسيرتها العلمية.

مع خالص الامتنان وفائق الاحترام.

كوثر.

الخلاصة:

يتناول هذا البحث دراسة المواد النانوية وخصائصها، مع التركيز على الكرافين والفضة النانوية ودورهما في تطوير المتحسسات الغازية لغازي الأمونيا (NH_3) وثاني أكسيد النيتروجين (NO_2). تتميز المواد النانوية، التي يتراوح حجمها بين ١–١٠٠ نانومتر، بخصائص مختلفة عن المواد التقليدية بسبب صغر حجمها وزيادة نسبة المساحة السطحية إلى الحجم، مما يمنحها نشاطًا كيميائيًا عاليًا وخواصًا ميكانيكية وكهربائية وحرارية متميزة.

يُعد الكرافين من أهم المواد النانوية، وهو طبقة ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون مرتبة في شبكة سداسية. اكتُشف عام ٢٠٠٤ على يد أندريه جيم وكونستانتين نوفوسيلوف، ويتميز بقوة ميكانيكية عالية، وتوصيلية كهربائية وحرارية ممتازة، ومساحة سطحية كبيرة، مما يجعله مادة مثالية للحساسات الغازية. أما الفضة النانوية فتمتاز بنشاط سطحي مرتفع وحساسية جيدة، كما أنها تحسن أداء المواد الأخرى عند إضافتها إليها.

يعتمد مبدأ عمل المتحسس الغازي على تغير التوصيلية الكهربائية عند امتصاص الغاز على سطح المادة الحساسة. يُظهر الكرافين استجابة واضحة لغازي NH_3 وNO_2 نتيجة تبادل الإلكترونات، كما أن تدعيمه بجسيمات الفضة النانوية يزيد من الحساسية وسرعة الاستجابة والانتقائية.

ويخلص البحث إلى أن دمج الكرافين مع الفضة النانوية يمثل اتجاهًا واعدًا لتطوير متحسسات غازية عالية الدقة والحساسية تعمل بكفاءة عند درجة حرارة الغرفة، مما يسهم في تطبيقات مراقبة البيئة والصناعة والسلامة الصحية

المحتويات

ت	العنوان	الصفحه
	الخلاصه	
	الفصل الأول	
١-١	المقدمه	
١-٢	المواد النانوية	
١-٣	مميزات المواد النانوية	
١-٤	خواص المواد النانوية	
١-٥	الكرافين والفضه كمواد نانوية	
١-٦	استخدام الكرافين والفضه النانوي في المتحسسات الغازية NO_2، NH_3	
١-٧	الدراسات السابقه	
١-٨	اهداف البحث	
	الفصل الثاني	
٢-١	مقدمه	
٢-٢	طرق تصنيع الكرافين	
٢-٣	خصائص الكرافين	
	الفصل الثالث	
٣-١	مقدمه	
٣-٢	استخدام الكرافين في المتحسس الغازي	
	الفصل الرابع	
٤-١	الاستنتاجات	
٤-٢	المصادر	

الفصل الأول

نضره عامه عن المواد النانوية

الفصل الأول

نضره عامه عن المواد النانوية

المقدمه :

العلم بحر واسع وعجلة العلم في تقدم مستمر ولاتقف ابدا لذلك نجد كل يوم ما هو جديد في المجالات العلمية المختلفة ومما لاشك فيه ان تقنية النانو أوضحت موضوع الكيمياء وعلم الاحياء وغيرها. إن أصل كلمة "الناو "مشتقة من الكلمة الاغريقيه(نانس) وهي كلمة إغريقية تعني القزم ويقصد بها كل ما هو صغير وتقنية النانو تعني : تقنية المواد متناهية الصغر أو التكنولوجيا المجهرية الدقيقة . وعلم النانو هو دراسة المبادئ الاساسية للجزيئات والمركبات التي لا يتجاوز قياسها ال١ نانو متر . والنانومتر هي وحدة قياس تساوي ١ ميلليمتر أو ١ متر .ويعتمد مبدأ هذه التقنية على النقاط الذرات متناهية الصغر لاي مادة والتلاعب بها وتحريكها من مواضعها الاصلية إلى مواضع أخرى ثم دمجها مع ذرات لمواد أخرى لتكوين شبكة بلوريه لكي نحصل على مواد نانوية الابعاد متميزة الخواص عالية الاداء.

المواد لنانوية :

المواد النانوية هي مواد تمتلك أبعادًا صغيرة جدًا على مقياس النانو، أي تتراوح بين ١ نانومتر و١٠٠ نانومتر(١ نانومتر = 10^{-9}متر)[١]. هذه المواد تختلف عن المواد التقليدية في خصائصها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية بشكل كبير بسبب صغر حجمها وزيادة نسبة السطح إلى الحجم [٢].

صغر حجم المواد النانوية يمنحها خصائص فريدة مثل القوة الميكانيكية العالية، التوصيل الكهربائي الممتاز، الخصائص المغناطيسية المميزة، والقدرة على التفاعل الكيميائي بشكل أسرع [٣] كما يمكن تصميم المواد النانوية للتحكم في خصائصها، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات متعددة في المجالات الطبية، الإلكترونية، الطاقية، والبيئية [٤].

تتضمن المواد النانوية أنواعًا مختلفة مثل الجزيئات النانوية ، الأنابيب النانوية ، الأغشية النانوية ، والذرات النانوية [٥] استخدام هذه المواد يتيح تحسين الأداء الوظيفي للمنتجات والتقنيات الحديثة بشكل كبير، مثل الحساسات الكيميائية والغازية، الأجهزة الإلكترونية المرنة، ومواد التغليف المتقدمة [٦].

مميزات المواد النانوية:

زيادة المساحة السطحية إلى الحجم.

عندما تكون أبعاد المادة أقل من ١٠٠ نانومتر، تصبح نسبة المساحة السطحية إلى الحجم كبيرة جدًا مقارنة بالمواد التقليدية.

هذا يؤدي إلى:

١-زيادة عدد الذرات الموجودة على السطح.

٢-زيادة التفاعل الكيميائي للمادة.

٣-تحسين قابليتها للامتصاص.

لجعلها فعّالة بشكل كبير في الحفازات الكيميائية وفي عمليات التنقية.

مثلاً: جسيمات الفضة النانوية تظهر فعالية مضاعفة كمضاد بكتيري بسبب زيادة تفاعل السطح[٧].

الخواص الميكانيكية المحسنة.

عند تصغير المادة إلى مستوى النانو تقل العيوب البنيوية مثل (الفوالق والشقوق) وهذا يزيد من:

١-الصلابة.

٢-قوة الشد.

٣-المرونة.

وتسمى هذه الظاهرة (بتقوية الحبيبات)

مثال: النحاس النانوي يمتلك قوة أكبر بكثير من النحاس العادي بسبب صغر حجم الحبيبات[٨].

الخصائص البصرية الفريدة.

المواد النانوية تمتلك سلوكًا بصريًا يختلف بشكل كبير عن المواد الكبيرة، مثل:

*تغيّر اللون حسب الحجم كما في الذهب النانوي الذي يتحول لونه إلى أحمر أو بنفسجي بسبب ظاهرة الرنين البلازموني (SPR).

*زيادة الفلوريسنس في بعض الجسيمات النانوية المستخدمة في الطب الحيوي.

*امتصاص الضوء بطريقة انتقائية تُستخدم في الحساسات الضوئية.

هذه الخصائص غير موجودة في المادة التقليدية وتظهر فقط النانو[٩].

الخصائص الكهربائية الممتازة.

عند مستوى النانو، يصبح سلوك الإلكترونات مختلفًا، مثل:

زيادة التوصيلية الكهربائية في الغرافين والأنابيب الكربونية CNT.

إمكانية التحكم في الجهد والتيار بدقة عالية.

قابلية تصنيع شرائح إلكترونية أصغر وأسرع.

مثلاً الكرافين يوصل الكهرباء أفضل من النحاس وبمرونة أعلى [١٠].

الخصائص الحرارية المحسنة.

من مميزات المواد النانوية قدرتها على نقل الحرارة أو عزلها بشكل أكبر، مثل:

الكرافين يمتلك واحدة من أعلى الموصلات الحرارية في العالم (٢٠٠٠ –٥٠٠٠W/mK).

يمكن استخدام جسيمات نانوية معينة كعوازل حرارية في المواد المركبة.

إمكانية تحسين التبريد في الأنظمة الدقيقة باستخدام سوائل نانوية [١١].

التفاعل الكيميائي العالي.

بسبب زيادة الذرات الموجودة على السطح، تصبح المواد النانوية أكثر فعاليه كحفّازات تستخدم بشكل كبير في الصناعات البتروكيميائية.

فعّالة في تنقية المياه (مثل TiO2 النانوي)

فعّالة في تطبيقات الطاقة مثل خلايا الوقود Fuel Cells.بالتالي فهي تخفّض الطاقه اللازمه للتفاعل وتزيد من سرعه التفاعل[١٢].

الخواص المغناطيسية الخاصة.

عندما تصبح المادة المغناطيسية بحجم نانوي، تبدأ ظاهرة Superparamagnetism بالظهور، وهي تعني:

أن الجسيم النانوي يتصرف مثل مغناطيس قوي فقط بوجود حقل مغناطيسي خارجي، يختفي مغناطيس عند ازاله الحقل ، مما يجعله آمن للاستخدام الطبي .

وتُستخدم هذه الجسيمات في:

*توجيه الأدوية داخل الجسم

*التصوير بالرنين المغناطيسي MRI

*الخزن المغناطيسي المتقدم [١٣].

١-٤ خواص المواد النانوية :

١-خاصيه الحجم الكمي.

عندما تصبح أبعاد المادة أقل من ١٠٠ نانومتر، تتغيّر مستويات الطاقة الإلكترونية بسبب تأثيرات الكم تظهر نتائج مثل :

*تغيّر اللون والخواص البصرية.

*تغيّر التوصيلية الكهربائية.

*تغيّر النشاط الكيميائي.

وهذا يفسّر لماذا الذهب النانوي يكون لونه أحمر وليس ذهبي [١٤].

١- زيادة نسبة السطح إلى الحجم :

كلما صغر حجم الجسيم زادت مساحة سطحه بالنسبة لحجمه، مما يؤدي إلى:

*زيادة النشاط الكيميائي.

*زيادة القدرة على الامتزاز.

*زيادة التفاعل مع الوسط المحيط.

هذه الخاصية أساسية في الحفازات والمواد الطبي [١٥].

٢- الخواص الميكانيكية المحسّنة:

المواد النانوية غالبًا:

*أقوى ميكانيكياً.

- تمتلك صلابة أعلى.
- *أكثر مقاومة للتشقق.

بسبب صغر الحبيبات وتقليل العيوب البنيوية الداخلية، مثال: النحاس النانوي أقوى من النحاس التقليدي[١٦].

٣- الخواص البصرية المميزة:

بعض المواد النانوية تُظهر سلوكًا بصريًا فريدًا، مثل:

*الامتصاص الانتقائي للضوء.

*تغيّر اللون حسب الحجم.

ظاهرة الرنين البلازموني السطحي (SPR) في الذهب والفضة النانوية،وهذه الخواص مهمه للحساسات البصريه والطب الحيوي [١٧].

٤- الخواص الكهربائية الفريدة:

عند النانو يمكن للمادة أن تُظهر:

*توصيلية كهربائية عالية جدًا (مثل الكرافين)

- سلوك شبه موصل مختلف.
- تغيّر في حركة الإلكترونيات.

هذا يجعلها مناسبة للإلكترونيات الدقيقة[١٨].

٥- الخواص الحرارية:

المواد النانوية تمتلك:

*موصلية حرارية عالية جدًا (مثل الكرافين).

- قدرة على العزل الحراري حسب البنية.

كما تُستخدم في السوائل النانويةلتحسين نقل الحرارة [١٩].

٦- الخواص المغناطيسية الخاصة:

عند النانو تظهر ظواهر مغناطيسية جديدة مثل:

*التحوّل الفائق المغناطيسية.

حيث تعمل الجسيمات كمغناطيس فقط عند وجود حقل خارجي، مهم جدا في :

*الطب (توجيه الدواء) .

*التصوير (MRI).

*أجهزة التخزين[٢٠].

٧- الخواص الكيميائية العالية التفاعل:

*المواد النانوية تمتلك طاقة سطحية عالية.

*المواد النانوية تتفاعل بسرعة كبيره .

*المواد النانوية تُستخدم كحفّازات فعّالة.

مثال: TiO2 النانوي يستخدم في تنقية المياه وتكسير الملوثات[٢٢] .

٥-١: الكرافين والفضة كمواد نانوية

١- الكرافين النانوي :

الكرافين هو مادة ثنائية الأبعاد مكوّنة من طبقة واحدة فقط من ذرات الكربون المرتّبة بهيكل سداسي يشبه خلية النحل. ويُعدّ الكرافين أرق مادة في العالم (سمك ذرة واحدة) ومع ذلك فهو يمتلك:

*قوة ميكانيكية عالية جدًا (أقوى من الفولاذ بمئات المرات) .

*توصيلية كهربائية ممتازة.

*موصلية حرارية عالية.

*مساحة سطحية كبيرة تصل إلى حوالي(٢٦٣٠المرات)

كل هذه الخواص تظهر حصريًا عند المقياس النانوي، لأن الإلكترونات والذرات تتصرف بطريقة تختلف عن المواد الكبيرة [٢٢].

٢- الفضة النانوي:

الفضة النانوية هي جسيمات فضة بأحجام تتراوح عاده بين ١–١٠٠نانومتر، وظهرت أهميتها الكبيرة بسبب:

*نشاطها الكيميائي العالي.

*زيادة مساحة السطح الفعالة.

*خصائص بلازمونية مميزة.

*توصيل كهربائي جيد.

*قدرتها على التفاعل مع الغازات والمواد الكيميائية بسهولة أكبر من الفضة العادية.

هذه الجسيمات لها تطبيقات واسعة في الطب، والمواد المضادة للبكتيريا، والحساسات[٢٣].

٦-١ استخدام الكرافين والفضة النانوية في المتحسسات الغازية NH_3 و NO_2:

لماذا تُستخدم المواد النانوية في الحساسات الغازية؟

لأن الحساس يعتمد على تغيّر الخصائص الكهربائية للمادة (مثل المقاومة والتيار) عند امتصاص الغاز.

والمواد النانوية تمتلك:

*مساحة سطحية كبيرة امتصاص أعلى.

*حساسية كهربائية عالية تغيّر واضح في الإشارة.

*سرعة في الاستجابة والعودة.

ولهذا فهي ممتازة للكشف عن الغازات السامة مثل NH_3 و NO_2.

١- الكرافين في المتحسسات الغازية NH_3 و NO

الكرافين واحد من أفضل المواد النانوية للحساسات بسبب توصيليته العالية وتأثره السريع عند امتصاص الجزيئات الغازية.

- استجابة الكرافين لغاز NH_3 (الأمونيا) :

الأمونيا تعمل كـ مانح للإلكترونات

عند امتصاص NH_3 على سطح الكرافين يزداد عدد الإلكترونات، هذا يسبب انخفاض التوصيليه الكهربائية الكرافين. التغير يكون واضح جدا لان الكرافين حساس لاي اضطراب على سطحه.

-استجابة الكرافين لغاز NO_2 :

NO_2 يعتبر مستقبل للإلكترونات ، يسحب الكترونات من الكرافين. هذا يؤدي إلى زياده التوصيليه الكهربائية .

الكرافين يُظهر حساسية قوية جدًا تجاه NO_2 حتى على تراكيز منخفضة (ppm)

لماذا الكرافين ممتاز للحساسات؟

*طبقة رقيقة جدًا أي تغيّر يظهر مباشرة.

*مساحة سطحية كبيرة جدا.

*توصيلية عالية.

*سرعة الاستجابة والرجوع [٢٤].

٢- الفضة النانوية في المتحسسات الغازية NH_3 و NO_2:

تُعتبر الفضة النانوية مادة مفضلة لتطوير الحسّاسات بسبب قوة تفاعل سطحها وخصائصها البصرية والكهربائية.

-استجابة الفضة لغاز NH_3:

NH_3 يتفاعل مع سطح الفضه ويُحدث تغيرًا في شحنة السطح،يؤدي ذلك إلى تغير المقاومه الكهربائية بشكل واضح. اضافه إلى أكاسيد المعادن (مثل ZnO او TiO_2) ترفع الحساسية بشكل كبير.

-استجابة الفضة لغاز NO_2:

NO_2يعمل كمستقل الالكترونات، فيسحب الكترونات من سطح الفضه النانويه كمستقبل للإلكترونات، هذا يسبب تغيرا في التوصيل والمقاومه ، الفضه النانويه تظهر حساسيه ممتازه

لـ NO_2 بسبب نشاطها السطحي العالي.

مميزات الفضة في الحساسات الغازية:

*تفاعل قوي مع الجزيئات.

*تحسين أداء المواد الأخرى عند إضافتها لها.

*حساسية عالية.

*استجابة سريعة [٢٥].

٦-١ الدراسات السابقه :

١_قام Karaduman وآخرون عام ٢٠١٧بدراسة تأثير إضافة جسيمات الفضة والذهب والبلاتين على الجرافين المختزل)rGO(لاستشعار غاز الأمونيا NH_3 عند درجة حرارة الغرفة. وأظهرت النتائج أن المتحسس المزخرف بالفضة يمتلك حساسية واستجابة أعلى مقارنة بالجرافين النقي، ويرجع ذلك إلى زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح، مما زاد من امتصاص جزيئات NH_3 وتحسين الإشارة الكهربائية للمتحسس. كما ساهمت الفضة في تحسين الانتقائية وتقليل تأثير الغازات الأخرى، مما جعل المتحسس أكثر ثباتًا وموثوقية على المدى الطويل [٢٦].

٢_قام Li وآخرون عام ٢٠٢١ استخدام تقنية دوبنغ الفضة في الجرافين (Ag-doped Graphene) لاستشعارغاز NO_2 باستخدام الحسابات النظرية First-Principles. وأظهرت الدراسة أن وجود الفضة في بنية الجرافين يزيد من قوة التفاعل مع NO_2، مما يحسن من حساسية واستجابة المتحسس ويقلل من زمن الاستجابة، كما يعزز الانتقائية تجاه الغاز المستهدف مقارنة بالغازات الأخرى [٢٧].

٣_قام Ko وآخرون ٢٠١٠دراسه أن الجرافين وحده قادر على استشعار NO_2، إلا أن أداؤه يكون أقل مقارنة بالعينات المعدلة بالمعادن، وذلك بسبب قلة المواقع التفاعلية على السطح مقارنة بالجرافين المدعم بالفضة[٢٨].

٤_قام Bian wuوآخرون عام ٢٠١٩ دراسه على الجرافين المختزل مع حبر نانو-فضي (rGO-Agnanoparticles ink) ان وجود جسيمات الفضة زاد من تفاعل السطح مع غاز NH_3، مما أدى إلى استجابة سريعة وواضحة للمتحسس، وأكدت الدراسة أن هذه المواد النانوية المركبة يمكن أن تدعم تطبيقات الاستشعار اللاسلكي والأنظمة الذكية[٢٩].

٥-قام Fraih وNaeema وAbbas عام ٢٠٢٤بتطوير متحسس غاز عالي الأداء لثاني أكسيد النيتروجين(NO_2) باستخدام هجين من أكسيد الجرافين المختزل وأكسيد الزركونيوم (rGO/ZrO_2) أظهرت نتائج الدراسه تحسنا ملحوظًا في حساسيه المتحسس مقارنه بالكرافين النقي، ويُعزى ذلك إلى زياده المواقع الفعاله وتحسن انتقال الشحنات على السطح النانوي ، مما عزز من استجابه المتحسس عند التراكيز المنخفضه من الفا [٣٠] .

٦_قام Alouani وآخرون عام ٢٠٢٥ دراسة حول تطوير متحسس غاز NO_2 قائم على مركب من أكسيد المنغنيز وأكسيد الجرافين (MnO_2/rGO). بينت النتائج أن دمج أكسيد الجرافين مع أكسيد

المنغنيز أدى إلى تحسين الاستجابة الكهربائية للمتحسس وزيادة حساسيته تجاه غاز NO_2، مما يؤكد الدور الفعّال لمواد الكرافين المركّبة في تطبيقات الاستشعار الغازي الحديثه[٣١].

٧ _قام Kumar وSingh دراسه أداء متحسس غازي يعتمد على هياكل نانوية من MoS_2/MoO_3 لاستشعار غازي الأمونيا(NH_3) وثاني أكسيد النيتروجين(NO_2) أظهرت الدراسة أن البنية النانوية للمادة ساهمت في تحسين الحساسية والاستجابة لكلا الغازين، نتيجة زيادة مساحة السطح وتحسين التفاعل بين الغاز والمادة الحساسة[٣٢].

٨ _قام Al-Sarraj وآخرون في عام ٢٠٢٤ بدراسة تأثير تدعيم أكسيد التنجستن (WO_3) بجسيمات الفضة النانوية على أداء متحسسات الغازات السامة. أظهرت النتائج أن إضافة الفضة النانوية أدت إلى تحسن واضح في الحساسية وسرعة الاستجابة، مما يبرز الدور التحفيزي لجسيمات الفضة في تعزيز أداء المتحسسات الغازي[٣٣].

١-٨ أهداف البحث :

يتم من خلال البحث التعرف على:

١-المواد النانويه وأنواع المواد النانويه.

٢-خصائص ومميزات المواد النانوية.

٣-الكرافين النانوي والفضه النانوي.

٤-تأثير الكرافين على المتحسس الغازي NO_2, NH_3

٥-تأثير الفضه على المتحسس الغازي NO_2, NH_3

الفصل الثاني

طرق تصنيع الكرافين وخصائص الكرافين

٢ـ ١ المقدمة:

حظيَ البحث في مجال المواد المتقدمة باهتمامٍ كبير نظرًا لدوره في تطوير تقنيات حديثة تخدم مختلف التطبيقات الصناعية. ويُعدّ الكرافين من أبرز هذه المواد، إذ اكتُشف عام ٢٠٠٤ على يد أندريه جيم وكونستانتين نوفوسيلوف في جامعة مانشستر، واللذين حصلا على جائزة نوبل عام ٢٠١٠ تقديرًا لهذا الإنجاز [٣٤]. يتكون الكرافين من طبقة ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون المرتبة في شبكة سداسية بروابط sp^2، ما يمنحه ثباتًا وتركيبًا فريدًا [٣٥] [٣٦].

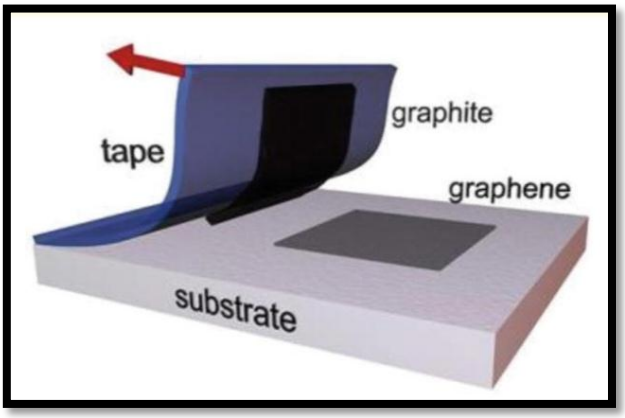
يمتاز الكرافين بخصائص ميكانيكية وإلكترونية وحرارية وبصرية متميزة، مما جعله مادة واعدة في مجالات متعددة مثل الإلكترونيات والطاقة والتطبيقات الطبية [٣٧] [٣٨] [٣٩] [٤٠] [٤١] [٤٢]. كما يُعدّ الأساس الذي تُشتق منه العديد من التراكيب الكربونية الأخرى. ومع تزايد الطلب على المواد الذكية، تركزت الجهود البحثية على تطوير تقنيات إنتاج الكرافين وتحسين استخدامه الصناعي [٤٣] [٤٤] [٤٥]. ومن هذا المنطلق، تستعرض هذه الدراسة أبرز ما يتعلق بتصنيع الكرافين وخصائصه وتطبيقاته.

٢ـ٢ طرق تصنيع الكرافين :

كما ذُكر سابقاً، يُعتبر الكرافين مادةً ذكيةً للعديد من التطبيقات الصناعية المتقدمة، وذلك على الرغم من خصائصه الممتازة. ومنذ اكتشافه، يسعى الصناعيون جاهدين لإيجاد طرق تصنيع مناسبة لإنتاج كرافين عالي الجودة، خالٍ من العيوب، مستقر، وذو إنتاجية عالية، وبطريقة فعّالة من حيث التكلفة. وتُعدّ منهجية تصنيع الكرافين مهمةً بالغة الصعوبة، لأنّ استخدام هذه المادة في تطبيقات مختلفة يعتمد بشكل كبير على طرق التصنيع على نطاق واسع.

اولاً: التقشير الميكانيكي الدقيق.

التقشير الميكانيكي الدقيق هو أسلوب لإنتاج مواد قائمة على الكرافين، يتضمن تقشير الكرافيت البيروليتي المرتب بشكل منهجي باستخدام شريط لاصق. وهي منهجية لإنتاج الكرافين، حيث يتم خلال هذه العملية فصل الكرافين عن بلورات الكرافيت. التقشير هو الطريقة المستخدمة لإنتاج الكرافين عن طريق فصله عن الكرافيت. بعد اكتمال التقشير، تبقى طبقات متعددة من الكرافين على الشريط. يتم تقطيع الكرافين إلى رقائق متعددة الطبقات عن طريق التقشير المستمر لهذه الطبقات المتعددة. في هذه العملية، ترتبط طبقات الكرافين بقوة بروابط فان فالس.

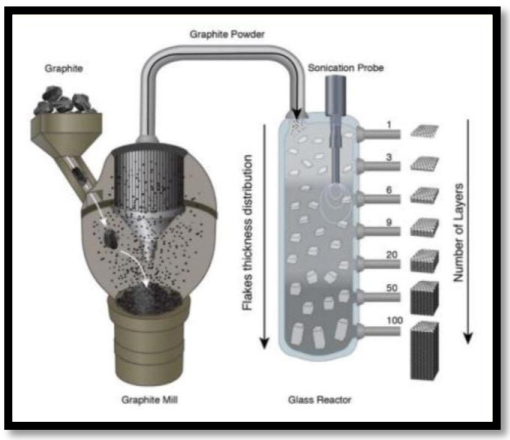


الشكل(٢-١) يوضح مخططًا توضيحيًا للتقشير الميكانيكي الدقيق[٤٦].

إنها طريقة تصنيع بسيطة وسهلة لإنتاج مواد الكرافين، ولكنها غير مناسبة لإنتاج الكرافين على نطاق واسع.

ثانياً :التقشير في الطور السائل (PLE).

التقشير في الطور السائل هو أسلوب لإنتاج مواد الكرافين باستخدام مذيبات مثل حمض الخليك وحمض الكبريتيك وبيروكسيد الهيدروجين، لتقشير الكرافيت باستخدام الموجات فوق الصوتية. تُستخدم تقنية الموجات فوق الصوتية في التقشير في الطور السائل لفصل الكرافين عن مادة الكرافيت، حيث يحتوي الكرافيت على طبقات مختلفة من الكرافين مرتبطة بقوى فان دير فالس. تُستخدم هذه الطريقة لإنتاج شرائط نانوية من الكرافين، إلا أن نمو الكرافين على نطاق واسع يُعدّ مهمة صعبة حتى في هذه الطريقة.

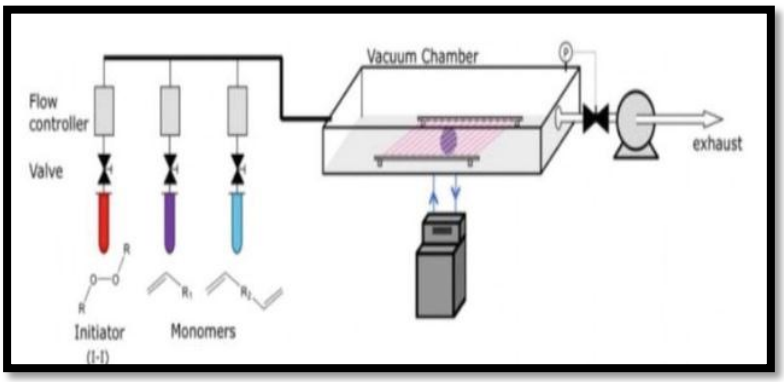


الشكل(٢-٢) يوضح تمثيلًا تخطيطيًا لعملية التقشير في الطور السائل [47] [48].

ثالثاً: الترسيب الكيميائي للبخار(CVD).

يُعدّ الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) إحدى أهمّ طرق الترسيب المستخدمة في معالجة المعادن الانتقالية. في هذه العملية، يُستخدم النيكل والنحاس لإنتاج الكرافين على نطاق واسع. خلال عملية

الترسيب الكيميائي للبخار، تترسب طبقة من المحفز المعدني على الركيزة. ثمّ يُجرى حفر كيميائي للمادة المترسبة على الركيزة. بعد الحفر الكيميائي، يُمرّر خليط يحتوي على الكربون إلى حجرة التفاعل.

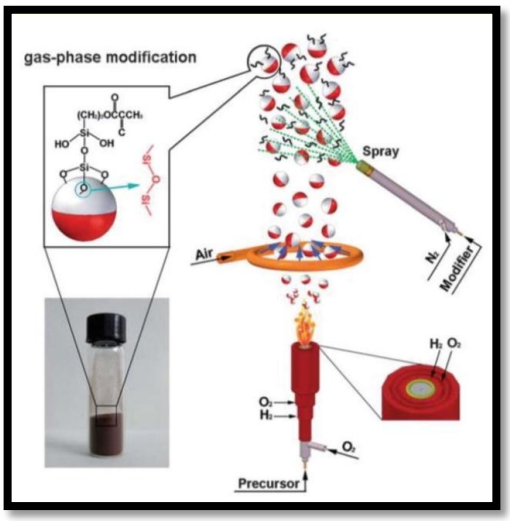


الشكل (٢-٣) يوضح الاعداد التجريبي لعمليه الترسيب الكيميائي للبخار.

يتميز الكرافين الناتج عن هذه العملية بجودة عالية. يمكن الاطلاع على مزيد من المعلومات حول الترسيب الكيميائي للبخار[٤٩].

رابعاً؛ التخليق باللهب.

يُعدّ التخليق باللهب طريقة شائعة الاستخدام لإنتاج الجسيمات النانوية بكميات كبيرة. إلا أن هذه الطريقة ليست مُلائمة تمامًا لإنتاج الكرافين مقارنةً بالترسيب الكيميائي للبخار. وقد ركّز بعض الباحثين على استخدام التخليق باللهب في إنتاج مواد الكرافين نظرًا لمزاياه، مثل قابلية التوسع وانخفاض التكلفة.

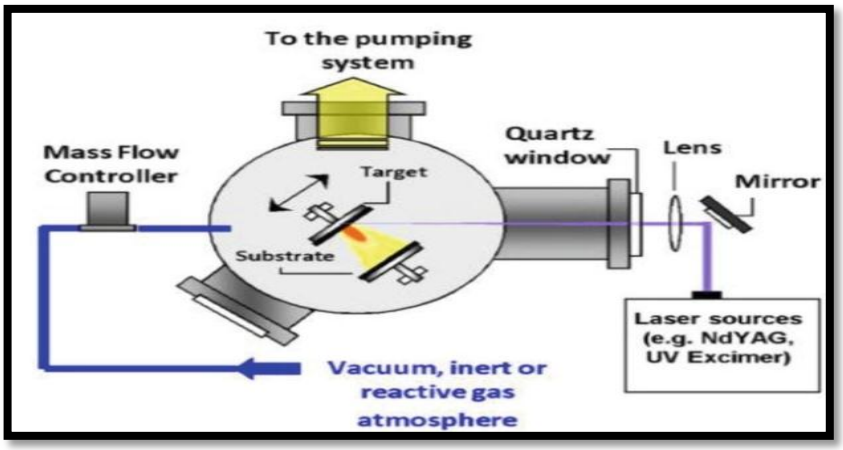


الشكل (٢-٤) يوضح الإجراء التجريبي للتخليق باللهب [50]

وقد أشار بعض الباحثين إلى أن التخليق باللهب يمتلك إمكانية إنتاج الكرافين اقتصاديًا[51] [52].

خامساً: الترسيب بالليزر النبضي (PLD) .

تُعدّ تقنية الترسيب الليزري النبضي (PLD) طريقةً شائعة الاستخدام لإنتاج جميع أنواع المواد تقريبًا. خلال هذه العملية، يكون مصدر طاقة الليزر خارج الحجرة، التي تُحافظ على فراغ فائق. يوضح الشكل ٩ مخططًا توضيحيًا لتقنية PLD . في هذه العملية، تُرسّب المادة بزاوية ٤٥ درجة عن طريق نقل العناصر بين الهدف المُستأصل ومادة الركيزة. خلال هذه العملية، تُضاف الركائز إلى أسطحها موازيةً للهدف على مسافة تتراوح بين ٢ و١٠ مم. من أهم مزايا تقنية PLD معدل النمو المنخفض عند درجات الحرارة المنخفضة، مما يُتيح إنتاج كرافين عالي الجودة خالٍ من العيوب.



الشكل (٢-٥) يوضح الترسيب بالليزر النبضي (PLD)[٥٣].

٣-٢ خصائص الكرافين :

بدأ الاهتمام المتزايد بالجرافين نظرًا لخصائصه الفريدة. وتُشير هذه الخصائص الممتازة إلى إمكانات هائلة لتطبيقات متنوعة. وتُشير معظم الدراسات المنشورة إلى أن الجرافين أحادي الطبقة خالٍ من العيوب. وسنتناول بعض التفاصيل حول خصائص الجرافين في الفقرة التالية.

١- الخصائص الإلكترونية:

بدأت ثورة الجرافين باكتشاف خصائصه الكهربائية والإلكترونية الممتازة. وتعتمد خصائص مواد الجرافين بشكل كبير على عدد الطبقات المستخدمة في إنتاج صفائح الجرافين. وهو شبه فلز ذو تداخل صفري، ويتمتع بموصلية كهربائية عالية. يُعد الجرافين مناسبًا جدًا لتطبيقات الترانزستورات نظرًا لتأثير الإلكترون-فجوة.

٢- الخواص الميكانيكية:

يتميز الجرافين والمواد ذات الصلة بخصائص ميكانيكية ممتازة. يُعد الجرافين أقوى المواد، وذلك بفضل خصائصه الميكانيكية الفائقة. ومن الجدير بالذكر أن الخصائص الميكانيكية تعتمد على نقاء صفائح الجرافين.

٣- الخصائص البصرية:

ترتبط الخصائص البصرية للجرافين ارتباطًا وثيقًا بخصائصه الإلكترونية. وكما ذُكر سابقًا، يتميز الجرافين بخصائص إلكترونية ممتازة، مما يدل على امتلاكه خصائص بصرية أفضل. يُعد الجرافين من أكثر المواد شفافيةً، إذ يمتص ٢.٣% فقط من الضوء وبفضل هذه الخصائص، يتمتع الجرافين بخصائص بصرية استثنائية. يمكن الاطلاع على المزيد من المعلومات حول الخصائص البصرية للجرافين [٥٤].

٤- الخصائص الحرارية:

تعتمد الموصلية الحرارية للجرافين على ظروف الانتشار والتدفق الحر عند درجات الحرارة المرتفعة والمنخفضة على التوالي. وتعتمد الموصلية الحرارية الأفضل لمواد الجرافين بشكل كبير على جودة صفائح الجرافين. تتوفر تفاصيل إضافية حول الخصائص الحرارية للجرافين [٥٥].

٥- الخواص الكيميائية:

من وجهة نظر التفاعلات الكيميائية، يكون الجرافين النقي غير نشط كيميائيًا في الغالب. وتتأثر خصائصه الكيميائية بشكل كبير بخصائص سطحه وسُمك طبقاته. وتكون مواد الجرافين أحادية الطبقة أكثر نشاطًا كيميائيًا من مواد الجرافين متعددة الطبقات. ويتم التحكم في نشاط مواد الجرافين باستخدام منهجية كيمياء النيتروجين [٥٦][٥٧].

الفصل الثالث

استخدام الكرافين كمتحسس غازي

٣-١ المقدمة:

تعد حساسات الغازات من الأجهزة الأساسية في مراقبة البيئة والصناعة والصحة، حيث تساعد على الكشف المبكر عن الغازات الضارة والملوِّثة مثل NH_3 و NO_2 وCO والمركبات العضوية المتطاير (VOCs) وتمتاز المواد المستخدمة في هذه الحساسات بخواص تؤثر مباشرة على الحساسية، السرعة، والاختيارية. من بين هذه المواد، برز الكرافين كمادة واعدة بفضل خصائصه الفريدة مثل مساحة سطحية عالية جدًا، توصيلية كهربائية ممتازة، وخفة ومرونة تسمح باستخدامه في أجهزة صغيرة ودقيق[58].

يعمل حساس الغاز الكرافيني عن طريق امتصاص جزيئات الغاز على سطح الجرافين ، مما يؤدي إلى تغير التوصيلية الكهربائية للمادة، ويمكن تحويل هذا التغير إلى إشارة كهربائية قابلة للقراءة، مما يتيح الكشف عن وجود الغاز وتركيزه بدقة عالية[58].

٣_٢ تطبيقات الكرافين كمتحسس غازي:

١- مراقبة جودة الهواء:

تستخدم حساسات الكرافين لرصد الملوثات الجوية مثل ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) أول أكسيد الكربون(CO) ، وثاني أكسيد الكبريت(SO_2) حيث يتفاعل الكرافين مع هذه الجزيئات فيتغير مقاومته الكهربائية، ما يُترجم إلى إشارة قابلة للقياس[58].

٢- الكشف عن الغازات الخطرة في المصانع.

تُستخدم للكشف عن الغازات الخطرة مثل الأمونيا (NH_3) الهيدروجين الكبريتي (H_2S) ، والميثان (CH_4) في المنشآت الصناعية، مما يزيد من مستوى السلامة ويقلل من مخاطر الانفجار أو التسمم[60].

٣- الرصد الطبي.

في المجال الطبي، يمكن استخدام الكرافين لتحليل أنفاس المرضى للكشف عن المركبات الغازية المرتبطة ببعض الأمراض، مثل الأمونيا في مرضى الفشل الكلوي، حيث يتم قياس التغير في التوصيلية الكهربائية [59].

٤- انظمه السلامة المنزلية.

يمكن دمج حساسات الكرافين في أجهزة الكشف عن أول أكسيد الكربون داخل المنازل لمراقبة جودة الهواء الداخلي وتحسين الأمان، نظرًا لحساسيته العالية وقدرته على العمل عند درجة حرارة الغرفة[60]

٥- تطبيقات السيارات وأنظمة العادم.

يُستخدم في مراقبة الغازات الناتجة عن محركات الاحتراق وأنظمة العادم، مما يساهم في تحسين كفاءة الوقود وتقليل الانبعاثات الضارة [58].

الفصل الرابع

الاستنتاجات والمصادر

١-٤ الاستنتاجات :

من خلال هذا البحث تم التوصل إلى استنتاجات مهمه وهي كالاتي :

١-تتميز المواد النانوية بخصائص فريدة تختلف جذريًا عن المواد التقليدية، ويعود ذلك إلى صِغر حجمها وزيادة نسبة المساحة السطحية إلى الحجم، مما يؤدي إلى تحسن واضح في التفاعل الكيميائي والخواص الفيزيائية.

٢-تلعب الظواهر الكمّية دورًا أساسيًا في تغيير سلوك المواد عند المقياس النانوي، مما يؤدي إلى اختلاف في الخصائص البصرية والكهربائية والحرارية مقارنة بالحالة العادية للمادة

٣-يُعد الكرافين من أفضل المواد النانوية في تطبيقات الاستشعار الغازي بسبب موصليته الكهربائية العالية ومساحته السطحية الكبيرة وسرعة استجابته للغازات مثل NH_3 و NO_2

٤-الفضه النانوية تساهم بشكل فعال في تحسين أداء المتحسسات الغازية من خلال زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح وتعزيز حساسية المتحسس وسرعة الاستجابة

٥- -تدعيم الكرافين بالفضة أو بأكاسيد معدنية أخرى يؤدي إلى تحسين ملحوظ في الحساسية والانتقائية تجاه الغازات السامة، خاصة عند التراكيز المنخفضة.

٦-استخدام المواد النانوية في المتحسسات الغازية يمثل اتجاهًا واعدًا في التطبيقات البيئية والصناعية لما توفره من كشف مبكر ودقيق للغازات الضارة مع استهلاك طاقة منخفض وأداء عالي.

٧- الكرافين مادة متقدمة ذات تركيب ثنائي الأبعاد يمنحه خصائص فريدة ومهمة علميًا وصناعيًا.

٨- طريقة التصنيع تؤثر مباشرةً على جودة الكرافين وكفاءته في التطبيقات المختلفة.

٩-التقشير الميكانيكي مناسب للأبحاث لكنه غير عملي للإنتاج الصناعي واسع النطاق.

١٠- الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) يُعد من أفضل الطرق لإنتاج كرافين عالي الجودة.

١١- يتميز الكرافين بموصلية كهربائية عالية وقوة ميكانيكية فائقة.

١٢- تنوع خصائصه الإلكترونية والحرارية والبصرية يجعله مادة واعدة لتطبيقات مستقبلية متعددة.

١٣-الكرافين مادة عالية الحساسية للغازات

بفضل مساحته السطحية الكبيرة وتوصيليته الممتازة، يتغير توصيله الكهربائي عند امتصاص الغازات، مما يتيح كشفًا دقيقًا لتركيزها.

١٤- تنوع كبير في التطبيقات

يُستخدم في مراقبة جودة الهواء، المصانع، المجال الطبي، المنازل، وأنظمة السيارات، ما يدل على مرونته وكفاءته.

١٥-تعزيز السلامة والصحة

يساعد على الكشف المبكر عن الغازات الضارة، مما يقلل المخاطر ويحسن الأمان البيئي والصحي.

٤-٢ المصادر:

[1] Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology (4th ed.). Springer, 2017.

[2] Poole, C. P., & Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. Wiley, 2003.

[3] Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press, 2004.

[4] Kamat, P. V. Photochemistry on Semiconductor Nanoparticles. Journal of Physical Chemistry B, 2002.

[5] Rao, C. N. R., et al. Nanotubes and Nanowires. Chemical Society Reviews, 2009.

[6] Roco, M. C. Nanotechnology Research Directions. Kluwer Academic Publishers, 2000.

[7] Kulkarni, S. K. Nanotechnology: Principles and Practices. Springer, 2015.

[8] Cao, G., & Wang, Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. World Scientific Publishing, 2011.

[9] Kreibig, U., & Vollmer, M. Optical Properties of Metal Nanoparticles. Springer, 1995.

[10] O'Connell, M. J. Carbon Nanotubes: Properties and Applications. CRC Press, 2006.

[11] Volz, S. Thermal Nanosystems and Nanomaterials. Springer, 2009.

[12] Heiz, U., & Landman, U. Nanocatalysis. Springer, 2007.

[13] Corr, S. A. Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications. Springer, 2010.

[14] Poole, C. P., & Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. Wiley-Interscience, 2003.

[15] Kulkarni, S. K. Nanotechnology: Principles and Practices. Springer, 2015.

[16] Koch, C. C. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials. Cambridge University Press, 2007.

[17] Maier, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer, 2007.

[18] Hummel, R. E. Electronic Properties of Materials (4^{th} ed.). Springer, 2011.

[19] Wang, Z. M. Thermal Properties of Nanoscale Materials. Springer, 2014.

[20] Shinjo, T. Nanomagnetism and Spintronics. Elsevier, 2009.

[21] Ozin, G. A., Arsenault, A. C., & Cademartiri, L. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials. Royal Society of Chemistry, 2009.

[22] Warner, J. H., Schäffel, F., Rummeli, M. H., & Bachmatiuk, A. Graphene: Fundamentals and Emergent Applications. Elsevier, 2013.

[23] Cao, G., & Wang, Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications (2^{nd} ed.). World Scientific, 2011.

[24] Eggins, B. R. Chemical Sensors and Biosensors. John Wiley & Sons, 2002.

[25] Korotcenkov, G. Gas Sensors: Principles, Operation and Developments. Nova Science Publishers, 2019.

[26] Karaduman, I., et al. Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Reduced Graphene Oxide Decorated with Ag, Au and Pt Nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 2017.

[27] Li, X., et al. First-Principles Study of Ag-Doped Graphene for NO_2 Gas Sensing Applications. Applied Surface Science, 2021.

[28] Ko, G., et al. Graphene-Based Nitrogen Dioxide Gas Sensors. Current Applied Physics, 2010.

[29] Wu, B., et al. Reduced Graphene Oxide–Silver Nanoparticle Ink for Flexible Ammonia Gas Sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019.

[30] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. Nature Materials, 2007.

[31] Castro Neto, A. H., et al. The Electronic Properties of Graphene. Reviews of Modern Physics, 2009.

[32] Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chemical Reviews, 2010.

[33] Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 2004.

[34] Bonaccorso, F., et al. Graphene Photonics and Optoelectronics. Nature Photonics, 2010.

[35] Balandin, A. A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. Nature Materials, 2011.

[36] Schwierz, F. Graphene Transistors. Nature Nanotechnology, 2010.

[37] Georgakilas, V., et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches. Chemical Reviews, 2012.

[38] Rao, C. N. R., et al. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. Angewandte Chemie International Edition, 2009.

[39] Warner, J. H., et al. Graphene: Fundamentals and Emergent Applications. Elsevier, 2013.

[40] Aliofkhazraei, M. Production of Graphene. InTech, 2012.

[41] Raza,H. Graphene Nanoelectronics. Springer, 2012.

[42] Novoselov, K. S., et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. Nature, 2005.

[43] Hernandez, Y., et al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation. Nature Nanotechnology, 2008.

[44] Lotya, M., et al. Liquid Phase Production of Graphene. Journal of the American Chemical Society, 2009.

[45] Li, X., et al. Large-Area Synthesis of High-Quality Graphene Films on Copper Foils. Science, 2009.

[46] Mishra, N., et al. Flame Synthesis of Graphene Films. Carbon, 2012.

[47] Kumar, S., & Koratkar, N. Flame Synthesis of Graphene as a Scalable Production Method. ACS Nano, 2012.

[48] Mueller, A., et al. Flame-Based Synthesis of Graphene Materials. Nanotechnology, 2010.

[49] Echtermeyer, T. J., et al. Graphene Growth via Pulsed Laser Deposition. Applied Physics Letters, 2011.

[50] Nair, R. R., et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science, 2008.

[51] Ghosh, S., et al. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene. Applied Physics Letters, 2008.

[52] Boukhvalov, D. W., & Katsnelson, M. I. Chemical Functionalization of Graphene. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009.

[53] Georgakilas, V., et al. Covalent Functionalization of Graphene Chemistry. Chemical Society Reviews, 2012.

[54] Schedin, F., et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. Nature Materials, 2007.

[55] Yavari, F., & Koratkar, N. Graphene-Based Chemical Sensors. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012.

[56] Varghese, S. S., et al. Recent Advances in Graphene-Based Gas Sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015.

[57] Kong, J., et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. Science, 2000.

[58] Schedin, F., et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. Nature Materials, 2007.

[59] Yavari, F., & Koratkar, N. Graphene-Based Chemical Sensors. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012.

[60] Varghese, S. S., et al. Recent Advances in Graphene Based Gas Sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015.