

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد العربي التبسي
Echahid Cheikh Larbi Tebessi University



Département des Sciences de la Matière

قسم علوم المادة

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر - فيزياء المادة المكثفة
تحت عنوان

امتزاز وتخزين الهيدروجين في العرافن المعدل بأنواع معينة من الفوليرينات

من إعداد :

◀ ملوك شراز

◀ فردي هيبة

لجنة المناقشة

◀ جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي

MCA

◀ هريسي لعبيدي - رئيس

◀ جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي

MCA

◀ بوديار عبيد - مقرر

◀ جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي

MCB

◀ كعبي أمال - ممتحن

السنة الجامعية: 2023-2024



République Algérienne Démocratique et Populaire
 Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
 Université de Larbi Tébessi - Tébessa-
 Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(A joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, prénom : **ملوك شيراز ، فريدة هدية**

Régulièrement inscrit (e)

N° de carte d'étudiant : **171734034456**

Année universitaire : **2024 / 2023**

Domaine : **علوم الحاسوب**

Filière : **معلوماتية**

Spécialité : **معلوماتية الحاسوبية**

Intitulé du mémoire :
 **استدراان وفحص اللمة ووجبة في العراقة الجدل**
 **فكرداع معينة حنة التوتيرة**

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

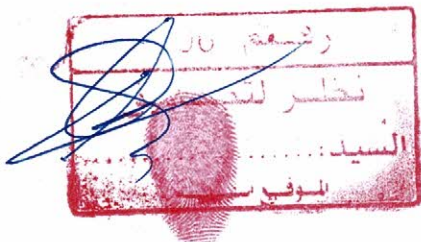
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué de vent le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de la refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.

Fait Tébessa, le **23 جويلية 2024**

Signature de l'étudiant(e),





Département : Sciences de la matière.

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Année universitaire 2023/2024

Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : بن بركة صبيحة

Intitulé du Sujet : احتمار ونصرتي اعيد روصية في الترافة
الكميل به انواع جمعية كذا التور ليريتنا

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Labidi Herissi

Grade : MCA

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

quelques réserves sur la Méthodologie

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Toutes les réserves ont été prises en
considération

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

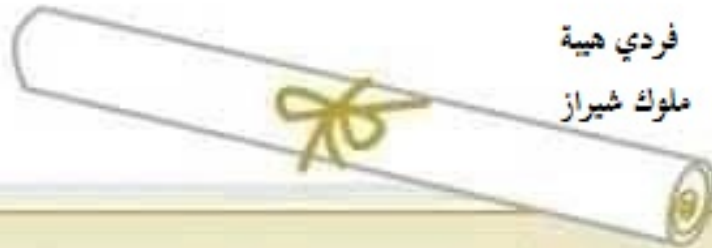
Le 21/07/2024

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Labidi Herissi



الحمد لله و الصلاة و السلام على الحبيب المصطفى اما بعد
 الحمد لله الذي وفقنا لنتمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية
 بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد و النجاح بفضلته تعالى
 كل إمتان و إحترام اهدي هذه المذكرة لعائلتي الكريمة التي
 ساندتني و شجعتني طوال هذه الرحلة ،
 ولاصداقائي الأعماء الذين كانوا دائما إلى جانبي بكلمة حب و
 تشجيع، كما اهدي هذه المذكرة الى استاذي بوديار عبيد الذي
 شاركني المعرفة و الحكمة
 و لكل من أسهم بأس شكل من الأشكال في نجاح هذا العمل



فردي هبية

ملوك شيراز

المحتويات

i	فهرس الرموز
iii	فهرس الاشكال
v	ملخص
ix	مقدمة
3	1 الغرافن
4	1.1 مفاهيم أساسية
6	2.1 طُرُق تحضير الغرافين ومشتقاته
10	3.1 تطبيقات الغرافن
21	2 الفوليرينات
22	1.2 الفوليرينات في الفضاء
23	2.2 البنية الهندسية
25	3.2 طرق التحضير
31	3 تخزين الهيدروجين في الغرافن و الفوليرينات
33	1.3 تخزين الهيدروجين في الغرافن
42	2.3 تخزين الهيدروجين في الفوليران
45	4 الحسابات
46	1.4 حساب نسبة تخزين الهيدروجين بالنسبة للوزن
46	2.4 المحاكاة
47	3.4 النتائج والمناقشة
53	4.4 النتيجة العامة
55	المصادر

فهرس الرموز

الروابط الكيمائية	: π, σ
ثنائي البعد	: $2D$
العدد الموجي	: \vec{K}
عبارة تشتت الطاقة	: $E_k(k)$
سرعة فرمي	: v_F
الترسيب الكيمائي بالبصار	: CVD
بطاريات الليثيوم	: $LIBs$
الكابة بالليزر المباشر	: DLW
اكسيد الغرافن المختزل	: rGO
نسبة الاشارة	: SNR
ترانزستور الحقل المدعم بالغرافن	: $G-FET$

فهرس الاشكال

4	صفحة رقم	: شكل (1.1)
5	صفحة رقم	: شكل (1.2)
7	صفحة رقم	: شكل (1.3)
8	صفحة رقم	: شكل (1.4)
9	صفحة رقم	: شكل (1.5)
11	صفحة رقم	: شكل (1.6)
12	صفحة رقم	: شكل (1.7)
15	صفحة رقم	: شكل (1.8)
17	صفحة رقم	: شكل (1.9)
26	صفحة رقم	: شكل (2.1)
24	صفحة رقم	: شكل (2.2)
28	صفحة رقم	: شكل (2.3)
31	صفحة رقم	: شكل (2.4)
33	صفحة رقم	: شكل (3.1)
36	صفحة رقم	: شكل (3.2)
40	صفحة رقم	: شكل (3.3)
41	صفحة رقم	: شكل (3.4)
43	صفحة رقم	: شكل (3.5)
45	صفحة رقم	: شكل (3.6)
46	صفحة رقم	: شكل (3.7)
53	صفحة رقم	: شكل (4.1)
55	صفحة رقم	: شكل (4.1)
57	صفحة رقم	: شكل (4.3)

ملخص

تركز هذه الدراسة على استخدام المحاكاة الحاسوبية بطريقة مونت كارلو لتحليل تفاعلات امتزاز الهيدروجين على سطح الغرافين المعدل بالفوليرين، مثل C_{20} ، C_{60} ، و C_{70} . تم استخدام المحاكاة لدراسة الخصائص الترموديناميكية مثل الطاقة وعدد الجزيئات الممتازة وتوزيعاتها على الأسطح المذكورة. أظهرت النتائج أن سطوح C_{60} و C_{70} أكثر فعالية في امتزاز الهيدروجين مقارنة بسطح C_{20} ، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات تخزين الهيدروجين. أكدت تحليل البيانات مع أخذ تشتت جزيئات الهيدروجين في الاعتبار هذه النتائج، موضحة أن الأسطح الأكبر توفر عدداً أكبر من المواقع النشطة للامتزاز، مما يؤدي إلى انخفاض الطاقة الكلية للنظام وزيادة استقراره الطاقى.

الكلمات المفتاحية: امتزاز الهيدروجين، الغرافين، الفوليرين، الطاقة، تخزين، تحليل، ترموديناميكية

Abstract

This study focuses on using computational simulation with the Monte Carlo method to analyze hydrogen adsorption interactions on graphene surfaces modified with fullerenes, such as C_{20} , C_{60} , and C_{70} . The simulations were used to examine thermodynamic properties such as energy, the number of adsorbed molecules, and their distributions on these surfaces. The results showed that the C_{60} and C_{70} surfaces are more effective at hydrogen adsorption compared to C_{20} , making them suitable for hydrogen storage applications. Data analysis, considering the dispersion of hydrogen molecules, confirmed these findings, demonstrating that larger surfaces provide a greater number of active adsorption sites, leading to a reduction in the system's overall energy and increased energy stability.

Keywords: Hydrogen adsorption, graphene, fullerene, energy, storage.

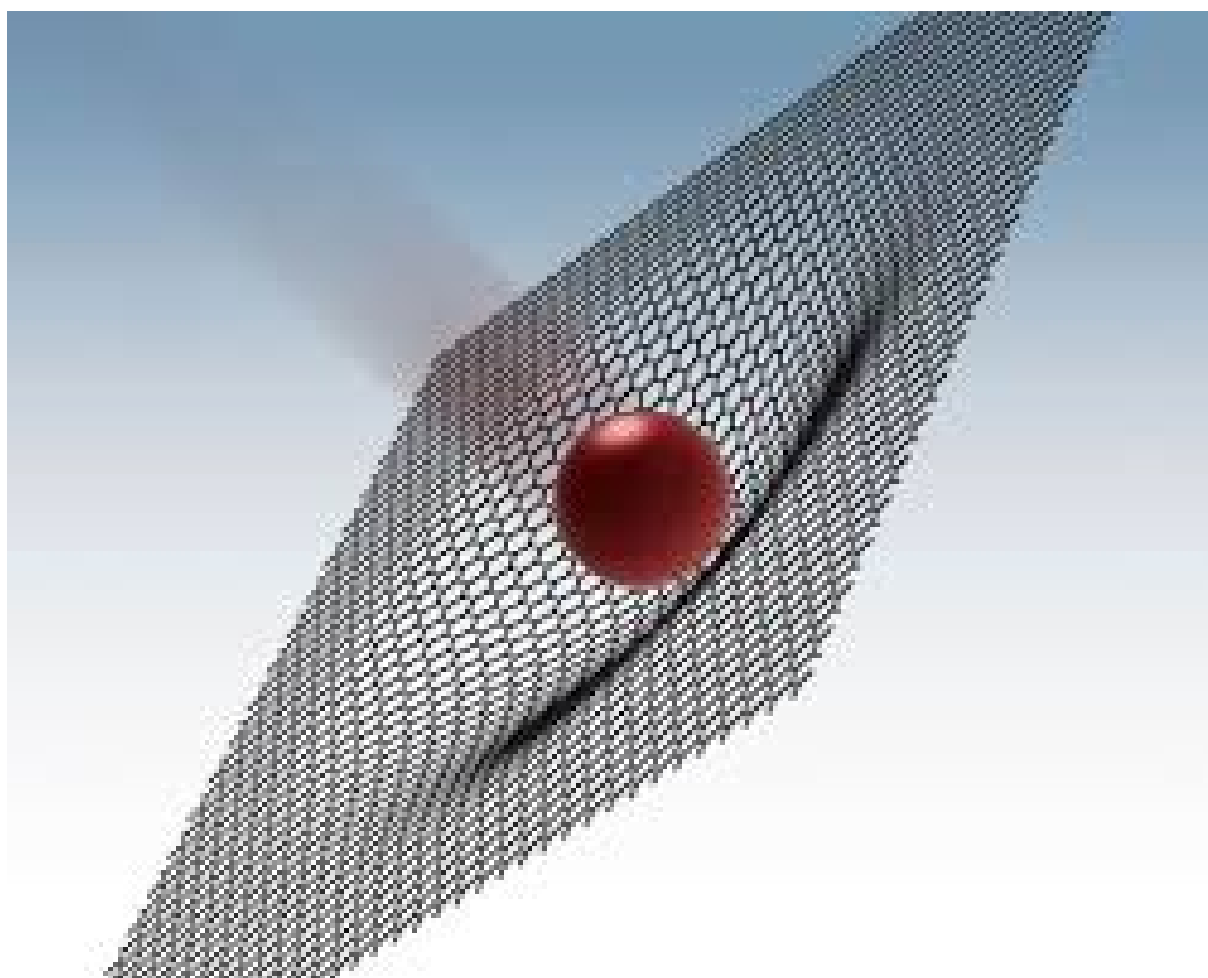
مقدمة

من المتوقع أن تكون التكنولوجيا النانوية الاختراق الهام التالي في مجالات الغذاء والصحة والزراعة. خلال العقدين الماضيين، تم إجراء أبحاث واسعة لتعزيز استكشاف واستخدام المواد النانوية الجديدة لأغراض التكنولوجيا الحيوية. تتزايد أهمية المواد النانوية بشكل كبير في مجالات الطب والرعاية الصحية، حيث تُستخدم التكنولوجيا النانوية لإنشاء أدوية وأجهزة تشخيصية جديدة. في العقود الأخيرة، تم تنفيذ عدد كبير من الأفكار المبتكرة باستخدام المواد النانوية في التطبيقات التكنولوجية الحيوية بشكل سنوي. علاوة على ذلك، يبحث عدد متزايد من الشركات الناشئة عن فرص السوق من خلال استخدام هذه التقنيات، بالإضافة إلى تطبيقاتها في مختلف مجالات التكنولوجيا النانوية المبنية على الغرافين المتعلقة بالغذاء والزراعة والطب. بدءًا بتحليل الاحتياجات الطاقوية المتزايدة والتحديات البيئية المتزايدة، يتبين أن البحث عن حلول طاقوية نظيفة وفعالة أمر ضروري لضمان استدامة النمو الاقتصادي وحماية البيئة. وفي هذا السياق، يبرز الهيدروجين كبديل واعد يمكن أن يساهم في تلبية هذه الاحتياجات بشكل كبير. يتمتع الهيدروجين بقدرة كبيرة على إنتاج الطاقة بشكل نظيف وباعتباره وقودًا قابلاً لإعادة التجديد، فإنه يشكل بديلاً مثاليًا للوقود التقليدي الملوث.

مع تزايد الاهتمام بالهيدروجين كوسيلة لتخزين ونقل الطاقة، تنشط الجهود البحثية لتطوير تقنيات فعالة لتخزينه بشكل آمن. ومن بين هذه التقنيات، تبرز الغرافين المزينة بالفولرين كمواد نانوية واعدة لتخزين الهيدروجين. تتميز هذه المواد بخصائصها المميزة، مما يجعلها مرشحة قوية للاستخدام في هذا المجال. في الوقت الحاضر، تُعد الطاقة المتجددة واحدة من أكثر البدائل الواعدة لمواجهة ندرة الوقود الأحفوري في المستقبل والتصدي لتهديدات التغيرات المناخية الناتجة عن انبعاثات الغازات الدفيئة. ومع ذلك، في الحالة الراهنة للمعرفة، لا يزال كل مصدر من مصادر الطاقة (الشمسية، الرياح، الهيدروليكية، الحرارية الجوفية، والكتلة الحيوية) يخضع لقيود تكنولوجية، وأهمها هو التقطع. للتغلب على هذه المشكلة، يبدو أن تطوير واستخدام نواقل الطاقة هو الحل المناسب، ومن بين نواقل الطاقة المعروفة، يبدو أن الهيدروجين هو المرشح المثالي لأنه وسيلة جيدة لتخزين الطاقة بكميات كبيرة لفترات طويلة من الزمن ويمكن استخدامه في مجموعة متنوعة من الأنظمة مثل التنقل، التدفئة، أو العمليات

الصناعية. علاوة على ذلك، لا يؤثر على البصمة الكربونية واحتراقه مع الأكسجين ينتج فقط الماء. يمكن استخدام الهيدروجين في التطبيقات المتنقلة أو الثابتة باستخدام خلايا الوقود أو عن طريق الاحتراق المباشر، لكن استخدامه يعتمد على تخزينه، وهو ما يمثل حالياً مشكلة حاسمة، خاصة للتنقل والتطبيقات المحمولة. حالياً، تتوفر تقنيتان فقط لتخزين الهيدروجين على متن المركبات: التخزين في الحالة السائلة عند درجة حرارة منخفضة جداً والتخزين تحت ضغط عال. ومع ذلك، فإن هذه الظروف من الحرارة والضغط تكون شديدة (20 كلفن و700 بار)، ويجب تطوير وسيط بديل لتخزين الهيدروجين عند درجة حرارة وضغط معتدلين. علاوة على ذلك، يجب أن تتوافق الخصائص الحرارية لمادة التخزين مع ظروف تشغيل خلية الوقود، مما يعني أن درجة الحرارة المطلوبة لإطلاق الهيدروجين من وسيط التخزين لا ينبغي أن تتجاوز درجة حرارة تشغيل جهاز خلية الوقود.

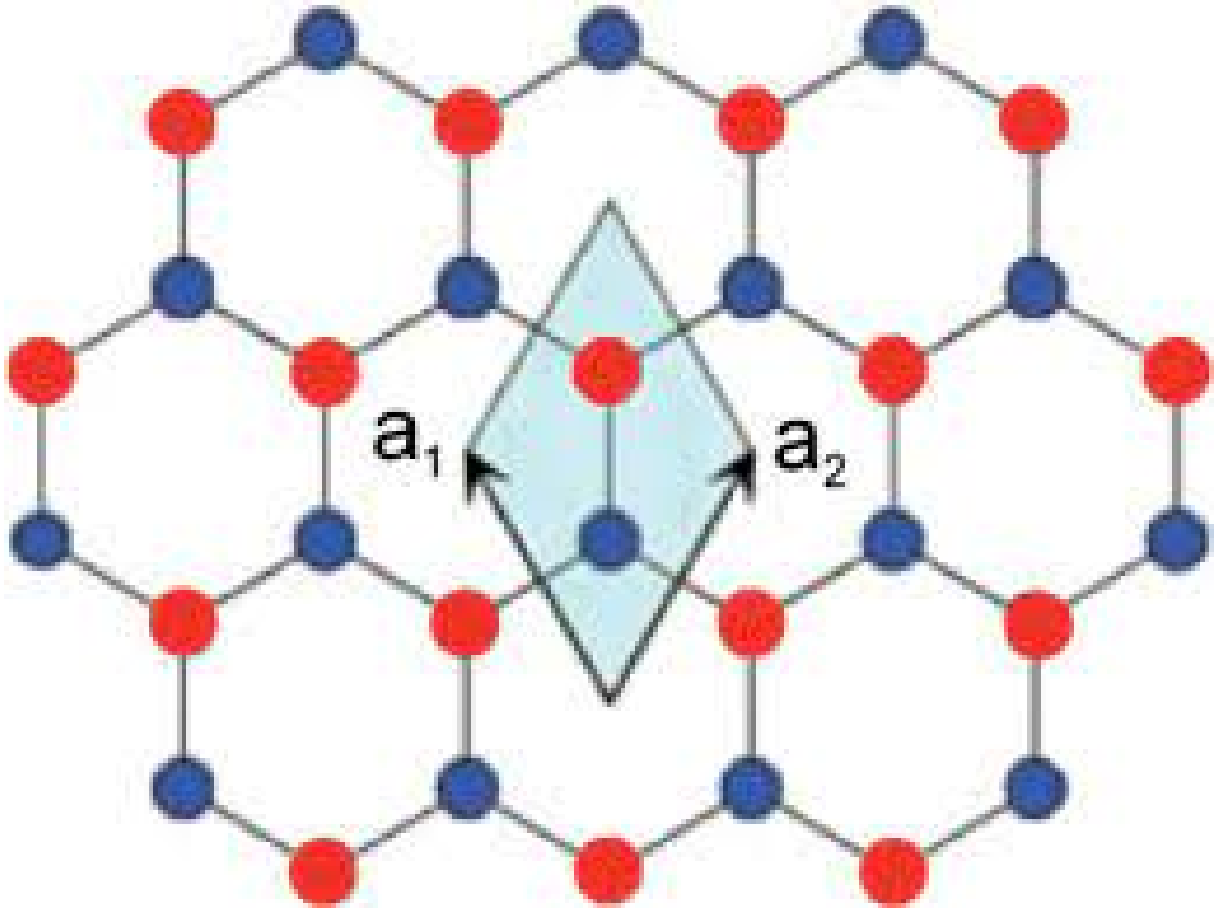
يُعد تخزين الهيدروجين في المواد النانوية المسامية ثنائية الأبعاد (2D) وثلاثية الأبعاد (3D) مثل الجرافين، والهلام الهوائي، خياراً واعداً لتحقيق كمّات ككّية وحجمية مرضية، يهدف هذا البحث إلى استكشاف وتحليل استخدام الجرافين المزينة بالفولرين في تخزين الهيدروجين، وفهم كيفية يمكن أن تسهم هذه التقنية في تحقيق أهداف الاستدامة الطاقوية. سيتم التركيز في هذا البحث على فوائد هذه التقنية، بالإضافة إلى التحديات التقنية والاقتصادية والبيئية المرتبطة بها، وكذلك على التطورات الحالية والمستقبلية في هذا المجال.



باب 1

الغرافن

الغرافين، وهو مادة ثنائية الأبعاد (2D) بتكوين إلكتروني $1s^2 2s^2 2p^2$ ، يشكل هيكل بلوري للجزيء الواحد يظهر على شكل شبكة عسلية مكونة من ستة أضلاع. منذ اكتشافه في عام 2004، خضع الغرافين لأبحاث واسعة لتطبيقات في عدة صناعات، بما في ذلك الإلكترونيات والبصريات والسيارات. تعتبر هذه المادة الكربونية ثنائية الأبعاد أساساً كيميائياً لجميع أشكال الحياة على الأرض، مما يجعل الغرافين حلاً صديقاً للبيئة ومستداماً بوتيرة كبيرة لتطبيقات متنوعة. في الوقت الحالي، يُعتبر الغرافين واحداً من أقوى المواد بفضل الترابط القوي sp^2 بين الذرات الكربونية. بفضل خصائصه المذهلة مثل الميكانيكية الممتازة والحرارية والكهربائية والكيميائية الخاملة، يعد الغرافين مرشحاً مناسباً أيضاً لتطبيقات تتعلق بالبطاريات والسكثفات الفائقة، حيث يمكن أن يؤدي إدخال الغرافين في هذه التقنيات إلى زيادة سعة تخزين الطاقة في البطاريات والسيارات والسوبركاباسيتورات. الغرافين، الذي يتكون من ورقة نانوية ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون المترابطة بتركيبة sp^2 ، هو أحد أكثر المواد التي تمت دراستها والتي دار حولها الجدل خلال العقدين الماضيين. كان الغرافين موضوع حديث الساعة بعد توصيف الخصائص الإلكترونية لعينة من الغرافين ذي الطبقة الواحدة في عام 2004 من قبل الفيزيائيين الحائزين على جائزة نوبل جيم ونوفوسيلوف في جامعة مانشستر. أجريت عدة حسابات نظرية في التسعينيات التي تنبأت بأن البلورات ثنائية الأبعاد الذاتية الدعامة غير مستقرة. لذلك، كان مصير الغرافين محل شك باستثناء نموها على الدعامة المعدنية. ولكن، مع الطريقة الشهيرة لـ "شريط اللصق"، أثبت جيم ونوفوسيلوف أن الأوراق الكربونية ذات الطبقة الواحدة الرقيقة جداً ثابتة طيفياً. وأفادوا عن الخصائص الإلكترونية المتفوقة التي أدت إلى تسمية الغرافين بـ "المادة العجيبة". منذ عام 2004، تمت بحوث الغرافين بشكل هائل، مما أسفر عن آلاف المنشورات العلمية والبراءات المسجلة في هذا الموضوع. حتى الآن، تعرف مئات الأوراق النانوية ثنائية الأبعاد المستقرة التي تتألف من مركبات عضوية وغير عضوية تشبه توبوغرافيا ورقة الغرافين، ووجدت العديد منها تطبيقات في تخزين الطاقة والتحفيز والطب الحيوي وغيرها.

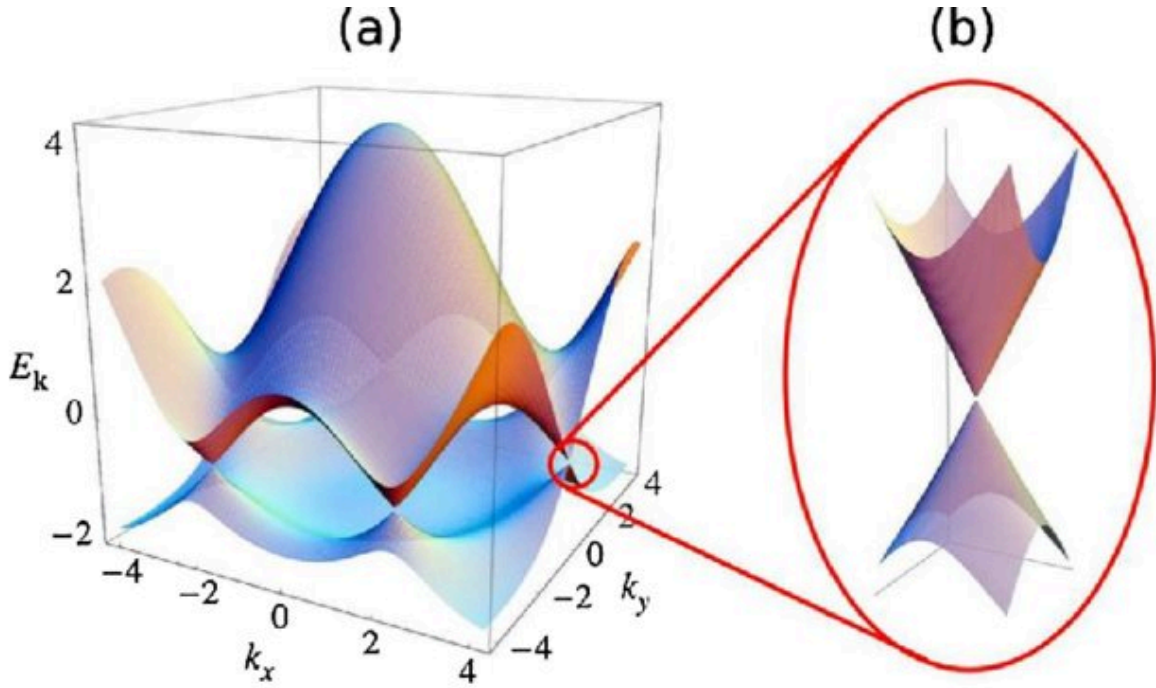


شكل 1.1: "الشبكة العسلية للغرافين. الخلية الأولية المحددة بواسطة الشعاعين a_1 و a_2 " [2]

1.1 مفاهيم أساسية

1.1.1 البنية الكهربائية وفجوة النطاق الصفري

الغرافين يتألف من طبقة واحدة من ذرات الكربون. تشكل البنية البلورية المكونة من روابط σ في المستوى بين ذرتي كربون نظام تشبيه sp^2 . تحتفظ كل ذرة كربون تتصل بذرة كربون جارة بروابط π غير متشابكة في اتجاه المدار p_z ، كما هو موضح في الشكل 1.1. تسهم الروابط المملوءة جزئياً بشكل كبير في التوصيل وفي النقل. المسافة بين ذرة كربون وأقرب ثلاث ذرات كربون هي $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ مع زاوية فصل بقدر 120° بين الروابط σ ، مما ينتج عنه بنية شبكية عسلية. \vec{K} و \vec{K}' ، تحددان واديين مختلفين في المنحنيات الطاقية في منطقة بريلوين الأولى. يمكن بناء الشريط الإلكتروني باستخدام الارتباط الضيق القوي نظراً لوجود نظام ارتباط قوي تساهمي، الذي يعتبر تفاعل المدار الـ p_z مع أقرب الذرات والذرات المجاورة التالية. يُظهر



شكل 2.1: "الفجوة الطاقوية للغرافين (أ) والتشتت الطاقوي الخطي حول طاقة فيرمي (ب)" [3]

التفاعل التشتتي $E_k(k)$ المحسوب من دالة موجة بلوخ أن :

$$E_k = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(k_y b) \cos(k_x a) + 4 \cos^2(k_y b)}$$

حيث الرمز الزائد والرمز السالب يمثلان الحزم العلوية (π^*) والحزمة السفلية (π) على التوالي؛ t هي طاقة القفز بين الجارات الأقرباء. يُلاحظ أن الشرط $E_k = 0$ يحدث في ستة زوايا على الحدود في منطقة بريلوان الأولى. عندما تكون مستوى فيرمي E_F موجود في هذه النقطة الطبيعية، تلتقي الحزم π و π^* في نقاط K و K' ، ممثلة نقطة نصف الموصل الفجوي. يمكن تقريب هيكل الشريط على أنه مخاريط توجد في زوايا مختلفة من منطقة بريلوين، وتكون علاقة تشتت الطاقة الخطية؛ هذه الظواهر تشير إلى كتلة فعالة صفرية في نقطة الالتقاء. وهي مشابهة لحالة الجسيمات النسبية، يمكن تبسيط علاقة تشتت الطاقة كما:

$$E_k = \sqrt{m_0^2 + 2k^2} \approx \hbar v_F |\vec{q}|$$

حيث v_F هو سرعة فيرمي، و \hbar هو ثابت بلانك مقسوماً على 2π ، تم حساب ذلك بواسطة طريقة الربط الشديد بالقرب من الواديين، K و K' ، مما يجعل الإلكترونات النقل تتصرف كجسيمات ديراك عديمة الكتلة. تقريباً، يمكن تقدير معادلة حالة الطاقة للدالة الموجية بالقرب من نقطتي K

و K' عن طريق معادلة ديراك ثنائية الأبعاد للفيرميونات عديمة الكتلة:

$$H = v_F \sigma_k$$

حيث k هو متجه موجة مرتبط بنقطتي K و K' ؛ σ هو مصفوفة باولي . ويمكن كتابة الحالة الذاتية على النحو التالي:

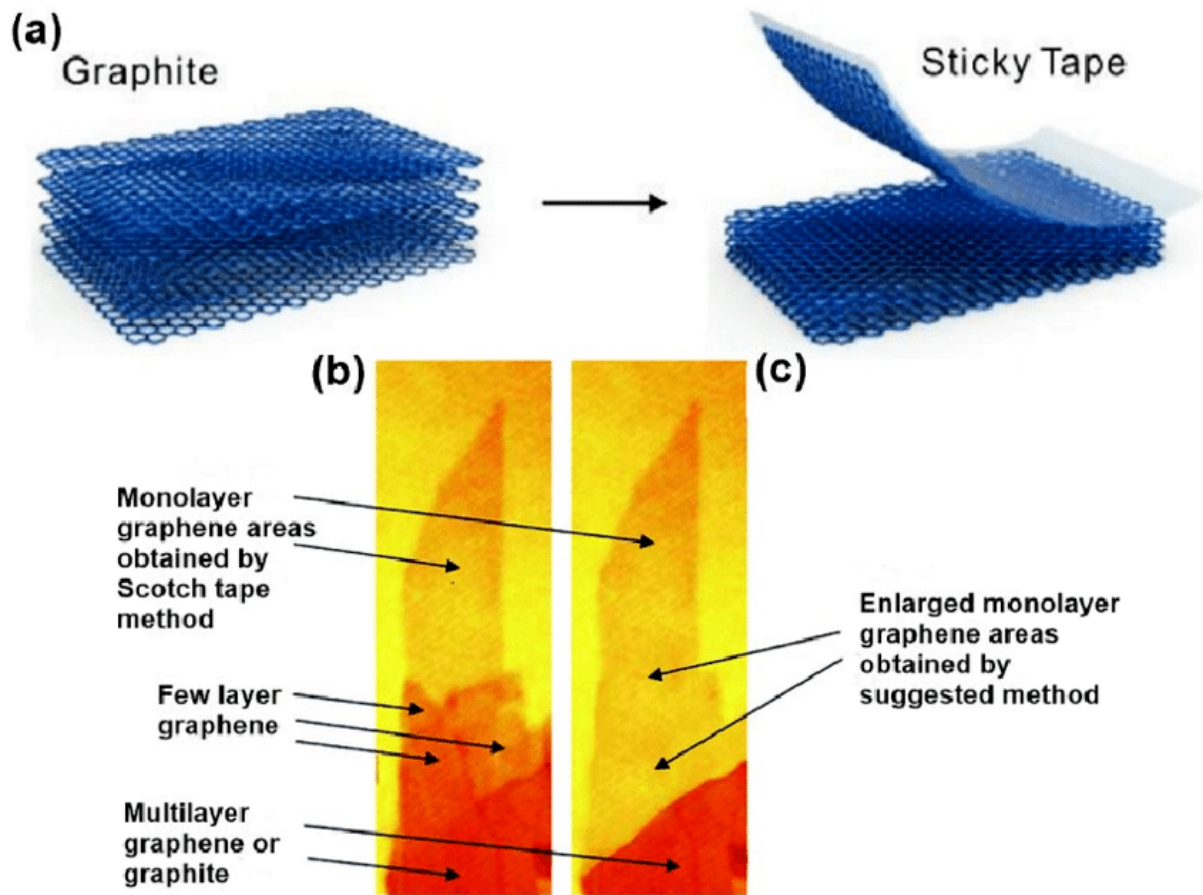
$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{ik \cdot r} \begin{bmatrix} 1 - ibe^{-i\theta/2} \\ ibe^{i\theta/2} \end{bmatrix}$$

حيث $\theta(k)$ هو $\arctan(ky/kx)$ في الفضاء المتجهي؛ b هو 1 أو -1 اعتماداً على الحالات فوق أو تحت الطاقة في نقطتي K و K' . ويمكن كتابة الحالة الذاتية على شكل متجه ذو مكونين يسهم في أمواج الكترونية على التراكب بين نقطتي K و K' . ونتيجة لذلك، يمكن اعتبار الإلكترون الذي يتم إنشاؤه من هذا المتجه كدوران زائف يحل محل الدوران الحقيقي. وبالتالي، يتم إنشاء دالة الموجة بالتراكب بين كل من الشبكات الفرعية باستخدام عامل دوران زائف يحل محل الدوران الحقيقي. [4]

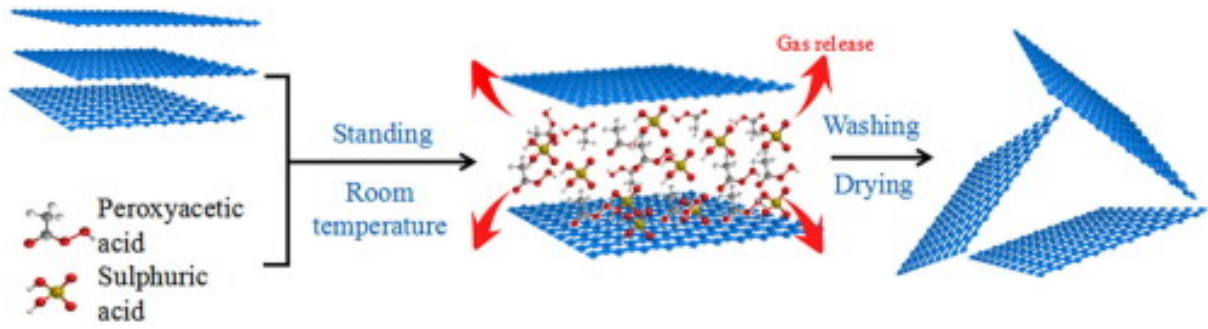
2.1 طرق تحضير الغرافين ومشتقاته

لتحضير الغرافين، هناك عدة طرق مختلفة متاحة تبعاً للأبعاد المطلوبة وقابلية التوسع، ومستوى العيوب والاضطراب، ونوع التطبيق، وكذلك التكلفة. بناءً على هذه العوامل، يُصنّف الغرافين إلى مجموعتين، وهما الغرافين على الطبقة الأساسية والغرافين في شكل مسحوق أو معلق، ووفقاً لذلك، يتم استخدام الطرق التالية عموماً لتخليق الغرافين. منذ اكتشاف الخصائص الممتازة للغرافين، شهدت تقنية تحضير الغرافين تطوراً سريعاً، مدفوعة بحاجة العديد من الدراسات البحثية والتطبيقات، كما هو موضح في الشكل 3.1. في البداية، تم عزل الغرافين من خلال التقشير الميكانيكي. فيما بعد، تم اعتماد أساليب مثل النمو البلوري عند درجات حرارة عالية على كريد السيليكون واختزال أكسيد الجرافيت لتحضير الغرافين. في وقت لاحق، تم استخدام الترسيب الكيميائي البخار. على مدى عشر سنوات من التطور، شهد تحضير الغرافين تقدماً كبيراً في جودة التبلور. [5]

• التقشير الميكانيكي الدقيق كانت أول طريقة استخدمها جيم ونوفوسيلوف لعزل الغرافين أحادي الطبقة لأول مرة والتي حصلوا عنها على جائزة نوبل. في هذه الطريقة، يُثبت قطعة من الغرافيت على شريط لاصق وبعد تكرار تقشير طبقات الغرافيت تصبح أكثر نحافة، وأخيراً، عند وضعها



شكل 3.1: (a) توضيح تخطيطي لتقشير الغرافين من طبقة واحدة [49]. صور بصرية للغرافين من طبقة واحدة (b) كما تم إعدادها باستخدام الشريط اللاصق، و (c) بعد التكبير. [6]



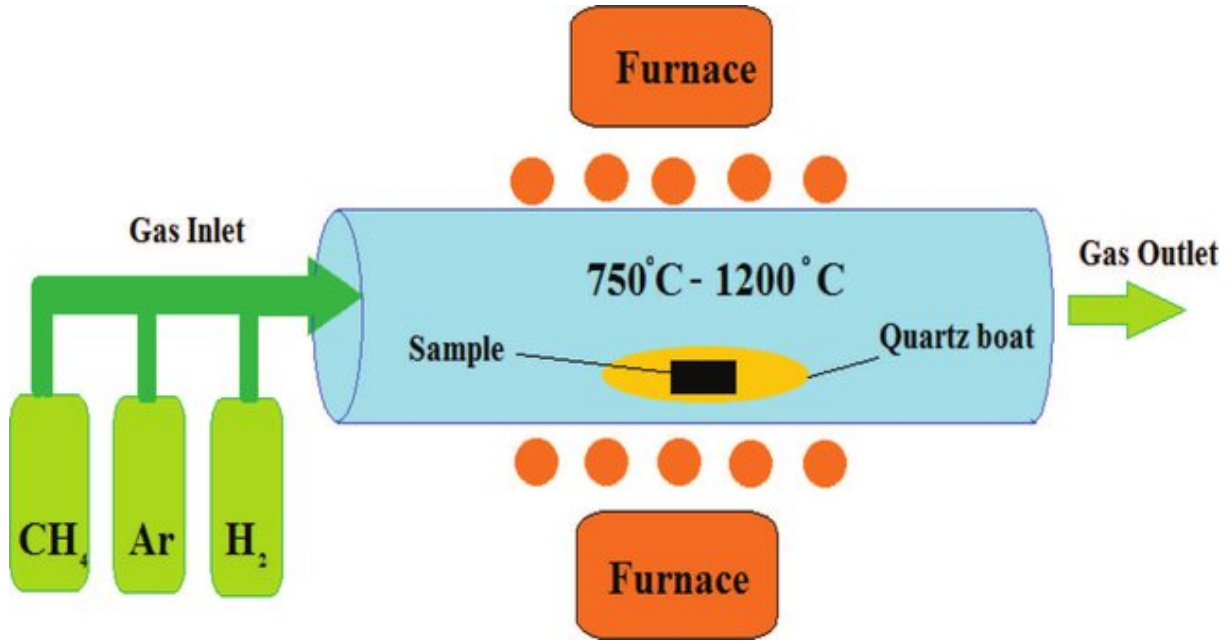
شكل 4.1: طريقة الفصل الكيميائي للغرافن [8]

على قاعدة مثل Si_2 / SiO_2 يمكن أن تكون هناك في بعض الأماكن طبقة واحدة من الغرافين مثبتة على القاعدة. كما في الغرافيت، تكون طبقات الغرافين مرصوبة ومرتبطة ببعضها البعض بواسطة قوة فاندر والس الضعيفة ويمكن بسهولة تقشيرها حتى من الطبقة الأحادية. هذه العملية من التقشير الميكانيكي الدقيق بسيطة وفعالة من حيث التكلفة والأهم من ذلك فإنها تنتج غرافين عالي الجودة جداً. ومع ذلك، تقتصر الطريقة على إنتاج كميات منخفضة ومفيدة فقط للاستخدام في المختبرات على نطاق صغير، خاصة للأبحاث الأساسية. [7]

• النمو البلوري للغرافين على سطح السيليكون كربيد نمو الغرافين بطريقة النمو الإيتاكسي على سطح السيليكون كربيد أحادي البلورة (SiC) هو واحد من أكثر الطرق إثارة للاهتمام لتخليق الغرافين وقد جذب اهتمام العديد من الباحثين في المراحل المبكرة من الأبحاث حول الغرافين. في هذه الطريقة لتخليق الغرافين، يتم تسخين قاعدة السيليكون كربيد أحادية البلورة عادة إلى درجة حرارة عالية جداً، تفوق 1650 درجة مئوية، تحت جو من الأرجون. نظراً للضغط البخاري المنخفض جداً للكربون مقارنة بالسيليكون، يتبخر السيليكون من الطبقات السطحية للسيليكون كربيد وتبلور الكربون المتبقي على قاعدة السيليكون كربيد على شكل غرافين.

• التخليق بالطريقة الكيميائية تتضمن عملية تخليق أكسيد الغرافين (GO) ومن ثم إزالته. هذه العملية، التي تهدف إلى فصل الطبقات داخل الغرافيت، معروفة منذ عدة سنوات. تتوفر طرق مختلفة لتخليق أكسيد الغرافين، بما في ذلك طريقة برودي، وطريقة ستودنماير، وطريقة همرز وأوفان، والتي تستخدم جميعها أحماضاً قوية ومؤكسدات. تحدد عوامل مثل درجة الحرارة ونوع المؤكسدات المستخدمة درجة التأكسد.

في عام 1958، أبلغ همرز [1] عن تخليق أكسيد الغرافين من خلال خلط الغرافيت مع نترات الصوديوم وحمض الكبريتيك وثنائي فلوريد البوتاسيوم، مما جعله يعرف باسم طريقة همرز. في هذه العملية، يُخلط الغرافيت مع نترات الصوديوم ويتفاعل مع حمض الكبريتيك. بعد ذلك،



شكل 5.1: "رسم تخطيطي لطريقة CVD في تخليق الغرافين".
[9]

يتم إضافة ثنائي فلوريد البوتاسيوم تدريجياً إلى المحلول، مما يرفع عادة درجة الحرارة، التي يجب التحكم فيها لتكون 10-20 درجة مئوية. يتم إيقاف التفاعل بإضافة بيروكسيد الهيدروجين، مما يؤدي إلى تكوين أكسيد الغرافين بعد غسله بالماء. يمكن تخفيض أكسيد الغرافين المخلق باستخدام هيدرازين هيدرات وتلدينه للحصول على أكسيد الغرافين المنخفض.

• الترسيب الكيميائي بالبخار في العديد من التطبيقات مثل الأجهزة الإلكترونية والتطبيقات البصرية الكهروضوئية، تعتبر جودة الغرافين وحجمها أو مساحتها مهمة للغاية. على الرغم من أن طرق التقشير الميكانيكي والنمو الإيتاكسي تنتجان الغرافين بجودة عالية، إلا أن العائد وحجم الغرافين محدودان جداً. من ناحية أخرى، في الطريق الكيميائي، يمكن تحقيق تخليق الغرافين بعائد جيد، ومع ذلك، تثير الجودة القلق، بما في ذلك وجود العيوب والاضطرابات الهيكلية والشوائب، خاصة في شكل مجموعات وظيفية مرتبطة وحدود الحبيبات.

لذلك، ظهرت تقنية الترسيب الكيميائي بالبخار (CVD) كطريقة بديلة، والتي نمت بشكل كبير مع مرور الوقت. يمكن لتقنية CVD إنتاج الغرافين بمساحة كبيرة وجودة عالية بشكل معقول. علاوة على ذلك، يمكن تحقيق نمو البلورات الفردية للغرافين. في طريقة CVD، يتم تحلل مركب هيدروكربون المصدر في شكل غاز أو سائل بوجود محفز معدني عند درجات حرارة تصل إلى حوالي 1000 درجة مئوية. تتبلور الذرات الكربونية الناتجة في طبقات الغرافين على سطح المحفز. يتقدم نمو CVD من خلال عدة مراحل. تتضمن العملية العديد من العمليات،

بما في ذلك نوع المحفز وخصائص بلوراته وذوبان الكربون فيه، مما يؤدي إلى آليات نمو مختلفة وجودة مختلفة للغرافين. ذوبان الكربون في النحاس ضئيل جداً، مما يحد من النمو إلى السطح فقط، ويمكن تحقيق نمو طبقة واحدة محدودة على قاعدة النحاس. على النقيض، ذوبان الكربون في النيكل أعلى بشكل ملحوظ، مما قد يؤدي إلى نمو متعدد الطبقات. علاوة على ذلك، يمكن تحقيق نمو CVD للغرافين في فراغ عالي جداً حتى الضغط الجوي أيضاً.

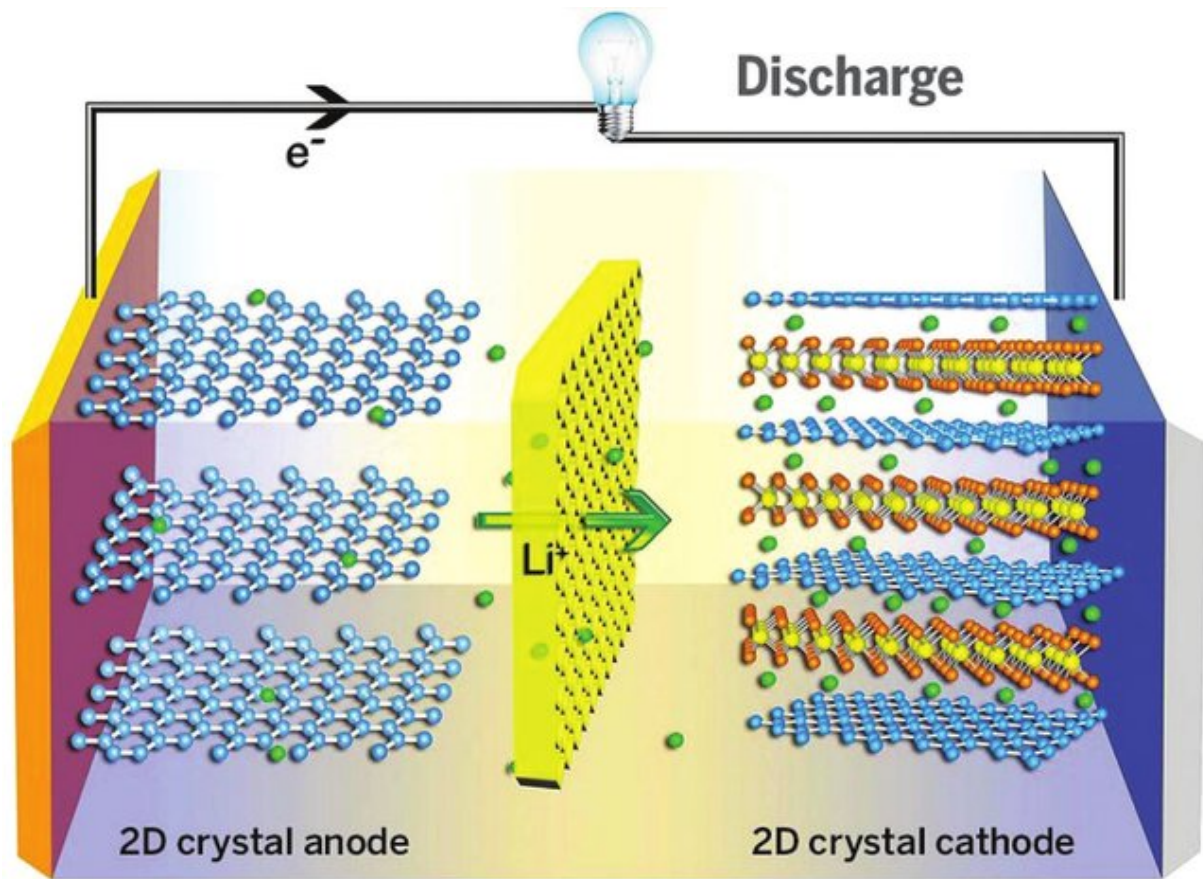
3.1 تطبيقات الغرافين

الغرافين هو مادة متعددة الاستخدامات، مما يتيح إمكانية دمجها مع عناصر أخرى مثل الغازات والمعادن لإنتاج مواد ومركبات متنوعة ذات خصائص ممتازة. قام الباحثون في جميع أنحاء العالم بدراسة الغرافين بشكل واسع لتطبيقات مختلفة تشمل البطاريات والمستشعرات وأضواء وشاشات LED (مثل الكمبيوتر وشاشات المس) وتوليد الطاقة والمكثفات الفائقة والاستخدامات الطبية والطبية الحيوية وتنقية المياه وخلايا الوقود والخلايا الشمسية. يُستخدم الغرافين عالي الجودة غالباً في المستشعرات، بينما يجد شراؤه بتكلفة منخفضة وبكميات كبيرة تطبيقات في معدات الرياضة والإلكترونيات الاستهلاكية وقطع السيارات وغيرها. وفيما يلي سناقش بإيجاز تطبيقات الغرافين ومشتقاته في مختلف القطاعات.

1.3.1 البطاريات

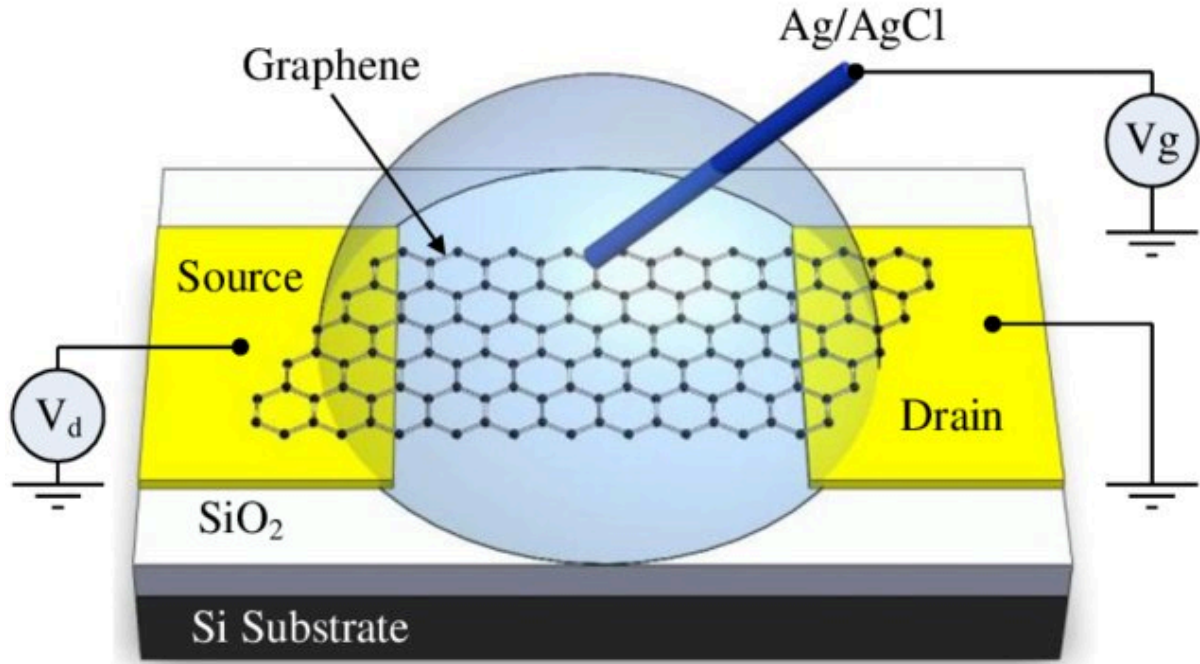
البطاريات هي البديل الأكثر كفاءة من بين تقنيات تخزين الطاقة المتاحة حالياً بسبب قابليتها للنقل وعدم تأثيرها البيئي البسيط. تكون البطاريات بأسعار معقولة وتتميز بمعدل تحويل عالٍ. يمكن استخدامها في مجموعة واسعة من التطبيقات بدءاً من تخزين الطاقة الكبيرة في المصانع والمستشفيات لتأمين الطاقة في حالات انقطاع التيار الكهربائي إلى الأجهزة المحمولة مثل الهواتف الخلوية والكمبيوترات المحمولة وكاميرات الفيديو وما إلى ذلك. يصبح النقل الكهربائي أكثر شيوعاً في المواقع الحساسة بيئياً في قطاع النقل، وتعمل الشركات الرئيسية للسيارات على تطوير مركبات كهربائية وهجينة تعتمد على البطاريات بسعة كبيرة جداً.

يدور التركيز الحالي للأبحاث على تطوير بطاريات الليثيوم أيون (LIBs) بوتيرة متزايدة، التي يمكن استخدامها في التطبيقات التقنية العالية مثل تخزين الطاقة المتجددة والمركبات الكهربائية. تعتبر المواد المستخدمة في كاثود وأنود LIBs موضوع دراسة نشطة في جميع المجالات. تستخدم LIBs التقليدية LiCoO_2 ككاثود والغرافيت كأنود. ومع ذلك، نظراً لأن الغرافيت له سعة نظرية منخفضة تبلغ 372 ملي أمبير في الساعة لكل غرام، فمن الضروري استبداله بمواد ذات سعة عالية القيمة لزيادة كثافة الطاقة لدى LIBs.



شكل 6.1: "مخطط يوضح مبدأ عمل الكترولونات الغرافين لبطاريات Li-ion حيث يتكون الأنود من رقائق الغرافين، بينما يكون الكاثود مركباً هجيناً من الغرافين والليثيوم."

[10]



شكل 7.1: مخطط لترانزستور الحقل القائم على الغرافين [11]

اجتذب الغرافين اهتماماً كمادة أنود بديلة لدى LIBs الغرافين، وهو ورقتين ثنائيي الأبعاد من الكربون ذات الهجين sp^2 يمتلك خصائص رائعة مثل التوصيل الكهربائي العالي والمساحة السطحية الهائلة والحركية الكهربائية العالية، مما يجعله مرشحاً ممتازاً لأنود LIB. أظهرت التجارب الكهروكيميائية أن الغرافين لديه سعة أكبر بمعدل الوزن من الغرافيت لأن لديه المزيد من المواقع لتخزين الليثيوم مثل الحواف والعيوب. توقع الباحثون قدرات تتراوح من 790 إلى 1000 مللي أمبير في الساعة لكل غرام.

2.3.1 الترانزستور

في السنوات الأخيرة، تم تصغير مكونات الترانزستورات السليكونية بسبب قيودها التكنولوجية. نظراً لتطور تقنيات الإلكترونيات بشكل هائل، هناك حاجة ملحة إلى تعزيز الأجهزة الحالية، مما يؤدي إلى زيادة الجهود في البحث والتطوير لاستكشاف مواد جديدة لاستبدال السيليكون. توجت اهتمامات ملحوظة مؤخراً نحو بحوث الغرافين نظراً لخصائصه المثيرة للدهشة، خاصة الخصائص الكهربائية المتفوقة، بما في ذلك الحركية الناقلة العالية والسرعة القصوى للتشبع، والتي تعتبر أساسية للأجهزة الإلكترونية. على الرغم من أن الغرافين كان يُعتقد في البداية أنه مادة ثلاثية الأبعاد، تم اكتشاف لاحقاً وجوده في حالة حرة وتبين أن له مرونة رائعة، مما يسمح بتكوين هياكل منحنية مثل أنابيب الكربون النانوية والفوليرينات. يتم تخليق قناة الغرافين بين طبقتي أكسيد البوابة، مع واحدة تعمل كبوابة علوية

والأخرى كأكسيد بوابة خلفية ، وتشكل هذه القناة أساس هيكل الترانزستور المؤثر بالمجال للغرافين (G-FET) كما هو موضح في الشكل (1-7). يعمل أكسيد السيليكون كعازل للبوابة الخلفية. بالإضافة إلى ذلك، تشكل قطعة السيليكون العاملة كبوابة خلفية أي الطبقة السفلية. يتم تخليق قناة الغرافين ثنائية الطبقات عن طريق وضعها على طبقة سميكة من أكسيد السيليكون وتركها للنمو على قطعة سيليكون . عند تطبيق جهد تشغيل مناسب للبوابة الخلفية، يتم تحويل قناة التبدل G-FET للعمل كمفتاح، الذي يمكن تشغيله أو إيقاف تشغيله حسب الحاجة. وظيفة البوابة الخلفية هي التحكم في المقاومة بين مصدر الطاقة والصرف للترانزستور المؤثر بالمجال.

3.3.1 الرقائق الالكترونية

نوع جديد من رقائق الحوسبة قد يكون قاطرة للتغيير، وذلك بشكل رئيسي بسبب عدم استخدام ترانزستوراتها اسيليكون. ومع ذلك، فإنها ليست بسرعة أو بصغر الأجهزة الحالية الموجودة من الكمبيوترات أو الأجهزة الأخرى المعتمدة على الرقائق. ومع ذلك، في وقت ما، قد يؤدي ظهور رقائق الكمبيوتر الجديدة إلى ظهور إلكترونيات أسرع واستهلاك أقل للطاقة. يجري تطوير الغرافين ومشتقاته ك "مواد معجائية" ويمكن أن تحل محل الشبه الموصلات في رقائق الكمبيوتر. ومع ذلك، فمن المتوقع أن تصبح رقائق الكمبيوتر فائقة السرعة أو البطاريات المتقدمة واقعاً في أي وقت قريب . حالياً، تواجه هذه الاستراتيجيات تحديات عديدة . أولاً، لجعل هذه الأنظمة ممكنة، يجب أن يكون الغرافين خالياً تماماً من العيوب ونقياً ليظهر توصيلية عالية للغاية . للأسف، لم يتم تطوير عملية حتى الآن تسمح بإنتاج كميات كبيرة من الغرافين بتكلفة منخفضة. ثانياً، يتطلب رقائق الكمبيوتر وجود فجوة طاقة للعمل . على سبيل المثال، تمكن الفجوة الطاقة الرقائق من التبدل بين وضعي التشغيل والإيقاف. لذلك، ستقل توصيلية الغرافين إذا تم ذلك. وبالتالي، يتم إجراء أبحاث مكثفة لتطوير تقنية تحافظ على الخصائص الكهربائية للغرافين بينما تمكنه من العمل كشبه موصل

4.3.1 توليد الطاقة وتحويلها

تقدم النانومركبات البوليمرية المستندة إلى الكربون مزايا للاستخدام في مختلف القطاعات، بما في ذلك تخزين الطاقة، والفضاء الجوي، والسيارات على التوالي. تتمتع هذه الهياكل النانوية بسمات أساسية مثل سهولة المعالجة وقابلية التكيف في التشكيل، وخفة الوزن، والمرونة. تُعتبر تخزين الطاقة، وخلايا الوقود، والمكثفات الفائقة مكونات رئيسية لمشاريع الطاقة المتجددة المستقبلية. أدى الطلب على الأجهزة ذات كثافة طاقة وقوة عالية بتكلفة منخفضة إلى اكتشاف مواد النانومركبات لتطبيقات مثل السيارات وأجهزة تخزين الطاقة الكهربائية. أظهرت إضافة النانو القادر على التوصيل (على سبيل المثال، رقائق الغرافين،

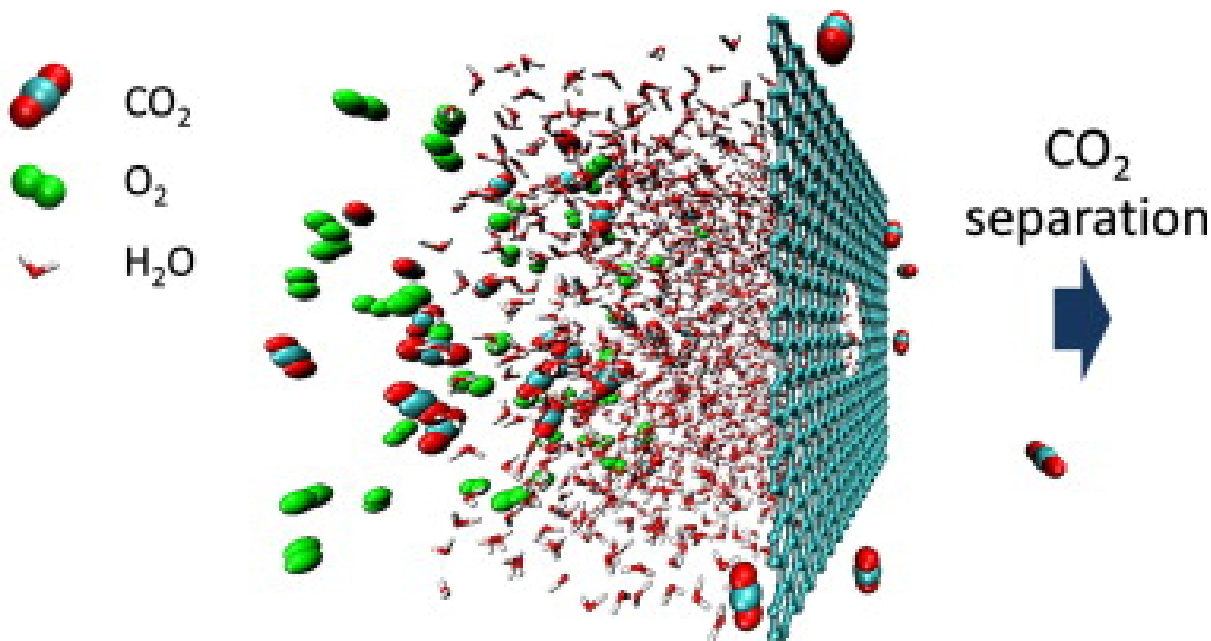
وأنايب الكربون النانوية، إنلخ) إلى المركبات البوليمرية تعزيز كثافة وتحسن الأداء. يمكن للنانومركبات المبعثرة داخل قالب عازل أن تعمل ككائنات نانوكاباسيتور، مما يعزز تأريض الشحنة الفضائية. وقد لوحظت التأريض في النانومركبات، خاصةً عند الترددات الأعلى، على . قد تحتاج تخزين الطاقة إلى تقنيات مميزة لتخزين الطاقة الكهربائية من مصادر الطاقة المتجددة البديلة لضمان قدرة الأجهزة على تخزين كمية كافية من الطاقة. تتضمن تقنيات التخزين الكهروكيميائي عادةً الاختبارات ووسائط الإلكتروليت، والمستقبلات الطاقوية المصنوعة من مواد قائمة على الكربون، وأكاسيد المعادن، ومواد موصلة. ومع ذلك، لا تزال هذه المواد تحتاج إلى استكشاف مزيد من البحوث وهناك تحديات كبيرة يجب معالجتها قبل طرح الأجهزة في السوق تجارياً.

5.3.1 المكثفات الفائقة

لقد أثارت المكثفات الفائقة اهتماماً هائلاً على الصعيد العالمي بسبب كثافتها العالية للطاقة وسرعة الشحن/التفريغ السريعة وعمر الدورة الطويل ونطاق درجة حرارة التشغيل الواسع وصدقتها للبيئة. حالياً، يتم التركيز بشكل كبير على تطوير مواد اقطاب مختلفة مثل الكربون والبوليمرات الموصلة وأكاسيد المعادن لأجهزة تخزين الطاقة، حيث يقوم الباحثون ببذل مزيد من الجهود خاصة نحو المواد القائمة على الكربون (مثل الكربون المنشط وأنايب الكربون النانوية والأيروجيلات الكربونية). على مدى العقد الماضي، تم استكشاف مركبات الغرافين بشكل واسع لتطبيقات المكثفات الفائقة. ومع ذلك، وجد أن السعة النوعية للغرافين بمفردها أقل من المتوقع بسبب إعادة تكديس الورق الغرافيني. يمكن حل هذه المشكلة عن طريق إنتاج مركبات نانوية تجمع بين الغرافين ومواد أخرى. على سبيل المثال، أجريت العديد من الدراسات المتعلقة بتخليق أكاسيد المعادن الانتقالية لتطبيقات المكثفات الفائقة. بإيجاز، تعتبر الهجينات النانوية المهيكلة المتكونة من أكاسيد المعادن الانتقالية والغرافين واعدة لأجهزة تخزين الطاقة من الجيل القادم.

6.3.1 الفصل بواسطة الاغشية

في المستقبل، مع توقع زيادة كبيرة في عدد السكان حول العالم، والطلب المتزايد على الغذاء والمياه، والجفاف الممتد وندرة مصادر المياه العذبة، سيؤدي في النهاية إلى نقص شديد في المياه النظيفة. لذلك، فيما يتعلق بقضايا الطاقة والمياه في المستقبل، قد توفر تكنولوجيات الترشيح الأرخص تكلفة والأكثر كفاءة إمكانية حلاً محتملاً للمياه البديلة مثل تنقية مياه الصرف الصحي وما إلى ذلك، وأجهزة تخزين الطاقة المتقدمة. بالإضافة إلى ذلك، هناك أساليب بديلة أخرى مثل التقطير والتناضح العكسي التي يمكن أن توفر إمكانية لتحقيق تصفية عالية الأداء. في السابق، تمت دراسة غشاء أنايب النانوتكربونات لنفاذ المياه عبر التناضح العكسي نحو معالجة مياه الصرف الصحي وتحلية مياه البحر. وبشكل مثير



شكل 8.1: رسم تخطيطي يظهر قدرة الغرافن على الفلترة
[12]

للاهتمام، تم الكشف عن كفاءة مواد الكربون المنشطة التي تحتوي على جسيمات سيليكون كمادة امتزاز فعالة في مرشحات المياه التجارية نظراً لخصائصها المضادة للبكتيريا بشكل استثنائي. على النقيض من الطرق القياسية لتخزين الطاقة الكهربائية في البطاريات، حيث يتم تخزين الشحنة من خلال عملية الامتزاز الفيزيائية، يتم تخزين الشحنة من خلال المكثفات الفائقة عند الحاجز الكهروكيميائي/المادي، في حين تقوم مكثفات الطبقة الكهربائية المزدوجة بتخزين الشحنة من خلال تفاعلات فاراداي السريعة وغير المقيدة بالانتشار. من خلال استخدام التناضح العكسي، تمت دراسة الأكسيد المنقوص من الأكسجين لتحلية المياه، حيث يمكن تصميم الأكسيد المنقوص من الأكسجين لترير الماء وفي الوقت نفسه احتجاز بعض الأيونات الأكبر. على سبيل المثال، من خلال مسطحة الماء أحادية الطبقة أو ثنائية الطبقة، تسمح القنوات ذات العرض الأصغر عموماً بنفاذ سريع للماء. ومع ذلك، في ظروف خالية من الماء، يتم توفير قوة ميكانيكية معقولة من خلال الطبقات المتعددة. وبالإضافة إلى ذلك، في ظروف خالية من الرطوبة، فمن المستحيل أن يمر الهيليوم من خلال الأغشية، لكنه يمكن أن يخترق بسهولة عند التعرض للرطوبة، ومع ذلك، يمر بخار الماء دون أي مقاومة. علاوة على ذلك، عندما يتم غمرها في الماء، فإن الطبقات الجافة الختمة التي تعمل بالفراغ، ستعمل كمصفاء جزئية، وبالتالي، تحجز بعض المواد المذابة. علاوة على ذلك، عند إرفاق هيكل البولي كربونات بالغرافين، تم الإبلاغ عن فعالية في إزالة الملح. كما ذكر سابقاً، تحتوي الغرافين على عيوب، لذلك، يمكن ملء العيوب الأكبر والأصغر على التوالي باستخدام النايلون والهافنيوم المعدني، تليها إضافة طبقة أكسيد، وبالتالي

استعادة تأثير الترشيح. على سبيل المثال، لتنقية المياه المالحة أو القذرة، نجح الباحثون على مستوى العالم في تطوير أفلام قائمة على الغرافين ومدعومة بالطاقة الشمسية. هنا، من أجل تصنيع مادة تتكون من طبقتين من النانوسيلولوز، تم تضمين بكتيريا في عملية التخليق. كان السليلوز الأصلي موجوداً في الطبقة السفلية، بينما كانت الطبقة العلوية تحتوي على السليلوز والغرافين، الذي يمتص الطاقة من أشعة الشمس لتوليد الحرارة. وعلاوة على ذلك، من أسفل، يتم سحب الماء من النظام وتدفعه مباشرة إلى المادة. بالإضافة إلى ذلك، فإن الماء الذي يتسرب إلى الطبقة العلوية، سيتبخّر في النهاية، مما يؤدي إلى ترك كل الملوثات وراءه. من خلال إضافة مستمرة لطلاء سائل يتصلب، سيتم إنتاج فيلم غشاء.

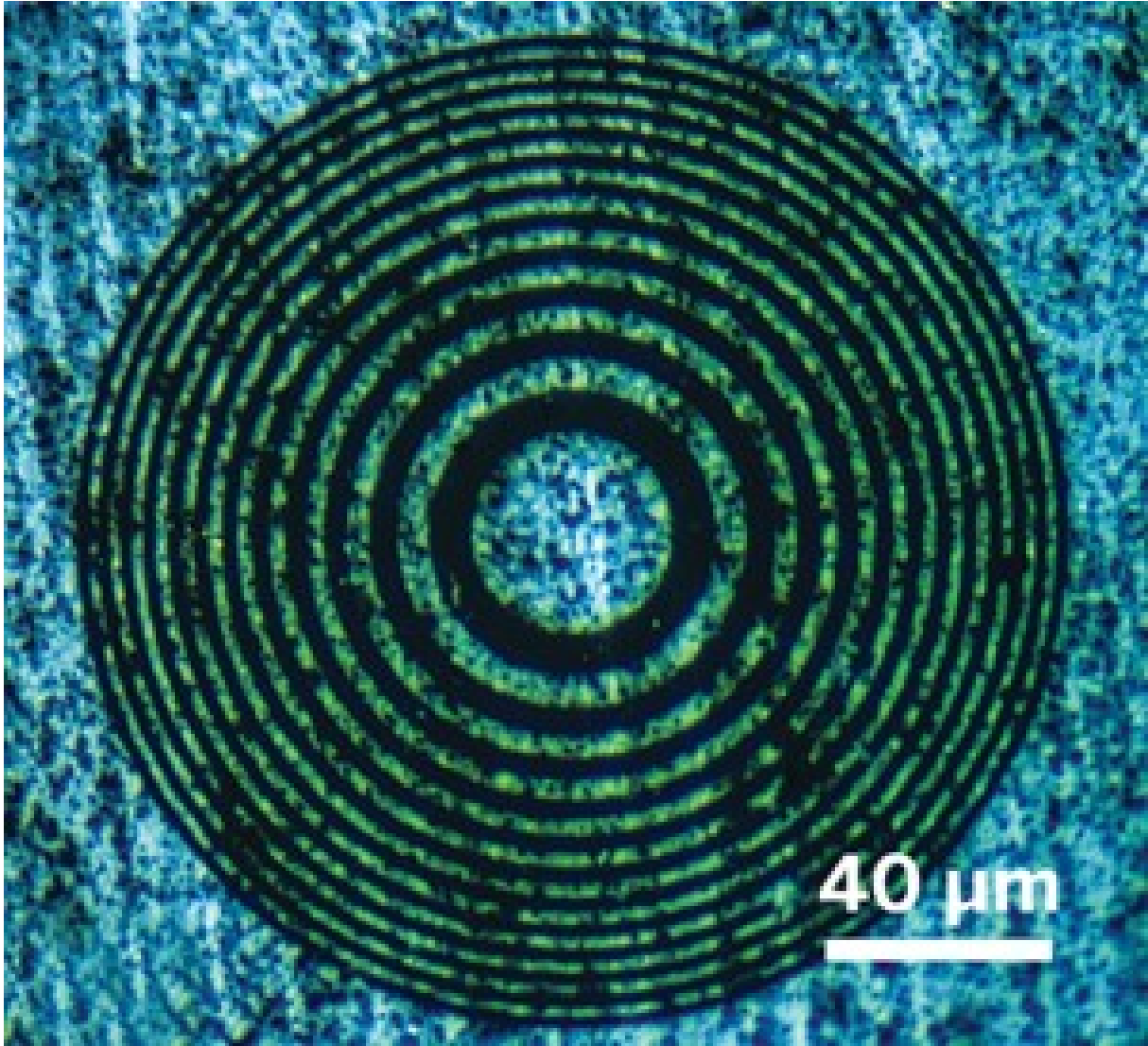
7.3.1 عملية الطلاء

تحت الظروف الجافة، تُنتج الأفلام المتعددة الطبقات ذات النفاذية الضوئية العالية عادةً من أكسيد الغرافين بسبب خصائصها النفاذية. وبالتالي، تتيح هذه الأفلام، عندما تُعرض للماء، تدفق الجزيئات تحت حجم معين. بالإضافة إلى ذلك، تتكون هذه الأفلام من ملايين الشرائح المترابطة بشكل عشوائي، مما يترك فتحات نانوية بينها. وبالإضافة إلى ذلك، عن طريق تقليدها كيميائياً باستخدام حمض الهيدروبيودييك، سيؤدي ذلك إلى إغلاق هذه النانوفتحات وبالتالي إنشاء أفلام الغرافين المُخففة القابلة للتطبيقات المختلفة والتي تكون مُعززة بشكل كامل ضد الغازات والسوائل أو المواد الكيميائية القوية. وعلاوة على ذلك، يمكن استخدام الألواح الزجاجية والفولاذية والنحاسية المطلية بالغرافين لتخزين السوائل وتحسين فترة الصلاحية للتعبئة الطبية باستخدام أفلام بلاستيكية مغلقة بالغرافين.

8.3.1 العدسات

منذ اختراعها، لعبت العدسات البصرية دوراً أساسياً في صناعة العلوم والتكنولوجيا. بالإضافة إلى ذلك، مع التقدم في أساليب التصنيع الدقيقة والنانوية، كانت الكفاءة المستمرة للعدسات البصرية التقليدية دائماً لها دور حيوي في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل تخزين البيانات والاتصالات والأجهزة الاستشعار والصناعات التي تعتمد على المستهلكين. وعلاوة على ذلك، للبصريات النانوية ذات الهياكل الصغيرة للغاية، هناك حاجة كبيرة إلى سمك أقل وأحجام أصغر للعدسات الميكروية، بشكل رئيسي لتطبيقات الضوء المرئي والمجاور للأشعة تحت الحمراء.

في السنوات الأخيرة، قدم اكتشاف أكسيد الغرافين مع خصائصه المتفوقة حلاً جديداً للتغلب على المشاكل المرتبطة بأجهزة التركيز الطيفي السطحي الحالية. على سبيل المثال، من خلال التحكم الديناميكي في محتوى الأكسجين عبر تقنية الكتابة بالليزر المباشر، (DLW) تمت دراسة التعديل العملاق لمعامل



شكل 9.1: مصنوعة من حلقات متحدة المركز من الجرافين (مناطق زرقاء لامعة) على الزجاج (مناطق سوداء)، تخلق عدسة فريسنل هذه أنماط حيود تعمل على تركيز الضوء.

[13]

الانكسار بين أكسيد الغرافين والغرافين المُختزل لف (rGO). هنا، تين أن سمك العدسة الإجمالي قد تقلص بشكل كبير (<10 مرات). بالإضافة إلى ذلك، كما يزداد تخفيض أكسيد الغرافين، فإن ذلك يؤدي إلى زيادة الامتصاص البصري الخطي لأكسيد الغرافين، مما يوفر آلية لتعديل السطوح بسبب الفروق في الانتقال بين أكسيد الغرافين والغرافين المُخفّف. وعلاوة على ذلك، تم ملاحظة تشتتاً أقل لمعامل الانكسار والامتصاص البصري على نطاق طول موجي واسع. بمعنى آخر، من خلال تقنية DLW، تم عرض قدرة تميّط مرنة بواسطة فيلم أكسيد الغرافين، مما يقلل من متطلبات التصنيع. لقد تم تصنيع عدسة مسطحة فائقة الرقة على فيلم أكسيد الغرافين باستخدام النهج DLW واحدة من المزايا الرئيسية للعدسات المسطحة لأكسيد الغرافين هي أنه يمكن تحقيق التعديل في الطور والشدة في الوقت نفسه. يعود ذلك إلى التعديل الهائل في معامل الانكسار والامتصاص البصري الخطي لأكسيد الغرافين الذي يحدث خلال عملية اختزاله. وعلاوة على ذلك، يمكن التحكم بفعالية في الكثافات المركزة والبعد البؤري عن طريق تغيير حجم العدسات وقوة الل يزر. وبمعنى آخر، عن طريق تقليل طول البؤرة إلى أقل من 8.0 ميكرومتر، باختصار، يمكن دمج أفلام أكسيد الغرافين عالية الجودة بسهولة على العديد من الأسطح ويمكن تصنيعها بسهولة عبر تقنية DLW بخطوة واحدة على مساحة كبيرة بتكلفة أقل، وبالتالي، فإن العدسات المسطحة على أساس أكسيد الغرافين تعتبر مرشحة محتملة لمجموعة واسعة من التطبيقات العملية.

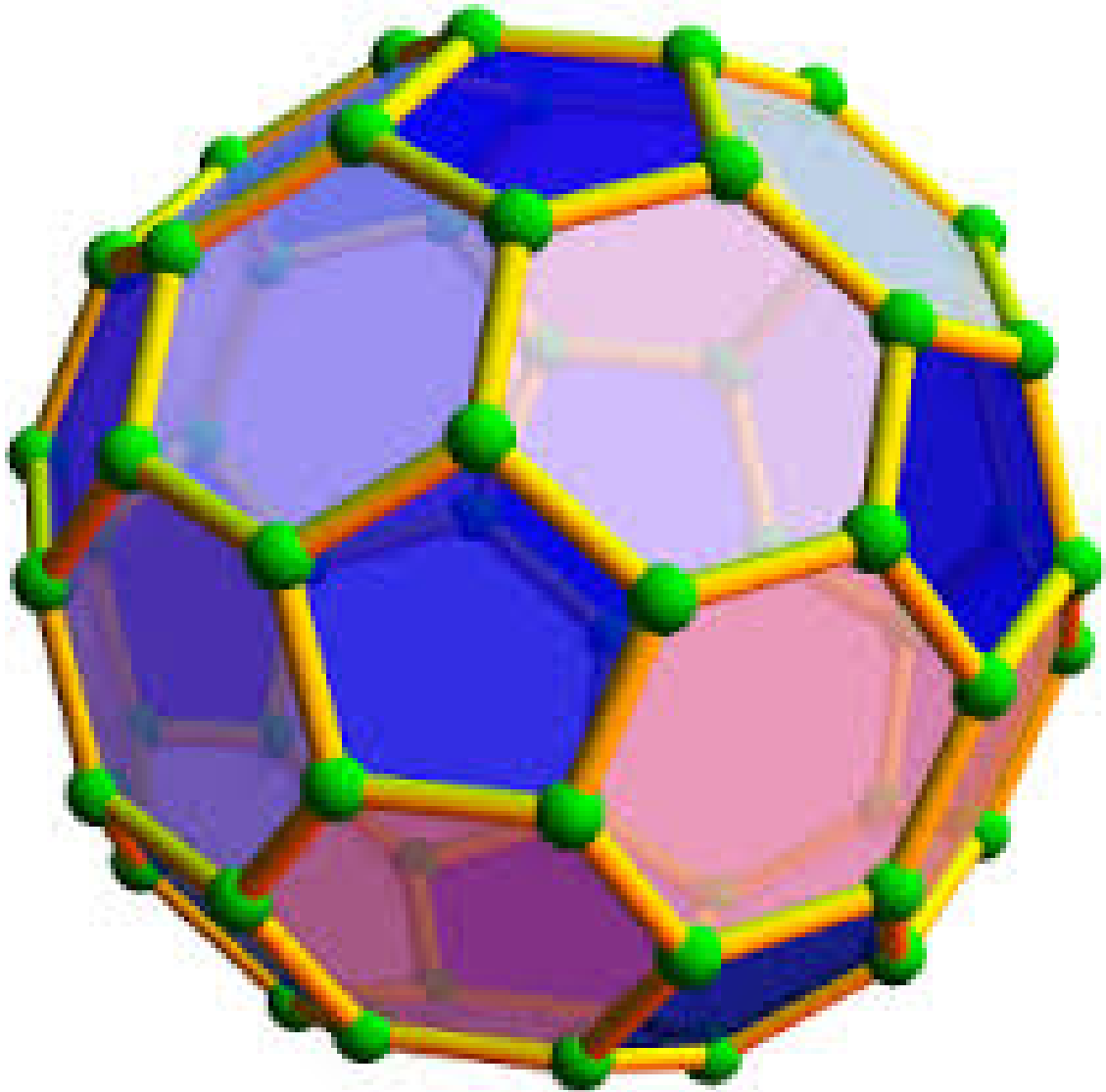
9.3.1 شاشات اللمس

في التكنولوجيا الإلكترونية الحديثة، تلعب حساسات شاشات اللمس دوراً مهماً في منح المستخدمين القدرة على التفاعل مع الأجهزة. اليوم، يتم استخدام العديد من شاشات اللمس على نطاق واسع في الإلكترونيات الاستهلاكية مثل الهواتف والأجهزة اللوحية وواجهات المستخدم الحساسة لللمس وغيرها على التوالي. بشكل عام، تُوضع الحساسات أمام الجهاز أو يتم تضمينها في عرض الجهاز، مما يمكن من التفاعل المباشر مع المعلومات التي يتم عرضها على الشاشة. ومن المثير للاهتمام أن الحساسات السعوية هي واحدة من أنواع أجهزة الاستشعار التي تستخدم على نطاق واسع بسبب أدائها العالي ومتانتها وحساسيتها العالية وقدرتها على اللمس المتعددة. علاوة على ذلك، تحدد التغيرات في التماسك عبر الحساس موقع اللمس في الاستشعار السعوي. عموماً، يتم ترتيب أنظمة الأقطاب في طبقتين معزولتين بواسطة عازل، حيث تمثل الطبقة الواحدة الصفوف وتمثل الطبقة الأخرى الأعمدة الأقطاب الاستقبلية على التوالي. أظهرت حساسات اللمس على أساس الغرافين متعددة اللمسية بما يصل إلى أربع لمسات متزامنة ونسبة إشارة إلى ضوضاء عالية (SNR) تقدر بحوالي 14 ديسيبل، مع الحفاظ على نسبة انتقال بصري عالية تقدر بحوالي 78 بالمائة.

10.3.1 النانو إلكترونيك

الغرافين، بنيته ثنائية الأبعاد الفريدة وخصائصه الإلكترونية الاستثنائية، يظهر كمادة ممتازة لأجهزة النانو الإلكترونية. يقدم الغرافين آفاقاً واسعة لتطبيقات في مختلف المجالات بسبب خصائصه المتميزة. يتوقع أن تتفوق الأجهزة المعتمدة على الغرافين على تلك التي تعتمد على المواد الميكروإلكترونية التقليدية مثل السيليكون وأرسينيد الغاليوم، بشكل رئيسي بسبب الخصائص الكهربائية والبصرية المتفوقة للغرافين. في مجال النانو إلكترونيات، يجد الغرافين تطبيقات كأقطاب توصيل، وصمامات شوتكي، ومكثفات حقلية (FETs) توفر خصائصه المتميزة، بما في ذلك الحركة العالية للحمل الشحني تبلغ حوالي 100,000 سم² فولت⁻¹ ثانية⁻¹، جنباً إلى جنب مع الخصائص الميكانيكية والبصرية الممتازة، مواد مثالية لهذه الأدوار. تظهر صمامات شوتكي على أساس الغرافين أداءً استثنائياً، خاصة في نطاق ترددات 30 جيجاهرتز إلى 3 تيراهرتز، حيث تعمل ككاشفات ومازجات ومضاعفات للترددات. يجعل سرعة التبديل العالية لديها مناسبة للتطبيقات ذات الجهد المنخفض والتيار العالي. في مجال صمامات مكثفات الحقل (FETs) يحل الغرافين محل المواد التقليدية كقناة شبه موصلة. على الرغم من عدم وجود فجوة في الطاقة للغرافين، مما يشكل تحدياً في التبديل الرقمي بسبب نسبة التشغيل والإيقاف المنخفضة للغرافين، تم تطوير استراتيجيات مختلفة لإثارة فجوة في الغرافين، مثل إنشاء شرائط غرافينية أو تطبيق حقول كهربائية. [14]

كما يجعل الحركة الإلكترونية العالية للغرافين مناسباً للإلكترونيات التناظرية، خاصة في مكبرات الطاقة ذات السرعة العالية، حيث لا تكون نسبة التشغيل والإيقاف العالية ضرورية. أظهرت شركة IBM استخدام الغرافين في مكبرات الطاقة عالية التردد، مما زاد من تردد الانقطاع بشكل كبير من 26 جيجاهرتز إلى 350 جيجاهرتز. تتوفر هذه التطورات في مجالات الاتصالات اللاسلكية والشبكات والرادار والتصوير، وما إلى ذلك [15, 16].



باب 2

الفوليرينات

يُعتبر الهيدروجين بديلاً واعدلاً للوقود الأحفوري المستخدم حالياً، نظراً لكفاءته العالية في استهلاك الطاقة وتأثيره البيئي المنخفض مقارنةً بالوقود التقليدي مثل البنزين. ومع ذلك، تقتصر تطبيقاته التكنولوجية على كثافته الطاقةية المنخفضة. تُعد تخزين الهيدروجين في مواد قادرة على استيعاب كميات كبيرة منه تحدياً رئيسياً، مما دفع إلى إجراء بحوث واسعة النطاق تجريبية ونظرية في هذا المجال. تمت دراسة مجموعة متنوعة من المواد، مثل المواد النانوية الكربونية، والأطر العضوية المعدنية، من أجل امتصاص الهيدروجين. يجب أن تكون المواد المستضيفة المناسبة رخيصة وغير سامة ومستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية والكيميائية والميكانيكية.

تُعتبر الفوليرينات ذات الهيكل الكروي (C60) مرشحة واعدة لامتصاص الهيدروجين بفضل هيكلها المفتوحة ونحوها الكيميائي واستقرارها الميكانيكي العالي تحت الضغوط ودرجات الحرارة المرتفعة. ومع ذلك، فإن سطح البكر لـ C60 غير فعال لامتصاص الهيدروجين بسبب قلة نشاطه الكيميائي. يُعد تعديل السطح، مثل امتصاص المعادن أو التشويب، استراتيجية لتحسين كفاءة الامتصاص عن طريق تغيير الخصائص الكيميائية للسطح. وقد تم استكشاف هذه الاستراتيجية تجريبياً ونظرياً لاستخدام الأسطح المعدلة كدعم للمحفزات.

أظهرت الدراسات النظرية نتائج واعدة. على سبيل المثال، أظهر شين وزملاؤه أن الفوليرينات المشتتة بالنيكل يمكن أن تخزن الهيدروجين بما يتجاوز هدف وزارة الطاقة الأمريكية (DOE) بنسبة 5.6 بالمائة من الوزن، رغم أن ذلك لم يتم التحقق منه تجريبياً. بالإضافة إلى ذلك، وجد يون وزملاؤه أن الفوليرينات المطلية بالكالسيوم يمكن أن تحقق امتصاصاً للهيدروجين بنسبة تفوق 4.8 بالمائة، بينما أشار سون وزملاؤه إلى أن الفوليرينات المطلية بالليثيوم يمكن أن تربط حوالي 120 جزيء هيدروجين على سطح Li12C60. وقام كلير وزملاؤه بدراسة مدججة ميكانيكياً وكيميائياً وتجريبياً لاستكشاف هذه الاحتمالات بشكل أعمق. يُعتبر الفوليرين C60 المُطعم بالسيزيوم (Cs) مرشحاً واعدلاً، حيث

ترتبط فعالية امتصاصه بنقل الشحنة الكبير بين السيزيوم و C60. في دراسة تجريبية أجراها ساه وآخرون، تبين أن هناك تحسناً في امتصاص الهيدروجين على أسطح C60 المطعم بالبلاديوم (85.0 بالمائة من الوزن) والرثينيوم (69.0 بالمائة من الوزن) مقارنةً بامتصاصه على سطح C60 البكر (3.0 بالمائة من الوزن)، على الرغم من أن الهدف الذي حددته وزارة الطاقة الأمريكية (DOE) لتطبيقات السيارات هو 5.6 بالمائة من الوزن. لم تُبلغ أي دراسة نظرية عن التحقق من هذه النتائج التجريبية المتعلقة بتحسين الامتصاص عبر التطعيم. بالإضافة إلى ذلك، يجدر استكشاف تعديل سطح C60 عبر التغليف وترسيب المعادن. [17] في الثمانينيات، تم إنتاج مجموعات وأنواع جزيئية بواسطة تبخير الليزر لهدف من الجرافيت، وكان التحليل الطيفي الكلي هو الأداة الرئيسية لتوصيف الفوليرينات. أُجريت عدة تجارب مهمة في ذلك الوقت لدعم الهيكل القفصي لجزيء C60، بما في ذلك دراسات الاستقرار الكيميائي لـ C60 في وجود تيارات الغاز التفاعلية، وتجارب التشويب الداخلي حيث يتم إدخال أنواع ضيفية داخل الفوليرينات، في خريف عام 1990، تم تخليق نوع جديد من الطور المكثف للكربون، يعتمد على C60 لأول مرة من قبل كروتشمير وهوفمان وزملائهما. جاء الدافع الأصلي لاكتشاف كروتشمير وزملائه من اهتماماتهم الفيزيائية الفلكية، مماثلة لدوافع كروتو الأولية. أُجريت تجارب كروتشمير وزملائه في البداية في محاولة لتحديد الأشرطة المنتشرة الغامضة في أطيف امتصاص الغبار بين النجمي؛ حيث أبلغ علماء الفلك لأول مرة عن هذه الأشرطة في العشرينيات. تم إيلاء اهتمام خاص لتحديد السمات المرتبطة بالذروة البارزة في أطيف الامتصاص عند 217 نانومتر (7.5 إلكترون فولت). [18]

1.2 الفوليرينات في الفضاء

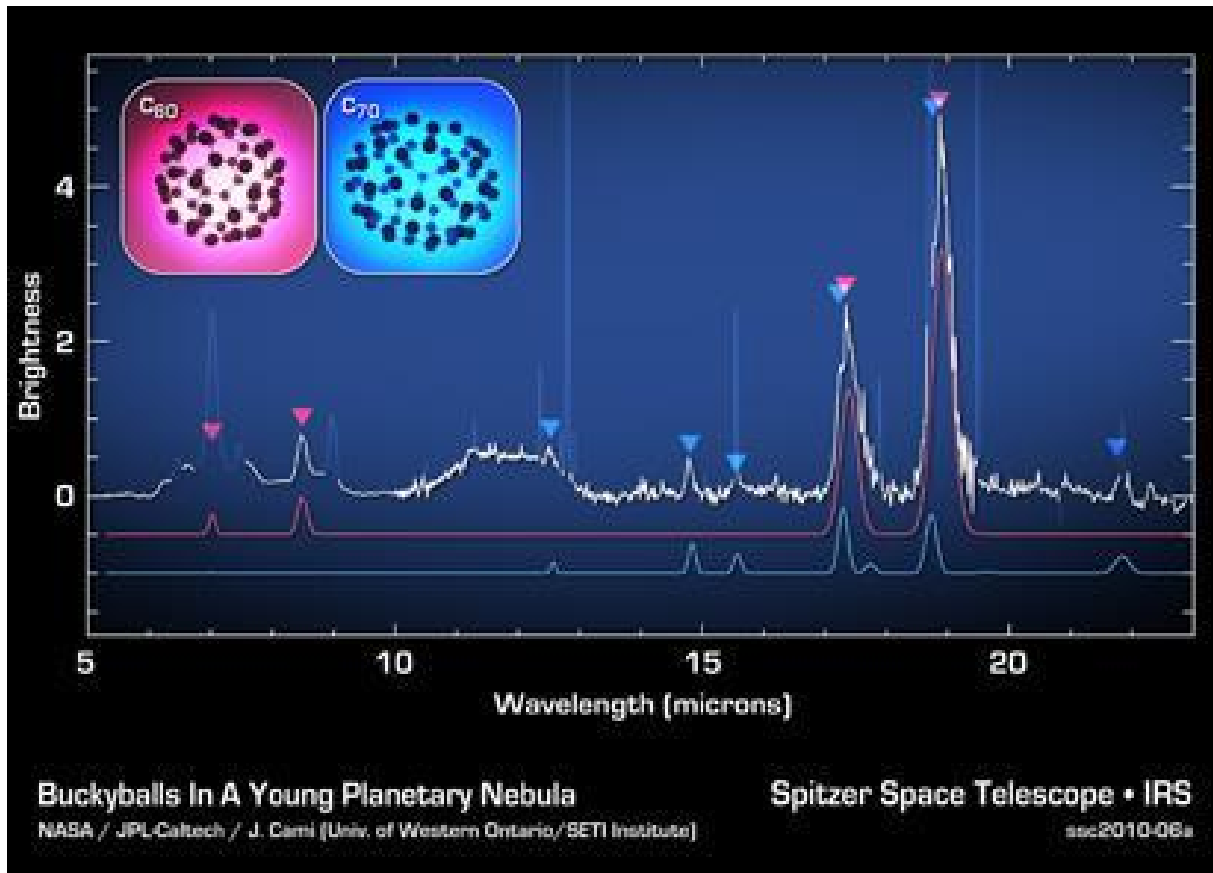
تم التعرف التجريبي على جزيء C60 كهيكل منتظم نتيجة لتلاقي الأبحاث في مجالين يبدو أنهما مستقلان. كان الفيزيائيون الفلكيون يعملون بالتعاون مع خبراء التحليل الطيفي لتحديد انبعاثات غير عادية للأشعة تحت الحمراء من مجموعات الكربون الكبيرة التي كانت تتدفق من النجوم العملاقة الحمراء الكربونية. في نفس الوقت، قام سمايلي وزملاؤه في جامعة رايس بتطوير تقنية تبخير الليزر لتجميع المجموعات، بشكل عام، ومجموعات الكربون بشكل خاص. هذا التطور أشار إلى إمكانية إنشاء جزيئات أو مجموعات كربونية غير عادية على الأرض تطابق الطيف تحت الأحمر المرصود في النجوم العملاقة الحمراء الكربونية. أدى هذا الدافع إلى تعاون بين كروتو وسمايلي وزملائهم لاستخدام تبخير الليزر لهدف من الجرافيت لتخليق ودراسة السيانوبولينات. خلال هذه الدراسات، اكتشفوا مجموعة كربونية تحتوي على 60 ذرة، ذات استقرار عالي بشكل غير عادي. وبعد ذلك بوقت قصير، اقترح فريق الباحثين

أن مجموعة C60 هي بالفعل جزيء ذو تماثل هندسي. أدت هذه التطورات في فهم تشكيل مجموعات الكربون على الأرض إلى تعزيز فهم الفلكيين لدور مجموعات الكربون الكبيرة في دورة الكربون المجري. يظل التحليل الطيفي للفوليرين، من الأشعة تحت الحمراء إلى فوق البنفسجية، موضوع اهتمام واسع للفيزيائيين الفلكيين الذين يدرسون خصائص الوسط بين المجرات. [18]

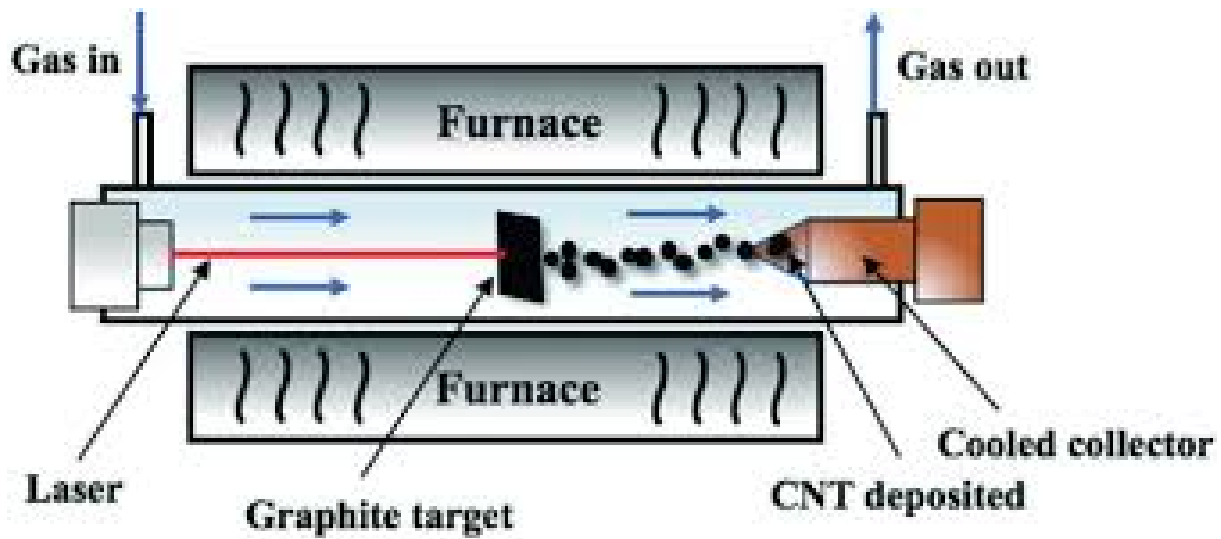
2.2 البنية الهندسية

تم إطلاق اسم "الفوليرين" من قبل كروتو وسمالي على عائلة الجزيئات المرصودة في هذا العمل في الطور الغازي، بسبب تشابه هذه الجزيئات بالقباب الجيوديسية التي صممها وبنهاها آر بكمينستر فولر. تم تسمية الجزيء "باكينستر فوليرين" أو ببساطة "كرة بكي" بشكل خاص لجزيء C60. يُستخدم الآن مصطلح "الفوليرينات" للإشارة إلى الفئة الكاملة من الجزيئات المغلقة القفصية المكونة فقط من ذرات الكربون. يمكن استخدام مبرهنة أولر لإظهار أن الجزيء ذو القفص الذي يحتوي فقط على وجوه سداسية وخماسية يجب أن يحتوي بالضبط على 12 وجهاً خماسياً ولكن يمكن أن يختلف في عدد أوجهه السداسية. على سبيل المثال، يحتوي على C60 20 وجهاً سداسياً، آر

الآن يعرف أن الذرات الكربونية الـ 60 في C60 موجودة عند رؤوس الهرم المثالي المقطوع حيث تكون جميع مواقع الكربون متكافئة. وهذا يتماشى مع الملاحظة على خط واحد حاد في طيف الرنين المغناطيسي النووي، (NMR) لأن المسافة الطولية المتوسطة بين الكربون-الكربون الأقرب من ناحية الجوار في C60 (1.44 Å) تقريباً متطابقة تقريباً مع تلك في الجرافيت (1.42 Å)، وكل ذرة كربون في الجرافيت وفي C60 مرتبطة ثلاثياً بثلاثة ذرات كربون أخرى في تكوين رباعي مهجن من sp^2 ، ومعظم الوجوه على الهرم المثالي المقطوع الأطراف هي سداسيات، يمكننا، بتقريب أولي، التفكير في جزيء C60 كـ "ملفوف" من ورق الجرافين (طبقة واحدة من الجرافيت البلوري). الهرم المثالي المقطوع له 90 حافة ذات طول متساوٍ، و 60 رأساً متكافئاً، و 20 وجهاً سداسياً، و 12 وجهاً خماسياً إضافياً لتشكيل قشرة مغلقة. توجد ذرتان كربونيتان فقط على طول حافة خماسية عند انصهار سداسي وخماسي. في C60، تبلغ أطوال الرابطة للرابطات الفردية حوالي 1.46 Å كما تم قياسها بواسطة NMR و 1.455 Å بواسطة تبيد النيوترون.



شكل 1.2: باستخدام بيانات من مطياف الأشعة تحت الحمراء الموجود على متن تلسكوب سبيتزر الفضائي، تم تحديد السمات الطيفية لـ C60 (المشار إليها باللون الأحمر) و C70 (باللون الأزرق). [19]



شكل 2.2: طريقة استخدام الليزر في إنتاج الفولران [20]

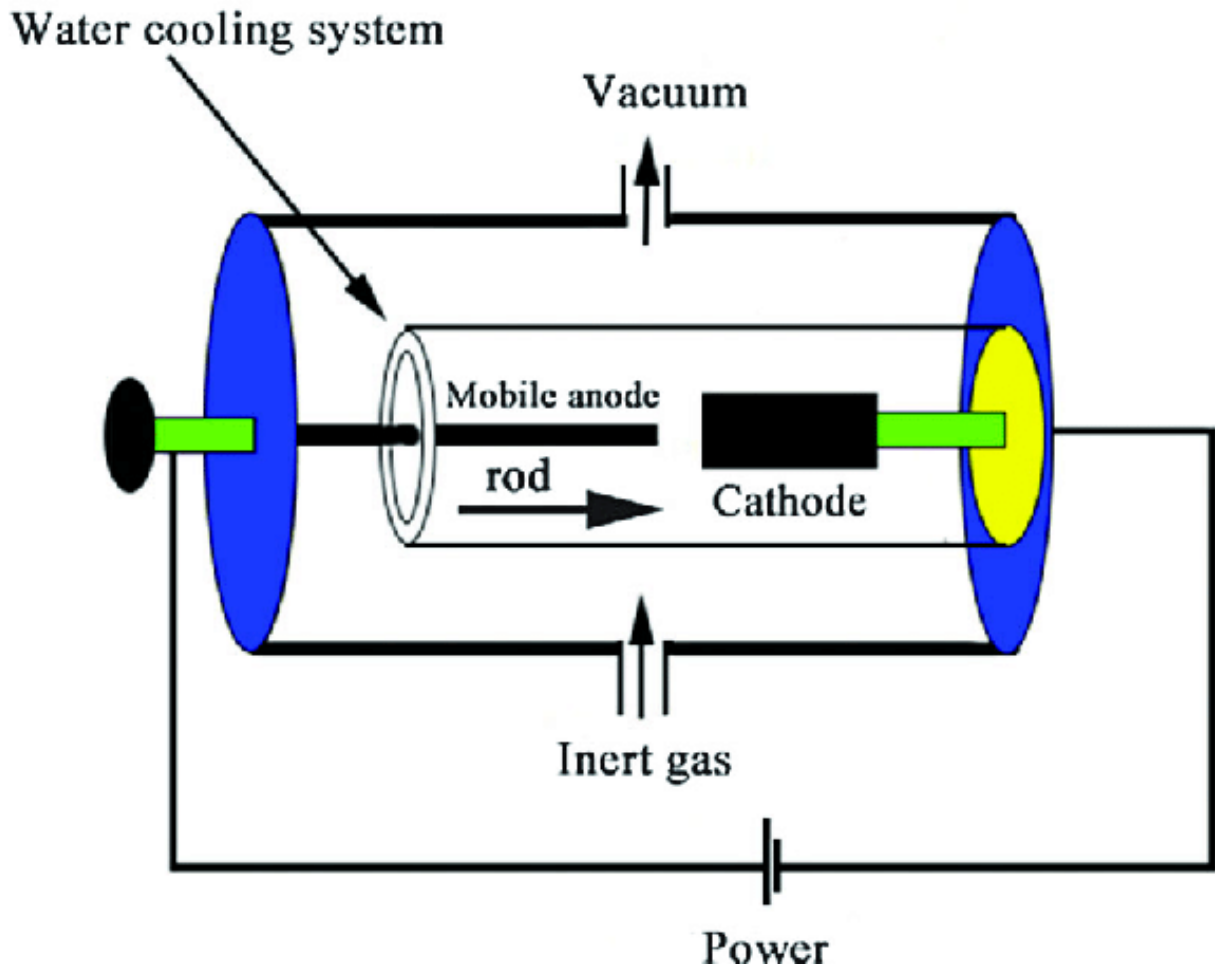
3.2 طرق التحضير

1.3.2 استخدام الليزر

بدأت العديد من مراجعات الفوليرينات بورقة Smalley و Curl، Kroto وآخرين في عام 1985. وهذا بالتأكيد منطقي لأن اكتشاف الفوليرينات يعود إلى نشرهم البارز في مجلة *Nature*. ومع ذلك، في هذا الفصل نبدأ بسنة واحدة مسبقاً بالعمل الذي قام به Rohfling وآخرون في عام 1984. على الرغم من أنه أقل مناقشة، إلا أنه يستحق الاهتمام تاريخياً لأن هذه المجموعة البحثية في Exxon قد استخدمت أيضاً تبخير الليزر لقاعدة كربونية. وبهذه الطريقة، يتم إنتاج وتحليل شعاع فوق صوتي من مجموعات الكربون. في العام التالي (1985)، قام فريق سمالي بالتعاون مع كروتو وكيرل بالإبلاغ عن النتائج التجريبية. يظهر في الشكل 2.2 مخطط تفصيلي لغرفة تبخير الليزر في جامعة راييس. باستخدام ليزر نبضي مركز وتبخير الكربون من سطح قرص الجرافيت، وقد حصلوا بنجاح على هذا الطيف الكلي البارز. كما لاحظوا تشكل مفضل للجزيئات المتطابقة مع ذروة مجموعات الكربون C_{60} و C_{70} للمجموعات الكربون الأكبر، يلاحظون أن الذروة المجاورة تفصل بينها زيادات متكررة من وحدتي الكربون ($m/z = 24$) لتشكيل الفوليرينات الأكبر (مثل C_{76} ، C_{78} ، C_{84} ، C_{90} ، إلخ). لقد أصبحت الفوليرينات النور. في العقد التالي، وحصل كل من كروتو، كيرل وسمالي على جائزة نوبل. بعد وقت قصير أيضاً في عام 1985، يقوم Heath وآخرون بالإبلاغ عن الأدلة التجريبية الأولى التي تشير إلى تشكل الفوليرينات المعدنية. لتجارب تبخير الليزر، يتم استخدام فوهة فوق صوتية نبضية وقرص جرافيت مشبع بلانثانوم كمصدر للكربون والمعدن. تظهر البيانات الطيفية الكلية تعقيد المزيج الذي يتم إنشاؤه في كثير من الأحيان عندما تحتوي خلطات الدخان على كل من الفوليرينات فارغة القفص والفوليرينات المعدنية.

2.3.2 طريقة القوس الكهربائي

من عام 1985 إلى عام 1990، أصبح واضحاً بشكل متزايد أن الفوليرينات موجودة فعلاً. تقوم مختبرات متعددة بعمل بشكل مستقل بتخليقها وتوصيف وجودها بواسطة طيف الكتلة بشكل متكرر. خلال هذه الفترة، يسعى العلماء لزيادة إنتاج الفوليرينات من الميكروغرامات إلى الميليغرامات. المشكلة في النهج بالليزر الذي تم استخدامه خلال فترة الثمانينات وهي الكمية الصغيرة للغاية من السخام والكميات غير الكافية من الفوليرينات التي يمكن استخراجها. على الرغم من ارتفاع الاهتمام، إلا أن مجموعات البحث بحاجة ماسة إلى طريقة أفضل لإنتاج السخام والفوليرينات. من دون تغيير نمطي في تخليق الفوليرينات، لا يمكن تنفيذ العديد من التجارب المتوقعة دون كميات ماكروسكوبية من عينات C_{60} و C_{70} المنقاة.



شكل 3.2: أبسط تخطيط لتقنية تفريغ القوس الكهربائي
[21]

هذه الخلفية التاريخية تشرح الإثارة والتأثير الكبير للطريقة الجديدة التي طورها كراتشمير-هافان لإعداد الفوليرينات. وصول عملهم في تخليق القوس الكهربائي يعني، للمرة الأولى، أن كميات السخام والفوليرينات بالجرامات ممكنة. يعتبر نهجهم بالقوس تكلفة منخفضة ومرنة بما فيه الكفاية لاستيعاب مجموعة متنوعة من تصاميم الغرف. بالإضافة إلى ذلك، يتم تكييف هذه العملية بالقوس الكهربائي لإنتاج الفوليرينات ذات الأوعية الفارغة والفوليرينات المعدنية الداخلية والنانوأنابيب.

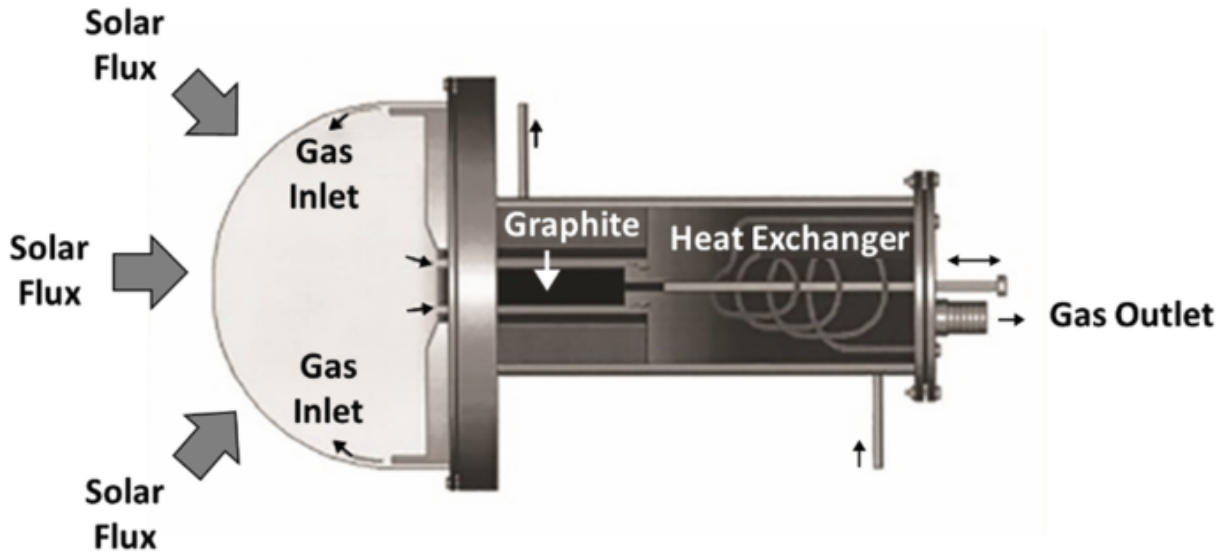
الآن من المهم مناقشة عمليتين مفتاحيتين نشرهما فريق البحث لكراتشمير وهافان في عام 1990. في مايو، تعرفنا على تبخير أعواد الجرافيت بتسخينها مقاومة في وجود غاز مثبط. الجسيمات الدخانية الكربونية الناتجة تُجمع على الطبقات الأساسية وتُحلل. من خلال مقارنة العينات الموسومة بالكربون 12 والكربون 13 المحضرة من تخليقهم بالقوس، ويتم الحصول على الطيف الامتصاصي للأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ويستخدمه لتوفير دليل تجريبي على وجود جزيء C_{60} . نتيجة مهمة هي اتفاق عدد الفترات التجريبية مع النظرية - كلها تدعم هيكلًا متناظرًا على شكل كرة القدم لـ C_{60} . حيث أن الجملة الأخيرة في ورقتهم تنذر بالمستقبل. يتنبأون بدقة بأن طريقتهم بالقوس K-H ستسمح بكميات كبيرة من الفوليرينات المستخرجة من السخام. مع مرور الوقت، تكون تنبؤاتهم الختامية صحيحة. بعد مرور كل هذا الوقت، نحن في عام 2024، وطريقتهم بالقوس الكهربائي لا تزال طريقة شائعة ومستخدمة عالمياً لتخليق المواد النانوية الكربونية. في ورقتهم الثانية (سبتمبر 1990)، ينشر التعاون بين **Krätschmer** و **Huffman** عملهم الذي ذكر في العديد من الأحيان في مجلة "نيتشر" بعنوان " C_{60} الصلب: شكل جديد من الكربون". يظهر تفاصيل محددة لتخليق وفصل وتوصيف كميات ماكروسكوبية من C_{60} المعزولة. ما يميز هذه الورقة هو التفاصيل التجريبية المقدمة مع نهجهم الكهربائي الجديد بالقوس. يناقشون تسخين الأعواد الكربونية بالمقاومة وتبخيرها تحت ضغوط منخفضة من 100 تور بوفرة من غاز الهيليوم. يتم استخراج كميات السخام التي تحتوي على الفوليرينات بالجرامات باستخدام مذيّب عطري (البنزين). نرى مذيّبات أخرى مثل ثنائي كبريتيد الكربون والتتراكلوريد الكربونيد التي تذيب وتزيل الفوليرينات أيضًا من مصفوفة السخام. كبديل لاستخراج المذيّبات، يناقش **Krätschmer** و **Huffman** أيضًا التبخر كبديل لإزالة الفوليرينات ليس فقط من السخام، ولكن أيضًا كطريقة لإعداد أغشية رقيقة من C_{60} المغلفة على الأسطح. في الواقع، يتم توصيف هذه الطلاءات بواسطة الطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية. يقوم الكثيرون بالاستشهاد بهذه الإشارة بشكل أساسي كأول عملية كهربائية بالقوس تم اختراعها لإنتاج الفوليرينات. هذا صحيح، لكن الورقة أيضًا تضع الأسس للدراسات المستقبلية حول استخراج السخام. يحتوي هذا العمل أيضًا على بعض التوصيف التجريبي الأول لـ C_{60} - كلها ممكنة لأن عملية القوس تسمح بأول كميات كبيرة من C_{60} المنقاة. في الواقع، منذ ذلك الوقت الذي تم نشر تلك الورقة البارزة، يمكن

ل Huffman و Krättschmer عزل 100 ملغ من C_{60} في يوم واحد فقط. مشابهة لورقتهم في عام 1990. تنبؤتهم الأخيرة تنبئ بدقة بفتح الأبواب أمام الدراسات الأساسية وتطوير التطبيقات للفوليرينات - كل ذلك بفضل اكتشافهم في عام 1990. تُسوي هذه الورقة التجريبية الجدل الكبير لمدة 5 سنوات (1985 - 1990) بين العلماء الذين يتناقشون حول هيكل C_{60} . خلال تلك الفترة، ليس الجميع مقتنعاً بالهيكل الكروي للفوليرين C_{60} . جيل العلماء في مجال المواد النانوية الكربونية اليوم على دراية تامة باكتشاف Huffman-Krättschmer لعملية القوس الكهربائي لتخليق الفوليرينات. ومن الضروري في بعض الأحيان في الوقت الحاضر، لكن الاعتراف بجهودهم الرائدة في التوصيف التجريبي الذي دعم هيكل C_{60} لا يعتبر معترفاً به. بحلول ديسمبر 1990، نجح Smalley وآخرون في عزل كميات الجرام من C_{60} باستخدام مفاعل القوس الكهربائي الموضح في الشكل .

3.3.2 استخدام الطاقة الشمسية

في حين تم الاشادة بعملية القوس الكهربائي بحق لقدرتها على تخليق كميات كبيرة من السخام، ينشأ عدة مشاكل أثناء محاولات زيادة إنتاج الفوليرين. فالمحاولات لتبخير أعواد الجرافيت ذات القطر المتزايد في عملية القوس لا تتناسب بشكل ممتاز. وعلاوة على ذلك، يُصبح تدمير الفوليرينات الحديثة داخل المفاعل نتيجة للإشعاع الشديد الناجم عن القوس البلازمي مشكلة. لهذا السبب، يبدأ العلماء في استكشاف فكرة مشرقة لإنتاج الفوليرينات - وهي نهج توليد الطاقة الشمسية. للتخفيف من الآثار الضارة لإشعاع القوس، يُقدم شيبانت وآخرون في عام 1993 تجريب تخليق الفوليرينات باستخدام الطاقة الشمسية. يلاحظ الكتاب ميزتين رئيسيتين للطريقة الشمسية: (1) تجنب الإشعاع فوق البنفسجي شديد الكثافة المرتبط بطريقة القوس و (2) تأخير تجمع بخار الكربون حتى وصوله إلى منطقة داكنة في المولد. لتوضيح تخليق الفوليرينات باستخدام الطاقة الشمسية، يستخدم الكتاب تدفقاً شمسياً بقوة 800-900 واط/متر مربع. يُستخدم غاز الأرجون كغاز حامل بضغط منخفض قدره 50 تور. يتم تبخير الكربون باستخدام الضوء الشمسي المركز على طرف عصا الجرافيت ذات قطر 4.0 مم. يُصف هذا العرض الأولي، الذي أُجري على موقع اختبار في إل باسو، تكساس، من قبل مجموعة سمالي، باسم "سولار 1" لآلية توليد الفوليرينات.

بالتزامن تقريباً في عام 1993، يقوم فريق بحث آخر يعمل في المختبر الوطني للطاقة المتجددة (NREL) بالتجريب في نجاح تخليق الفوليرينات باستخدام الطاقة الشمسية. في إنتاجهم، يستخدم فريق فيلدز وآخرون فرن شمسي أكثر قوة يوفر ما يصل إلى 10 كيلو واط من الضوء الشمسي المركز. تقاس الذروة القصوى لتدفقات على هدف الجرافيت بمعدل 1200 واط/سم مربع. يستخدمون أيضاً



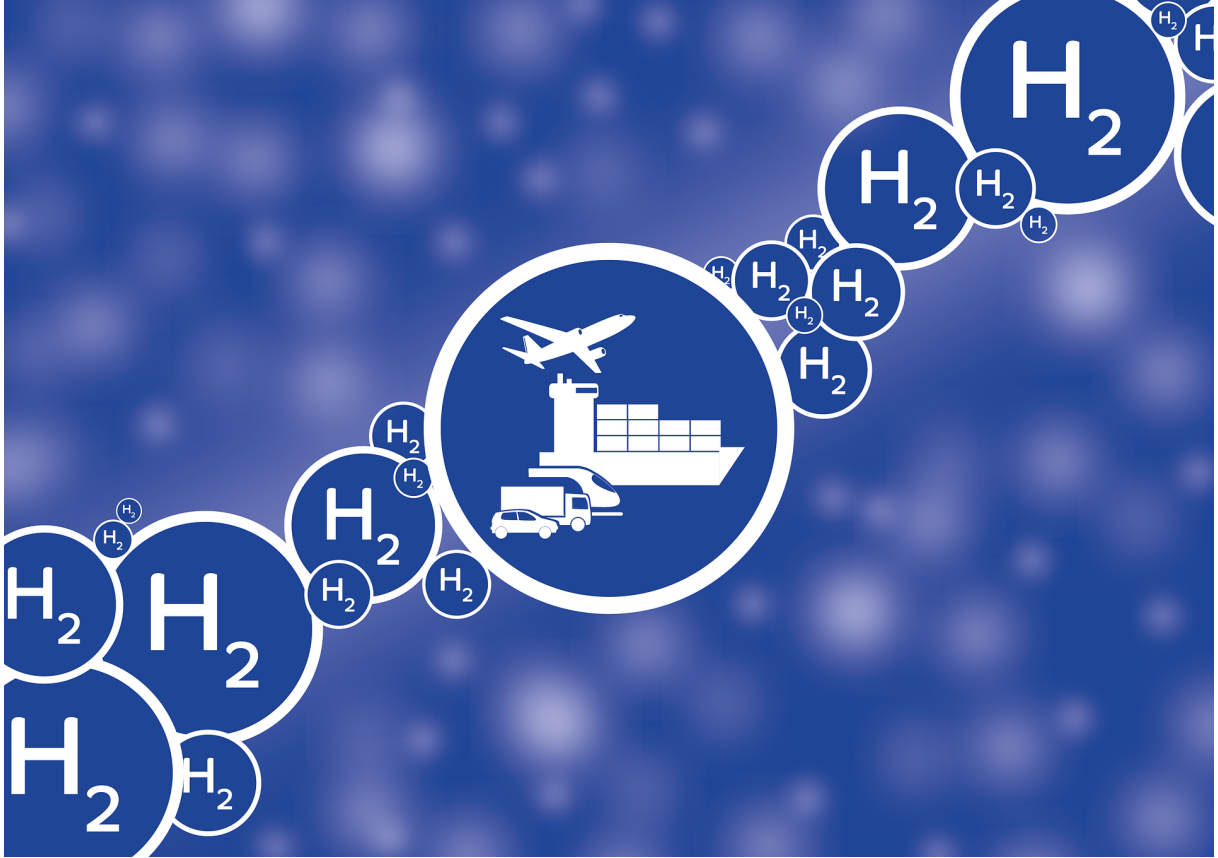
شكل 4.2: مخطط يظهر طريقة استخدام الطاقة الشمسية من اجل انتاج الفولران [22]

غاز الأرجون بضغط منخفض قدره 50 تور. الفرق بين هاتين التجريبتين هو أن فريق NREL يستخدم تدفقاً أقوى من الشعاع المركز على هدف الجرافيت. لم يُشير البحث إلى معدل التبخير أو عائدات الفوليرينات.

بحلول منتصف التسعينيات، لا تزال هناك عدة أسئلة رئيسية تتردد. ما هو قدر القابلية للتوسيع لهذه الطريقة الشمسية؟ ما هو الحد الأقصى لنسبة العائد من الفوليرينات التي يمكن استخراجها من السخام المنتج بالطاقة الشمسية؟ ما هي الحدود العليا للإنتاج المحسن للسخام في اليوم؟ ما هي تأثيرات زيادة الطاقة الشمسية على إنتاج الفوليرينات؟ في عام 2004، يعالج فلامان وآخرون هذه الأسئلة. يقومون بإنشاء مفاعل شمسي مماثل مصمم خصيصاً لتحقيق أقصى قدر من تخليق الفوليرينات. في المركز الوطني للبحث العلمي، (CNRS) يستخدمون فرن شمسي بقوة 1 ميغا واط كمصدر لتبخير الجرافيت. يلاحظ بشكل خاص استغلالهم التدريجي للبيانات التجريبية والمحاكاة العددية. تحسب نماذجهم للعمليات التفصيلية مثل انتقال الحرارة وحركية التفاعلات الكيميائية. يقولون إن تبخير الكربون يصبح ملحوظاً فقط عند درجات حرارة تتجاوز 3400 كلفن. قطر هدف الجرافيت المثلى سيكون 22 سم، مع إخراج يتراوح بين 80-150 غرام من السخام في الساعة بقوة فعّالة تبلغ 325 كيلو واط. يُظهر جهازهم الشمسي لتخليق الفوليرينات في الشكل رقم 4.2، [23]

باب 3

تخزين الهيدروجين في الغرافن و الفوليرينات



شكل 1.3: لوحة رمزية تظهر التحول الطاقوي نحو الهيدروجين [24]

إنتاج الطاقة المستدامة وتخزينها واستهلاكها من التحديات الرئيسية التي يواجهها عالمنا حالياً . الإنجاز الرئيسي ليس فقط في بناء مصادر طاقة متجددة ومستدامة، ولكن أيضاً، وربما الأهم من ذلك، في تخزين الطاقة بكفاءة وتوفيرها عند الطلب، غالباً للتطبيقات المتنقلة مثل أنظمة النقل والأجهزة الإلكترونية المحمولة . هناك ثلاث طرق رئيسية لتخزين الطاقة: كيميائياً، وكهروكيميائياً، وكهربائياً.

يوجد عدد كبير من المواد التي يمكن استخدامها لتخزين الطاقة. ومع ذلك، إذا كان الشخص يهتم بنسبة الطاقة إلى الوزن وتكلفة المادة، فإن خيارات المواد تقل. أخف عنصر يستخدم لتخزين الطاقة ويمكن تشكيله في أشكال متنوعة لتوفير مساحة سطحية عالية وسعة طاقة هو الكربون. في العقد الماضي، كان هناك تركيز قوي على استخدام أنابيب الكربون النانوية (CNTs) في تصنيع أجهزة تخزين الطاقة. بالإضافة إلى كونها خفيفة الوزن، فإن أنابيب الكربون النانوية تتمتع بالعديد من المزايا. خلال العقد الماضي، فتح التصنيع الناجح للجرافين مجالاً جديداً مدهلاً لعلوم وتكنولوجيا المواد. تم تعريف الجرافين في الأصل على أنه طبقة أحادية ثنائية الأبعاد (2D) من الكربون المترابط بواسطة روابط sp^2 ومع ذلك، تُسمى جميع أفراد عائلة المواد المرتبطة بالجرافين والتي تتكون من مشتقات هيكلية أو كيميائية للجرافين عموماً بـ "الجرافين" من قبل المجتمع البحثي. تشمل هذه المواد الجرافين ذو الطبقتين وعدد قليل من الطبقات وأكسيد الجرافين المختزل كيميائياً (GO) أو (RGO) استلهم الباحثون من العديد من الميزات المثيرة للجرافين، وركزوا اهتمامهم على القضايا العلمية والتقنية المتعلقة بالجرافين. يتمتع الجرافين بخصائص فريدة بصرية وكهربائية وميكانيكية وكهروكيميائية. تم حساب المساحة السطحية للجرافين لتكون 2630 م²/غ، ويظهر الجرافين استقراراً هيكلياً عالياً وموصلية كهربائية عالية ويعتبر حاملاً جيداً للجزيئات الأخرى؛ كل هذه الخصائص تجعل الجرافين مناسباً للغاية لتطبيقات تخزين الطاقة الجرافين، بفضل مساحته السطحية العالية وموصلته العالية، هو أيضاً مرشح مثالي للاستخدام في أقطاب المكثفات الفائقة لأن سعة الطبقة الكهربائية المزدوجة لمادة ما تتناسب طردياً مع مساحتها السطحية. تم استكشاف تطبيق الجرافين كقطب للمكثفات الفائقة لأول مرة من قبل روف وزملائه، الذين وجدوا أن مسحوق الجرافين المشتق كيميائياً يظهر سعات نوعية تبلغ 135 و 99 فاراد/غ في الإلكتروليتات المائية والعضوية على التوالي؛ ومنذ ذلك الحين تم الإبلاغ عن أشكال مختلفة من الجرافين بأداء محسن. تختلف القيم التي تم الحصول عليها مع الأشكال المختلفة للجرافين بشكل أساسي اعتماداً على تكديس ومساحات صفائح النانو الجرافينية لأن المساحات السطحية التي يمكن للإلكتروليت الوصول إليها فقط هي التي تساهم في السعة النوعية.

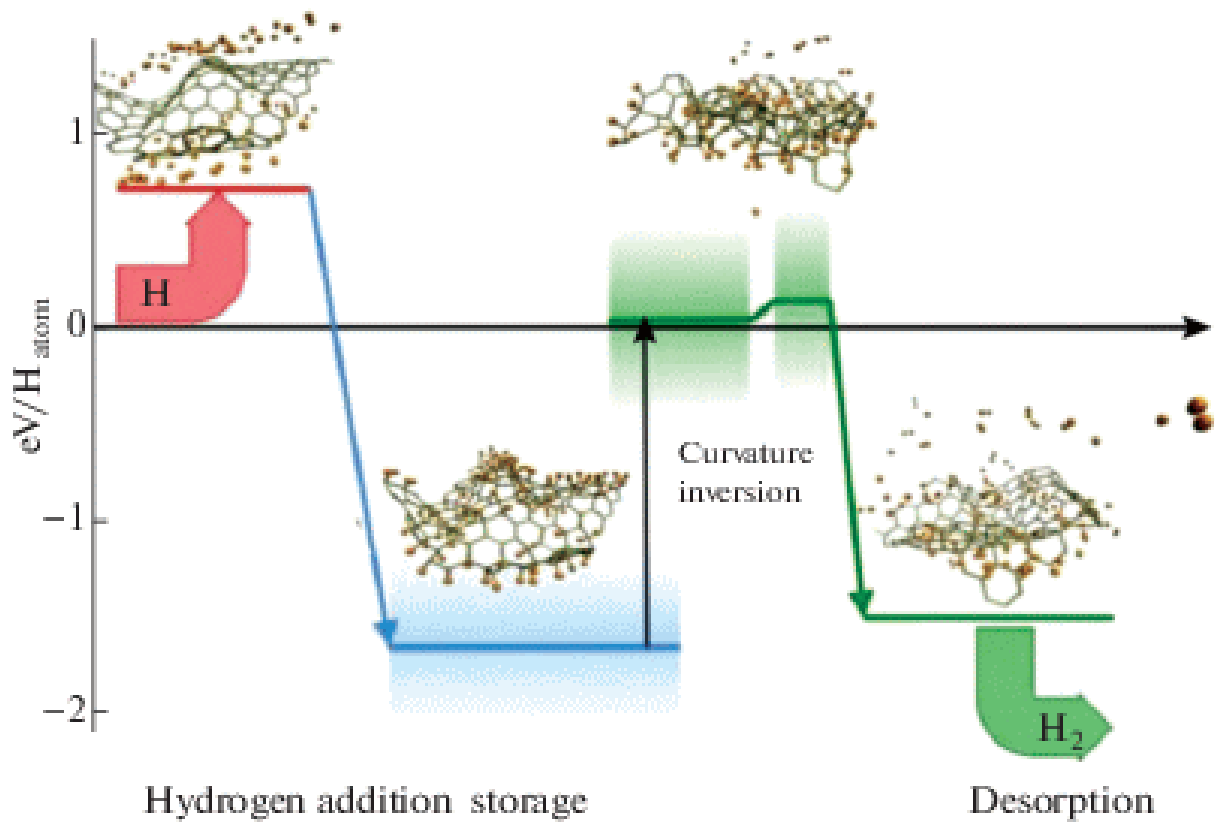
كما نعلم، تشارك ذرات الكربون في تكوين العديد من المركبات الكيميائية الهامة. لذلك، فهي الأساس للعديد من التقنيات المختلفة. بالإضافة إلى التفاعل مع العناصر الأخرى، يمكن لهذه الذرات أن ترتبط بذرات الكربون الأخرى. تمتلك ذرات الكربون هيكلًا إلكترونيًا يتكون من $2s^2 1s^2$ من $2p^2$ من حيث ترتيب ملء المدارات. لذلك، لديها أربعة إلكترونات حرة، مما يجعل من الممكن لهذه الذرات إنشاء أربعة روابط. الروابط التي تشكلها هذه الذرات تظهر في عدة أشكال في مركبات مختلفة وبالتالي لها خصائص مختلفة. تشكل هذه الذرات أربع روابط تساهمية أحادية في هيكل الألماس،

حيث ترتبط كل ذرة بأربع ذرات كربون أخرى . لذلك، يتم استخدام جميع قدراتها الأربع لإنشاء رابطة. في هيكل الجرافيت والأنابيب النانوية والفوليرينات والجرافين، توجد روابط فريدة بين ذرات الكربون. التهجين هو أن كل ذرة ترتبط بثلاث ذرات أخرى فقط وبالتالي لديها ثلاث روابط تساهمية فريدة. في هذه الهياكل، لا تستهلك الذرة إحدى قدراتها . هذه السعة الفارغة، التي هي في الواقع إلكترون إضافي، يمكن أن تشكل روابط خارجية مع ذرات أخرى . هذه السعة الحرة أو المعلقة يمكن أن ترتبط بالمجموعات الوظيفية أو الذرات الجذرية الأخرى في البيئة تحت ظروف معينة في الأبعاد النانوية، هناك العديد من المعايير الهامة التي تؤثر بشكل كبير على خصائص المواد. الحجم والشكل الفيزيائي للمواد النانوية وكيفية ترابطها بين الذرات هي مثل هذه المعايير . في حالة الأنابيب النانوية الكربونية، المعايير مثل الطول، القطر، كيفية ترتيب الذرات في هيكل الأنبوب، عدد الجدران، العيوب الهيكلية والمجموعات الوظيفية على الأنبوب هي من الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تشارك في تحديد الخصائص. الأنابيب النانوية، كما يشير اسمه، هو أسطوانة مجوفة بقطر نانومتري، وطول كل أنبوب يمكن أن يتراوح من عدة نانومترات إلى عدة ميكرومترات . إذا نظرنا إلى أنبوب نانوي ذو جدار واحد، بقطع جداره على طول الأنبوب، نحصل على لوحة من ذرات الكربون تُسمى الجرافين [25].

1.3 تخزين الهيدروجين في الغرافين

يمكن امتصاص الهيدروجين على الجرافين عن طريق تكوين روابط كيميائية مع ذرات الكربون (الإمتصاص الكيميائي) أو عن طريق التفاعل مع سطح المادة الصلبة (الإمتزاز الفيزيائي). والشكل 3.2 يوضح ملامح الطاقة لامتصاص الهيدروجين على الجرافين . يتميز الإمتصاص الكيميائي للهيدروجين على الجرافين بتكوين روابط كيميائية بين ذرات الهيدروجين والكربون. ويعتبر الإمتصاص الكيميائي للهيدروجين الذري عملية أكثر تفضيلاً من عملية الهيدروجين الجزيئي. أثناء "العملية الذرية"، تكون طاقة الربط والحواجز الطاقة حوالي 0.7 eV و 0.3 eV على التوالي ، بينما ترتبط "العملية الجزيئية" بحواجز طاقة أكبر تُقدر بحوالي 1.5 eV . تُعزى هذه الزيادة في الطاقة إلى الطاقة المطلوبة لتفكيك جزيء الهيدروجين. أظهرت الدراسات النظرية أن امتصاص أول ذرة هيدروجين يعدل محلياً بنية الجرافين مما يوفر تأثير استقرار ويعزز ربط الهيدروجين الإضافي . أقصى امتصاص وزني للهيدروجين يمكن الوصول إليه بواسطة الإمتصاص الكيميائي هو 8.3

يلعب تخزين الهيدروجين على نطاق واسع دوراً أساسياً في الاقتصاد الهيدروجيني المستقبلي المحتمل. هناك طرق مختلفة متاحة لتخزين الهيدروجين، وهي التخزين الفيزيائي والكيميائي . في نظام التخزين الفيزيائي، يتم ضغط الغاز الهيدروجيني عند ضغط عالٍ جداً أو تخزينه عند درجات حرارة شديدة



شكل 2.3: رسم تخطيطي لجهاز تخزين الهيدروجين. ويمكن التمييز بين ثلاث مراحل. يتم إمداد الجهاز بالهيدروجين الذري ويتم امتصاصه كيميائياً على النتوءات (النتوءات)، أي تبدأ مرحلة التخزين. ل H₂

البرودة . في نظام التخزين الكيميائي، يتم تخزين الهيدروجين بواسطة الهاليدات عبر الامتصاص الكيميائي والامتزاز الفيزيائي . التخزين الفيزيائي والامتزاز الكيميائي لهما العديد من العيوب، مثل فقدان الطاقة في التبريد، تأثير الغليان، والحاجة إلى طاقة حرارية عالية للتحلل . في الامتزاز الفيزيائي، يتم امتصاص الغاز الهيدروجيني في شكله الجزيئي على السطح عبر قوى فان دير فالز الناشئة بسبب ثنائية القطب المتبادلة في ركيزة الكربون والجزيئات الهيدروجينية. بمجرد أن تغطي جزيئات H₂ سطح الممتز بالكامل، يتشبع الامتزاز . الامتزاز الفيزيائي قابل للانعكاس بشكل حقيقي، وآمن، ومحمول، وأكثر قابلية للتطبيق . الجرافين هو طبقة أحادية من ذرات الكربون تم تصنيعها لأول مرة من قبل مجموعة الباحثين في جامعة مانشستر، مرتبطة بإحكام في هيكل شبكي سداسي الشكل وتتمتع بخصائص فريدة ممتازة . لديه موصلية حرارية عالية، وخصائص ميكانيكية ممتازة (قوة 130 جيجا باسكال)، ومعامل يونغ 1 تيرا باسكال . هو واحد من أكثر المواد صلابة بسطح نوعي يصل إلى 2630 م²/غ . تم التحقيق في مختلف المواد النانوية الكربونية من أجل الامتزاز الفيزيائي للهيدروجين حتى الآن. وجد هيرشر وبانيليا تجريبياً أن البنية النانوية الكربونية لها سطح نوعي عال ويمكنها تخزين الهيدروجين حتى 5.4 وزن.٪ عند 77 كلفن. جين وزملاؤه قاموا بتحقيق تجريبي في الكربونات المنشطة ميكروبورية. وجد جين وزملاؤه أن الكربون المنشط ذو مساحة سطحية نوعية تصل إلى 2800 م²/غ، ويبلغ الحد الأقصى لامتزاز الهيدروجين 1 وزن.٪ عند درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك، درس براغا وزملاؤه الأسطوانات النانوية الكربونية لامتزاز الهيدروجين باستخدام محاكاة الديناميكا الجزيئية الذرية. وكشفوا أنه عند درجة حرارة منخفضة تصل إلى 77 كلفن، يتم امتصاص جزيئات الهيدروجين، وعند زيادة درجة الحرارة إلى 300 كلفن، يحدث الامتصاص. قام أرماندي وزملاؤه بالتحقيق التجريبي في امتزاز الهيدروجين على الجرافين المسامي عند درجات حرارة مختلفة، حيث بلغ الحد الأقصى لامتصاص الهيدروجين 2 وزن.٪، ولعبت المسام دوراً رئيسياً في الامتزاز الفيزيائي.

درس ما وزملاؤه سلوك امتزاز الهيدروجين لصفائح الجرافين في شكل مسحوق عند 77 كلفن و100 كيلوباسكال. ووجدوا أن المساحة السطحية النوعية للجرافين وآلية ربط الهيدروجين هما المسؤولان عن تخزين H₂. درس هونج لاي بارك وزملاؤه صفائح الجرافين المزينة بالليثيوم المستبدلة بالبورون باستخدام نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT) أظهرت نتائجهم أن استبدال البورون يعزز قدرة الصفائح المزينة بالليثيوم على امتزاز الهيدروجين ويزيد من تخزين الهيدروجين

بعد ذلك، قام سرينيفاس وزملاؤه بتصنيع مسحوق الجرافين عن طريق تقليل أكسيد الجرافيت المقشور وأبلغوا عن نسبة وزن الهيدروجين 2.1 و1.0 عند 77 كلفن و298 كلفن على التوالي. درس زو وزملاؤه تأثير الإجهاد على قدرة تخزين الهيدروجين للجرافين المزينة بالمعادن. أظهرت نتائجهم أن الإجهاد يمنع تكمل المعادن ويزيد من امتصاص الهيدروجين. حقق وانج وزملاؤه في الجرافين المزود بالنيكل والبورون عبر طريقة الاختزال الكيميائي، ووجدوا أن الحد الأقصى لتخزين الهيدروجين يصل

إلى 81.2 وزن٪ عند 77 كلفن. كما أفاد سوريا وزملاؤه أن صفائح الجرافين الأحادية الطبقة تصبح نشطة كيميائياً عن طريق التعديل الفيزيائي، وأن إدخال الإجهاد هو تقنية غير مدمرة. تسلط الدراسة الضوء على التفاعل بين الإجهاد المستحث وامتزاز الأنواع الكيميائية.

درس وو وزملاؤه الجرافين الممدود باستخدام محاكاة الديناميكا الجزيئية. ووجدوا أن زيادة المسافة بين الطبقات تزيد من تخزين الهيدروجين وتلغي تأثير الحافة عند درجة حرارة منخفضة وضغط عالٍ. درس سين وزملاؤه تأثير أنواع مختلفة من العيوب المزدوجة (DV) في صفائح الجرافين المعيبة لتخزين الهيدروجين باستخدام حسابات DFT ومحاكاة الديناميكا الجزيئية. أظهرت نتائجهم أن الجرافين المعيب مناسب تماماً لتخزين الهيدروجين مقارنة بالنقي ويتمتع باستقرار ممتاز.

قام تشنغ وزملاؤه بالتحقيق التجريبي في توازن الامتزاز للهيدروجين على صفائح الجرافين من 77 كلفن إلى 15.293 كلفن. ووجدوا أن جزيئات الهيدروجين تتفاعل بقوة مع صفائح الجرافين، ويمكن لمساحتها السطحية العالية أن تؤدي إلى تخزين نسبة وزن أعلى من الهيدروجين. درس كيم وزملاؤه الجرافين المعيب المزخرف بالليثيوم لتخزين الهيدروجين باستخدام DFT. ولاحظوا أن الجرافين المعيب يجذب المزيد من ذرات الليثيوم ويظهر قدرة أكبر على تخزين الهيدروجين. قام ياداف وزملاؤه بالتحقيق في تأثيرات أنواع مختلفة من العيوب الشاغرة على الجرافين لتخزين الهيدروجين باستخدام DFT. كشفت نتائجهم أن ورقة الجرافين المعيبة لديها طاقة امتصاص أقل وترتبط بالهيدروجين بكثافة وزنية قصوى تصل إلى 02.7 بالمائة. درس سينيثوراي وزملاؤه استخدام الجرافين المزخرف بالليثيوم والمزدوج العيوب الكربونية (DVG) لتطبيقات تخزين الهيدروجين باستخدام حسابات DFT. وجدوا أن زينة ذرات الليثيوم تتحسن مع الجرافين المعيب ويمكن أن تكون مفيدة لتطبيقات التخزين العكسي بكثافة وزنية تصل إلى 26.7. بالمائة قام آو وزملاؤه بالتحقيق في امتزاز جزيئات الهيدروجين على الجرافين المسامي المزخرف بالألمنيوم باستخدام حسابات DFT. وجدوا أن الألمنيوم يعزز تفاعل جزيئات H₂ مع الجرافين المسامي، ويمكن أن تصل الكثافة الوزنية إلى 5.10 بالمائة. درس لياو وزملاؤه تأثيرات الإجهاد الثنائي المحور على الجرافين المعيب المزخرف بالتيتانيوم باستخدام حسابات المبادئ الأولى. أظهر تحليلهم أن الإجهاد يغير تكوين مستوى d للنظام، مما يؤثر على طاقة الربط بين جزيئات H₂ وذرات التيتانيوم، مما يعزز قدرة تخزين الهيدروجين.

قام ناجر وزملاؤه بمراجعة قدرات تخزين الهيدروجين باستخدام مواد قائمة على الجرافين المعدلة كيميائياً. وخلصوا إلى أن الجمع بين التعديلات الهيكلية / السطحية يمكن أن يخلق طريقاً لزيادة قدرة تخزين الهيدروجين. قام أريهاران وزملاؤه بالتحقيق تجريبياً في الجرافين المشبع بالنيتروجين ووجدوا أنه يمكن أن يحتفظ بما يصل إلى 5.1 بالمائة وزن من الهيدروجين عند درجة حرارة الغرفة وضغط 90 بار. قام شيراز وتافاكولي بمراجعة المواد القائمة على الجرافين لتخزين الهيدروجين. ووجدوا أن المواد

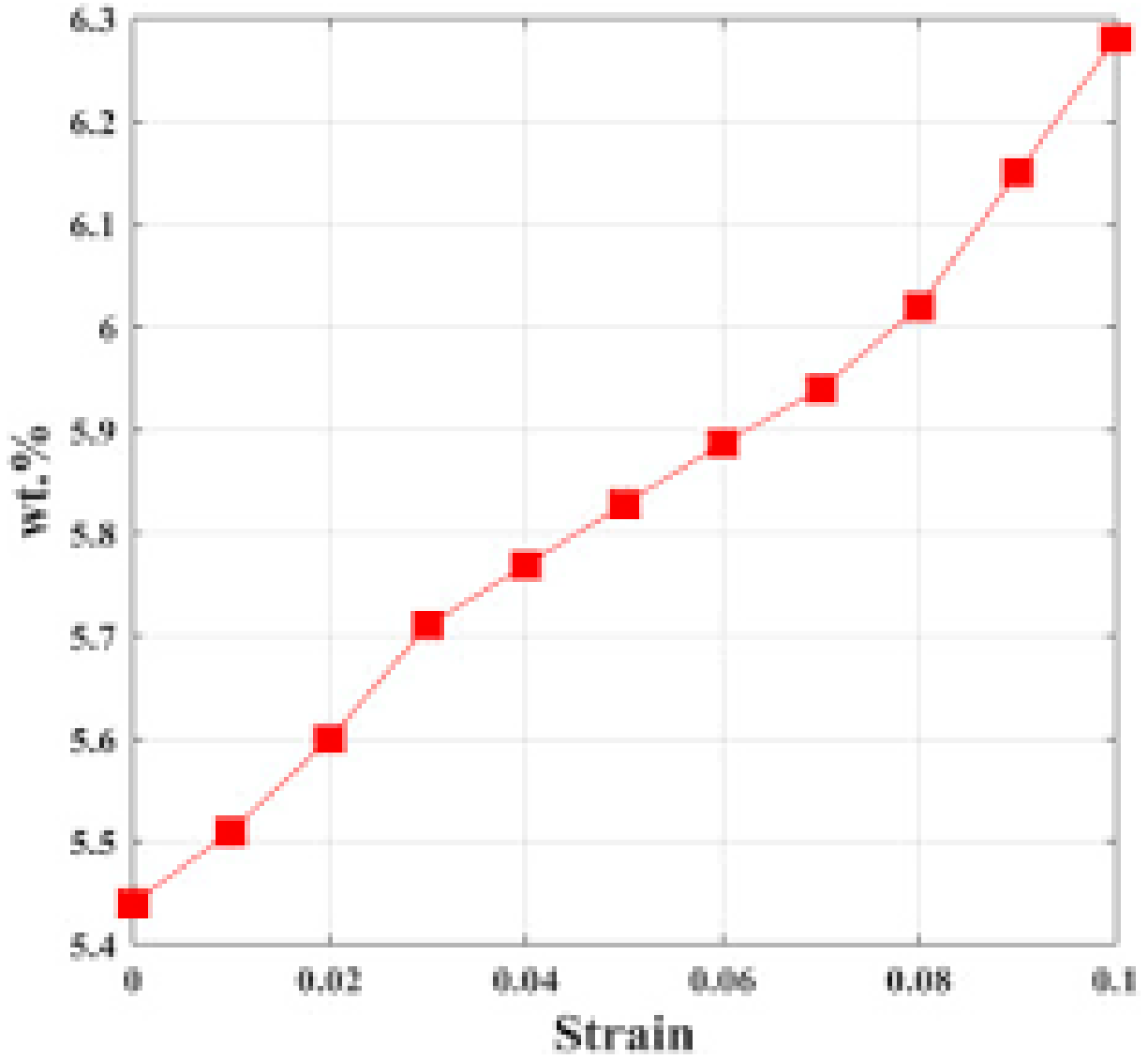
الجرافينية المسامية والمفعلة والمشوبة بالعيوب يمكن استخدامها بشكل محتمل لتخزين الهيدروجين. درس دينغ وزملاؤه تأثير هندسة الإجهاد على المواد النانوية ثنائية الأبعاد. وكشفوا أن الإجهاد يغير الهيكل الذري والنشاط الكيميائي والخصائص الميكانيكية. [26]

1.1.3 البنية النانوية للغرافن

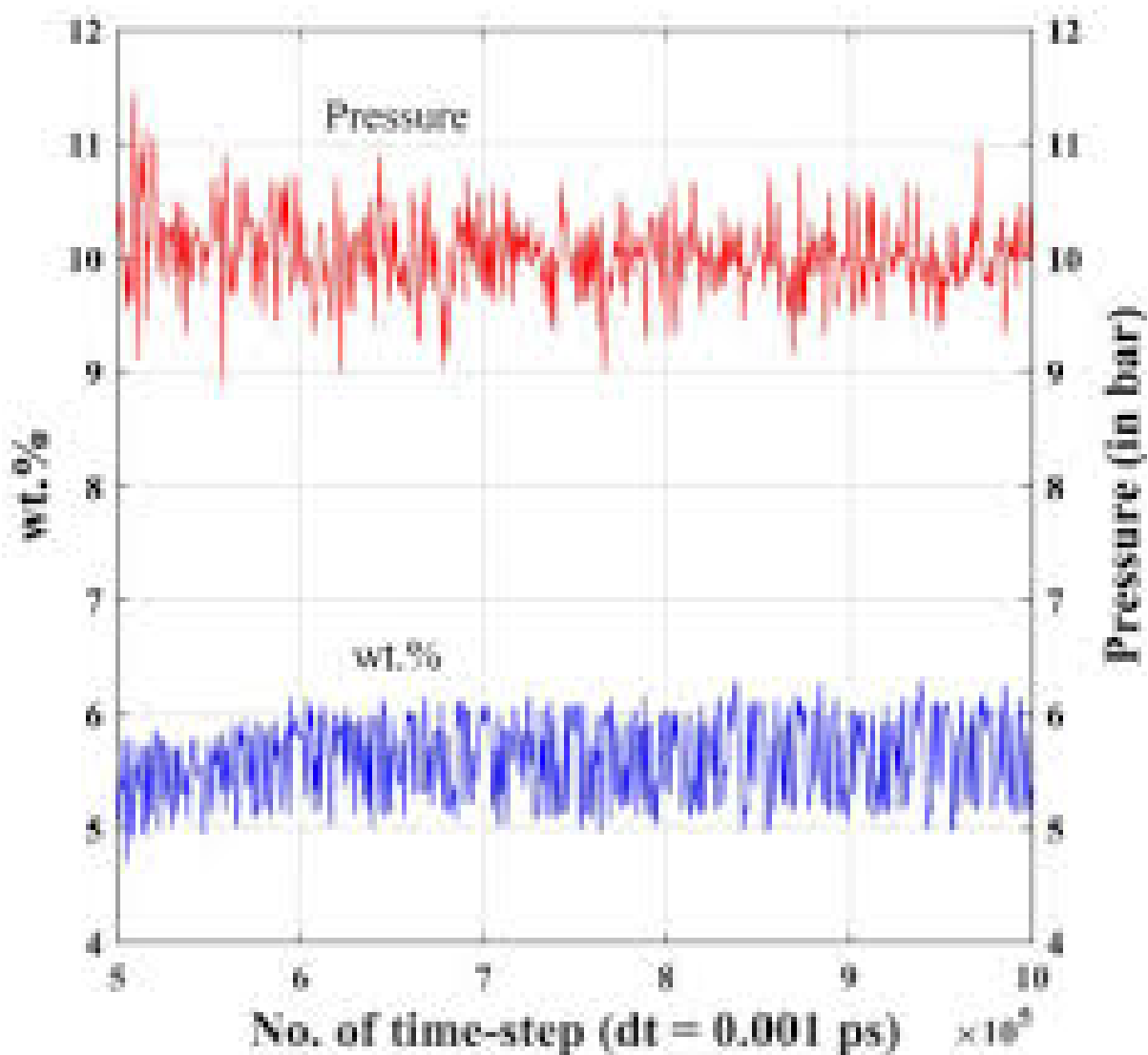
كثافة الهيدروجين الحجمية المخزنة في نظام الجرافين أحادي الطبقة شبه ثنائي الأبعاد غير محددة بشكل جيد، ولتقييم إمكانيات الجرافين لتخزين الهيدروجين بشكل صحيح، من الضروري النظر في طبقات الجرافين المتعددة التي تكون عبارة عن نانوهياكل أو تجمعات ثلاثية الأبعاد للجرافين. تم دراسة قدرات الامتزاز الفيزيائي لمادة الجرافين ذات الطبقتين من خلال حسابات الكم، وقد أظهرت النتائج أن سعة تخزين الهيدروجين (الوزنية والحجمية) تعتمد على المسافة بين الطبقات، وتم الحصول على أفضل النتائج عند فصل بين الطبقات بمقدار حوالي 0.6 \AA . في الواقع، تتحد قوى فان دير فالز الجذابة للطبقتين وتضاعف طاقة الامتزاز الفيزيائي تقريباً. هذا السلوك مشابه لتأثير "المضخة" الذي يمكن أن يزيد من الضغط الداخلي للهيدروجين ويحافظ على الضغط الخارجي.

تم تصنيع صفائح الجرافين النانوية بواسطة سرينيفاس وآخرين، وتم قياس قدرات امتصاص الهيدروجين للمواد عند ضغوط تصل إلى 10 بار. كانت أقصى سعات تخزين الهيدروجين 2.1 بالمائة و 1.0 بالمائة عند 77 كلفن و 298 كلفن على التوالي. تم تقدير سعة تخزين الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة للعينات بنسبة 72.0 بالمائة عند 100 بار، وكانت قيم حرارة الامتزاز الإيزوستيرية بين 0.4 و 9.5 كيلوجول/مول، مما يشير إلى تفاعلات جيدة بين الهيدروجين و صفائح الجرافين قام سوبراهمانيام وآخرون ببعض التوليفات وتوصيفات صفائح الجرافين عن طريق تقشير أكسيد الجرافيت. المواد التي تم الحصول عليها بطرق التقشير أظهرت قدرات امتصاص الهيدروجين بنسبة 38.1

قام غوش وآخرون بتنفيذ نفس التجارب، وكانت قدرات تخزين الهيدروجين للعينات المعدة بطريقة التقشير بنسبة كما قام كليشيكوف وآخرون بتحضير هياكل الجرافين بواسطة تقشير أكسيد الجرافيت حرارياً. تم تنشيط المواد المحضرة باستخدام إجراء محدد يعتمد على معالجة بهيدروكسيد البوتاسيوم متبوعة بتلدين الهيدروجين في درجة حرارة عالية. الهياكل الجرافينية التي تم الحصول عليها كانت ثلاثية الأبعاد وتحتوي على طبقات جرافين معيبة ومتداخلة بشكل قوي. كانت هذه الهياكل مسامية جداً (مساحة سطحية تبلغ 3400 م²/غرام وحجم مسام يبلغ 2.2 سم³/غرام)، وتحتوي أساساً على المسامات الدقيقة، وقد بلغت قدرات امتصاص الهيدروجين المقاسة تحت ضغط 120 بار 5.7 بالمائة عند 77 كلفن، 23.4 بالمائة عند 193 كلفن، 61.1 بالمائة عند 273 كلفن، و 25.1 بالمائة عند 293 كلفن.



شكل 3.3: منحنى يوضح تأثير التوتر على قدرة تخزين الغرافن للهيدروجين
[27]



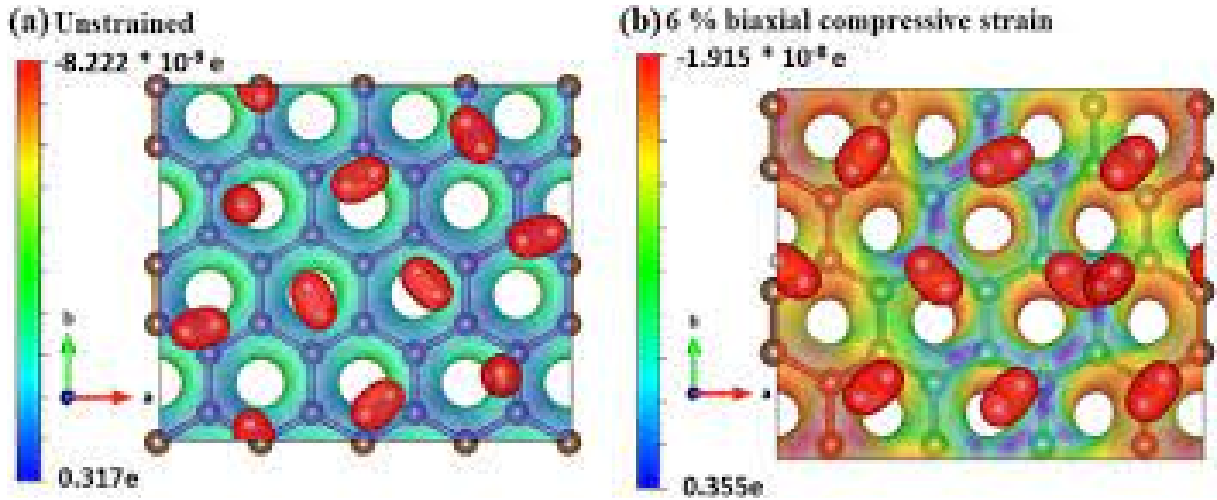
شكل 4.3: مخطط يظهر الارتباط الوثيق بين قدرة تخزين الهيدروجين وتغير الضغط [27]

2.1.3 تأثير الانحناء على قدرة تخزين الهيدروجين في الجرافين

لقد أثار الغرافين اهتمام مجتمع العلوم بعدة خصائص فريدة لا توجد في المواد التقليدية. على وجه الخصوص، فإنه المادة ثنائية الأبعاد الأقوى على الإطلاق تم قياسها، حيث تستطيع تحمل توتر مطاطي قابل للانعكاس يزيد عن 20%، مما يفتح إمكانية مثيرة لتعديل خصائص الغرافين بواسطة التوتر وبالتالي يفتح حقلاً جديداً يُسمى "الإجهاد الإلكتروني". نظراً للتاريخ القصير لأبحاث الإجهاد الإلكتروني للغرافين، فقد كان التقدم الحالي ملحوظاً، ويتوقع المزيد من التقدم في هذا المجال. منذ اكتشافها في عام 2004، جذب الغرافين اهتماماً كبيراً. إنها ورقة ثنائية الأبعاد (2D) من ذرات الكربون المهجنة sp^2 المرتبة على شكل هيكل العسل. في السطح ثنائي الأبعاد، تشكل الروابط σ القوية الأساس

للجرافين، بينما تشكل الروابط π عمودياً على السطح غازاً إلكترونياً ثنائي الأبعاد بتشتت نطاق خطي بالقرب من مستوى فيرمي. البنية الشبكية والإلكترونية الفريدة تؤدي إلى العديد من الخصائص الاستثنائية للجرافين، مثل الحركة الداخلية العملاقة بقيمة 2×10^5 سم² فولت⁻¹ ثانية⁻¹ عند درجة حرارة الغرفة، والتوصيلية الحرارية العالية جداً التي تزيد عن 3000 واط متر⁻¹ كلفن⁻¹، والشفافية العالية بنسبة 97.7%، والقدرة على تحمل كثافات تيار مليون مرة أعلى من تلك للنحاس، وعدم نفاذية أي غازات. تجعل هذه الخصائص الجرافين عينة مثالية لتحقيق العديد من المفاهيم والظواهر الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة، فضلاً عن التطبيقات الواعدة في الإلكترونيات والبصريات.

في قائمة العديد من الخصائص الملحوظة للجرافين، تعتبر خصائصها الميكانيكية بديهية. يؤكد أن الجرافين هو أقوى مادة ثنائية الأبعاد تم قياسها على الإطلاق، بمعامل يانغ يبلغ 1 تيراباسكال وقوة جوهرية تبلغ 130 جيجاباسكال. الأهم من ذلك، أنه قادر على تحمل توتر مطاطي مرن عكسي بنسبة تصل إلى 25%، بينما ينكسر السيليكون عادةً عند مستوى التوتر حوالي 1.5%. تتوقع تجارياً أن تنشأ التوترات بشكل طبيعي في الجرافين. على سبيل المثال، يتعرض الجرافين على قاعدة عادةً لتوتر معتدل بسبب التجاعيد السطحية للقاعدة أو عدم تطابق الشبكة بين الجرافين والقاعدة. من ناحية أخرى، يوجد تشوه أقصى في عدم استقرار التوتر الذي يسببه التوتر في الجرافين: يمكن تطبيق أقل من 0.1% من التوتر الضغطي على جرافين مستقل بحجم عينة نموذجي من الميكرومترات. بشكل لا مفر منه، سيؤدي تخفيف التوتر الضغطي إلى تكوين تجاعيد وتجميع. علاوة على ذلك، يوجد إجهاد حافة موجود بشكل طبيعي على حواف الجرافين، مما يجعل التواء الحافة الميكانيكي وعدم الاستقرار في التشويه. بالإضافة إلى التوتر الذي ينشأ بشكل طبيعي، يمكن أيضاً إحداث التوتر بشكل متعمد والتحكم فيه في الجرافين باستخدام تقنيات مختلفة. يمكن إحداث التوتر ثنائي المحور عن طريق ثني القاعدة المرنة التي يتم تمديدتها عليها الجرافين دون الانزلاق. يمكن إدخال التوتر ثنائي المحور في الجرافين بثلاثة طرق نموذجية. الطريقة الأولى هي استخدام مقياس القوى الذرية (AFM) مباشرة لدفع الجرافين المثبت على الجزء العلوي من فتحة تم تصنيعها في القاع من الشكل (3.5)، يظهر الجزء (أ) أن الشحنة تم توزيعها بالتساوي في طبقة الجرافين المفردة عندما تم تثبيت جزيئات H₂ على هيكل الجرافين غير المجهد، والتي تعاد توزيعها بين ذرات الكربون في الجرافين بنسبة 6 بالمائة من الإجهاد المضغوط ثنائي المحاور، كما هو موضح في الشكل (2.11). وعلاوة على ذلك، اللون الأزرق أكثر كثافة في الهيكل المتوتر منه في الهيكل غير المجهد، مما يعني أن تحويل الشحنة من H₂ إلى الجرافين يزداد مع توتر الضغط. وهذا هو أحد الأسباب التي تؤدي إلى تحسين طاقة الربط لجزيئات الهيدروجين المرتبطة بطبقة الجرافين المضغوطة. ونظراً للتخفيض المنتظم لمعايير الشبكة مع زيادة الضغط ثنائي المحاور، فإن طول روابط C-C في الجرافين يقل، وبالتالي يزداد كثافة الكثرونات حول الروابط C-C، والتي تتحمل أيضاً مسؤولية الربط القوي

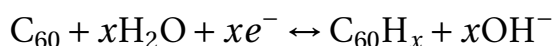


شكل 5.3: " مخططات كثافة الشحنة السطحية لعشرة جزيئات هيدروجين على سطح الغرافين (a) للتركييب غير المضغوطة و (b) للتركييب المضغوطة بنسبة 6% من الإجهاد الانضغاطي ثنائي المحور. " [28]

لجزيئات الهيدروجين بطبقة الجرافين المفردة الكثيفة. عند التوازن، يمكن تقريب الهيكل النطاقي ذو الطاقة المنخفضة للغرافين على أنه مخروطات موجودة في زوايا (نقاط K و K') من منطقة بريلمان السداسية (BZ) في هذه المخروطات (التي تُعرف بمخروطات ديراك)، تكون التشتتات الطاقية خطية، وتفقد الإلكترونات والفجوات كملتها الفعالة بالكامل. يمكن وصفه بشكل جيد باستخدام نموذج ربط ضيق بسيط (TB) مع الإلكترونات التي تقفز فقط بين الذرات المجاورة الأقرب، وبالتالي يتطلب معامل القفزة الواحد فقط، $t_0 \approx 3$ إلكترون فولت،. غياب الفجوة يجعل من الصعب العثور على تطبيق مباشر للغرافين في الإلكترونيات والبصريات. ولذلك، كان السعي وراء فجوة قابلة للتحكم في الغرافين هدفاً مستمراً لفترة طويلة. تم اقتراح أو تنفيذ طرق مختلفة لفتح فجوة في الغرافين، مثل تقييد الحجم، تفاعل الغرافين مع القاعدة، امتصاص السطح، وإدخال عيوب محددة. في الوقت نفسه، جذبت تأثيرات التوتر على الهيكل الإلكتروني للغرافين اهتماماً كبيراً، للاستفادة من هندسة فجوة النطاق بما فيه الكفاية تحت توتر كبير. يظهر النماذج ذات الربط الضيق والحسابات *ab initio* أن التوتر الأحادي المحور ينقل مخروطات ديراك بعيداً عن نقاط K و K' دون عتبة قيمة التوتر (20% ~)، لكنه يفتح فجوة فوق هذه العتبة. ووجدت سلوكاً مماثلاً للتوتر القصي، ولكن بقيمة توتر أقل بشكل طفيف (16% ~). على عكس التوترات الأحادية المحور والقصي، يحافظ التوتر ثنائي المحور على تماثل البلورة للغرافين، وبالتالي لا ينقل نقاط ديراك ولا يفتح فجوة، وبدلاً من ذلك، يغير ميل المخروطات ديراك وبالتالي سرعة فيرمي. [29]

2.3 تخزين الهيدروجين في الفوليران

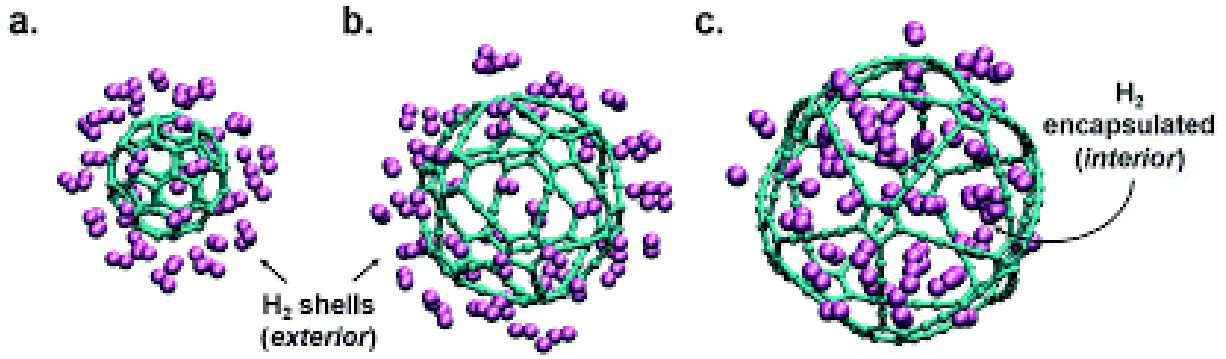
الفوليرينات هي فئة جديدة من المركبات العطرية الكربونية ذات الخصائص الهيكلية والكيميائية والفيزيائية غير العادية، مما يؤدي بدوره إلى تطبيقات جديدة وغير متوقعة. تُصنع الفوليرينات من جزيئات الكربون التي تكون عادةً على شكل كرة قدم، مثل C_{60} و C_{70} ، وهي قادرة على الهدرجة من خلال التفاعل:



وفقاً للحسابات النظرية، فإن الأكثر استقراراً من هذه المركبات هي $C_{60}H_{24}$ و $C_{60}H_{36}$ و $C_{60}H_{48}$ ، والأخير يحتوي على 6.3 wt.% من الهيدروجين الممتص. أظهرت دراسة تجريبية أجراها تشين وآخرون أن أكثر من 6 wt.% من الهيدروجين يمكن امتصاصها على الفوليرينات عند $180^\circ C$ وعند حوالي 25 bar. عادةً ما تكون الروابط بين ذرات الكربون والهيدروجين قوية جداً بحيث تتطلب درجات حرارة تزيد عن $400^\circ C$ لتحرير الهيدروجين، لكن تشين وآخرون تمكنوا من القيام بذلك عند درجة حرارة أقل من $225^\circ C$. على الرغم من قدرة تخزين الهيدروجين العالية نسبياً، أظهرت اختبارات الدوران للفوليرينات خصائص ضعيفة في تخزين الهيدروجين.

لقد تم الحصول على خليط من الفوليرينات C_{60} و C_{70} بواسطة طريقة تفرغ القوس الكهربائي حيث يتبخر الكربون بين قطبين من الجرافيت. أظهرت الدراسات التجريبية المتعلقة بتخزين الهيدروجين أن أكثر من 0.6 wt.% من الهيدروجين يمكن امتصاصها على الفوليرينات عند $200^\circ C$ وعند حوالي 12 bar. [30] تم دراسة مجموعة متنوعة من المواد بما في ذلك المواد النانوية الكربونية، والهياكل العضوية المعدنية لامتناس الهيدروجين. الشروط المفروضة على المواد المستضيفة المرشحة هي أن تكون رخيصة وغير سامة وثرموديناميكياً وكيميائياً وميكانيكياً مستقرة.

الفوليرينات ذات البنية الكروية C_{60} هي مواد مرشحة لامتناس الهيدروجين نظراً لأن لديها هياكل مفتوحة وغير نشطة كيميائياً. بالإضافة إلى ذلك، لديها أيضاً استقرار ميكانيكي عالي جداً عند الضغوط والحرارات العالية. لا يمكن أن تؤدي السطوح الأصلية لـ C_{60} إلى امتصاص فعال للهيدروجين لأنها أقل نشاطاً كيميائياً. تعتبر تعديلات السطح إحدى الاستراتيجيات لتحسين امتصاص الذرات والجزيئات لأن مثل هذه التعديلات يمكن أن تغير طبيعة السطح الكيميائية. تم التفكير في تعديل السطح من خلال امتصاص المعادن أو التنوع على حد سواء تجريبياً ونظرياً لامتناس الذرات والجزيئات من أجل استخدام السطح المعدل كدعم للحفز. دراسة نظرية تظهر أن الفوليرينات المبعثرة بالنيكل يمكن أن تخزن الهيدروجين بنسبة تفوق هدف وزارة الطاقة البالغ 5.6 [31]



شكل 6.3: رسم تخطيطي يظهر مراحل تخزين الهيدروجين في الفوليران [32]

1.2.3 الغرافين المعدل بالفوليران

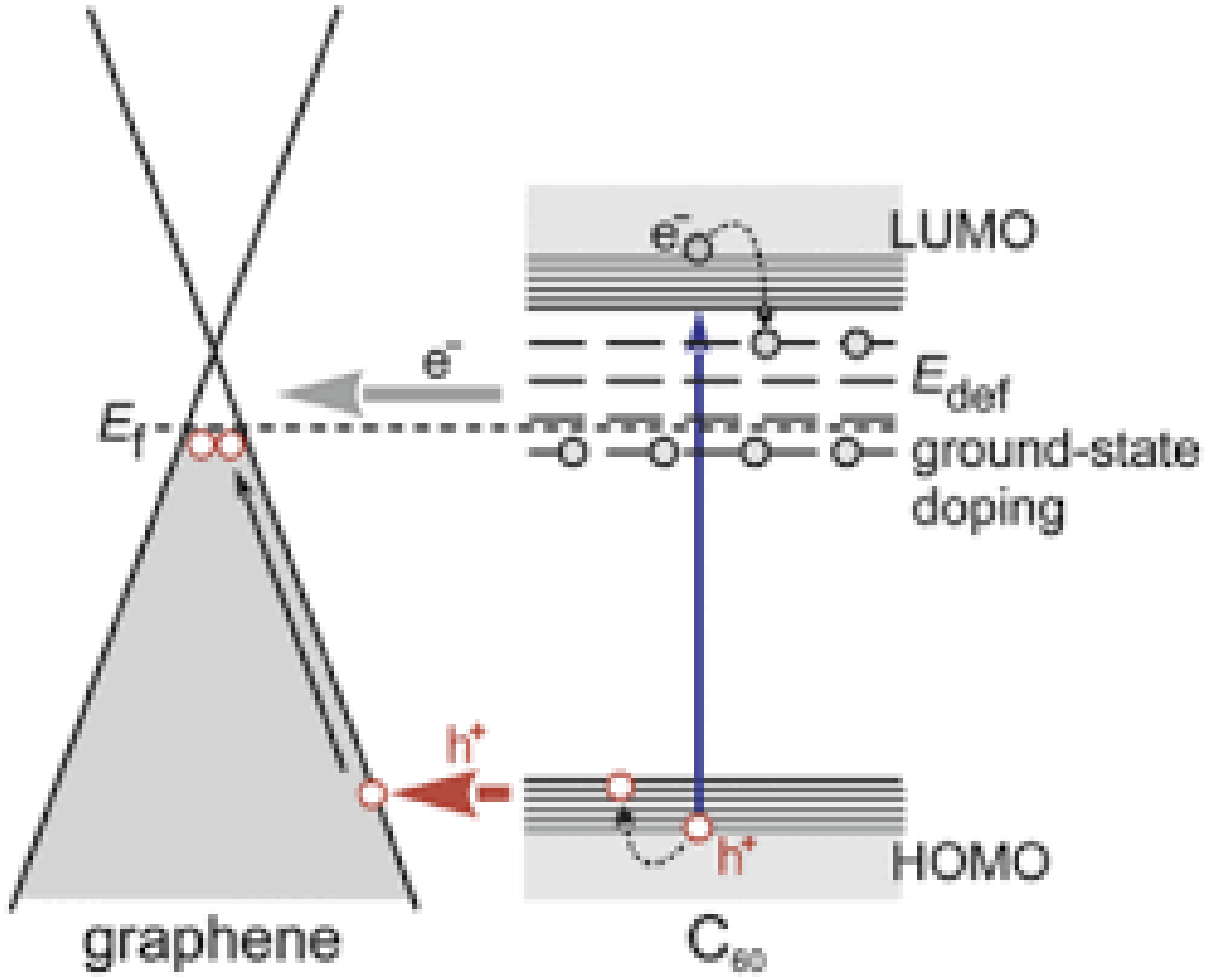
تمت دراسة الهياكل النانوية القائمة على تآصلات الكربون بشكل مكثف في العقدتين الأخيرين بسبب إمكانية تعديل والتحكم في خصائصها البصرية والنقلية لتطبيقات بصرية إلكترونية جديدة وتطوير أجهزة الفولتوضوئية. تبرز الهياكل النانوية القائمة على الجرافين لتنوعها وخصائصها البصرية والإلكترونية والنقلية الممتازة، والتي يمكن التلاعب بها عن طريق تغيير هندسة الهيكل، وتطبيق الحقول الخارجية، أو من خلال دمج الشوائب وتفعيلها بمواد أجنبية مثل الجزيئات العضوية.

تشكلت عدة هياكل نانوية هجينة ذات تكوينات هندسية خاصة مع تآصلات الكربون المختلفة من خلال تفاعلات تساهمية أو غير تساهمية، مع مجمعات مثل الجرافين-الأنابيب النانوية، الجرافين-الفوليرينات، الشرائط النانوية-الفوليرينات، الأنابيب النانوية-الفوليرينات، والبراعم النانوية. تم اقتراح وتصنيع هذه الهياكل للعديد من التطبيقات في البصريات الإلكترونية، الفوتونيات، تخزين الطاقة، والخلايا الشمسية. كان النظام الأكثر دراسة هو مركب C₆₀-الجرافين، خصوصاً للتطبيقات في بطاريات الليثيوم، وأقطاب تطبيقات الفولتوضوئية، والمكثفات الفائقة، وتمت دراسته في مجالات أخرى مثل المواد العضوية الحرارية الكهربائية.

مؤخراً، تم تجميع الهياكل غير المتجانسة العمودية المكونة من فيلم رقيق منو و C₆₀ على الجرافين، وأصبح تصنيع ترانزستورات الجرافين العمودية أمر ممكن ع.

الخواص الإلكترونية

طريقة بسيطة لإنشاء هياكل نانوية هجينة تتكون من الفوليرين والجرافين هي ترسيب C₆₀ على فيلم من الجرافين لتشكيل هجين ثنائي الطبقة؛ وبهذه الطريقة، يمكن دراسة التفاعلات الإلكترونية البينية وانتقال الشحنة بين C₆₀ والجرافين. في عام 2015، قام هاينز وآخرون بتصنيع هجين C₆₀/الجرافين عن



شكل 7.3: "الحالات الإلكترونية في C_{60} /graphene وعمليات نقل الشحنة المثارة ضوئياً." [33]

طريق ترسيب C_{60} على جرافين أحادي الطبقة ودرسوا انتقال الشحنة في الحالتين الأرضية والمثارة عند واجهة C_{60} /الجرافين باستخدام مطيافية رامان . وخلص المؤلفون إلى أنه في حالة التوازن، تعمل طبقة C_{60} كمتقبل للإلكترونات مما يوفر تشويهاً للثقوب في الجرافين مع حقن حوالي 0.04 \approx ثقب لكل جزيء C_{60} بيني على سطح المهجين الثنائي الطبقة، وكذلك انخفاض في مستوى الجرافين. من مستوى فيرمي بمقدار 160 ملي إلكترون فولت (الشكل 7.3) . علاوة على ذلك، كان تشويب الثقوب هذا مصحوباً بزيادة في حركة حوامل الشحنة في الجرافين وعملية انتقال شحنة من جزيئات C_{60} القريبة من الواجهة بكفاءة حقن تقدر بحوالي 0.3 \approx .

باب 4

الحسابات

خلال السنوات القليلة الماضية، لوحظ نقص كبير وارتفاع في تكاليف الموارد الطاقة التي كانت تُستخدم تقليدياً منذ الثورة الصناعية. وبالتزامن مع ذلك، أصبحت التأثيرات المرئية للتلوث البيئي المتراكم أكثر وضوحاً. وقد أدى ذلك إلى تحول سريع في تركيز الأبحاث نحو استكشاف مصادر طاقة بديلة وصديقة للبيئة. وقد برز غاز الهيدروجين كمرشح رئيسي، نظراً لأن احتراقه ينتج نواتج غير ضارة بيئياً، وهي أساساً الماء).

تُستخدم العديد من التقنيات الفعّالة من حيث التكلفة لإنتاج أنواع وكميات مختلفة من الهيدروجين. ومع ذلك، تكمن التحديات الرئيسية في تطوير طرق تخزين تكون آمنة واقتصادية. يشمل تقييم كفاءة تكنولوجيا تخزين الهيدروجين فحص كل من الكثافة الوزنية (GD) والكثافة الحجمية (VD) لنظام التخزين. هناك العديد من المواد المحتملة لتخزين الهيدروجين، ومن بين هذه المواد الأمونيا بوران. ومع ذلك، فإن أحد قيود هذه التقنية هو اعتمادها على تكوين روابط كيميائية مع غاز الهيدروجين. ونتيجة لذلك، تتطلب عملية استخراج الهيدروجين المخزن كسر هذه الروابط، مما يؤدي إلى استهلاك كبير للطاقة. لهذه الأسباب، توجه الباحثون إلى طرق تخزين تعتمد على الامتزاز الفيزيائي الذي يمكن أن يحقق قيم كثافة وزنية (GD) كبيرة دون تكاليف كبيرة. تم اكتشاف أن الهياكل النانوية الكربونية، بما في ذلك الجرافين والأنابيب النانوية والفوليرينات الكروية، تلي جميع هذه المعايير. ومن الجدير بالذكر أن سعة تخزين الفوليرينات الكروية تصل إلى 5.7 بالمائة لتكوين C60 عند الصفر المطلق. تعتمد طريقة التخزين الفيزيائي على قوى فان دير فالس الضعيفة، ويمكن تعزيز هذه القوى من خلال التزيين بالمعادن الانتقالية أو المعادن القلوية. ومع ذلك، فإن فائدة الامتزاز الفيزيائي تكمن في سهولة عكس هذه العملية، مما يسهل الاستخدام السريع للهيدروجين. علاوة على ذلك، تُمكن المواد النانوية الكربونية من مضاعفة سعة التخزين، حتى مع تراجع قوة التفاعل. تُشير نتائج المحاكاة باستمرار إلى أن فعالية تخزين الهيدروجين تكون أكبر في الهياكل الكربونية المنحنية مقارنة بالترتيبات الكربونية المسطحة. يرتبط هذا بالتغيرات في توزيع الكثافة الإلكترونية الناتجة عن الانحناء. تزداد قوة التخزين في المناطق المنحنية

والمقكرة من الهياكل الكربونية بسبب زيادة التهجين sp^3 في تلك المناطق المحددة. بالإضافة إلى ذلك، اقترحت دراسات مستقلة أن تحسناً كبيراً في سعة التخزين يمكن تحقيقه عن طريق مضاعفة أقطار المواد النانوية. يزيد الانحناء الداخلي من تقارب الذرات الكربونية المجاورة، مما يعزز الامتزاز الفيزيائي. في المقابل، تُنشئ الكثافة الإلكترونية المرتفعة في مدارات p على الأسطح المنحنية نحو الخارج بيئة مناسبة للامتزاز الكيميائي. لذلك، تهدف الدراسة الحالية إلى محاكاة الامتزاز الخارجي للهيدروجين على أسطح الفوليرينات. أظهرت الحسابات الأولية أن النموذج المقترح يحقق معدل امتزاز الهيدروجين الجاذبي بنسبة 7.7 بالمائة. بعد ذلك، استخدمنا النموذج لاستكشاف الخصائص الترموديناميكية.

1.4 حساب نسبة تخزين الهيدروجين بالنسبة للوزن

2.4 المحاكاة

من أجل الحصول على بعض المقادير المهمة مثل الخواص الترموديناميكية، نحتاج إلى معرفة جيدة بمتعدد الحدود X . ولكن هذا الأخير يحوي على مجموعة من الوسائط، منها ما يمكن تحديده مثل الوسيط A_1 الذي يمكن اعتباره مساوياً للصفر بسبب انعدام درجة حرية الدوران عند امتزاز جزيء الهيدروجين، ولكن الوسيطين A_x و A_y يحتويان على ϵ الذي يصعب تعيينه بطريقة نظرية أو تجريبية بسبب وجود التقلبات الكمية. ولكن يمكن تحديد مجال تغيره، لذلك لجأنا إلى طريقة فعالة تسمى طريقة مونتكارلو، والتي تأخذ قيم عشوائية للوسيطين A_x و A_y . استخدمنا محاكاة مونت كارلو لتحليل فعالية امتزاز وتخزين جزيئات الهيدروجين على أسطح الفوليرينات المختلفة C_{20} و C_{60} و C_{70} . في هذا النوع من المحاكاة، نقوم بإعطاء قيم عشوائية للحالة الابتدائية للنظام ونحاكي تفاعلاته بمرور الوقت. يتيح لنا هذا فهم كيفية تغير خصائص النظام مع عوامل مختلفة مثل الدرجة الحرارة والتشتت للجزيئات. من خلال تحليل البيانات المستخرجة من المحاكاة، لاحظنا تغيرات في الطاقة وعدد الجزيئات الممتزة على الأسطح المختلفة بمرور الوقت. عندما أخذنا التشتت في الاعتبار، لاحظنا زيادة في التفاعل بين الجزيئات والسطح، مما أدى إلى زيادة عدد المواقع المتاحة للامتزاز وتقليل الحواجز الطاقة، مما جعل الامتزاز أكثر كفاءة.

بالإضافة إلى ذلك، قمنا بتحليل الخواص الترموديناميكية مثل دالة القسمة والطاقة الحرة والإنتروبي والسعة الحرارية لفهم كيفية تأثير الدرجة الحرارة على تخزين الهيدروجين. وجدنا أن الفوليرينات C_{60} و C_{70} تظهر كفاءة أعلى في تخزين الهيدروجين مقارنة بـ C_{20} ، وأنها تظهر تحولات طورية أكثر وضوحاً عند درجات حرارة أقل، مما يشير إلى كفاءة أعلى في امتزاز الهيدروجين.

3.4 النتائج والمناقشة

1.3.4 تحليل البيانات مع عدم اعتبار التشتت لجزيئات الهيدروجين

تمثل الرسوم البيانية مجموعة من البيانات المتعلقة بالطاقة وعدد جزيئات الهيدروجين المتمزة على الأسطح المختلفة (C_{20} , C_{60} , C_{70}) عبر الخطوات الزمنية والمحاكاة.

1. الطاقة مقابل الخطوات: يوضح المخطط العلوي الأيسر تغير الطاقة U بمرور الوقت (عدد الخطوات). تبدأ الطاقة من الصفر لجميع الأسطح، ولكنها تنخفض بشكل حاد للأسطح C_{60} و C_{70} ، بينما تظل تقريباً ثابتة لـ C_{20} بعد فترة معينة.

2. عدد جزيئات الهيدروجين المتمزة مقابل الخطوات: يمثل المخطط العلوي الأيمن عدد جزيئات الهيدروجين المتمزة على الأسطح المختلفة بمرور الوقت. يزداد عدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل ثابتاً تقريباً لـ C_{20} بعد فترة معينة.

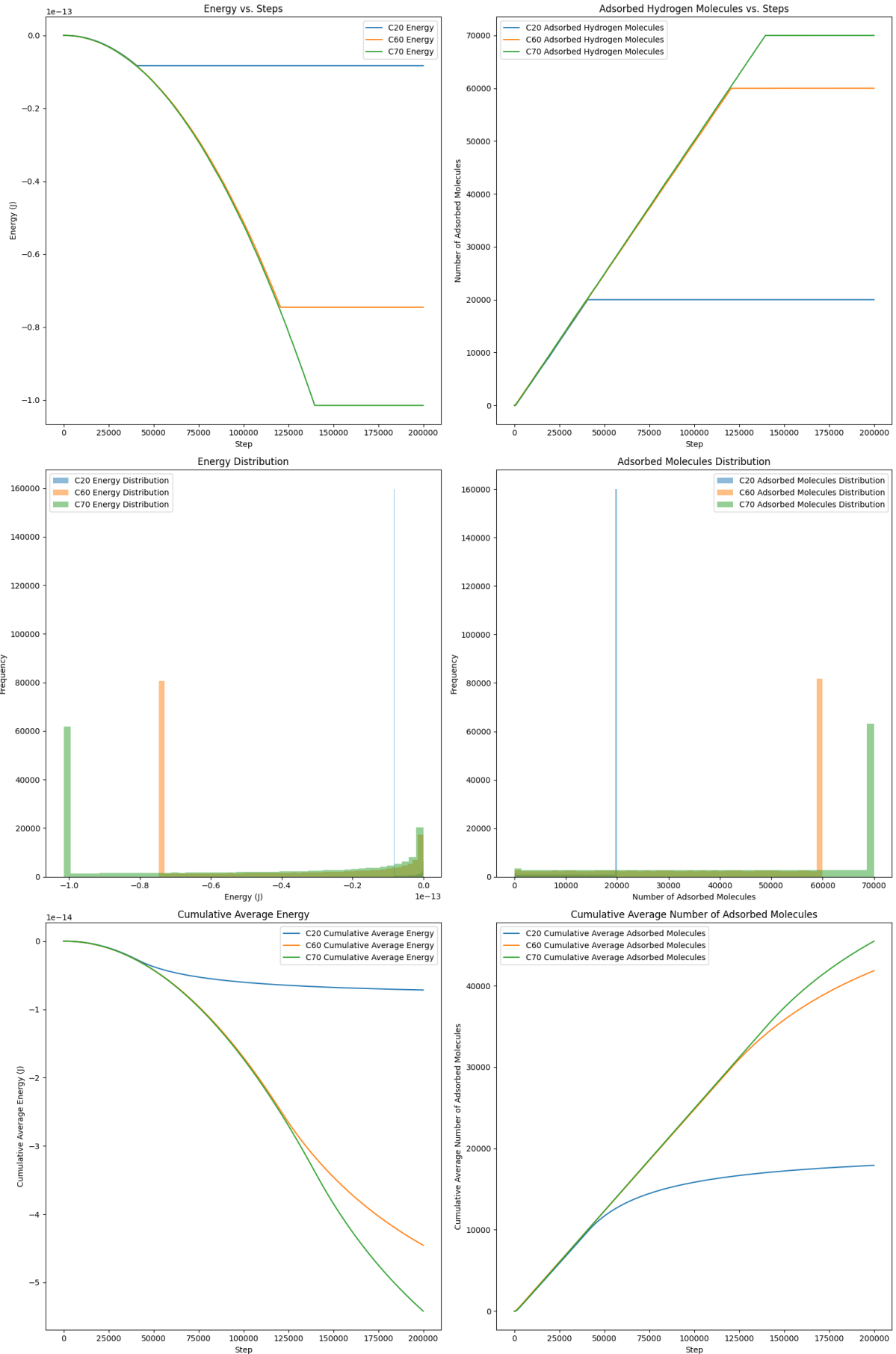
3. توزيع الطاقة: يظهر المخطط الأوسط الأيسر توزيع الطاقة للأنظمة المختلفة. نلاحظ قماً واضحة عند قيم معينة للطاقة لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما تكون القمة أعلى للطاقة الصغرى لـ C_{20} .

4. توزيع عدد الجزيئات المتمزة: يوضح المخطط الأوسط الأيمن توزيع عدد الجزيئات المتمزة على الأسطح المختلفة. تظهر قماً واضحة عند قيم معينة لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما تكون القمة أكبر للجزيئات المتمزة على C_{20} .

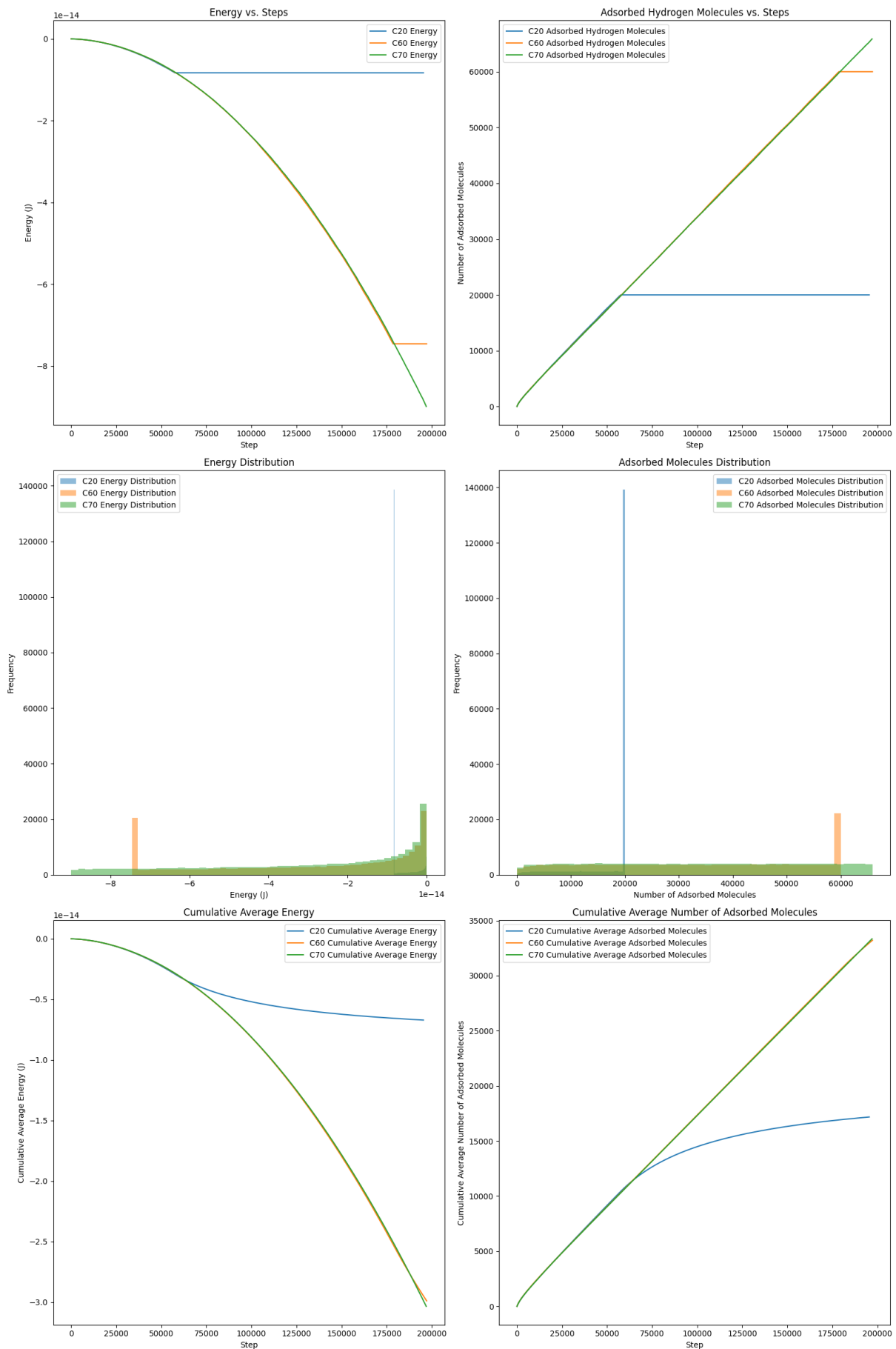
5. المتوسط التراكمي للطاقة: يمثل المخطط السفلي الأيسر المتوسط التراكمي للطاقة بمرور الوقت. ينخفض المتوسط التراكمي للطاقة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل تقريباً ثابتاً لـ C_{20} .

6. المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة: يوضح المخطط السفلي الأيمن المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت. يزداد المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل ثابتاً لـ C_{20} .

التفسير: تنخفض الطاقة بمرور الوقت بشكل كبير للأسطح C_{60} و C_{70} بينما تظل ثابتة تقريباً لـ C_{20} . يزداد عدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت بشكل ملحوظ لكل من C_{60} و C_{70} بينما يظل ثابتاً لـ C_{20} . تظهر التوزيعات للطاقة وعدد الجزيئات المتمزة قماً واضحة مما يشير إلى حالة مستقرة أو تفضيلية. يوضح المتوسط التراكمي أن النظامين C_{60} و C_{70} يمتصان الهيدروجين بكفاءة أعلى من C_{20} مع انخفاض أكبر في الطاقة بمرور الوقت. تشير هذه النتائج إلى أن الأسطح C_{60} و C_{70} أكثر فعالية في امتزاز جزيئات الهيدروجين مقارنة بـ C_{20} مما يجعلها أكثر كفاءة في التطبيقات التي تتطلب امتصاص الهيدروجين.



شكل 1.4: في حالة عدم اعتبار عامل التشتت: a تغير الطاقة مقابل عدد الخطوات - b عدد الجزيئات الممتزة مقابل عدد الخطوات - c توزيع الطاقة - d توزيع عدد الجزيئات - e المتوسط التراكمي للطاقة - f المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات الممتزة.



شكل 2.4: في حالة اعتبار عامل التشتت a : تغير الطاقة مقابل عدد الخطوات - b عدد الجزيئات الممتازة مقابل عدد الخطوات - c توزيع الطاقة - d توزيع عدد الجزيئات - e المتوسط التراكمي للطاقة - f المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات الممتازة.

2.3.4 تحليل البيانات مع اعتبار التشتت لجزيئات الهيدروجين

تمثل الرسوم البيانية مجموعة من البيانات المتعلقة بالطاقة وعدد جزيئات الهيدروجين المتمزة على الأسطح المختلفة (C_{20}, C_{60}, C_{70}) مع الأخذ في الاعتبار وجود التشتت لجزيئات الهيدروجين عبر الخطوات الزمنية والمحاكاة.

1. الطاقة مقابل الخطوات: يوضح المخطط العلوي الأيسر تغير الطاقة U بمرور الوقت (عدد الخطوات). تبدأ الطاقة من الصفر لجميع الأسطح، ولكنها تنخفض بشكل حاد للأسطح C_{60} و C_{70} ، بينما تظل تقريباً ثابتة لـ C_{20} بعد فترة معينة. عند المقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن الانخفاض في الطاقة أكثر وضوحاً للأسطح C_{60} و C_{70} عند أخذ التشتت في الاعتبار.

2. عدد جزيئات الهيدروجين المتمزة مقابل الخطوات: يمثل المخطط العلوي الأيمن عدد جزيئات الهيدروجين المتمزة على الأسطح المختلفة بمرور الوقت. يزداد عدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل ثابتاً تقريباً لـ C_{20} بعد فترة معينة. عند المقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن زيادة عدد الجزيئات المتمزة أكثر انتظاماً ووضوحاً عند أخذ التشتت في الاعتبار.

3. توزيع الطاقة: يظهر المخطط الأوسط الأيسر توزيع الطاقة للأنظمة المختلفة. نلاحظ قماً واضحة عند قيم معينة للطاقة لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما تكون القمة أعلى للطاقة الصغرى لـ C_{20} . بالمقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن التوزيع أكثر تفرقاً ويمتد على نطاق أوسع عند أخذ التشتت في الاعتبار.

4. توزيع عدد الجزيئات المتمزة: يوضح المخطط الأوسط الأيمن توزيع عدد الجزيئات المتمزة على الأسطح المختلفة. تظهر قماً واضحة عند قيم معينة لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما تكون القمة أكبر للجزيئات المتمزة على C_{20} . عند المقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن التوزيع أكثر تفرقاً ويمتد على نطاق أوسع عند أخذ التشتت في الاعتبار.

5. المتوسط التراكمي للطاقة: يمثل المخطط السفلي الأيسر المتوسط التراكمي للطاقة بمرور الوقت. ينخفض المتوسط التراكمي للطاقة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل تقريباً ثابتاً لـ C_{20} . عند المقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن الانخفاض في المتوسط التراكمي للطاقة أكثر وضوحاً عند أخذ التشتت في الاعتبار.

6. المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة: يوضح المخطط السفلي الأيمن المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت. يزداد المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة بمرور الوقت لكل من C_{60} و C_{70} ، بينما يظل ثابتاً لـ C_{20} . عند المقارنة مع المخطط السابق، نلاحظ أن الزيادة في المتوسط التراكمي لعدد الجزيئات المتمزة أكثر انتظاماً عند أخذ التشتت في الاعتبار.

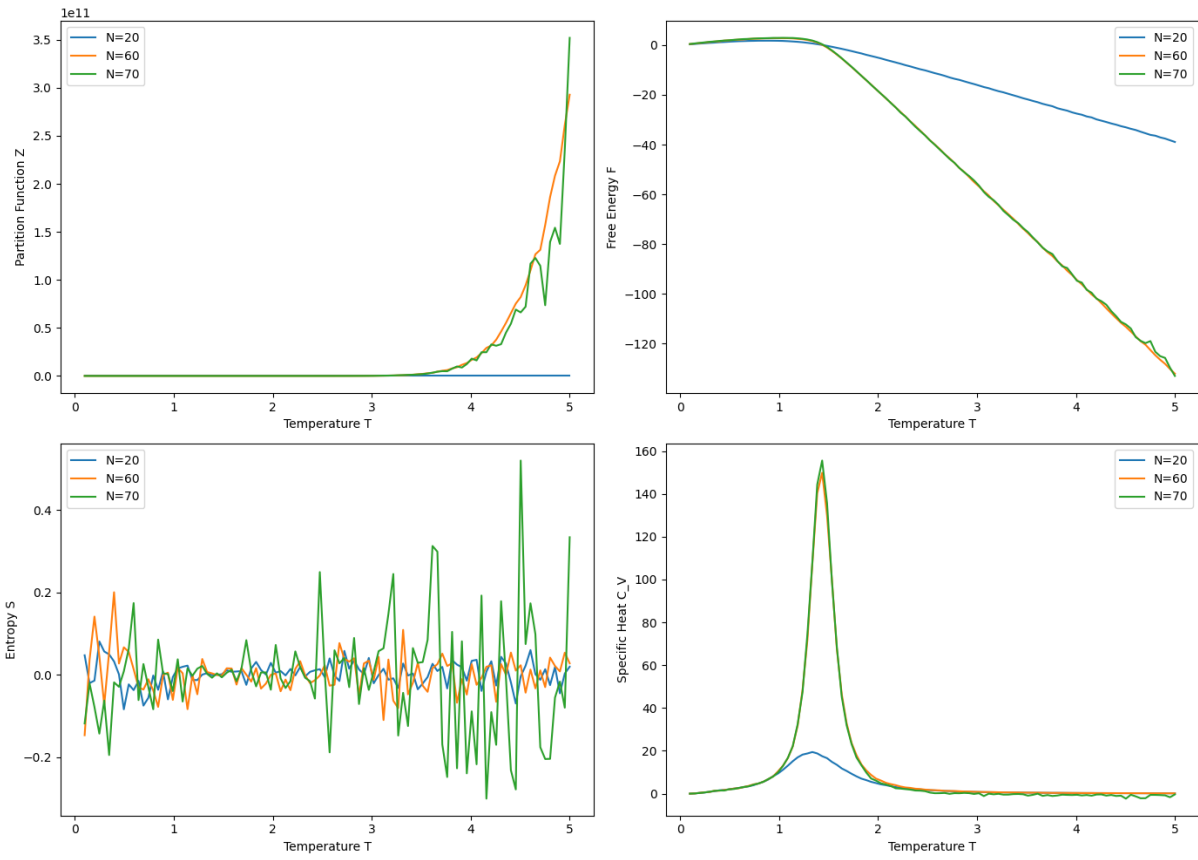
التفسير: تنخفض الطاقة بمرور الوقت بشكل كبير للأسطح C_{60} و C_{70} بينما تظل ثابتة تقريباً لـ

C_{20} ، ويكون الانخفاض أكثر وضوحاً عند أخذ التشتت في الاعتبار. يزداد عدد الجزيئات الممتازة بمرور الوقت بشكل ملحوظ لكل من C_{60} و C_{70} بينما يظل ثابتاً لـ C_{20} ، وتكون الزيادة أكثر انتظاماً عند أخذ التشتت في الاعتبار. تظهر التوزيعات للطاقة وعدد الجزيئات الممتازة قمماً واضحة مما يشير إلى حالة مستقرة أو تفضيلية، ولكنها تصبح أكثر تفرقاً عند أخذ التشتت في الاعتبار. يوضح المتوسط التراكمي أن النظامين C_{60} و C_{70} يمتصان الهيدروجين بكفاءة أعلى من C_{20} مع انخفاض أكبر في الطاقة بمرور الوقت، ويكون الانخفاض والزيادة أكثر وضوحاً عند أخذ التشتت في الاعتبار. تشير هذه النتائج إلى أن الأسطح C_{60} و C_{70} أكثر فعالية في امتزاز جزيئات الهيدروجين مقارنة بـ C_{20} مما يجعلها أكثر كفاءة في التطبيقات التي تتطلب امتصاص الهيدروجين، خاصة عند أخذ التشتت في الاعتبار.

عند أخذ التشتت لجزيئات الهيدروجين في الاعتبار، يؤدي التشتت إلى زيادة تفاعل الجزيئات مع السطح مما يزيد من عدد المواقع الممكنة للامتزاز وبالتالي يزيد من عدد الجزيئات الممتازة. يمكن أن يساهم التشتت في تقليل الحواجز الطاقية للامتزاز مما يجعل الامتزاز أكثر كفاءة ويساعد في تحقيق استقرار طاقى أكبر. بالإضافة إلى ذلك، يؤدي التشتت إلى توزيع أكثر توازناً واستقراراً للجزيئات الممتازة مما يجعل الأسطح أكثر فعالية في التطبيقات التي تتطلب امتصاص وتخزين الهيدروجين.

3.3.4 تحليل نتائج الخواص الترموديناميكية

تشير نتائج محاكاة مونت كارلو لتخزين وامتزاز الهيدروجين على الجرافين المزين بالفوليرينات C_{20} و C_{60} و C_{70} إلى أن C_{60} و C_{70} يظهران فعالية أعلى مقارنة بـ C_{20} . دالة القسمة تبدأ بقيمة منخفضة وتزداد بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة، حيث يظهر C_{20} ثباتاً نسبياً حتى درجة حرارة حوالي 4، بينما يبدأ C_{60} و C_{70} بالزيادة الحادة عند درجة حرارة حوالي 5.3. الطاقة الحرة تنخفض بشكل مستمر مع زيادة درجة الحرارة، مع تباعد أكبر لـ C_{20} عند درجات حرارة أقل وتبين أقل بين C_{60} و C_{70} . تظهر الإنتروبي تذبذباً ملحوظاً، حيث يظهر C_{70} تذبذباً أكبر عند درجات حرارة أعلى من 3، بينما يظهر C_{20} و C_{60} سلوكيات أكثر استقراراً نسبياً. أما السعة الحرارية فتظهر قمماً واضحة تشير إلى تحولات طورية، حيث يظهر C_{20} قمة واحدة أقل وضوحاً حول درجة حرارة 1.5، بينما يظهر C_{60} و C_{70} قمة حادة حول درجة حرارة 1.7، مما يشير إلى تحول طورى أكثر حدة وكفاءة امتصاص أعلى. إجمالاً، تشير البيانات إلى أن C_{60} و C_{70} هما أكثر فعالية في تخزين وامتزاز الهيدروجين، مما يجعل هذه الأسطح مثالية للتطبيقات التي تتطلب امتصاص وتخزين الهيدروجين.



شكل 3.4: نتائج المحاكاة بطريقة - مونت كارلو للفوليران (20 - 60 - 70) بدلالة درجة الحرارة لكل من : - a دالة القسمة - b الطاقة الحرة - c تغير الانتروبي - d السعة الحرارية.

4.4 النتيجة العامة

من خلال هذا البحث، تم تحليل وتقييم فعالية امتزاز وتخزين جزيئات الهيدروجين على أسطح الفوليرينات المختلفة (C_{20} , C_{60} , C_{70}) باستخدام محاكاة مونت كارلو مع وبدون اعتبار التشتت لجزيئات الهيدروجين. أظهرت النتائج أن الأسطح C_{60} و C_{70} تتمتع بكفاءة أعلى في امتزاز الهيدروجين مقارنة بسطح C_{20} ، حيث أن الطاقة تنخفض بشكل كبير بمرور الوقت على الأسطح C_{60} و C_{70} بينما تظل ثابتة نسبياً على سطح C_{20} . كذلك، يزداد عدد الجزيئات الممتزة بشكل ملحوظ على الأسطح C_{60} و C_{70} بينما يبقى ثابتاً تقريباً على سطح C_{20} .

عند أخذ التشتت لجزيئات الهيدروجين في الاعتبار، يظهر تأثيره الإيجابي بوضوح، حيث يؤدي إلى زيادة التفاعل بين الجزيئات والسطح، مما يزيد من عدد المواقع المتاحة للامتزاز ويقلل من الحواجز الطاقة. هذا التشتت يسهم في توزيع أكثر توازناً واستقراراً لجزيئات الهيدروجين الممتزة، مما يعزز كفاءة الامتزاز على الأسطح C_{60} و C_{70} . بالإضافة إلى ذلك، أظهرت النتائج أن توزيع الطاقة وعدد الجزيئات الممتزة يظهر قمماً واضحة تشير إلى حالة مستقرة أو تفضيلية، والتي تصبح أكثر تفرقاً عند أخذ التشتت في الاعتبار.

تحليل الخواص الترموديناميكية باستخدام محاكاة مونت كارلو أظهر أن دالة القسمة والطاقة الحرة والإنتروبي والسعة الحرارية تتفاوت مع تغير درجة الحرارة للأسطح المختلفة. الأسطح C_{60} و C_{70} أظهرت تحولاً طورياً أكثر وضوحاً وكفاءة أعلى في تخزين الهيدروجين مقارنة بسطح C_{20} . دالة القسمة تزداد بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة، والطاقة الحرة تنخفض بشكل مستمر، بينما يظهر الإنتروبي تذبذباً أكبر عند درجات حرارة أعلى. السعة الحرارية تُظهر قمماً واضحة تشير إلى تحولات طورية للأسطح C_{60} و C_{70} مما يعزز من فعاليتها في تطبيقات تخزين الهيدروجين.

بناءً على هذه النتائج، يمكن الاستنتاج أن الأسطح C_{60} و C_{70} توفر إمكانيات واعدة لتطبيقات تخزين وامتزاز الهيدروجين بفضل كفاءتها العالية واستقرارها الطاقى، خاصة عند اعتبار التشتت لجزيئات الهيدروجين. هذه النتائج تساهم في تطوير مواد جديدة لتخزين الهيدروجين بكفاءة أعلى، مما يدعم التوجه نحو استخدام مصادر طاقة نظيفة ومتجددة.

المصادر

- Physics World. [Online]. Available: <https://physicsworld.com/a/supersonic-bullets-test-graphenes-strength/> [1]
- Biró, L.P., Nemes-Incze, P. and Lambin, P., 2012. Graphene: nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale*, 4(6), pp.1824-1839. [2]
- Miryala, S., Tenace, V., Calimera, A., Macii, E. and Poncino, M., 2015. Ultra-low power circuits using graphene p–n junctions and adiabatic computing. *Microprocessors and Microsystems*, 39(8), pp.962-972. [3]
- Liu, C.H. (2018). Electrical and Optoelectronic Properties of the Nanodevices Composed of Two-Dimensional Materials: Graphene and Molybdenum (IV) Disulfide. Springer. [4]
- Hao, S., Yang, C., Chen, Y. (2023). Graphene Composite Materials. [5]
- Uzoma, P.C., Hu, H., Khadem, M. and Penkov, O.V., 2020. Tribology of 2D nanomaterials: A review. *Coatings*, 10(9), p.897. [6]
- Boudiar, A. and Khène, S., 2014. Stripes in Cuprates as Dominoes Tilings of an $(n \times 2)$ -Checkerboard. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27, pp.1031-1034. [7]
- LIU, Y., CHANG, T., PAN, S., ZHANG, Y., ZHANG, X. and XIAO, X., 2019. One-step chemical exfoliation of graphite to ~100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature. *Chemical Engineering Journal*, 355, pp.181-185. [8]
- Singh Bhoria, R., Enhancing Liquid Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents with Additives. *Graphene and Its Derivatives-Synthesis and Applications*. [9]

- Ji, L., Meduri, P., Agubra, V., Xiao, X. and Alcoutlabi, M., 2016. [10] Graphene-based nanocomposites for energy storage. *Advanced Energy Materials*, 6(16), p.1502159.
- Li, P., Lei, N., Xu, J. and Xue, W., 2012. High-yield fabrication of graphene [11] chemiresistors with dielectrophoresis. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 11(4), pp.751-759.
- Lee, J. and Aluru, N.R., 2013. Water-solubility-driven separation of gases [12] using graphene membrane. *Journal of Membrane Science*, 428, pp.546-553.
- Kong, X.T., Khan, A.A., Kidambi, P.R., Deng, S., Yetisen, A.K., Dlubak, [13] B., Hiralal, P., Montelongo, Y., Bowen, J., Xavier, S. and Jiang, K., 2015. Graphene-based ultrathin flat lenses. *ACS Photonics*, 2(2), pp.200-207.
- Boudiar, A., Bendifallah, H. and Ziani, F., 2023. Using two-dimensional [14] graphene lenses to increase the effectiveness of solar panels. *Journal of Renewable Energies*, pp.13-18.
- Tiwari, A., Syväjärvi, M. (2015). Graphene materials: fundamentals and [15] emerging applications.
- Singh, B.P., Subhedar, K.M. (Eds.). (2023). Emerging Applications of Car- [16] bon Nanotubes and Graphene.
- Kuganathan, N., Chroneos, A. (2020). Hydrogen adsorption on Ru- [17] encapsulated, -doped and -supported surfaces of C60. *Surfaces*, 3(3), 408-422.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. (1996). Science [18] of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications. Elsevier.
- Woods, P., 2020. The discovery of cosmic fullerenes. *Nature Astronomy*, [19] 4(4), pp.299-305.
- Lu, Z., Raad, R., Safaei, F., Xi, J., Liu, Z. and Foroughi, J., 2019. Carbon [20] nanotube based fiber supercapacitor as wearable energy storage. *Frontiers in Materials*, 6, p.138.
- Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F.X., Yang, H.B., Liu, B. and Yang, Y., 2015. [21] Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 44(10), pp.3295-3346.

-
- Stevenson, S., 2021. Preparation, Extraction/Isolation from Soot, and Solubility of Fullerenes. *Handbook of Fullerene Science and Technology*, pp.1-25. [22]
- Lu, X., Akasaka, T., Slanina, Z. (Eds.). (2022). *Handbook of fullerene science and technology*. Springer Nature. [23]
- <https://greensteelworld.com/clean-hydrogen-strategy-and-roadmap-unlocking-industrys-green-transition> [24]
- Alekseeva, O.K., Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S. and Fateev, V.N., 2020. Graphene and graphene-like materials for hydrogen energy. *Nanotechnologies in Russia*, 15(3), pp.273-300. [25]
- Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91, 157-172. [26]
- Kag, D., Luhadiya, N., Patil, N.D. and Kundalwal, S.I., 2021. Strain and defect engineering of graphene for hydrogen storage via atomistic modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(43), pp.22599-22610. [27]
- Mahamiya, V., Shukla, A., Garg, N. and Chakraborty, B., 2022. Influence of compressive strain on the hydrogen storage capabilities of graphene: a density functional theory study. *Bulletin of Materials Science*, 45(4), p.200. [28]
- Si, C., Sun, Z., Liu, F. (2016). Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale*, 8(6), 3207-3217. [29]
- Lang, C., Jia, Y., Yan, X., Ouyang, L., Zhu, M., Yao, X. (2022). Molecular chemisorption: a new conceptual paradigm for hydrogen storage. *Chem. Synth.*, 2, 1. [30]
- Zhang, Y., Heiranian, M., Janicek, B., Budrikis, Z., Zapperi, S., Huang, P.Y., Johnson, H.T., Aluru, N.R., Lyding, J.W. and Mason, N., 2018. Strain modulation of graphene by nanoscale substrate curvatures: A molecular view. *Nano Letters*, 18(3), pp.2098-2104. [31]
- Hug, C. and Cranford, S.W., 2017. Sparse fulleryne structures enhance potential hydrogen storage and mobility. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(40), pp.21223-21233. [32]
- Chen, M., Guan, R. and Yang, S., 2019. Hybrids of fullerenes and 2D nanomaterials. *Advanced Science*, 6(1), p.1800941. [33]