

التصنيف البنوي لأكسيد الرصاص والغرافين لأكسيد الرصاص والغرافين المحضرن محلياً باستخدام تقانة حيود الأشعة السينية (XRD)

أسامي صطائف الأحمد، د. سعيد مندو

قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة إدلب

الملخص:

تهدف هذه الدراسة الى إجراء توصيف بنويي بواسطة تقانة حيود الأشعة السينية، لأكسيد الرصاص والغرافين، المحضرن محلية باتباع طرق تصنيع بسيطة تتناسب مع بيئات البحث محدودة الإمكانيات. استخلص أكسيد الرصاص من مدخلات الرصاص الحمضية المستعملة من خلال الطحن الميكانيكي، بواسطة تقانة المطحنة الكروية، وحضرنا الغرافين، فقد حضر بطريقة التقشير الكهروكيميائي لأقلام الرصاص التجارية بواسطة محلول كبريتات الصوديوم. درست البنية البلورية بتقانة (XRD) ، أظهرت النتائج أن أكسيد الرصاص المحضر يتكون من أطوار بلورية فعالة وأن متوسط الحجم الحبيبي لأكسيد الرصاص المحضر بحوالي 39nm ما يؤكد على بنائه النانوية الناتجة في حين أظهر طيف الغرافين وجود طور الغرافيت النقي إضافة إلى بقايا الإلكترولييت المستعمل.

والحجم البلوري للطور (Graphite - 2H) بلغ حوالي 28.01 nm تؤكد هذه كفاءة الطرق المحلية منخفضة التكلفة في تحضير مواد نانوية ذات خصائص بنوية واعدة لتطبيقات الطاقة، ما يمهد أفقاً لتطوير تقنيات تصنيع ملائمة للبيئات محدودة الموارد.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد الرصاص، الغرافين، إعادة تدوير، التقشير الكهروكيميائي، حيود الأشعة السينية XRD ، مواد نانوية.

Structural Analysis of Locally Prepared Lead Oxide and Graphene Via X-Ray Diffraction (XRD)

Osama Alahmad, Dr. Saeed Mando

Department of Physics Faculty of Science, Idlib
University

Abstract:

This study presents a practical approach for the synthesis and characterization of two significant materials: lead oxide and graphene, prepared from local sources using low-cost laboratory techniques. Lead oxide was extracted from used lead-acid batteries through a ball-milling method, and its crystalline structure was characterized using X-ray diffraction (XRD). Graphene, on the other hand, was prepared via electrochemical exfoliation of commercial pencil leads using sodium sulfate electrolyte. The XRD analysis confirmed the presence of pure graphite phases along with traces of residual electrolyte. The findings highlight the feasibility of producing structurally viable materials for energy applications using accessible, low-resource techniques, thus offering promising pathways for sustainable material development in developing regions.

Keywords:

Lead oxide, Graphene, Recycling, Electrochemical exfoliation, XRD, Nanomaterials.

١- المقدمة

تُعد مادتاً أكسيد الرصاص والغرافين من المواد المحورية في العديد من التطبيقات الصناعية والعلمية، ولا سيما في مجالات تخزين الطاقة وتكنولوجيا المواد المتقدمة. يؤدي أكسيد الرصاص أثراً أساسياً في تكوين المادة الفعالة في أقطاب المدخرات الرصاصية الحمضية، التي لا تزال تُستعمل على نطاق واسع في أنظمة تخزين الطاقة رغم التطورات في تقنيات المدخرات الحديثة نظراً لتكلفتها المنخفضة واعتماديّتها التشغيلية. وتعزى هذه الأهمية إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة لأكسيد الرصاص، التي تجعل منه مادة ذات أداء كهروكيميائي عالي الكفاءة. [1]

في المقابل، يُعد الغرافين من أكثر المواد الكربونية الوعادة في العقد الأخير، نظراً لبنيته ثنائية الأبعاد وخصائصه الفريدة مثل الناقلية الكهربائية العالية، والمساحة السطحية الكبيرة، والمرونة الميكانيكية، مما يجعله مرشحاً قوياً لتحسين أداء الأقطاب الكهروكيميائية في مختلف أنواع المدخرات. كشفت العديد من الدراسات عن الأثر المحوري للمواد الكربونية النانوية، وخاصة الغرافين، في تحسين أداء الألواح السالبة في المدخرات الرصاصية، ولا سيما في الظروف التشغيل القاسية لحالات دورة الشحن الجزئي عالي المعدل (HRPSoC). تسهم إضافات الغرافين في تحسين توزيع الكبريتات، وتقليل ظاهرة الكبراء، وتحسين كفاءة الشحن والتفرغ، ما ينعكس إيجاباً على دورة الحياة والقدرة النوعية للمدخرة [2].

في ظل التحديات البيئية والاقتصادية، تبرز الحاجة إلى تطوير أساليب محطة منخفضة لتحضير المواد النشطة مثل أكسيد الرصاص والغرافين دون التأثير على خواصها البنوية أو الكهروكيميائية. تُعد المدخرات الرصاصية التالفة مصدرًا غنياً للرصاص القابل لإعادة التدوير، إذ يمكن من خلالها إنتاج أكسيد الرصاص الفعال بواسطة تقنيات بسيطة مثل الطحن الكروي والمعالجة الحرارية [1]. أما بالنسبة للغرافين، فإن أقلام الرصاص التجارية توفر مصدراً متاحاً واقتصادياً للغرافيت، يمكن تحويله إلى غرافين نانوي عبر التقشير الكهروكيميائي بواسطة محلول كبريتات الصوديوم، وهي طريقة تتميز بكونها صديقة للبيئة وآمنة مقارنة بالطرق الكيميائية المعقدة والسمامة [3].

بناء على ما سبق تهدف هذه الدراسة إلى استعراض وتطبيق منهجيتين متكاملتين: الأولى استخلاص وتحضير أكسيد الرصاص من مدخلات تالفة بواسطة تقنية الطحن الكروي والمعالجة الحرارية، والثانية لتحضير الغرافين من أفلام الرصاص التجارية بواسطة طريقة التقشير الكهروكيميائي. كما تسعى الدراسة إلى توصيف البنية البلورية لكلا المادتين بواسطة تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD)، وتقييم خصائصها الفيزيائية ومدى ملاءمتها للاستعمال في تطبيقات الطاقة، لا سيما تحسين أداء أقطاب المدخلات الرصاصية.

2- استخلاص الرصاص من المدخلات المستعملة وتحضير أكسيد الرصاص:

تجري عملية إعادة تدوير المدخلات الرصاصية الحمضية في المعامل المحلية (ضمن مناطق الشمال السوري) وفق سلسلة من الخطوات الفنية المنظمة تشمل:

- جمع ونقل مدخلات الرصاص الحمضية التالفة إلى وحدات إعادة التدوير المختصة.
- فصل واستخراج المكونات المختلفة للمدخلات مثل الأقطاب والغلاف البلاستيكي.
- استخلاص وتنقية الرصاص من الأجزاء المحتوية عليه.
- تكرير الرصاص وسبائك الرصاص.
- صب الرصاص وتحضير الأكسيد.

يمثل هذا المسار حلًا بيئيًّا اقتصاديًّا فعالًّا لإعادة تدوير النفايات الصناعية وتحويلها إلى مواد أولية يمكن استعمالها مجددًا كما توفر مصدراً محليًّا مستدامًًا لتحضير أكسيد الرصاص الضروري في تطبيقات الطاقة.

يتم تنفيذ هذه العمليات عبر تعاون بين تجار الخردة الذين يتولون جمع المدخلات المستهلكة وبيعها إلى المصاہر المحلية لإعادة تدويرها. تبدأ العملية بإزالة الغطاء البلاستيكي للمدخرة وتصريف الإلكترووليت الحمضي ثم فصل مكونات المدخرة الداخلية.^[4]

كل مادة مفصولة في هذه المرحلة توجه إلى مسار إعادة تدوير خاص بها فعلى سبيل المثال. يتم فصل القطع البلاستيكية وتصهر للحصول على بلاستيك سائل ثم يبرد

ويشكل ضمن. تباع لاحقاً إلى مصانع إعادة تدوير مخصصة. تحول القوالب إلى حبيبات صغيرة كمصدر أولي للبلاستيك (البولي بروبيلين).

2-1 إعادة تدوير الرصاص وتحضير أكسيد الرصاص

يقسم الرصاص الناتج من المدخلات (الطوناج) إلى قسمين رئيسيين:

- **الرصاص الناتج من الصفائح الموجبة وبقايا pbo التالفة:** يعرف محلياً باسم التربة (الرصاص الطري): يعاد صهر هذا الرصاص وصبه في قوالب

ثم يعاد تشكيله على شكل كرات صغيرة تستعمل كمواد أولية في إنتاج أكسيد الرصاص بواسطة مطحنة كروية. [4]

- **الرصاص الناتج من الصفائح السالبة:** يعاد صهره ويصب في قوالب

مخصصة، يستعمل في صناعة الشبكات ويضاف إليه عنصر الأنتموان sb

بنسب تصل إلى 5% لزيادة متانة الشبكات إذ يضاف نحو 1.5 kg أنتموان

إلى 100kg من الرصاص.

2-2 الطريقة العملية لتحضير أكسيد الرصاص

يُعد أكسيد الرصاص النشط المركب الأساسي في تصنيع الألواح الموجبة لمدخلات

الرصاص الحمضية، ويكون عادةً من:

- 70-80% وزناً من أكسيد الرصاص الأحادي (PbO)

- 20-30% وزناً من الرصاص المعدي الحر (Free Lead) [5].

تؤثر الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الرصاص، مثل مساحة السطح، شكل

الجسيمات، التركيب البلوري المتعدد الأشكال (Polymorphism)، وقدرته على

امتصاص الحمض، بشكل كبير على تكوين وخصائص المادة النشطة الموجبة

وأداءها الكهروكيميائي حالياً، يعتمد قطاع تصنيع مدخلات الرصاص الحمضية بشكل

رئيسي على طريقتين لإنتاج أكسيد الرصاص:

- طريقة مطحنة الكرة (Ball Mill Process)

- طريقة بوت بارتون (Barton Pot Process) [5] [6]

1-2-1 طريقة مطحنة الكرة

تُدخل الرصاص النقي على شكل سبائك أو أسطوانات مصبوغة إلى داخل أسطوانة تدور بسرعة دوران تتراوح بين rpm (25-35). تؤدي الاحتكاكات الميكانيكية بين جسيمات الرصاص لتوليد حرارة تؤدي إلى أكسدة جزئية لهذه الجسيمات في وجود تيار هوائي رطب. نظراً لأن التفاعل ناشر للحرارة، يبرد النظام بالماء لحفظ على درجة حرارة تشغيل متوسطة حوالي 90°C [5].

ينقل مزيج أكسيد الرصاص والجسيمات غير المتأكسدة عبر التيار الهوائي إلى فوائل إعصاريه من أجل الغربلة (Cyclone separators). إذ يفصل الأكسيد الناعم والخشن. إذ يُجمع الأكسيد الناعم، يعاد تدوير الجسيمات الكبيرة الحجم.

يتميز أكسيد الرصاص المحضر بهذه الطريقة بصغر حجم الجسيمات، ومساحة سطح مرتفعة تتراوح بين $2.4\text{-}2.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ، وقدرة امتصاص حمضي عالية mg 240 من حمض الكبريتيك لكل غرام من الأكسيد. التركيب البلوري النموذجي يحتوي على -60% (70 وزناً من $\alpha\text{-PbO}$ و 20% $\beta\text{-PbO}$) وزناً من O. تُكسب هذه الخصائص أكسيد مطحنة الكرة تفاعلية عالية، سرعة في تصلب العجينة، وتحسين السعة الأولية للتفریغ، ما يجعله مناسباً بشكل خاص لمدخرات السيارات والمدخرات ذات الدورة العميقه في الأسواق الأوروبيه واليابانية [5].

تُستعمل طريقة المطحنة الكروية على نطاق واسع في الورش المحلية والمصانع الصغيرة في سوريا لتحضير أكسيد الرصاص اللازم في تصنيع ألواح المدخرات الرصاصية. ورغم بساطة المعدات، إلا أن العملية تعتمد بشكل كبير على خبرة العامل في التحكم بظروف التشغيل، وغياب أجهزة التحكم الآلي كما هو الحال في المعامل الصناعية المتقدمة.

1-2-2 طريقة بوت بارتون

في طريقة بوت بارتون، يُحرك الرصاص المنصهر في بوت (قدر) بواسطة مجداف دوار، بينما يمر تيار هوائي رطب عبر سطح المعدن. تحدث الأكسدة على واجهة

الهواء-الرصاص، إذ تتشكل جسيمات الأكسيد التي تُصنف عبر نظام إعصاري. يُعاد تدوير المواد ذات الحجوم الكبيرة، وغالباً ما تستعمل مطحنة مطرقة بعد المعالجة لتحسين شكل الجسيمات وزيادة محتوى $\beta\text{-PbO}$ [5].

يمتاز أكسيد بارتون بجسيمات أكبر حجماً وأكثر كروية، مساحة سطح أقل تتراوح بين $(0.4\text{--}1.8) \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ ، وقدرة امتصاص حمضية متوسطة تتراوح بين $\text{mg (140\text{--}160)}$

حمض كبريتيك لكل غرام من الأكسيد. ويكون بشكل رئيس من:

$\alpha\text{-PbO}$ مع نسب أقل من $\beta\text{-PbO}$. وبسبب تفاعليته الأقل، يوفر أكسيد بورت بارتون استقرار تخزيني أفضل وعمر دورة أطول، مما يجعله مفضلاً للتطبيقات الصناعية ومدخلات الاحتياط في أمريكا الشمالية [5].

على الرغم من أن كلا الطريقتين تتجان أكسيد رصاص تجاري، إلا أنهما تختلفان في الخصائص الوظيفية وكفاءة التشغيل بشكل ملحوظ. يلخص الجدول (1) الفروقات الرئيسية بين الطريقتين [5][6].

الجدول (1): الفروقات الرئيسية بين الطريقيتين

| وعاء بارتون (Barton Pot) | الطاحونة الكروية (Ball Mill) | المعامل |
|-----------------------------------|---|---|
| خشن | ناعم | حجم الجسيمات |
| 0.4–1.8 | 2.4–2.8 | المساحة السطحية $\text{m}^2\text{.g}^{-1}$ |
| 140–160 | ~240 | امتصاص الحمض mg. g^{-1} |
| ~25 | ~30 | محتوى الرصاص (%) |
| بشكل $\alpha\text{-PbO}$ رئيسي | نسبة عالية من $\alpha\text{-PbO}$ ، ونسبة متوسطة من $\beta\text{-PbO}$ | التركيب البلوري |
| متوسط | عالي | النشاط الكيميائي |
| طرية، سهلة الفرد | صلبة، سريعة التصلب | سلوك المعجونة |
| مرتفع | منخفض | ثبات التخزين |

2-2-3 الطرق البديلة والناشئة لتحضير أكسيد الرصاص:

شهدت السنوات الأخيرة اهتماماً متزايداً لتطوير طرق بديلة لتحضير أكسيد الرصاص النشط يهدف إلى تحسين خصائصه المورفولوجية والكيميائية، مثل تقليل حجم الجسيمات وزيادة المساحة السطحية وتعزيز التفاعلية. من بين هذه الوسائل برزت طريقة أكسيد الأبخرة (**Fume Oxide**)، الذي يعتمد على ترذيز الرصاص المنصهر بواسطة تيار هوائي عالي السرعة، ما يؤدي إلى تكوين جسيمات دقيقة غنية بطور $\beta\text{-PbO}$. وقد أظهرت هذه المادة أداءً كهروكيميائياً متميزاً في التجارب المخبرية [5]. ورغم تلك الميزات إلا أن هذه الطريقة تعاني من تكاليف إنتاج مرتفعة وضعف في الاستقرار التخزيني، ما يحد من تطبيقها التجاري الواسع.

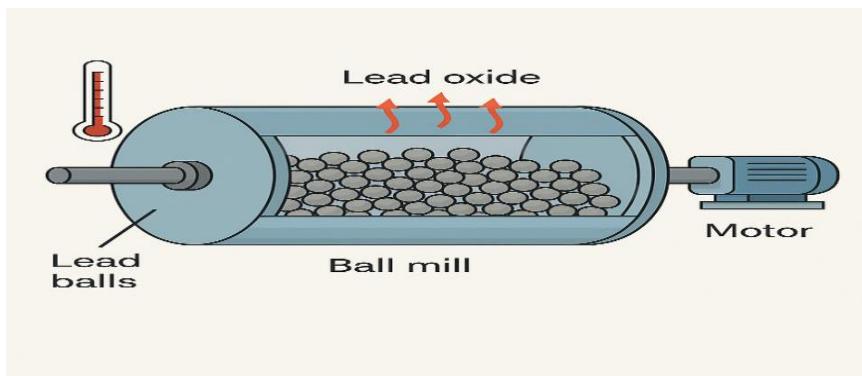
كما اقترحت دراسات حديثة استعمال مواد مشوبة (**Dopants**) أو تطبيق تقنيات أكسدة محكومة في الطور الغازي لإنتاج أكسيد ذات بنى مجهرية نانوية وخصائص كهروكيميائية جيدة [7]. ورغم النتائج المخبرية المشجعة، لا تزال هذه الطرق في مراحلها التجريبية المبكرة، ولم تتحقق بعد انتشاراً تجارياً واسعاً النطاق بسبب تحديات تتعلق بقابلية التوسيع والتكلفة الاقتصادية.

2-2-4 الطريقة العملية لتحضير أكسيد الرصاص بواسطة المطحنة الكروية

يعد استعمال المطحنة الكروية الطريقة الأكثر شيوعاً واعتماداً في الورش والمصانع الصغيرة في سوريا لتحضير أكسيد الرصاص النشط، لما تتميز به من سهولة التحضير وتكلفة منخفضة نسبياً، وتتميز هذه الطريقة بإمكانية تنفيذها بواسطة تجهيزات محلية ضمن بيئات صناعية محدودة الإمكانيات. وتكون وحدة التحضير من:

- أسطوانة فولاذية دوارة بقطر حوالي m (1.2-1.5) وطول m (1.5-2) مبطنة من الداخل لحماية الجدران من التآكل بفعل الاحتكاك.
- يوضع ضمن الأسطوانة ما يقارب kg (500) من كرات الرصاص بقطر موحد يتراوح بين mm (1.5-2).
- تدور الأسطوانة بواسطة محرك كهربائي بسيط بسرعة منخفضة تتراوح بين 25 إلى 30 دورة في الدقيقة.

- مراقبة درجة حرارة الاسطوانة بواسطة ميزان حراري تقليدي يثبت خارجياً على جسم الاسطوانة. ويوضح الشكل (1) مخطط مطحنة الكرات لتحضير أكسيد الرصاص.



الشكل (1) مخطط المطحنة الكروية لأكسدة كرات الرصاص

2-3 سير عملية تحضير أكسيد الرصاص في المطحنة الكروية

ينتج أكسيد الرصاص النشط (**Pbo**) داخل المطحنة الكروية وفق آلية بسيطة تعتمد على الدوران المستمر للأسطوانة الفولاذية المحلية بكرات الرصاص ويمكن تلخيص مراحل سير العملية كالتالي:

- دوران الأسطوانة المستمر فإن الاحتكاك الميكانيكي بين كرات الرصاص، يولد حرارة موضعية على أسطح الكرات المعدنية.
- تتفاعل الأسطح الساخنة لكرات الرصاص مع الأوكسجين الجوي، ويبدا تشکل طبقة من أكسيد الرصاص(**PbO**) على السطح.
- تستمر العملية على مدى من **h(12-6)** وتختلف المدة باختلاف درجة حرارة الجو المحيط، سرعة دوران الأسطوانة ونقاوة الرصاص المستعمل.
- يُراقب العامل حرارة الأسطوانة كل **m(15-30)** لضمانبقاء النظام ضمن المجال الحراري المطلوب **C° (90-100)**. عند حدوث ارتفاع في درجة الحرارة عن الحد المسموح، يُرش الماء يدوياً على الأسطوانة لتبريدها، أو تُفتح فتحات التهوية لزيادة تدفق الهواء البارد [8].

2-3-1 تأثير كمية الرصاص على جودة أكسيد الرصاص المنتج:

تؤدي كمية الرصاص المستعملة داخل الأسطوانة أثراً محورياً في تحديد كفاءة التفاعل وجودة الأكسيد الناتج وتعد كمية kg (500) من كرات الرصاص ذات القطر المتماثل كمية مثالية ضمن النظام المحلي المستعمل وذلك لما تحققه من:

1) مساحة سطح تفاعل كافية للأكسدة.

2) توازن حراري ديناميكي ضمن الأسطوانة.

3) تجانس في توزيع الأكسيد على سطح الكرات.

في المقابل فإن خفض كمية الرصاص عن هذا الحد قد يؤدي إلى:

1) ضعف في معدل الأكسدة.

2) ظهور أكسيد غير متجانس.

3) انخفاض جودة الألواح الكهروكيميائية المصنعة لاحقاً.

2-3-2 تفريغ الأكسيد وجمعه بعد انتهاء التفاعل:

بعد التأكد من اكتمال التفاعل (من خلال لون الأكسيد ومظهره):

1. إيقاف دوران الإسطوانة وفتح بوابة التفريغ بشكل يدوي.

2. جمع الأكسيد المتكون يدوياً بواسطة مجارف معدنية نظيفة.

3. غربلة الأكسيد في غربال معدني لفصل الكتل غير المتفاعلة.

4. يُنقل الأكسيد المغربل إلى حاويات بلاستيكية محكمة الإغلاق لمنع

امتصاص الرطوبة أو انتشار الغبار بحيث يمكن استعماله مباشرة

في تحضير عجائن الألواح الموجبة أو السالبة لمدخرات الرصاص

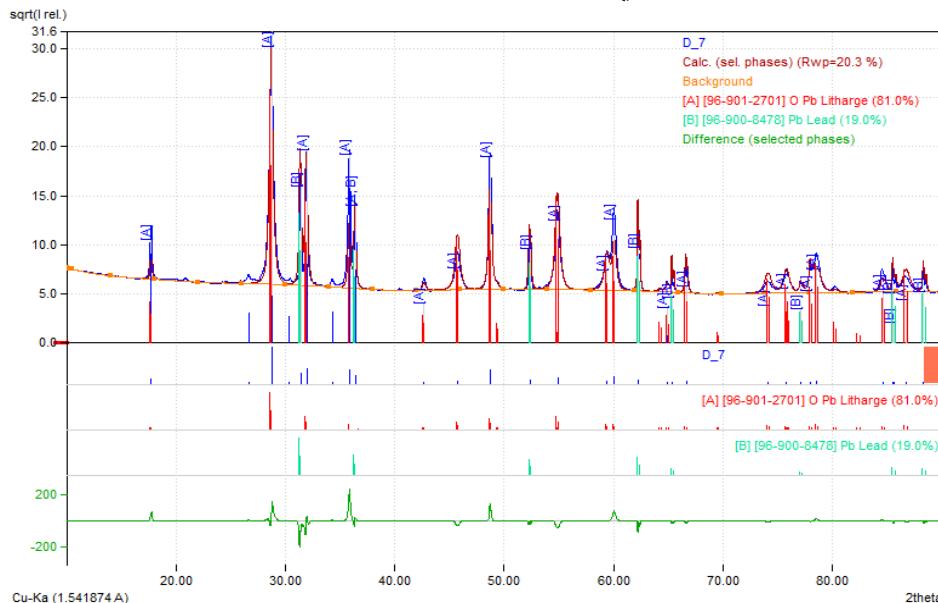
الحمضية.^[8]

3- تحليل البنية البلورية لأكسيد الرصاص المحضر بتقنية XRD
 حل نمط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة بواسطة برنامج !Match (الإصدار ،CRYSTAL IMPACT – Bonn, Germany (2024)، من تطوير شركة Crystallography Open Database – (Inorganic subset (COD-Inorg) (اصدار 2024.12.08).

اعتمد التحليل على تقنية المطابقة المعتمدة على القمم (Peak-based search)، مع تفعيل خاصية التصحيح التلقائي لانزياح زاوية الانعراج (match)، (أثناء عملية البحث عن الأطوار البلورية (Zero-point correction) لتحسين دقة تحديد الأطوار البلورية.

كما تم تقدير الحجم البلوري بواسطة معادلة Scherrer، وتقييم جودة المطابقة عبر مؤشر Figure-of-Merit (FoM)

يعرض الشكل (2) نمط حيود الأشعة السينية للعينة، مبيناً التوزيع الطوري ومطابقتة مع الأطوار المرجعية المعتمدة في قاعدة البيانات.



الشكل (2): نمط انعراج الأشعة السينية لعينة أكسيد الرصاص المصنوع بطريقة مطحنة الكرات

1-3 التحليل الطوري الكمي والنوعي للعينة

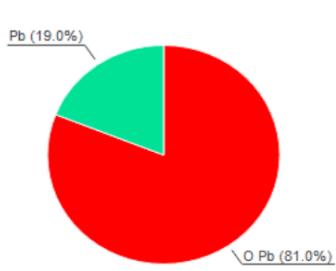
أجري التحليل الكمي للأطوار البلورية بواسطة طريقة النسبة المرجعية لشدة الانعراج (Reference Intensity Ratio – RIR)، والتي تعتمد على مقارنة شدة القمم المقابلة في نمط انعراج الأشعة السينية مع القيم المرجعية المعتمدة، بغية تقدير النسب الوزنية بدقة.

أظهر التحليل النوعي للعينة وجود طورين بلوريين رئيسيين: الطور ألفا لأكسيد الرصاص (PbO - α)، يتبلور ضمن النظام البلوري الرباعي (Tetragonal system)، ويشكل النسبة الأكبر من التركيب الكلي للعينة، حيث يقدر بحوالي 81%. اكتشف هذا الطور من خلال بطاقة البيانات **COD: 96-901-2701**.

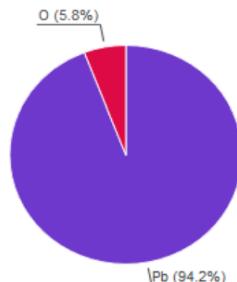
- طور الرصاص المعدني (Pb): يشكل هذا الطور نسبة 19% من التركيب الكلي للعينة، ويعود إلى الرصاص النقي في الطور المكعب متمركز الوجه **COD: Face-Centered Cubic – FCC**. اكتشف عليه بواسطة بطاقة **.Fm $\bar{3}m$ 96-900-8478**

يمثل الشكل (3) (المخطط الدائري – **Pie Chart**) النسب الوزنية للأطوار المكونة للعينة، إضافةً إلى التحليل العنصري الموازي لها.

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



الشكل (3): التوزيع الطوري للعينة (مخطط دائري) (pie chart)

2-3 القم غير المعرفة وتحليلها المحتمل

بلغت نسبة القم غير المعرفة في نمط حيود الأشعة السينية للعينة حوالي 6.2% من إجمالي مساحة قم الانعراج، وهي قم لم تتم مطابقتها مع الأطوار المرجعية في قاعدة البيانات المستعملة. يُحتمل أن تعود هذه القم إلى عدة عوامل مرتبطة بطريقة التحضير الميكانيكي وشروط التجربة، من أبرزها:

1) تشكّل أطوار بلورية نانوية غير مستقرة نتيجة الإجهاد الميكانيكية العالية أثناء عملية الطحن.

2) ظهور أطوار ثانوية لأكسيد الرصاص مثل:

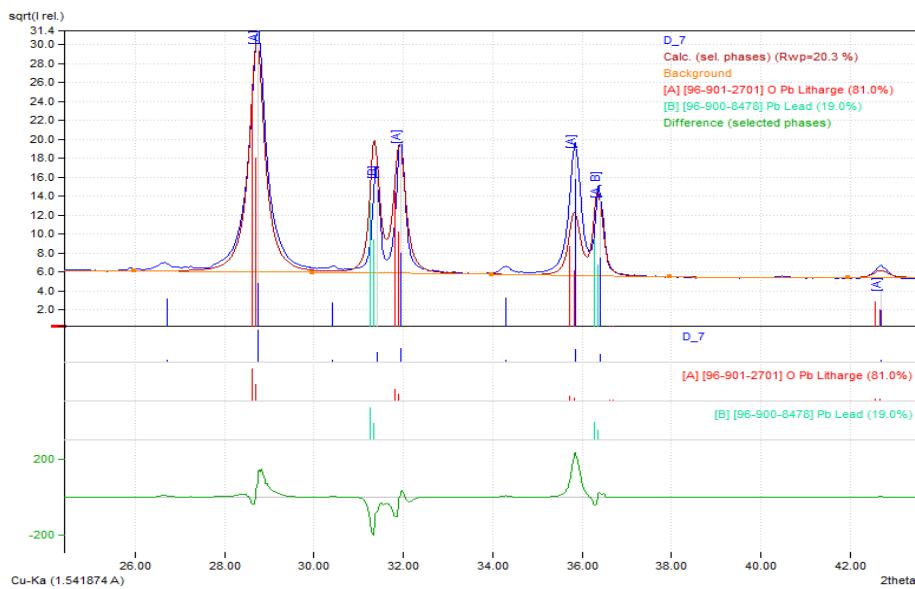
- Massicot ($\beta\text{-PbO}$)
- Red Lead (Pb_3O_4)

3) ظهور مركبات أخرى محتملة مثل Pb_2O_3 أو $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

4) احتمالية وجود تلوث معدني ناتج عن جدران الأسطوانة المعدنية (خاصة عند استعمال الفولاذ أو الحديد)، وهذا قد يؤدي إلى ظهور قم تعود لأكسيد الحديد مثل Fe_3O_4 أو Fe_2O_3 .

5) تشكّل مركبات سطحية نتيجة تفاعل العينة مع الهواء أو الرطوبة، مثل PbSO_4 أو PbCO_3 .

يُعد تحديد الهوية البلورية لهذه القم تحدياً كبيراً، خاصة عند استعمال نمط XRD منخفض الحساسية أو في حال وجود المركبات بتركيزات ضئيلة. يعرض الشكل (4) المواقع التقريبية للقم الثلاث التي لم يُتعرف عليها مرجعاً، يُوصى بإجراء تحليل Rietveld refinement مستقبلاً للحصول على توصيف بلوري أكثر دقة وشمولاً.



الشكل (4): القيم الثلاثة لقمم الناتجة عن الشوائب.

3-3 حجم الحبيبات البلورية

يوضح الجدول (2) القيم التفصيلية لحجم الحبيبات البلورية مع تحديد الطور البلوري المموافقة لكل شدة.

الجدول (2): تفاصيل حجم الحبيبات البلورية لقمم الحبيبات مع مرجعيتها لكل طور.

| 2theta [deg] | d [Å] ⁰ | I/I ₀ | Counts | FWHM exp. peak | FWHM sample | Correlated phase(s) | Crystalli te size [nm] |
|-----------------|--------------------|------------------|--------|----------------------|----------------|------------------------|------------------------------|
| 17.77 | 4.9921 | 110.2 | 7216 | 0.1767 | 0.1381 | Litharge | 60.88 |
| 26.72 | 3.3370 | 9.6 | 2845 | 0.7968 | 0.7896 | | 10.81 |
| 28.75 | 3.1052 | 1000. | 105821 | 0.2856 | 0.2652 | Litharge | 32.33 |
| 30.40 | 2.9402 | 7.7 | 2139 | 0.7543 | 0.7467 | | 11.53 |
| 31.41 | 2.8484 | 253.2 | 14267 | 0.1520 | 0.0479 | Lead | 18.001 |
| 31.96 | 2.8007 | 381.5 | 24359 | 0.1723 | 0.0540 | Litharge | 159.97 |
| 34.30 | 2.6144 | 10.4 | 1316 | 0.3409 | 0.2889 | | 30.08 |
| 35.86 | 2.5042 | 364.2 | 30092 | 0.2230 | 0.1753 | Litharge | 49.79 |
| 36.40 | 2.4685 | 192.0 | 11907 | 0.1673 | 0.1125 | Litharge | 77.70 |
| 42.68 | 2.1184 | 15.9 | 1694 | 0.2868 | 0.2700 | Litharge | 33.02 |
| 45.75 | 1.9832 | 56.7 | 10315 | 0.4911 | 0.4818 | Litharge | 18.71 |

| | | | | | | | |
|-------|--------|-------|-------|--------|--------|----------|--------|
| 48.72 | 1.8691 | 356.8 | 34190 | 0.2586 | 0.2414 | Litharge | 37.76 |
| 52.35 | 1.7476 | 90.6 | 6848 | 0.2039 | 0.1808 | Lead | 51.18 |
| 54.88 | 1.6731 | 154.8 | 24690 | 0.4305 | 0.4198 | Litharge | 22.29 |
| 59.37 | 1.5567 | 53.9 | 9797 | 0.4903 | 0.4808 | Litharge | 19.88 |
| 60.04 | 1.5410 | 157.8 | 22012 | 0.3766 | 0.3642 | Litharge | 26.34 |
| 64.88 | 1.4372 | 12.2 | 1401 | 0.3091 | 0.2935 | Litharge | 33.52 |
| 65.33 | 1.4284 | 21.1 | 1508 | 0.1927 | 0.1665 | Lead | 59.25 |
| 66.61 | 1.4039 | 32.5 | 3499 | 0.2904 | 0.2735 | Litharge | 36.33 |
| 74.08 | 1.2799 | 13.8 | 3992 | 0.7814 | 0.7753 | Litharge | 13.42 |
| 75.79 | 1.2551 | 29.5 | 6446 | 0.5895 | 0.5815 | Litharge | 18.10 |
| 77.07 | 1.2374 | 11.5 | 1344 | 0.3151 | 0.2989 | Lead | 35.52 |
| 77.92 | 1.2260 | 27.3 | 2608 | 0.2577 | 0.2368 | Litharge | 45.11 |
| 78.52 | 1.2182 | 55.4 | 13206 | 0.6438 | 0.6354 | Litharge | 16.88 |
| 84.55 | 1.1460 | 28.9 | 5081 | 0.4743 | 0.4625 | Litharge | 24.27 |
| 85.48 | 1.1360 | 25.3 | 1409 | 0.1503 | 0.1072 | Lead | 105.47 |
| 85.61 | 1.1345 | 4.1 | 1646 | 1.0729 | 1.0677 | Lead | 10.60 |
| 86.67 | 1.1234 | 19.2 | 5562 | 0.7834 | 0.7762 | Litharge | 14.71 |
| 88.25 | 1.1073 | 27.0 | 1846 | 0.1848 | 0.1507 | Lead | 76.75 |

تشير النتائج أن متوسط الحجم البلوري لحببات أكسيد الرصاص المحضره بواسطة تقانة المطحنة الكروية هو بحوالي nm (39)[9]. مما يؤكد على بنите النانوية الدقيقة والناعمة وحسبنا متوسط الحجم البلوري لطور الرصاص المعدني بحوالي 71.17nm. مما يجعله مناسب لمدخلات الرصاص الحمضية.

4- تحضير الغرافين بطريقة التقشير الكهروكيميائية:

Preparation of graphene by electrochemical exfoliation method:

4- خطوات العمل وتجهيز الخلية الكهروكيميائية :

Work steps and preparation of the electrochemical cell:

حضر الغرافين بواسطة تقانة التقشير الكهروكيميائي، التي تتيح الحصول على صفائح نانوية رقيقة لها خواص كهروكيميائية مستقرة. قُيمت الخواص الكهربائية للعينة المحضره من خلال قياس الناقليه الكهربائيه لمحلول الغرافين، إضافة إلى إجراء قياسات فولط أمبيرومترية دورانية (Cyclic Voltammetry – CV) بواسطة خلية

كهروكيميائة ثلاثة الأقطاب، بغية دراسة سلوك المادة وتفاعلاتها الكهروكيميائية. كما أجريت دراسات بنوية بواسطة حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction – XRD) لتحليل البنية البلورية للغرافين والتحقق من درجة التبلور وتركيب الطبقات الناتجة عن عملية التحضير. حدد نوع الأقلام وتركيز الملح والكمون المطبق بالاعتماد على دراسة أجريت بجامعة إدلب لتقشير الغرافين حددت من خلالها القيم المثلث للكمون المطبق أثناء عملية التقشير ونوع القلم ونوع وتركيز محلول. الجدول (3): يوضح الشروط المثلث لتحضير الغرافين.^[3]

الجدول (3): يوضح الشروط المثلث لتحضير الغرافين

| القيمة المثلث | البارمترات |
|---------------|------------------------|
| B6 | نوع القلم |
| Na_2SO_4 | نوع محلول الملح |
| 10 Volt | الجهد الكهربائي المطبق |
| 1.06 Amp | التيار الكهربائي |
| 0.1M | تركيز الألكترونوليت |

• تحضير محليل الأملاح Preparation of salt solutions

حسبت وزن الملح اللازم للتحضير بواسطة العلاقة:

$$\frac{M \cdot V}{1000} = \frac{W}{M_W}$$

حيث:

M : التركيز المولاري للملح المطلوب (mol. L⁻¹)

V : حجم محلول ml

W : وزن الملح اللازم g

M_W : الكتلة المولية للملح (g/mol)

لتحضير محلول كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) بتركيز 0.1 M

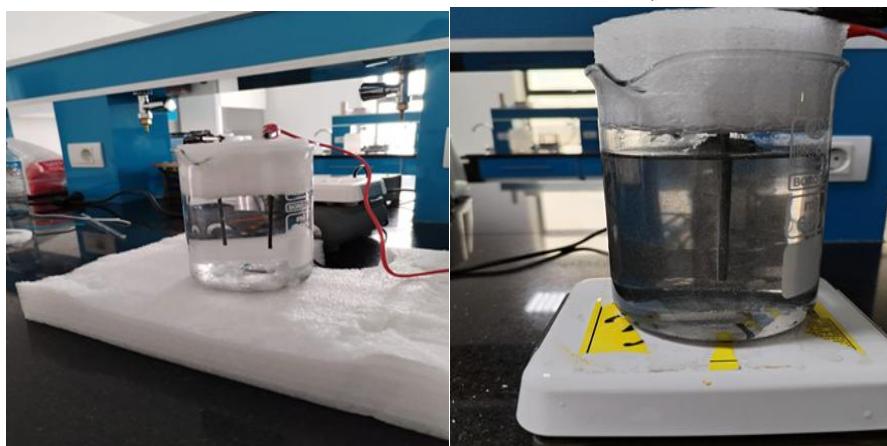
تم وزن **3.551 g** من الملح اللامائي، ثم نُقل إلى دورق حجمي سعة **250 ml**.
أذيب الملح بواسطة كمية مناسبة من الماء المقطر، ثم استكمل الحجم حتى العالمة العيارية للحصول على محلول بالمواصفات المطلوبة [1][2][3].

- **تجهيز الخلية الكهروكيميائية:**

preparation of the electrochemical cell:

جُهزت الخلية الكهروكيميائية في مختبرات جامعة ادلب وجامعة المعارف كما هو موضح بالشكل (5)، من أجل إجراء عملية التقشير الكهروكيميائي للغرافيت وقد تضمنت:

- 1- منبع تغذية كهربائي (Power Supply): يعطي جهد بين **1-30 volt** ، وتيار كهربائي **A 1-10** (A) ومحضر بتوصيات كهربائية.
- 2- بيكر زجاجي سعة **250ml** يحوي محلول الكهريليت الملحي.
- 3- أقلام الرصاص تجارية من نوع **B6** حيث أزيلت الطبقة الخشبية للحصول على نواة قلم الرصاص، ثم وصلت نواتا القلمين مع المغذي الكهربائي عن طريق التوصيات الكهربائية حتى يؤدي أحدهما قيمته القطب الموجب والذي ستحصل عليه عملية التقشير الكهروكيميائي في حين يؤدي القلم الآخر مهمة القطب السالب المتمم للدارة ولن يطرأ عليه أي تفاعل أو تغير.



الشكل (5): يوضح الخلية الكهروكيميائية المحضرّة من أجل تحضير الغرافين بطريقة التقشير الكهروكيميائي

• آلية التقشير الكهروكيميائي:

The mechanism of Electrochemical Exfoliation:

لدى تطبيق جهد كهربائي محدد على الخلية تبدأ عملية التقشير الكهروكيميائية للقطب الموجب حيث نلاحظ تأكّل القطب الموجب تدريجياً مع الزمن، ويمكن أن نفسر عملية التقشير الكهروكيميائية للقطب الموجب كما يلي:

تتجذب الأيونات السالبة للملح (الكهروليت) إلى المسارى الموجب بعد تطبيق الجهد الكهربائي على الخلية لتتغلغل بين طبقات الغرافيت، ما يؤدي إلى إضعاف الروابط π بين الطبقات وكسر قوى فاندرفالس ومن ثم فإنه يزداد التباعد بين الطبقات وتتفصل بعضها عن بعض على شكل طبقات طافية على سطح محلول أما الباقي من لب قلم الرصاص (الطين والشمع) يُكون راسباً أسود اللون يتربّس في قعر الإناء الزجاجي. وتجدر الإشارة هنا إلى أن بعض أجزاء الغرافيت غير الخاضعة لعملية التقشير يمكن أن تترسب في قعر الإناء أيضاً. تُجمع طبقة الغرافين الطافية بحذر وتوضع على ورقة ترشيح تم وزنها بدقة مسبقاً، ثم تتم عملية غسل وتنظيف الغرافين المستخلص بالماء المقطر عدة مرات ومن ثم تُجفف الورقة بواسطة فرن عند الدرجة 100°C لمدة ساعة. ثم حُسب وزن الغرافين المستخلص. [3]

$$\text{وزن الغرافين} = \text{وزن ورقة الترشيح مع الغرافين} - \text{وزن ورقة الترشيح}$$

$$m = m_1 - m_2$$

حيث: m_1 : وزن رقة الترشيح مع الغرافين (gr).

m_2 : وزن ورقة الترشيج (gr).

m : وزن الغرافين (gr).

الجدول (4): يوضح نوع القلم - وزن الغرافين المحضر - النسبة المئوية

| نسبة المئوية للغرافين المحضر % | وزن الغرافين (gr) | وزن الغرافيت في نواة قلم الرصاص (gr) | وزن نواة قلم الرصاص (gr) | نوع القلم |
|--------------------------------------|----------------------|---|--------------------------------|-----------|
| 89.01 | 0.883 | 0.992 | 1.122 | 6B |

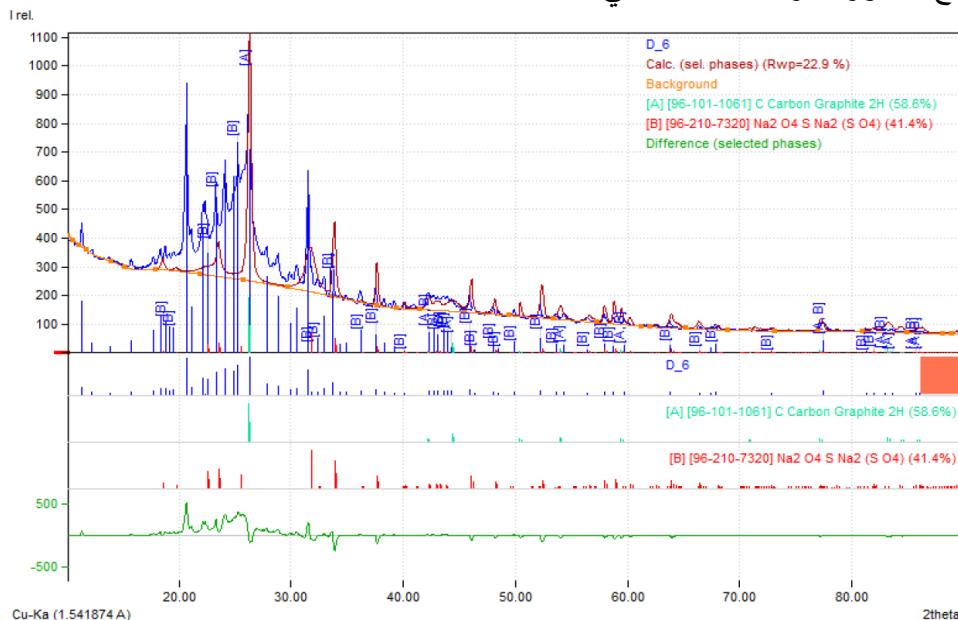
4-1 تحليل البنية البلورية لمسحوق الغرافيت الناتج من تقشير أقلام الرصاص نوع B6 بواسطة XRD

حل نمط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة بواسطة برنامج !Match (الإصدار 2024)، من تطوير شركة CRYSTAL IMPACT – Bonn, Germany، باعتماد على قاعدة البيانات المفتوحة Crystallography Open Database (Inorganic subset (COD-Inorg) – إصدار 2024.12.08).

اعتمد التحليل على تقنية المطابقة المعتمدة على القمم (Peak-based search)، مع تفعيل خاصية التصحيح التلقائي لانزياح زاوية الانعراج (Zero-point correction) أثناء عملية البحث عن الأطوار البلورية (20) لتحسين دقة تحديد الأطوار البلورية.

كما قدر الحجم البلوري بواسطة معادلة Scherrer، وتقييم جودة المطابقة عبر مؤشر Figure-of-Merit (FoM)

يعرض الشكل (6) نمط حيود الأشعة السينية للعينة، مبيناً التوزيع الطوري ومطابقته مع الأطوار المرجعية المعتمدة في قاعدة البيانات.



الشكل (6): نمط حيود الأشعة السينية لعينة الغرافين المحضره بواسطة أقلام رصاص B6 و محلول كبريتات الصوديوم.

4-2 التحليل النوعي والكمي للأطوار البلورية

أجري التحليل الكمي للأطوار البلورية بواسطة طريقة النسبة المرجعية لشدة الانعراج (Reference Intensity Ratio – RIR)، التي تعتمد على مقارنة شدة القمم المقابلة في نمط الحيود مع القيم المرجعية. وقد حدد طوران بلوريان رئيسيان:

• طور الغرافيت (Graphite – 2H)

يشكل هذا الطور النسبة الأكبر من تركيب العينة، إذ قدرت نسبته الوزنية بحوالي 58.6% يتبلور هذا الطور ضمن النظام البلوري السادس (Hexagonal)، وينتمي إلى الزمرة الفراغية $P6_3mc$. حدد هذا الطور من خلال بطاقة البيانات 96-101-1061 . COD:

• طور كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)

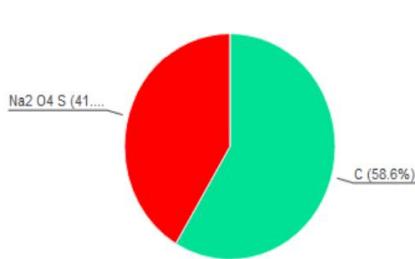
يمثل الطور الثانوي في العينة بنسبة وزنية تصل إلى 41.4%， وهو ناتج مباشر من استعمال محلول Na_2SO_4 كإلكتروليت خلال عملية التقشير الكهروكيميائي.

يتبلور هذا الطور ضمن النظام البلوري المعيني القائم (Orthorhombic)، وينتمي إلى الزمرة الفراغية $Cmcm$.

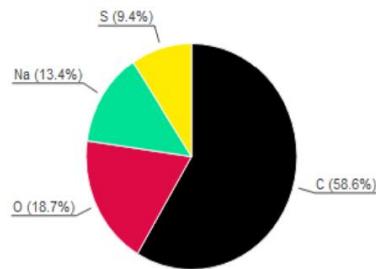
حدد بواسطة بطاقة البيانات 96-210-7320 . COD:

يوضح الشكل (7) التوزيع الطوري للعينة وفق نسبها الوزنية بواسطة مخطط دائري (Pie Chart).

Phase composition (Weight %) calc. by RIR method



Elemental composition (Weight %) calc. by RIR method



الشكل (7): التوزيع الطوري للعينة وفق نسبها الوزني

4-3 التحليل العنصري النظري

استناداً إلى النسب الوزنية للأطوار المحددة، يمكن تقدير التركيب العنصري النظري للعينة. الجدول يوضح (5) النسب الوزنية للأطوار المحددة.

الجدول يوضح الجدول:(5) يوضح النسب الوزنية للأطوار المحددة.

| العنصر | النسبة الوزنية(%) |
|--------|-------------------|
| C | 58.6 |
| O | 18.7 |
| Na | 13.4 |
| S | 9.4 |

4-4 القمم غير المعرفة وتحليلها المحتمل

بلغت نسبة القمم التي لم تُتطابق أطواراً معروفة ضمن قاعدة البيانات حوالي **11.97%** من المساحة الكلية لقمم الانعراج. ويُحتمل أن تعود هذه القمم إلى شوائب ناتجة عن تركيبة أقلام الرصاص، مثل بقايا الغضار والتي لم تستطع تحديد هويتها بدقة.

4-5 حساب حجم البلورات (Crystallite Size)

حسب الحجم البلوري المتوسط للطوريين بواسطة البرنامج وبالاعتماد على معادلة Scherrer بالاعتماد على قيم عرض القمم عند نصف أقصى ارتفاع (FWHM) كما يأتي:

أظهرت النتائج أن الحجم البلوري لطور Graphite-2H بلغ حوالي 28.01 nm [10]، في حين بلغ الحجم البلوري لطور Na_2SO_4 حوالي 27 nm [11]. يوضح الجدول (6) الحجم البلوري المتوسط للطوريين.

الجدول (6): الحجم البلوري المتوسط للطوريين.

| الحجم | الطور |
|-------|--------------------------|
| 28.0 | Graphite – 2H |
| 26.99 | Na_2SO_4 |

يشير ذلك إلى أن المواد الناتجة تتكون من بلورات نانوية، وهو ما يعزز إمكانية استعمال المسحوق الناتج في التطبيقات التي تحتاج أسطح ذات مساحة نوعية كبيرة مثل الإلكترونيات الكهروكيميائية المستعملة في تخزين الطاقة.

6-4 الملاحظات العامة والنتائج

الملاحظات:

- مؤشر جودة المطابقة (FoM) لكل من الطوريين < 0.59 وهو مؤشر جيد.
- لم يُفعّل نموذج Rietveld refinement، والذي يُنصح به لاحقًا لتحسين الدقة الكمية.
- يشير النطاق الواسع لخلفية النمط (81.4% من الإشعاع الكلي) إلى احتمال وجود طور ذي حجم بلوري نانوي والذي يعود للغرافيت النانوي (الغرافين).

النتائج

تُظهر نتائج XRD أن العينة الناتجة من تقطير أقلام الرصاص نوع 6B في محلول Na_2SO_4 تتكون بشكل رئيسي من:

- طور الغرافيت البلوري النانوي: (~59%) وهو المادة الفعالة المستخلصة.
- طور كبريتات الصوديوم: (~41%) ناتج عن محلول التقطير.
- قم غير معرفة: (~12%) قد تمثل أطواراً الشوائب الغضاربية الموجودة في تركيب أقلام الرصاص.

تدل النتائج على فعالية طريقة التقطير الكهروكيميائي في إنتاج مسحوق غني بالغرافيت النانوي، ما يُرشحه للتطبيقات المتقدمة في المجالات الكهروكيميائية والطاقة.

4-7 قياس الناقلية الكهربائية لعينات المحضر:

Measurement Of Electrical Conductivity of Prepared Samples

قيس الناقلية الكهربائية لعينات المحضر بواسطة جهاز قياس الناقلية الكهربائية للمحاليل، وذلك عند درجة حرارة تبلغ 16°C . شملت القياسات كلاً من أكسيد الرصاص (PbO) ، والغرافين ، والغرافيت ، والكريون النشط.

الجدول (7): الناقلية الكهربائية لعينات

| الناقلية الكهربائية ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | المادة |
|---|----------------------------------|
| 53.1 | الغرافين (Graphene) |
| 3.17 | أكسيد الرصاص (PbO) |
| 10.08 | الغرافيت (Graphite) |
| 5.12 | الكريون النشط (Activated Carbon) |

النتائج:

- نستخلص من الدراسة السابقة أنه عند اختيار نوع أقلام الرصاص من النوع 6B واستعمال محلول ملحى Na_2SO_4 كإلكتروليت بتركيز 0.1M وتطبيق جهد

كهربائي **10V** على الخلية الكهروكيميائية حصلنا على مردود للغرافين **89.01%** من وزن نوى أقلام الرصاص وبمعدل ناقلية كهربائية **$\mu\text{s}/\text{cm}$ 53.1**.

أظهرت النتائج أن الغرافين يتمتع بأعلى ناقلية كهربائية، ما يبرر استعماله محسناً فعال في أقطاب المدخرات. في المقابل، جاءت ناقلية أكسيد الرصاص منخفضة نسبياً، ما يعزز من أهمية تحسينه بإضافة مواد ذات ناقلية كهربائية عالية مثل الغرافين.

تعزي هذه القيم إلى الطبيعة الغروية للمحاليل المستخدمة، إذ إن الجسيمات المضافة لا تذوب بشكل حقيقي في الماء، ولا تسهم مباشرة في التوصيل الأيوني كما تفعل الأملاح أو المركبات الأيونية. بل تعتمد الناقلية الكهربائية للمعلمات الغروية على عدة عوامل متراكبة، منها:

- درجة استقراريه التشتت الغروي للمادة ضمن الوسط المائي.
- قدرة الجسيمات على تشكيل مسارات ناقلة (**Percolation Paths**) عبر التلامس المتكرر.
- الخصائص السطحية للجسيمات، مثل وجود مجموعات وظيفية مؤينة أو شحنات سطحية.
- الحركة الكهربائية للجسيمات (**Electrophoretic Mobility**) داخل محلول.

تُعد القيمة المرتفعة للغرافين (**$\mu\text{S}/\text{cm}$ 53.1**) منطقية في ضوء بنيته ثنائية الأبعاد ومساحته السطحية العالية، ما يمنحه قدرة أفضل على التشتت في الماء وتكون شبكة ناقلة للشحنات مقارنة بالغرافيت والكربون النشط. أما أكسيد الرصاص، فطبعيته شبه الموصلة ومحدودية ذوبانه في الماء النقي تفسّر انخفاض ناقليته الكهربائية. من المهم التأكيد على أن هذه القيم لا تعبّر عن الناقلية النوعية الحقيقية للمواد الصلبة، بل تمثل التوصيل الكلي لنظام غروي داخل وسط مائي شبه نقي من الشوارد.

رغم ذلك، تبقى هذه القياسات ذات فائدة كمؤشر نسبي على قابلية المواد لتكوين بيئة ناقلة عند استخدامها في أقطاب المدخرات أو في المحاليل الكهروكيميائية.

References

- [1] K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng and K. Müllen, "Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 16, pp. 6083-6091, 31 March 2014.
- [2] A. Ambrosi and M. Pumera, "Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications," *Chemistry – A European Journal*, vol. 22, no. 1, pp. 153-159, 4 January 2016.
- [3] Al-Abdo, F., Halabi, M., & Al-Ahmad, W. (2023). Extraction of graphene by electrochemical exfoliation method and enhancement of structural and optical properties of graphene films loaded with metal oxides and silver/gold nanoparticles (in Arabic).
- [4] K. Varshney, P. K. Varshney, K. Gautam, M. Tanwar, and M. Chaudhary, "Current trends and future perspectives in the recycling of spent lead acid batteries in India," *Mater. Today, Proc.*, vol. 26, pp. 592–602, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.168>.
- [5] M. G. Mayer and D. A. Rand, "Leady oxide for lead/acid battery positive plates: scope for improvement?," *Journal of Power Sources*, vol. 59, no. 1-2, pp. 17-24, March–April 1996.
- [6] L. Prout, "Aspects of lead/acid battery technology 8. Battery oxide," *Journal of Power Sources*, vol. 47, no. 1-2, pp. 197-217, 1 January 1994.
- [7] X. Wang, L. Wang, D. Wu, D. Yuan, G. Hang and W. Xu, "PbO₂ materials for electrochemical environmental engineering: A review on synthesis and applications,"

Science of The Total Environment, vol. 855, p. 158880, 10 January 2023.

- [8] D. Pavlov, P. Nikolov and T. Rogachev, "Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance," Journal of Power Sources, vol. 196, no. 11, pp. 5155-5167, 1 June 2011.
- [9] Boher, P., Garnier, P., Gavarri, J. R., & Hewat, A. W. (1985). Monoxyde quadratique PbO_α(I): Description de la transition structurale ferroélastique. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(3), 343–350. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90197-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90197-5)
- [10] Tanaka K., Naruse H., Morikawa H., Marumo F., "Phase-transition process of Na₂S O₄(III) to Na₂S O₄(I) and anharmonic thermal vibration", *Acta Crystallographica B* (39,1983-) 47, 581-588 (1991)
- [11] Hassel O, "Ueber die Kristallstruktur des Graphits.", *Zeitschrift fuer Physik* 25, 317-337 (1924)