



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية – كلية التربية
قسم الكيمياء

**تحضير مترابكات نانوية لأوكسيد الكرافين المختزل / اوكسيد الزنك
المشوب بالنحاس بطريقة التمدوب الحراري ودراسة فاعليتها
التحفيزية الضوئية في تحطيم الصبغة الزرقاء الفعالة / 4**

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية / جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء / الكيمياء الفيزيائية

من قبل

علي محسن جساب

بكالوريوس تربية كيمياء (٢٠١٣ - ٢٠١٤)

كلية التربية / جامعة القادسية

إشراف

أ. د. حسن عباس حبيب

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَلَوْ لَا فَضْلُ اللّٰهِ عَلَیْكَ وَرَحْمَتُهُ لَهَمَّتْ طَائِفَةٌ مِنْهُمْ أَنْ يُضِلُّوكَ وَمَا يُضِلُّونَ إِلَّا أَنْفُسَهُمْ

وَمَا يَضُرُّونَكَ مِنْ شَيْءٍ وَأَنْزَلَ اللّٰهُ عَلَیْكَ الْكِتَابَ وَالْحِكْمَةَ وَعَلَّمَكَ مَا لَمْ تَكُنْ تَعْلَمُ

وَكَانَ فَضْلُ اللّٰهِ عَلَیْكَ عَظِیْمًا

صَدَقَ اللّٰهُ العَلِیُّ العَظِیْمُ

سورة النساء / الآية (۱۱۳)

أقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد لنا اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (تحضير مشتقات نانوية لأوكسيد الزنك المختزل /اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بطريقة التمنوب الحراري ودراسة فاعليتها التحفيزية الضوئية في تعظيم الصبغة الزرقاء الفعالة / 4) وقد ناقشنا الطالب (علي محسن جساب) في محتوياتها وفيما لها من علاقة بها ووجدناها انها جديرة بالقبول بدرجة (أسيار) للحصول على درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية .

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : ايد فاضل محمد

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة بابل/ كلية العلوم للبنات

التاريخ: ٢٠١٧/١٠/٢

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم : الدكتور حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة القادسية/كلية التربية

التاريخ: ٢٠١٧/١٠/٢

رئيس اللجنة

التوقيع:
الاسم :عامر موسى جودة

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة / كلية العلوم

التاريخ: ٢٠١٧/١٠/٢

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية/ كلية التربية

التاريخ: ٢٠١٧/١٠/٢

مضيفة عمادة كلية التربية

التوقيع:
الاسم : الدكتور خالد جواد العائلي

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: ٢٠١٧ / ١٠ / ٢

إقرار المشرف

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة : (تحضير متراكبات نانوية لأوكسيد الكرافين المختزل /اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بطريقة التمدوب الحراري ودراسة فاعليتها التحفيزية الضوئية في تحطيم الصبغة الزرقاء الفعالة / 4) قد اشرفت عليها في كلية التربية بجامعة القادسية وهي من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء - الكيمياء الفيزيائية

التوقيع:

المشرف: أ. د. حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: / / ٢٠١٧

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / ٢٠١٧

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة: ((تحضير متراكبات نانوية لأوكسيد الكرافين المختزل /اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بطريقة التذوب الحراري ودراسة فاعليتها التحفيزية الضوئية في تحطيم الصبغة الزرقاء الفعالة / 4)) قد تمت مراجعتها

من الناحية اللغوية .

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية:

التاريخ: / / ٢٠١٧

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة: ((تحضير متراكبات نانوية لأوكسيد الكرافين المختزل /اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بطريقة التذوب الحراري ودراسة فاعليتها التحفيزية الضوئية في تحطيم الصبغة الزرقاء الفعالة / 4) قد قومت علمياً وهي من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء- الكيمياء الفيزيائية .

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية:

التاريخ: / / ٢٠١٧

شكر وتقدير

الحمد لله الذي امر بالقراءة في مبدأ الوحي والرسالة ، الحمد لله على دوام فضاله وحميد أفعاله وتقديره الحسن الجميل ، وله الشكر على قضائه المعلل بأكمل التعليل ، فسبحان من لا يسأل عن فعله ولا ينازع في أمره ، وسبحان من كتب على نفسه الرحمة قبل ابتداء خلقه ، وله الحمد والثناء العلي كما وجب لوجهه البقاء السرمدى ، وكما جعل نبينا محمد (صلى الله عليه واله وسلم) خير النبيين واله ائمة افضل المخلوقين واختارهم على علم على العالمين ، ال المصطفى الطيبين الطاهرين صلواتك عليهم اجمعين وبعد فاني أتقدم ببالغ الشكر والامتنان والثناء الجميل الى استاذي المشرف أ.د. حسن عباس حبيب لما قدمه لي من متابعة وتوجيه وعون ومساعدة في عملي وأتمنى له كل الخير والصحة والنجاح والموفقية .

كما أتقدم بالشكر الجزيل الى عمادة كلية التربية متمثلة ا.د. خالد جواد العادلي . كما يسعني ان اشكر كادر قسم الكيمياء متمثلا أ.م.د ليث سمير جاسم . كما أتقدم بالشكر الجزيل الى ا.م.د قحطان عدنان الخفاجي لما ابداه من مساعدة لي في اكمال هذا البحث ، والى جميع استاذتنا الافاضل الذين لم يدخروا جهدا علينا والى كل من مد لي يد العون والمساعدة في انجاز هذا البحث.

الباحث

الخلاصة :

تضمنت هذه الرسالة تحضير اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل وكذلك اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس كما تم تحضير اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس و تم تحضير المتراكبات التالي $ZnO-CuO(3\%)/rGO$ ، $ZnO-CuO(1\%)/rGO$ ، CuO/rGO ، ZnO/rGO ، $ZnO-CuO(5\%)/rGO$ واستخدام تقنيات مختلفة في تشخيصها • ثم دراسة فعالية المواد والمتراكبات المحضرة في امتزاز وتحطيم صبغة Reactive Blue 4 بوجود مصدر ضوئي كما تم دراسة تأثير بعض العوامل مثل وزن العامل المساعد وتركيز الصبغة والدالة الحامضية وتأثير درجة الحرارة على تحطيم صبغة Reactive Blue 4 في محلولها المائي •

تضمنت الدراسة عدة أجزاء رئيسية : في الجزء الاول تم تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيويمر المعدلة ، وكذلك تم تحضير اوكسيد الكرافين المختزل عن طريق اختزل اوكسيد الكرافين باستخدام الهيدرازين (30%) • كذلك تم تحضير اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس واوكسيد الزنك المشوب باوكسيد النحاس باستخدام طريقة الحرارية بوجود هيدروكسيد الصوديوم واستخدام *Stainless steel*، و تم تشخيص ودراسة الخصائص التركيبية والكيميائية للمواد المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) وتقنية انحراف الاشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) •

اشارت نتائج القياسات الى تكون اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل و اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس واوكسيد الزنك المشوب باوكسيد النحاس و من خلال الاشعة تحت الحمراء التي اظهرت تكون المواد اعلى ،و كما واطهرت طورا بلوريا واضحا من خلال تقنية انحراف الاشعة

السينية وخصائص سطحية جيدة من خلال تقنية ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) .

وفي الجزء الثاني تم تحضير المترابكات CuO/rGO، ZnO/rGO ،

باستخدام ZnO-CuO(5%)/rGO، ZnO-CuO(3%)/rGO، ZnO-CuO(1%)/rGO

طريقة الحرارية بوجود الايثانول واستخدام Stainless steel . وتم تشخيص ودراسة

الخصائص التركيبية والكيميائية للمترابكات باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR)

وتقنية انحراف الاشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني

الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) . اشارت نتائج القياسات الاشعة تحت

الحمراء تكون المواد المحضرة و اظهرت تقنية انحراف الاشعة السينية تكون طور بلوري

واضح للمترابكات المحضرة ، ومن خلال تقنية مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني

الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) تم دراسة خصائص السطحية

اما الجزء الثالث فتضمن تطبيق المواد والمشوبات وكذلك المترابكات المحضرة في امتزاز

الصبغة في الظلام وتكسير صبغة Reactive Blue 4 تحت مصدر الضوء ذي قدرة

(400w) . حيث تم دراسة اختيار افضل عامل مساعد في امتزاز و تحطيم صبغة Reactive

Blue 4 وتم تحديد ZnO-CuO(5%)/rGO العامل المساعد الامثل في امتزاز و تحطيم

الصبغة Reactive Blue 4 كما تم دراسة تأثير وزن العامل المساعد على كمية امتزاز

وتحطيم الصبغة Reactive Blue 4 حيث وجده ان 0.08g/100ml الوزن الامثل

للعامل المساعد في امتزاز و تحطيم الصبغة Reactive Blue 4 كما تم دراسة تأثير تركيز

الصبغة Reactive Blue 4 على تحطيم وامتزاز الصبغة حيث وجده ان 60ppm التركيز

الامتثل للصبغة في امتزاز وتحطيم صبغة Reactive Blue 4 كما تم دراسة تأثير درجة

الحرارة على تحطيم وامتزاز صبغة Reactive Blue 4 حيث وجد ان 303K افضل درجة

• الحرارة في امتزاز وتحطيم صبغة Reactive Blue 4

(List of contents) قائمة المحتويات

الصفحة	Title	العنوان	التسلسل
I	Abstract	الخلاصة	
IV	List of contents	قائمة المحتويات	
X	List of tables	قائمة الجداول	
XII	List of figures	قائمة الأشكال	
XV	List of characters and abbreviations	المختصرات	
Chapter one			
الفصل الاول: المقدمة			
1	General introduction	مقدمة عامة	1-1
3	Activation Heterogeneous Photocatalysis	التحفيز الضوئي غير المتجانس	2-1
4	Nanomaterials	المواد النانوية	3-1
5	Classification of Nanomaterials	تصنيف المواد النانوية	4-1
5	Zero-Dimensional Nanomaterials	المواد النانوية صفرية البعد	1-4-1
6	One-Dimensional Nanomaterials	المواد النانوية احادية البعد	2-4-1
6	Two-Dimensional Nanomaterials	المواد النانوية ثنائية البعد	3-4-1
6	Three-Dimensional Nanomaterials	المواد النانوية ثلاثية البعد	4-4-1
7	production Methods of Nano Materials	طرق انتاج المواد النانوية	5-1
7	The Top-Down Approach	اقتراب من الاعلى الى الاسفل	1-5-1
8	The Bottom-up Approach	اقتراب من الاسفل الى الاعلى	2-5-1
8	The Bottom Approach	اقتراب من اسفل الى اسفل	3-5-1
8	Zinc Oxide Nanoparticles	اوكسيد الزنك النانوي	6-1
10	Application Of Zinc Oxide Nanoparticles	تطبيقات اوكسيد الزنك النانوي	7-1
10	Methed Making ZnO Visible Light Active	طرق جعل اوكسيد الزنك نشط ضوئيا	8-1
11	Metallic Doping	المشويات المعدنية	1-8-1
12	Non Metallic Doping	المشويات غير المعدنية	2-8-1
12	Semiconductor Coupling	ازدواج اشباه الموصلات	3-8-1
14	Surface Sensitization	حساسية السطح	4-8-1

15	Factors Affecting Photocatalytic Process	العوامل المؤثرة على التحليل الضوئي	9-1
15	Effect of pH	تأثير الدالة الحامضية	1-9-1
15	Catalyst Loading	تأثير العامل المساعد	2-9-1
16	Effect of Initial Dye Concentration	تأثير تركيز الصبغة الابتدائي	3-9-1
16	Surface Area of a Photocatalys	تأثير المساحة السطحية للعامل المساعد	4-9-1
16	Particle Size	تأثير حجم الجزيئات	5-9-1
17	Graphite	الكرافيت	1-10-1
17	Graphene Oxide	اوكسيد الكرافين	2-10-1
19	properties of Graphene Oxide	خصائص اوكسيد الكرافين	3-10-1
19	Reduced Graphene Oxide	اوكسيد الكرافين المختزل	4-10-1
20	Methods Reduced Graphene Oxide	طرق اختزال اوكسيد الكرافين	5-10-1
20	Thermal Reduction	الاختزال الحراري	1-5-10-1
21	Chemical Reduction	الاختزال الكيميائي	2-5-10-1
21	Chemical Reagent Reduction	الكواشف الكيميائية المختزلة	1-2-5-10-1
22	Photocatalyst Reduction	الاختزال الضوئي	2-2-5-10-1
22	Electrochemical Reduction	الاختزال الكهروكيميائي	3-2-5-10-1
23	Applications of GO and rGO Nanocomposites	تطبيقات اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	6-10-1
24	ZnO-Cu/rGO Nanocomposites	المتراكب ZnO-Cu/rGO	7-10-1
25	Applications ZnO-Cu/rGO Nanocomposites	تطبيقات المتراكب ZnO-Cu/rGO	8-10-1
25	Nanocomposites as Sorbents	متراكبات نانوية كعوامل ماصة	1-8-10-1
26	Nanocomposites as Photocatalyst	متراكبات نانوية كعوامل مساعد ضوئية	2-8-10-1
28		مراجعة الادبيات	11-1
30	The Aim of Present	الهدف من البحث الحالي	12-1
Chapter Two			الفصل الثاني: العملي
31	Instruments	الاجهزة المستخدمة	1-2
32	Materials	المواد المستعملة	2-2
33	Preparation of Graphene Oxide	تحضير اوكسيد الكرافين	3-2

33	Preparation of Reduce Graphene Oxide	تحضير اوكسيد الكرافين المختزل	4-2
34	Preparation of Zinc Oxide and Copper Oxide	تحضير اوكسيد الزنك و اوكسيد النحاس	5-2
35	Preparation Cu Dopped ZnO	تحضير اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس	6-2
36	Preparation ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-Cu/rGO Composites	تحضير المتراكبات ZnO/rGO ,CuO/rGO,ZnO-Cu/rGO	7-2
36	Fourier Transform Infrared (Spectroscopy (FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	8-2
37	X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)	مطيافية حيود الاشعة السينية	9-2
38	Transmission Electron Microscopy (TEM)	مجهر القوة الذرية	10-2
38	Scanning Electron Microscopy (SEM)	المجهر الالكتروني الماسح	11-2
38	Transmission Electron Microscopy (TEM)	المجهر الالكتروني النافذ	12-2
39	UV-Visible Spectroscopy	مطيافية امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية	13-2
39	Applications of Materials Prepared	تطبيقات المواد المحضرة	14-2
40	Determination of Maximum Wavelength (λ_{max}) and Calibration curve of Reactive Blue 4 dye	تحديد الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) ومنحني المعايرة لصبغة Reactive Blue4	1-14-2
41	Study of Effect of catalyst loading	دراسة اختيار افضل عامل مساعد	2-14-2
42	Study of Effect of Catalyst Concentration	دراسة تأثير تركيز العامل المساعد	3-14-2
42	Study of Effect of Dye Concentration	دراسة تأثير تركيز الصبغة	4-14-2
43	Study of Effect of pH	دراسة تأثير الدالة الحامضية	5-14-2
43	Study of Effect of Temperature	دراسة تأثير درجة الحرارة	6-14-2
Chapter three الفصل الثالث: النتائج والمناقشة			
45	Characterization of The prepared Materials	تشخيص المواد المحضرة	3
45	Fourier Transform Infrared Spectroscopy Of The prepared Material	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمواد المحضرة	1-3

45	Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) G,GO,rGO	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	1-1-3
47	Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) ZnO/rGO,CuO/ rGO, ,CuO ,ZnO	مطيافية الاشعة تحت الحمراء لكل ZnO/r GO,CuO/ rGO ,CuO ,ZnO , من	2-1-3
49	Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) ZnO-CuO(1%,3%,5%)	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمشويات ZnO-nCuO(n=1%,3%,5%)	3-1-3
50	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ZnO-CuO(1%,3%,5%)/ rGO	مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمترابكات ZnO- nCuO(n=1%,3%,5%)/ rGO	4-1-3
51	X-ray Diffraction of The (XRD) prepared Materials	حيود الاشعة السينية للمواد المحضرة	2-3
51	X-ray Diffraction of G,GO,rGO	حيود الاشعة السينية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	1-2-3
55	X -ray Diffraction F ZnO,CuO o	حيود الاشعة السينية لاوكسيد الزنك واوكسيد النحاس	2-2-3
57	X -ray Diffraction of ZnO Doped CuO(1%,3%,5%)	حيود الاشعة السينية لاوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1% ,3% ,5%)	3-2-3
61	X -ray Diffraction Of ,ZnO-CuO(5%)/ rGO, ZnO/rGO, CuO/ rGO	حيود الاشعة السينية للمترابكات ZnO/rGO, CuO/ rGO	4-2-3
64	X -ray Diffraction Of ZnO- nCuO (n=1,3,5%)/ rGO	حيود الاشعة السينية للمترابكات ,ZnO- nCuO (n=1,3,5%)/ rGO	5-2-3
69	(Atomic Force Microscopy (AFM)	مجهر القوة الذرية	3-3
69	Atomic Force Microscopy (AFM) G,GO,rGO	مجهر القوة الذرية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل	1-3-3

73	Atomic Force Microscopy (AFM) ZnO,CuO,ZnO-CuO(1%,3%,5%)	مجهر القوة الذرية اوكسيد الزنك ، اوكسيد النحاس، اكسيد الزنك المشوب بالنحاس ZnO -nCuO (n=1% 3%,5%)	2-3-3
78	Atomic Force Microscopy (AFM) ZnO/rGO,CuO/rGO ZnO-CuO(1%,3%,5%)/rGO.	مجهر القوة الذرية ZnO/ rGO ZnO-nCuO (n=1%,3% ، ,5%)/ rGO, CuO/ rGO,	3-3-3
85	Scanning Electron Microscopy (SEM)	المجهر الالكتروني الماسح	-4-3
98	Scanning Electron Microscopy ، (SEM) G,GO,rGO	المجهر الالكتروني الماسح للكرافيت،اوكسيد الكرافين،اوكسيد الكرافين المختزل	1 -4-3
86	Scanning Electron Microscopy (SEM) ZnO,CuO ,ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)	المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس واوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%)، اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%)، اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%).	2 -4-3
89	Scanning Electron Microscopy (SEM) ZnO/rGO,CuO/rGO ZnO-CuO (1%)/rGO, ZnO-CuO (3%)/rGO, ZnO-CuO (5%)/rGO	المجهر الالكتروني الماسح ZnO/rGO ، CuO/rGO, ZnO-CuO (1%)/rGO, ZnO-CuO (3%)/rGO, ZnO-CuO (5%)/rGO	3 -4-3
92	Transmission Electron Microscopy (TEM) ZnO-CuO (5%)/rGO	المجهر الالكتروني النافذ للمترابك ZnO-CuO (5%)/rGO	5-3
93	Measure the Band Gap of the Models prepared	قياس فجوة الحزمة للنماذج المحضرة	6-3
95	Applications of prepared Materials	تطبيقات المواد المحضرة	2-3
95	Preliminary Experiments	التجارب التمهيديّة	1-2-3
95	Dark Reaction (Adsorption Reaction)	التجارب في الظلام (تفاعلات الأمتراز)	1-1-2-3
96	Photolysis Reaction	تفاعلات التحفيز الضوئي	2-1-2-3

97	Effect of Different Parameters on Photocatalytic Degradation of Reactive Blue-4 dye of ZnO-Cu5%/rGO	تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لتحطيم صبغة Reactive Blue-4 dye بوجود العامل المساعد ZnO-Cu5%/rGO	3-1-2-3
97	Effect of Concentration change of ZnO-Cu5%/rGO	تأثير التغير في تركيز العامل المحفز ZnO-Cu5%/rGO	1-3-1-2-3
98	Effect of Concentration change of Reactive Blue-4 dye	تأثير التغير في تركيز الصبغة Reactive Blue-4 dye	2-3-1-2-3
99	Effect of Initial pH Solution for ZnO-CuO5%/rGO	تأثير التغير في الدالة الحامضية للمحلول على العامل المساعد الضوئي ZnO-Cu5%/rGO	3-3-1-2-3
100	Effect of Temperature of Reactive Blue-4 dye	تأثير التغير في درجة الحرارة على تفكك صبغة Reactive Blue-4 dye	4-3-1-2-3
103	Conclusions	الاستنتاجات	
105	Recommendations	التوصيات	
106	Reference	المصادر	

قائمة الأشكال (List of figures)

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
4	يوضح الية عمل العامل المساعد غير المتجانس في التحطيم الضوئي	1-1
7	تصنيف المواد النانوية حسب البعد	2-1
11	يوضح مستوى الطاقة والانتقالات الالكترونية لأكسيد الزنك مع الضوء المرئي عندما يكون أكسيد الزنك مشوباً وغير مشوب	3-1
18	يوضح تحضير أكسيد الكرافين (GO)	4-1
20	يوضح أكسيد الكرافين المختزل	5-1
Chapter Two		
الفصل الثاني - الجزء العملي		
39	جهاز التشعيع الضوئي المستخدم في التطبيقات	1-2
40	لتحديد الطول الموجي Reactive Blue 4 طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة (λmax) الأعظم	2-2
50	منحني المعايرة لصبغة Reactive Blue 4	3-2
Chapter three		
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة		
46	طيف FTIR G,GO,rGO	1-3
48	طيف ZnO,CuO,ZnO/rGO,CuO/rGO FTIR	2-3
49	طيف ZnO-nCu (n=1%,3%,5%) FTIR	3-3
51	طيف ZnO-nCu (n=1%,3%,5%) /rGO FTIR	4-3
52	طيف XRD لأكسيد الكرافين وأكسيد الكرافين المختزل	5-3
52	طيف XRD للكرافيت	6-3
56	طيف XRD لأكسيد الزنك وأكسيد النحاس	7-3
59	طيف XRD لأكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%، 3%، 5%)	8-3
62	طيف CuO/rGO,ZnO/rGO XRD	9-3
66	طيف ZnO-nCu (n=1,3,5%)/rGO XRD	10-3
70	مجهر القوة الذرية AFM للكرافيت (1) صورة ثنائية الأبعاد، (2) صورة ثلاثية الأبعاد (3) مخطط توزيع الحجم	11-3

71	مجهر القوة الذرية AFM لاوكسيد الكرافين (1) صورة ثنائية الابعاد، (2) صورة ثلاثية الابعاد (3)مخطط توزيع الحجم	12-3
71	مجهر القوة الذرية AFM لاوكسيد الكرافين المختزل (1) صورة ثنائية الابعاد، (2) صورة ثلاثية الابعاد (3)مخطط توزيع الحجم	13-3
74	مجهر القوة الذرية AFM اوكسيد الزنك (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	14-3
75	مجهر القوة الذرية AFM اوكسيد النحاس (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	15-3
75	مجهر القوة الذرية AFM اوكسيدالزنك المشوب بالنحاس 1% (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	16-3
76	مجهر القوة الذرية AFM اوكسيدالزنك المشوب بالنحاس 3% (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	17-3
77	مجهر القوة الذرية AFM اوكسيدالزنك المشوب بالنحاس 5% (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	18-3
80	مجهر القوة الذرية AFM للمترابك ZnO/rGO (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	19-3
81	مجهر القوة الذرية AFM للمترابك CuO/rGO (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	20-3
81	مجهر القوة الذرية AFM للمترابك ZnO-Cu1%/rGO (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	21-3
82	مجهر القوة الذرية AFM للمترابك ZnO-Cu3%/rGO (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	22-3
83	مجهر القوة الذرية AFM للمترابك ZnO-Cu5%/rGO (١) صورة ثنائية الابعاد، (٢) صورة ثلاثية الابعاد (٣)مخطط توزيع الحجم	23-3
86	صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM (a) الكرافيت ، (b) اوكسيد الكرافين ، (c) اوكسيد الكرافين المختزل	24-3
88	صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM، ZnO (a) ، CuO (b) ، (c) ، ZnO-Cu (1%) ، (d) ، ZnO-Cu (3%) ، ZnO-Cu (5%) (e)	25-3

91	صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM، ZnO/rGO (a) ، (b) CuO/rGO ، (c) ، ZnO-Cu (1%)/rGO ، (d) ، ZnO-Cu (3%)/rGO (e) ZnO-Cu (5%)/rGO	26-3
92	صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني النافذ TEM للمترابك ZnO-Cu (5%)/rGO	27-3
94	طيف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لجسيمات المواد المحضرة	28-3
97	التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي للنماذج المحضرة قيد الدراسة	29-3
98	التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي عند تراكيز مختلفة من العامل المحفز ZnO-Cu5%/rGO	30-3
99	في حالة وجود وعدم وجود Reactive Blue-4 التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 اشعة الضوء المرئي عند تراكيز مختلفة من الصبغة	31-3
100	التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي في دوال حامضية مختلفة لمحلول العامل المحفز ZnO- Cu5%/rGO	32-3
101	التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي في درجات حرارة مختلفة لمحلول العامل المحفز ZnO- Cu5%/rGO	33-3
101	التركيب الكيميائي لصبغة Reactive blue 4	34-3
102	ميكانيكية تحطيم صبغة Reactive blue 4 بوجود العامل المساعد ZnO-CuO5%/rGO ومصدر الضوء	35-3

قائمة الرموز والمختصرات (List of characters and abbreviations)

المختصر	الاسم باللغة العربية	الاسم باللغة الأنكليزية
Ab	الامتصاصية	Absorbance
AFM	مجهر القوة الذرية	Atomic Force Microscopy
Ea	فجوة الطاقة	Band Gap
FTIR	طيف الاشعة تحت الحمراء	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G	كرافيت	Graphite
GO	اوكسيد الكرافين	Graphene Oxide
nm	نانو متر	Nano Meter
ppm	جزء لكل مليون	Part per Million
PCO	اكسدة التحفيز الضوئي	Photo Catalyst Oxidation
rGO	اوكسيد الكرافين المختزل	Reduce Graphene Oxide
R_a	معدل الخشونة السطح	Average Roughness
R_{sk}	انحرافات الخشونة للسطح	Roughness Skewness
R_{ku}	تقلطح الخشونة	Roughness Kurtosis
SEM	المجهر الالكتروني الماسح	Scanning Electron Microscopy
TEM	المجهر الالكتروني النافذ	Transmission Electron Microscopy
VLS	بخار سائل صلب	Vapore Liquid Solid
VS	بخار صلب	Vapore Solid
XRD	انحراف الاشعة السينية	X-ray Diffraction

يتم تقدير مجموعة واسعة من الملوثات العضوية في المياه من مختلف المصادر وان مياه الصرف الزراعي والانسكابات الكيميائية التي تسبب الكثير من التلوث للبيئة ، حيث استحدثت وسائل مناسبة لتحلل الملوثات الكيميائية في التربة والمياه السطحية ومياه الصرف الصحي التي تحتوي على مركبات سامة مثل المبيدات الحشرية والاصباغ^(1,2). وفي التفاعلات الكيميائية الضوئية هناك نوعان من العمليات: التحلل الضوئي المباشر والتحلل الضوئي غير المباشر، التحلل الضوئي المباشر هو العملية التي تقوم جزيئات او ذرات المادة على امتصاص الفوتونات، والتي ينتج عنها تفاعل كيميائي، ان إمكانية التحلل الضوئي تعتمد على شدة انبعاث أشعة الشمس في مدى (290-750 nm) نانومتر، ويشمل التأثير المباشر للأشعة فوق البنفسجية على تحويل المركبات العضوية إلى مواد أخرى، وكسر الاواصر الكيميائية، واكمال تحطيم المواد العضوية، و تتسبب الأشعة فوق البنفسجية في تفكك المركبات المؤكسدة وتكوين الجذور الشديدة الفعالية والقادرة على تحطيم الملوثات العضوية الموجودة، اما التحلل الضوئي غير المباشر فيحدث من خلال تفاعل مع الجذور ($\cdot\text{OH}$) ، والأوزون أو NO ⁽³⁾. تعد الملوثات العضوية من اكثر الملوثات خطرا بسبب عدم قدرة التقنيات التقليدية على معالجتها وتحليلها في الوسط المائي، ومن المعروف أن مركبات مثل (المركبات العضوية المتطايرة) ليست فقط سامة ومسرطنة ولكنها تتسبب في استنزاف طبقة الأوزون (الستراتوسفير) ، و تساهم أيضا في ظاهرة الاحتباس الحراري ، و ان هذه الملوثات هي مطفرة للجينات وبالتالي هي المسؤولة عن ظهور البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية⁽⁴⁾. استخدام العامل المساعد الضوئي بوجود أشباه الموصلات مثل أكسيد الزنك واكسيد التيتانيوم وغيرها وتعد الطرائق الفضلى لتحلل المركبات السامة مثل المنظفات والاصباغ والمبيدات الحشرية، و ان أشباه

الموصلات هي مواد معتدلة التكلفة وغير سامة و تمتلك مساحة سطحية عالية وتكون أطيااف امتصاصها واسعة ،و كذلك يمكن تعديل خصائصها الاستقرارية من خلال خفض حجمها، وعمليات التشويب، وتحسين عملية نقل الإلكترونات، والقدرة على استخدامها لمدة طويلة دون خسارة كبيرة في الفعالية الضوئية⁽⁵⁾ وقد تم اعتبار أكاسيد أشباه الموصلات مثل أكسيد الزنك وثنائي اوكسيد التيتانيوم مواد مفضلة في عمليات التحليل الضوئي، نظرا لحساسيتها العالية للضوء ، وطبيعتها غير سامة، وانخفاض التكلفة والاستقرارية الكيميائية في تحطيم المركبات العضوية وغير العضوية و الملوثات الموجودة في الهواء والماء. ومع ذلك فان أكسيد الزنك وثنائي اوكسيد التيتانيوم تمتص جزءا صغيرا فقط من الضوء المرئي للطاقة الشمسية في حين تمتص الجزء الاكبر من الطيف في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، بسبب الفجوة الواسعة لهذه المواد. ولذلك، فإن فعالية استخدام الطاقة الشمسية ما يزال يشكل تحديا في تطبيقات التحليل الضوئي. هنالك العديد من المحاولات المختلفة لتوسيع نطاق امتصاص اوكسيد الزنك و TiO_2 إلى منطقة الضوء المرئي، في السنوات القليلة الماضية انتجت أشباه الموصلات مثل أكسيد الزنك والمعادن الأخرى على شكل اكاسيد أو كبريتيد مثل TiO_2 ، SnO_2 ، Fe_2O_3 ، CdS ، WO_3 ، ZnS ، CuO ، وأظهرت النتائج أن مزج أكاسيد أشباه الموصلات مختلفة مع بعضها يمكن أن يقلل من فجوة الحزمة، وتوسيع نطاق امتصاصها إلى منطقة الضوء المرئي وبالتالي زيادة الفعالية الضوئية⁽⁶⁾ . ان أكسيد الزنك هو اهم انواع أشباه الموصلات يمتلك فجوة حزمة قدرها ٣.٣٧ إلكترون فولت، كما أن اوكسيد الزنك يستخدم على نطاق واسع في مختلف التطبيقات مثل الاجهزة البصرية والعوامل المساعدة الضوئية والخلايا الشمسية وأجهزة استشعار الغازات وغيرها⁽⁷⁾. تم تحسين الخاصية البصرية في أكسيد الزنك من خلال تحميل أكسيد الزنك على أنابيب الكربون النانوية حيث نال هذه اهتماما واسعا، بسبب التركيب الداخلي

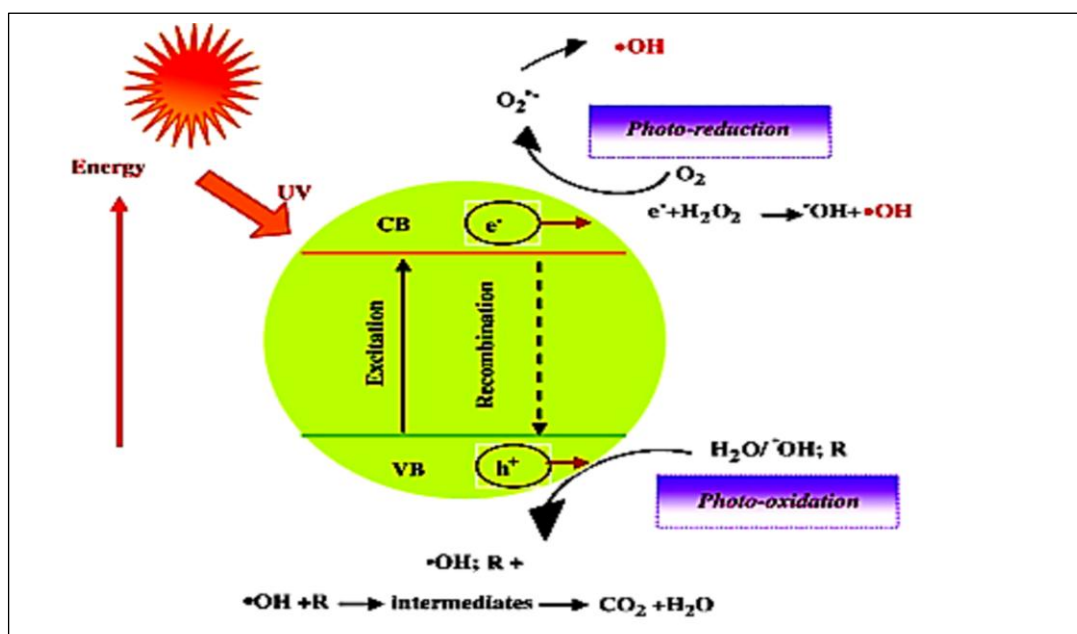
الفريد للمترابك، والمساحة السطحية العالية، وانخفاض كثافة الكتلة و الاستقرارية الكيميائية، والتوصيل الكهربائي، وان انابيب الكربون النانوية تستخدم باعتبارها الحامل للعامل المساعد الضوئي و ان أنابيب الكربون النانوية لا يمكن اخذها وحدها كمادة متحسسة ضوئية وانما تضاف لشبه الموصل اوكسيد الزنك او غيره من اشباه الموصلات،ويمكن أن تكون انابيب الكربون النانوية بمثابة عامل تشتت تقوم بمنع جسيمات اوكسيد الزنك النانوية من التجمع، مما يؤدي إلى تكوين مساحة سطحية أكبر للمترابك الضوئي الناتج مقارنة مع جزيئات أوكسيد الزنك النقي وفي الوقت الحاضر، تستخدم انابيب الكربون النانوية على نطاق واسع لتعزيز الفعالية الضوئية في أوكسيد الزنك النانوي، ومع ذلك، فان لأوكسيد الزنك أيضا العديد من السلبيات بما في ذلك معدل إعادة الازدواج السريع لزوج الإلكترونات المحفزة، وانخفاض ناتج الكم في تفاعلات التحليل الضوئي في المحاليل المائية⁽⁸⁾.

1-2- التحفيز الضوئي غير المتجانس

Activation Heterogeneous Photocatalysis

التفاعل الضوئي غير المتجانس هو سلسلة معقدة من التفاعلات تتضمن نقل كميات كبيرة من الملوثات العضوية وغير العضوية في الطور السائل إلى سطح العامل المساعد مثلاواكسيد الزنك و TiO_2 . يتم التفاعل الكيميائي الضوئي من خلال التشعيع المباشر للمادة أو عن طريق تشعيع العامل المساعد وهذا بدوره يقلل من كمية الطاقة اللازمة للتفاعل وكما في الشكل (1-1) وان الأكسدة باستخدام العامل المساعد الضوئي (PCO)، المعروف أيضا باسم التنشيط الضوئي غير المتجانس، قد انطلقت منذ منتصف ١٩٧٠م لتنقية المياه من الكائنات الدقيقة الضارة وطوال السنوات السابقة تم استعمال الأشعة فوق البنفسجية في تشعيع الماء

للتعويض عن مبيدات الجراثيم في تدمير الجراثيم وإزالة التلوث الناتج⁽⁹⁾. ان العامل المساعد الضوئي غير المتجانس يشمل مجموعة كبيرة ومتنوعة من التفاعلات مثل الأوكسدة المتوسطة أو الكلية، و نقل الهيدروجين، تبادل النظائر-الدتيريوم ، ترسيب المعادن، وإزالة السموم في المياه، وإزالة الملوثات الغازية⁽¹⁰⁾. لقد تم إنتاج الهيدروجين من المياه من خلال تفاعلات الأوكسدة والاختزال و باستخدام مجموعة متنوعة من أشباه الموصلات ، وقد استخدم أشباه الموصلات لإزالة انواع مختلفة من المواد العضوية وغير العضوية من الاطوار المائية أو الغازية. وقد استخدمت هذه الطريقة كوسيلة لحماية البيئة من الملوثات، نظرا لقدرتها على أكسدة المواد العضوية وغير العضوية^(12,11) .



شكل(1-1) الية عمل العامل المساعد غير المتجانس في التحطيم الضوئي⁽¹³⁾

Nanomaterial

3-1- المواد النانوية

تعرف المواد النانوية بأنها مواد متوسط حجم دقائقها أقل من ١٠٠ نانومتر أو المواد التي تتكون أو تحتوي على جسيمات نانوية، وتمتلك المواد النانوية خصائص مميزة مثل

المساحة السطحية العالية و انخفاض الوزن ، و القوة العالية. ان النانومتر هو جزء من مليون من المليمتر حوالي ١٠٠٠٠٠٠ مرة أصغر من قطر شعرة الإنسان. كذلك تمتلك هذه المواد خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة . وتعتمد خصائص المواد النانوية بشكل كبير على حجمها وشكلها ولدى المواد النانوية خصائص هيكلية مميزة بين الذرات. أن معظم المواد النانوية لها خصائص مختلفة عن المواد المقابلة لنفس المادة بالمقياس المايكروبي ،حيث تختلف خصائص المواد النانومترية اختلافا كبيرا عن تلك الذرات و المواد الاخرى في الحجم غير النانوي . في المقياس النانومتري تزداد خصائص المواد مثل التوصيل الكهربائي والقوة الميكانيكية عن غيرها في المقياس غير النانوي، وهذا يرجع أساسا إلى خاصية الحجم المتناهي في الصغر (15،14) .

4-1- تصنيف المواد النانوية Classification of Nanomaterials

تشتمل المواد النانوية على مجموعة واسعة من المواد التي تصنف بحسب طبيعتها الكيميائية ، أذ يمكن ان تتكون من عنصر واحد مثل دقائق الذهب النانوية Au ، او ان تكون على هيئة مركب مثل اوكسيد الزنك النانوي ، او تكون على شكل متراكبات نانوية مثل المتراكب النانوي أوكسيد الزنك والنحاس على اوكسيد الكرافين⁽¹⁶⁾. ويمكن تصنيف المواد النانوية الى مواد طبيعية مثل الرماد البركاني و الصناعية مثل الدخان الناتج من احتراق الوقود ، و هنالك تصنيف اخر للمواد النانوية يكون بالاعتماد على ابعاد جسيماتها التي تخضع الى هذا المقياس النانوي حيث يمكن ان تصنف الى اربعة اقسام رئيسية وكما يلي (17، 18) .

4-1-1-المواد النانوية صفرية البعد

Zero-Dimensional Nanomaterials

هي المواد التي تكون قياس جميع ابعادها الخارجية بالمقياس نانوي اي (>100 نانومتر) وتكون صفرية الأبعاد. المواد النانوية يمكن أن تكون متبلورة أو غير متبلورة تتكون من بلورة واحدة أو متعددة البلورات يمكن تتكون من عناصر واحدة او متعددة العناصر مثل مواد السيراميك الفوليرين^(19،20) وكما في الشكل (1-2) .

1-4-2- المواد النانوية احادية البعد

One-Dimensional

Nanomaterials

هي مواد نانوية تمتلك بعدا واحدا خارج المقياس النانوي اما البعدين الاخرين فيكونان نانويين مثل الأنابيب النانوية، القضبان النانوية ، والأسلاك النانوية. وتكون المواد متبلورة أو غير متبلورة بشكل بلورة واحدة أو متعددة البلورات وتكون اما نقية كيميائيا أو غير نقية مثل المواد المعدنية ، أو البوليمر⁽²¹⁾ . وكما في الشكل (1-2)

Two-Dimensional

1-4-3- المواد النانوية ثنائية البعد

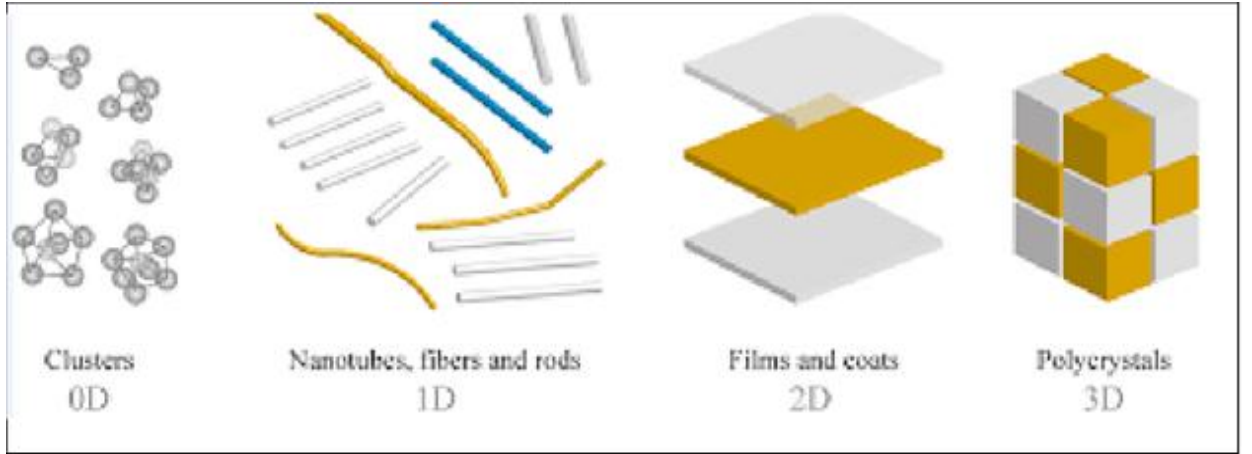
Nanomaterials

هي مواد نانوية اثنين من ابعادها لا يخضعان للمقياس النانوي اما البعد الاخر فهو يخضع للمقياس النانوي واقل من (100 nm)، وتشمل المواد النانوية ذات البعدين، مثل الافلام النانوية nanofilms ، الطبقات النانوية nanolayers، و الطلاء النانوي⁽²²⁾ nanocoatings). وكما في الشكل (1-2)

Three-Dimensional

Nanomaterials

هي المواد النانوية التي تكون جميع ابعادها الخارجية لا تخضع للمقياس النانوي . وبالتالي تتميز هذه المواد من خلال وجود ثلاثة أبعاد فوق (١٠٠ نانومتر) اما ابعادها الداخلية فهي تخضع للمقياس النانوي من خلال وجود مواد مختلفة لها ابعاد نانوية مثل المترابكات النانوية والكرافيت (23) . وكما في الشكل (2-1)



شكل (2-1) تصنيف المواد النانوية

1-5- طرق إنتاج المواد النانوية

production methods of nano materials

هناك العديد من الطرق لإنتاج المواد النانوية، ويمكن تقسيم هذه الطرق على ثلاثة طرق

رئيسية.

1-5-1- اقتراب من الاعلى الى الاسفل Approach from top to bottom

هي طريقة لانتاج المواد النانوية من مواد ذات تراكيب كبيرة الحجم، حيث يتم تحطيم هذه التراكيب الى مواد صغيرة الحجم من خلال طرق تحويل خاصة لتكون مواد صغيرة الحجم تكون نانوية المقاس. حيث تستخدم عدة طرق لغرض الحصول على المواد النانوية، مثل طريقه الطحن الميكانيكي mechanical milling، او طريقه النقش etching techniques كما في طريقة النقش الجاف او النقش الرطب (24).

2-5-1- اقتراب من الاسفل الى الاعلى Approaching from bottom to top

ان هذه الطريقة تكون على العكس من طريقة التحضير السابقة ، اذ يتم تخليق المواد النانوية من خلال عملية التنوية المتجانسة او غير المتجانسة لجزيئات او ذرات المواد السائلة او الغازية. ان اغلب الطرق المستخدمة في هذه العملية هي طرق كيميائية، و يقوم عملها على تجميع الجزيئات والذرات الى تراكيب نانوية عبر التحكم بشكل دقيق في التفاعلات الكيميائية المتضمنة تجميع هذه المكونات ، هناك طرق متنوعة تستخدم في هذه التقنية على سبيل المثال وترسيب البخار الكيميائي Chemical vapor deposition والتخليق باستخدام الموجات فوق الصوتية ultrasound synthesis وطريقة solvothermal و الترسيب الكهربائي electrodeposition وغيرها من الطرق (25، 26).

3-5-1-اقتراب من اسفل الى اسفل Approach from bottom to bottom

هذه الطريقة تتضمن تحريك الذرة تلو الذرة او الجزيئات النانوية تلو الجزيئات الى مكانها المطلوب و يستخدم لهذا الغرض اجهزة عالية الدقة مثل جهاز المجهر النفقي الماسح scanning tunneling microscope او باستخدام جهاز مجهر القوة الذرية atomic force microscope او باستخدام الطابع الضوئي النانوي والذي يعرف باسم الليثوغرافيا الضوئية photolithography (27).

6-1- اوكسيد الزنك النانوي Zinc Oxide Nanoparticles

يملك أوكسيد الزنك، خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة من نوعها ، مثل الاستقرار الكيميائي العالي، ومجموعة واسعة من الخصائص مثل المقاومة الجيدة للتآكل الحراري والضوئي والميكانيكي، و هو مادة متعددة الوظائف ويصنف أوكسيد الزنك باعتباره من أشباه الموصلات اذ يمتلك فرق طاقة مقداره 3.37 إلكترون فولت . الاستقرار الحراري والميكانيكي عال لأوكسيد الزنك عند درجة حرارة الغرفة تجعل مناسباً للاستخدام في مجال الإلكترونيات، والإلكترونيات البصرية وتكنولوجيا الليزر. ان خصائص اوكسيد الزنك الكهروحرارية تجعله في الامكان ان يستخدم كجهاز استشعار، محول الطاقة و عامل مساعد ضوئي في إنتاج الهيدروجين. ان الخصائص المميزة لاوكسيد الزنك مثل الصلابة و الخمول كيميائي و ثابت الجهد العالي والسمية المنخفضة جعلت منه مادة هامة في صناعة السيراميك، كذلك فان السمية المنخفضة لاوكسيد الزنك تجعله ملائماً للاستخدامات في الطب الحيوي وفي الانظمة البيئية . هناك مجموعة متنوعة من هياكل أوكسيد الزنك النانومترية اي أن أوكسيد الزنك يمكن

أن يصنف ضمن المواد ذات التطبيقات المهمة في العديد من مجالات التكنولوجيا النانوية. يمكن الحصول على أكسيد الزنك في بعد واحد أو بعدين أو ثلاثة أبعاد و الهياكل ذات البعد الواحد تشكل الكمية الأكبر (28 ، 29). نالت المواد ذات البنية النانومترية في أكسيد الزنك اهتماما واسعا بسبب خصائصها المميزة في مجال الالكترونيات والبصريات والضوئيات، و يمكن تحضير الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك . أصبحت دراسة المواد ذات البعد الواحد (D1) هي الرائدة في علوم النانو وتكنولوجيا النانو بسبب انخفاض في حجم دقائق المادة ، وكذلك زيادة خصائصها الكهربائية والميكانيكية والكيميائية والخصائص البصرية . ان اوكسيد الزنك يكون مناسباً للتطبيقات الضوئية قصيرة الطول الموجي ،كذلك ان أكسيد الزنك شفاف للضوء المرئي. كما ان أكسيد الزنك هو مادة متعددة الاستعمالات ويكون اوكسيد الزنك في الأشكال الهندسية متنوعة مثل nanocombs و nanorings و nanohelices و nanosprings و nanobelts (30).

7-1- تطبيقات اوكسيد الزنك النانوي

Application of Zinc Oxide Nanoparticles

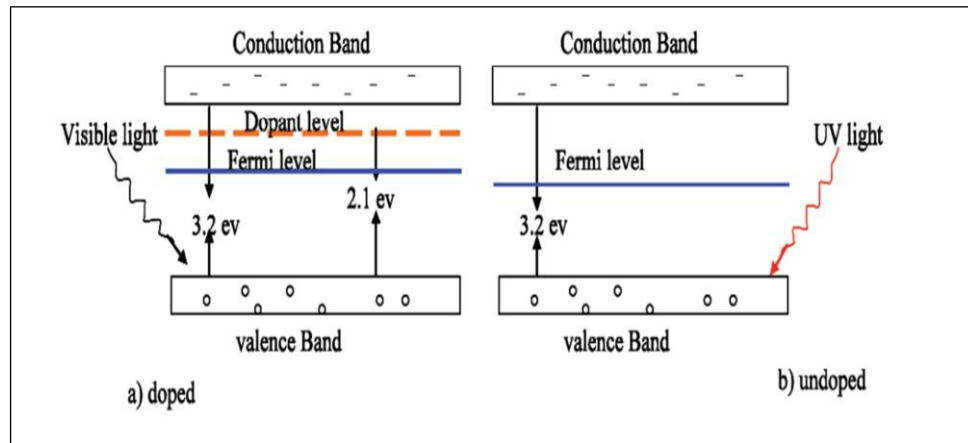
يستخدم أكسيد الزنك في العديد من مجالات التكنولوجيا الطبية والصناعية لامتلاك اوكسيد الزنك خصائص مميزة جعلت اوكسيد الزنك من واحد من افضل اشباه الموصلات واكثرها استخداما في شتى المجالات . ويكون أكسيد الزنك ذا جودة عالية أنواع مختلفة من السطوح المستخدمة في العديد من التطبيقات ، حيث يرسب أكسيد الزنك على سطح Si واستخدمة في الخلايا الشمسية وفي دراسة تأثير اوكسيد الزنك على حساسية الاصبغ. حيث ان استخدامات أكسيد الزنك كثيرة ومتعددة ، حيث يستخدم في الأقطاب النانوية والخلايا

الشمسية و الأغشية الرقيقة، والترانزستورات ، وإزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الطبيعي والفحم والغازات والمواد الأولية الكيميائية، وأجهزة استشعار الغازات الكيميائية، وأشباه الموصلات المغناطيسية والاختلالات الضوئية وغيرها من التطبيقات نذكر منها⁽³¹⁾ .

8-1- طرق جعل اوكسيد الزنك نشط ضوئيا

Methods making zinc oxide visible light active

في تفاعلات التحليل الضوئي ، وبصرف النظر عن عدة عوامل مثل نوع العامل المساعد و المادة الملوثة ، تكون الكثافة والطول الموجي لأشعة الضوء هي الحاسمة في التحلل الضوئي⁽³²⁾. ان TiO_2 وأوكسيد الزنك، هي عوامل مساعدة لها نشاط منخفض للغاية في الضوء المرئي مقارنة مع الأشعة فوق البنفسجية وذلك بسبب ان فجوة الحزمة التي تملكها أكثر من 3.37 إلكترون فولت⁽³³⁾. ومن أجل استخدام أشعة الشمس في تفاعلات التحليل الضوئي للملوثات، تحتاج أشباه الموصلات الى تعديلها من خلال مزجها مع معادن اخرى ذات فجوة حزمة منخفضة⁽³⁴⁾ كما في الشكل (3-1).



شكل (3-1) مستوى الطاقة والانتقالات الالكترونية لاوكسيد الزنك مع الضوء المرئي عندما يكون اوكسيد الزنك مشوب (a) وغير مشوب (b)⁽³⁴⁾

ان أوكسيد الزنك المشوب مع مختلف المعادن الانتقالية، حيث تكون هذه الأيونات المعدنية الانتقالية ممزوجة مع أيونات Zn^{+2} بالتناسق رباعي السطوح في أوكسيد الزنك، حيث تقل فجوة الحزمة بين اربوتالات sp-d وتحدث التداخلات بين الكترونات التوصيل والكترونات التكافؤ في هذه المشوبات⁽³⁵⁾. وقد لوحظ نشاط جيدا في أوكسيد الزنك المشوب بالنحاس في المنطقة المرئية . مع زيادة في كمية ثاني أوكسيد الكاربون فان أوكسيد الزنك يزداد امتصاص الضوء المرئي وكمية الأوكسجين في السطح. أظهرت أكاسيد الزنك المشوبة نشاط ضوء أفضل من المنغنيز والنيكل المشوبة في التحليل الضوئي (photocatalysts) و أوكسيد الزنك فضل نظرا لتبلوره وضيق فجوة الحزمة⁽³⁶⁾. في التحليل الضوئي تم تقييم نشاط الذهب النقي و مساحيق النحاس المشوب بأوكسيد الزنك عن طريق قياس تحليل صبغة الميثيلين الزرقاء، و الميثيل البرتقالي في المحاليل المائية تحت الأشعة فوق البنفسجية -المرئية (UV - light)⁽³⁷⁾. ان نشاط التحليل الضوئي لأكاسيد الزنك / النحاس في تحطيم الميثيل البرتقالي في منطقة الضوء المرئي و من خلال البيانات المتوفرة حول تأثير فعالية النحاس على الفعالية الضوئية لأوكسيد الزنك و جد أن خصائص التحليل الضوئي للمشوب أوكسيد الزنك / النحاس تحسنت كثيرا ، مقارنة مع أوكسيد الزنك النقي^(38، 39). وقد درسة سطح قضبان اوكسيد الزنك واسلاك اوكسيد الزنك النانوية المشوبة لتعديل خواص الاستشعار الخاصة بأوكسيد الزنك⁽⁴⁰⁾. ان البلورات النانوية المشوبة رائدة في التطبيقات المستقبلية للمواد النانوية⁽⁴¹⁾ . ان خصائص استشعار الغاز عن بعد في أوكسيد الزنك المشوب في النحاس لتراكيز مختلفة من النحاس وجدت بنسبة (١٪) وزن نحاس في أوكسيد الزنك أعلى استجابة وانتقائية لغاز الهيدروجين من اوكسيد الزنك النقي⁽⁴²⁾.

1-8-2-المشوبات غير المعدنية

Nonmetallic doping

يستخدم أكسيد الزنك و TiO_2 في التحليل الضوئي بسبب الحساسية العالية للضوء، وغير سامة، ومنخفضة التكلفة، وتكون فعالة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وجزء قليل من الضوء المرئي بسبب فجوة الحزمة الكبيرة في TiO_2 وأكسيد الزنك^(43 ، 44)، يمكن تقليل فجوة الحزمة في أكسيد الزنك عن طريق المشوبات غير المعدنية مثل (S ، N ، C) ، و ان أكسيد الزنك المشوب بالمواد الغير المعدنية يمكن أن تمتد لامتصاص الضوء المرئي⁽⁴⁵⁾ . وقد تم اضافة الكربون إلى أكسيد الزنك لتعديل المسامية من خلال الانحلال الحراري بمساعدة البوليمر في درجة حراره 500 م مئوية، وكان أكسيد الزنك المشوب بالكربون يتميز بخصائص جيدة⁽⁴⁶⁾ .

1-8-3-ازدواج اشباه الموصلات

Semiconductor coupling

ان جمع اثنين أو أكثر من أشباه الموصلات ذات التركيب النانوي ينتج أشباه الموصلات مختلفة التركيب التي تمتلك خصائص جيدة في تفاعلات التحليل الضوئي والالكترونيات الدقيقة وغيرها من الخصائص المميزة^(47 ، 48) . تمتاز أشباه الموصلات المزدوجة المستخدمة ب (١) استجابة جيدة لتأثير الضوء من خلال دمج أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الكبيرة مع أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الصغيرة (٢) إيقاف إعادة ترتيب حاملات الشحنة المتولدة ضوئياً عن طريق اطلاق الإلكترونات في اصغر مدى لحزمة التوصيل في للأشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الكبيرة، و يمكن مزج أشباه الموصلات عن طريق أنظمة غروية تستخدم لتجنب عملية التجمع، وقد حضرت افلام نانوية التركيب من SnO_2 / TiO_2 حيث تترسب SnO_2 في الوسط المائي على قاعدة زجاجية موصلة بعدها

يرسب TiO_2 فوق SnO_2 ، يمتلك SnO_2 حزمة توصيل تقدر (0.0) مقابل NHE في $\text{pH}=7$ هو أكثر إيجابية من TiO_2 الذي يمتلك حزمة توصيل تقدر (0.5) مقابل NHE في $\text{pH}=7$ تزيد من تحسس الالكترونات المتولدة ضوئياً على سطح TiO_2 تحت تأثير الضوء . من ناحية أخرى، فإن الالكترونات المتولدة ضوئياً تتحرك في الاتجاه المعاكس وتتراكم على جسيمات TiO_2 لتحسين عملية فصل الشحنة (49) . أدى ازدواج أكسيد الزنك مع SnO_2 الى تحسين عملية التحليل الضوئي باستخدام العوامل المساعدة تحت إضاءة الإشعاع (50) . وان عملية ازدواج أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الكبيرة مع أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الصغيرة ، مكنت من الحصول على فصل ثقب الإلكترون (hole-electron) باستخدام طول موجي طويل اي طاقة اقل للضوء، ولقد لوحظ وجود ازدواج من (CdS/TiO_2) يولد تياراً كهربائياً من الضوء في طول موجي من (400nm - 600) نانومتر، وقد حضر مركب ثلاثي بنجاح عن طريق تحميل CdS/ZnO النانوية على صفائح الكرافين باستخدام الطريقة المائية في خطوة واحدة، وكشفت التجارب الكهروكيميائية أن المركب الثلاثي CdS/ZnO / الكرافين يزيد الفعالية الضوئية مقارنة مع المركب أكسيد الزنك/ CdS (51) . كذلك ازدواج الكرافين مع (BiFeO_3) أيضا يزيد عملية التحليل الضوئي تحت إضاءة الضوء المرئي (52) .

Surface sensitization

4-8-1- حساسية السطح

ان حساسية سطح أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الكبيرة والعوامل المساعدة الضوئية مثل TiO_2 تحدث من خلال الامتزاز الكيميائي او الفيزيائي للأصبغ والمعادن او المعقدات القادرة على زيادة كفاءة عملية الفعالية الضوئية الحساسة الضوئية في أشباه الموصلات يمكن توسيعها لتشمل نطاقاً أوسع من الطول الموجي في إثارة المادة المتحسسة وبعدها تنقل الشحنة بين الصبغ المتحسسة وحزمة التوصيل في أشباه الموصلات، وقد

استخدمت مواد ذات مساحة سطحية عالية في تحضير TiO_2 كعامل مساعد ضوئي ، لأنه يستخدم بصورة واسعة في عملية التحليل الضوئي^(53 ، 54). إن أكسيد الزنك الفعال يستجيب بصورة جيدة للغازات ، المبدأ الذي يعتمد عليه هو التغيير في التوصيلية عند التعرض للغازات المستهدفة، ويمكن زيادة قدرة استشعار الغازات خلال اضافة المشوبات أو باستخدام كمية صغيرة من المعادن المحفزة ، مثل البلاديوم والبلاتين ، التي تزيد حساسية للغازات ، و يحسن من زمن الاستجابة و تم استخدام طريقة التبخر لوضع طبقة على أكاسيد المعادن في الأغشية الرقيقة^(55، 56). يتم توزيع المشوب بصورة متساوية على سطح أشباه الموصلات، وإن التأثير على الحساسية يكون جيدا للغاية⁽⁵⁷⁾، حيث تم الحصول على فلم أكسيد الزنك عن طريق التحلل الحراري لنترات الزنك وأظهرت نتائج جيدة في تحميل المشوب على أكسيد الزنك وتأثيره على استشعار ZnO لغاز البترول المسال وزياده خاصية الاستشعار للغاز (58، 59) .

9-1- العوامل المؤثرة على التحفيز الضوئي المحفز

Factors Affecting Photocatalytic Process

التفاعلات الضوئية هي عمليات معقدة للغاية تنطوي على العديد من العوامل وهي التركيز ، العامل المساعد و الضوء والأكسجين، ولذلك ان هذه العوامل تؤثر على كفاءة عملية التحليل الضوئي، و أن سرعة تفاعلات التحليل الضوئي تتأثر بعدة عوامل مثلا الرقم الهيدروجيني ونوع العامل المساعد و والتراكيز، وشدة الضوء ودرجة الحرارة وضغط الأوكسجين⁽⁶⁰⁾.

1-9-1- تأثير الدالة الحامضية

Effect of pH

يؤثر الرقم الهيدروجيني بشكل كبير على كفاءة التحليل الضوئي للاصبغ، بسبب السلوك المختلف لمعظم أكاسيد أشباه الموصلات، ويعتبر الرقم الهيدروجيني من العوامل المهمة التي تنظم سرعة تفاعلات التحليل الضوئي التي تحدث على سطح جسيمات أشباه الموصلات ، لأنه يؤثر على خصائص سطح العامل المساعد الضوئي. (61 ، 62).

1-9-2- تأثير العامل المساعد

Effect of

Catalyst

أشارت العديد من الدراسات إلى أن سرعة نفاذ الضوء تزداد في البداية مع كمية قليلة من العامل المساعد ثم تتناقص في الكميات العالية من العامل المساعد بسبب تشتت الضوء. وتميل جزيئات العامل المساعد نحو التكتل (جسيمات التفاعل) وتترايد في المواد الصلبة عالية التركيز، مما يؤدي إلى انخفاض في المساحة المتاحة لامتصاص الضوء، وبالتالي انخفاض في سرعه التحلل الضوئي، و على الرغم من أن عدد المواقع الفعالة تزداد مع زيادة العامل المساعد⁽⁶³⁾.

1-9-3- تأثير تركيز الصبغة الابتدائي

Effect of initial dye concentration

ان دراسة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي هو لمعرفة ميكانيكية اعتماد سرعة التفاعل الضوئي على تركيز الصبغة الابتدائي ،وقد لوحظ بشكل عام ازدياد سرعة التحليل الضوئي مع زيادة في تركيز الصبغة إلى مستوى معين، ومن جانب اخر ان الزيادة الكبيرة في تركيز الصبغة يؤدي إلى خفض سرعة التحليل الضوئي للصبغة^(64، 65).

1-9-4- تأثير المساحة السطحية للعامل المساعد

Effect of Surface area of a photocatalys

ان المساحة السطحية للعامل المساعد تكون ذات صلة مباشرة بعدد المواقع الفعالة القابلة للامتزاز والتفاعل، وان المساحة الكبيرة يمكن أن تكون عاملا حاسما في بعض التفاعلات الضوئية، لامتناس كميات كبيرة من المادة الملوثة لتعزيز سرعة التفاعل الضوئي، ومع ذلك فان المساحة السطحية العالية للمساحيق عادة ما تكون مرتبطة مع كميات كبيرة من العيوب الكريستالية ، وكذلك تسهيل عملية إعادة ترتيب الزوج الإلكتروني مما يؤدي الى تنشيط العامل المساعد⁽⁶⁶⁾.

Effect of Particle Size

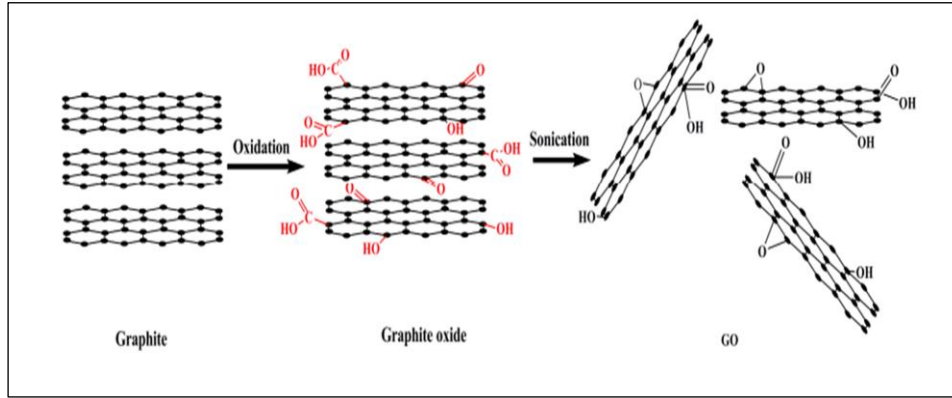
1-9-5- تأثير حجم الجزيئات

ان حجم الجسيمات، وأبعاد البلورات تلعب دورا هاما في الفعالية الضوئية لأشباه الموصلات، ومن المعروف أنه في حجم النانومتر، يتم تعديل الخصائص الفيزيائية والكيميائية في أشباه الموصلات ، بالمقارنة مع الحجم الميكروية⁽⁶⁷⁾. ان الاختلافات الصغيرة في حجم الجسيمات تؤدي إلى تعديلات كبيرة في السطح بنسبه كبيرة. عموما أن صغر الجسيمات (في نانومتر)، يؤدي الى ارتفاع في كفاءة عملية التحليل الضوئي، ومع ذلك، إذا كان حجم البلورات TiO_2 صغيرة جدا ، في حدود بضعة نانومتر، فانه يؤدي إلى زيادة في إعادة الترتيب الإلكتروني⁽⁶⁸⁾.

الكرافيت هو احد صور الكاربون . له خصائص مميزة و يمكن ان يحضر من مجموعة كبيرة ومتنوعة من المواد، و يكون ذا تهجين (SP2) ثلاث اوصر مترابطة من ذرات الكربون، ويكون على شكل سلسلة سداسية مستمرة و يكون صفائح ثنائية الأبعاد و ذات اواصر تساهمية ، و يبلغ طول الاصرة حوالي (0.141nm) نانومتر وذات قوة عالية تصل (524 kJ/mol). كما ان الكرافيت هو مادة ذات هيكل سداسي الطبقات، ويكون التباعد بين طبقاته (0.335nm) (نانومتر أو أكثر ، وتوجد قوى فان دير فال بين طبقاته، و الكرافيت موصل جيد للحرارة والكهرباء . يستخدم الكرافيت في مواد التشحيم، وامتزاز الغازات وكثير من المجالات (69، 70). كما استعمل الكرافيت في مجال الأجهزة الإلكترونية ، ويمتلك خصائص أخرى جيدة، مثل الصلابة العالية والقوة، والخصائص الحرارية الجيدة (71).

اوكسيد الكرافيت مادة تحتوي على عدد كبير من مجاميع الأوكسجين، و يمكن الحصول عليها بسهولة من أكسدة الكرافيت، والذي يمكن نقشيره بسهولة إلى أوكسيد الكرافين nanosheets (GO) باستخدام جهاز الموجات فوق الصوتية، وقد درسه GO لفترة زمنية أطول بكثير من الكرافيت. اوكسيد الكرافين يستخدم لإنتاج الكرافين المختزل عن طريق الاختزال الكيميائي والحراري، وعلاوة على ذلك، في السنوات الأخيرة، انتج العديد من المواد التي يدخل فيها GO ، مثل مركبات GO في الطلاء و في الأغشية الرقيقة، و الجسيمات النانوية لاوكسيد الكرافين ، وقد استخدم اوكسيد الكرافين في مختلف التطبيقات (72). وقد درس اوكسيد الكرافين المعدل كيميائيا في العديد من التطبيقات ،مثل مركبات البوليمر والمواد التي تستخدم في

الطاقة، وأجهزة الاستشعار ، والترانزستورات ، والتطبيقات الطبية الحيوية، نظرا لمميزاته الكهربائية والميكانيكية^(73, 74) . وان طرق تحضير اكاسيد الكرافين من أوكسيد الكرافيت GO ، فقد تم تعديلها كيميائيا وحراريا لانتاج كميات كبيرة من صفائح اوكسيد الكرافين . ان أوكسيد الكرافين يحتوي على مجموعة الاوكسجين الوظيفية التفاعلية، التي تجعل منه جيدا للاستخدام في التطبيقات المذكورة أعلاه⁽⁷⁵⁾ كما في الشكل (4-1).



شكل (4-1) تحضير اوكسيد الكرافين (GO)⁽⁷⁵⁾

زاد الاهتمام بأوكسيد الكرافين (GO) لإنتاج الموصلات المرنة على نطاق واسع بسبب امكاناته الإلكترونية. تمت دراسة عدة طرق لضبط الخصائص الكهربائية في المواد الحاوية على اوكسيد الكرافين المختزل النانوية GO المحضر من الاختزال الحراري مع المواد النانوية الاخرى . ان الاختزال GO النانوي يظهر زيادة في التوصيلية الكهربائية لاوكسيد الكرافين تصل إلى أربعة اضعاف بالمقارنة مع GO المختزل غير النانوي⁽⁷⁶⁾.

3-10-1- خصائص اوكسيد الكرافين properties of graphene oxide

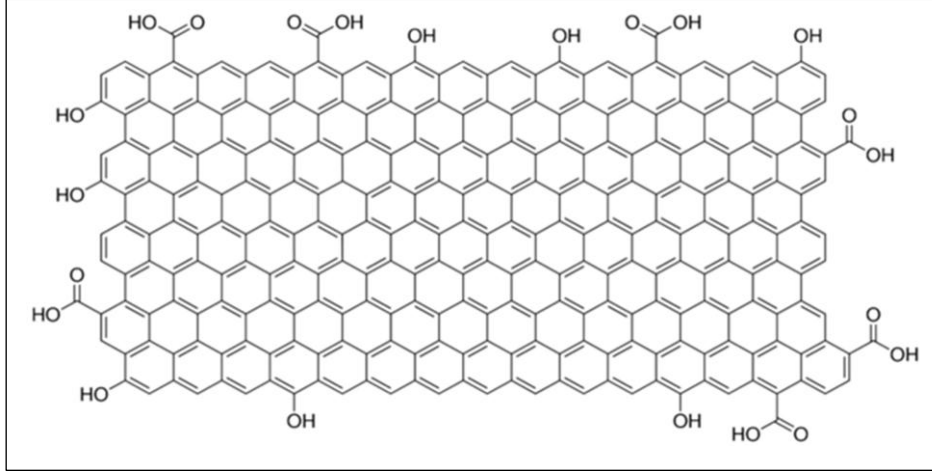
ان تركيب اوكسيد الكرافين يتكون من ذرات الكربون التي تكون على شكل شبكات مرتبطة باواصر سيكما، كل ذرة كربون في اوكسيد الكرافين لديها اواصر (π) المدارية التي تساهم

في شبكة الإلكترونات⁽⁷⁷⁾. ويتألف اوكسيد الكرافين من طبقة ذرية واحدة ثنائية الأبعاد (D₂) ، ويكون تهجين ذرات الكربون (SP²) في هيكل اوكسيد الكرافين ، ويكون هيكل ذرات الكربون نفسه لجميع أشكال اوكسيد الكرافين، الفلورين ، أنابيب الكربون النانوية والكرافيت وكلها مستمدة التركيب من الكرافيت . الخصائص الهيكلية و التراكيب الذرية لأوكسيد الكرافين تعطي معلومات مفيدة عن خصائصه و امكانية تطبيقه في الاجهزة⁽⁷⁸⁾. حيث يمتلك اوكسيد الكرافين خصائص ميكانيكية مهمة اذ أن الكرافين هو اقوى مادة معروفة للإنسان⁽⁷⁹⁾. أن صفائح الكرافين ستكون مثالية في تعزيز مركبات البوليمر مثل تعزيز مقاييس الصلابة والقوة⁽⁸⁰⁾ . حيث يعمل اوكسيد الكرافين تعزيزات فعالة لسلاسل المركبات البوليمرية . ان اوكسيد الكرافين يمتزج بسهولة مع السلاسل البوليمرية مما يؤدي إلى تعديل خصائص البوليمر⁽⁸¹⁾ . اما الخصائص الحرارية لاوكسيد الكرافين غير المشوب هي منخفضة نسبيا، وان مساهمة في التوصيل الحراري و الإلكتروني ضعيف نسبيا⁽⁸²⁾.

4-10-1- اوكسيد الكرافين المختزل Reduced Graphene oxide

يتكون اوكسيد الكرافين المختزل rGO من طبقة رقيقة من اوكسيد الكرافين منزوع المجاميع الحاوية على الاوكسجين حيث يمتلك توصيلية كهربائية معتدلة ، كما انه جيد الاستخدام في الاجهزة الالكترونية⁽⁸³⁾ . ان عملية اختزال GO هي بالتأكيد موضوع مهم وعمليات الاختزال المختلفة تؤدي إلى خصائص مختلفة وهذا بدوره يؤثر على خصائصه في المواد أو الأجهزة التي تحتوي على rGO، و أن أوراق rGO تكون مماثلة للكرافين كيميائيا⁽⁸⁴⁾. الخاصية الأكثر جاذبية في GO أنه يمكن أن يختزل إلى أوراق تشبه اوراق الكرافيت عن طريق إزالة المجموعات المحتوية على الأوكسجين مع تعديل هيكل اوكسيد الكرافين المختزل⁽⁸⁵⁾. ان GO يمتلك

خصائص واحدة ، نظرا لسهولة إنتاجه وذوبانه العالية في مذيبات مختلفة، بما في ذلك المياه (86). وقد طورت التجارب في عملية اختزال أكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل باستخدام موجة مستمرة لليزر (87).



شكل (5-1) اوكسيد الكرافين المختزل (88)

5-10-1- طرق اختزال اوكسيد الكرافين

Methods Reduced Graphene oxide

ان اختزال GO هو بالتأكيد عملية مهمة ، وعمليات الاختزال المختلفة تؤدي إلى خصائص مختلفة وهذا بدوره يؤثر على الخصائص النهائية في المواد أو الأجهزة التي تصنع من rGO (89) هناك عدة طرق لاختزال اوكسيد الكرافين منها .

Thermal reduction

1-5-10-1- الاختزال الحراري

يمكن اختزال GO بالمعالجة الحرارية والعمليات تسمى الاختزال الحراري الصلب. في المراحل الأولى لهذه العملية يتم التسخين السريع لأكسيد الكرافيت في درجة حرارة (< 2000 درجة مئوية / دقيقة) تستخدم العملية لتفشير أكسيد الكرافيت لإنتاج الكرافين، وإن آلية

التفسير بشكل رئيسي تكون من خلال الزيادة المفاجئة في ثاني أوكسيد الكربون حيث تؤدي إلى فراغات بين أوراق اوكسيد الكرافيت أثناء عملية التسخين السريع لاوكسيد الكرافيت. وارتفاع درجة الحرارة السريع يجعل المجموعات الوظيفية للاوكسجين oxygen containing المرتبطة في الكربون تتحلل إلى غازات التي تتسبب في حدوث ضغط كبير بين الطبقات المكدسة لاوكسيد الكرافيت (90). ان اختزال GO يمكن أن يتحقق عند درجة حرارة منخفضة نسبيا في جو H₂، وكذلك أن GO يمكن أن يختزل بشكل جيد في درجة حرارة 450 م درجة مئوية لمدة ٢ ساعة في خليط (1: 1) (Ar/H₂) (91). وان اختزال GO في جو من غاز الامونيا افضل من اختزال GO في جو من غاز الهيدروجين ، وان القياسات الكهربائية للأوراق GO أثبتت أن مادة GO في NH₃ تمتلك توصلية كهربائية أعلى من مادة GO المختزل في جو H₂ وهذه يبين تأثير نوع الجو المستخدم للاختزال GO، و يكون المنتج في جو من غاز الامونيا جيدا لتصنيع الأجهزة الإلكترونية (92).

Chemical reduction

1-2-5-10-1-الاختزال الكيميائي

1-2-5-10-1-الكواشف الكيميائية المختزلة

Chemical

reagent

reduction

يحدث الاختزال الكيميائي من خلال استخدام الكواشف الكيميائية في التفاعل الكيميائي مع GO، وان الاختزال لا يمكن أن يحصل في درجة حرارة الغرفة أو عن طريق التسخين المعتدل، ونتيجة لذلك فان استخدام طريقة الاختزال الحراري الصلب تكون غير جيدة بسبب ما تحتاجه هذه الطريقة من درجة حرارة عالية ، مما يجعل الاختزال الكيميائي طريقة أرخص ومتوفرة وسهلة لإنتاج الكرافين المختزل مقارنة مع الاختزال الحراري، وقد استخدم

الهيدرازين في اختزال أوكسيد الكرافيت قبل اكتشاف اوكسيد الكرافين وهناك عدة طرق لانتاج الكرافين ونتيجة لذلك يعتبر الهيدرازين كاشفا كيميائيا جيدا لاختزال GO كما يمكن اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام الامونيا وكذلك يمكن استخدام مواد طبيعية صديقة للبيئة في اختزال اوكسيد الكرافين (93، 94).

10-1-5-2-2- الاختزال الضوئي Photocatalyst reduction

يختلف الاختزال الضوئي عن الحراري المذكور في أعلاه، حيث ان GO يمكن أن يختزل من خلال تفاعل كيميائي مع العامل المساعد الضوئي مثل TiO_2 واوكسيد الزنك وغيرهم من العوامل المساعدة الاخرى تحت تأثير الضوء. و في السنوات الأخيرة تم اختزال GO في الحالة الغروية مع جسيمات العامل المساعد TiO_2 تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV). حيث يتغير لون GO من البني الفاتح إلى البني الغامق ومن ثم إلى الأسود وهو اختزال GO باستخدام جسيمات العامل المساعد شبه الموصلة TiO_2 (95، 96). حيث ان التحليل الضوئي وبوجود الأشعة فوق البنفسجية يحدث فصل على سطح جزيئات TiO_2 وفي ظل وجود الإيثانول تتكون جذور ethoxy ، وبالتالي تجعل الإلكترونات تتراكم داخل جسيمات TiO_2 . الإلكترونات المتراكمة تتفاعل مع GO لاختزال مجموعات الاوكسيجين الوظيفية، وان عملية الاختزال تكون مشابهة لكل من الفوليرين والأنابيب الكربون النانوية (97، 98).

10-1-5-3-2- الاختزال الكهروكيميائي Electrochemical reduction

هناك طريقة لاختزال GO تعتمد على الإزالة الكهروكيميائية لمجاميع الأوكسجين الوظيفية، الاختزال الكهروكيميائي للأوراق GO يتم في خلية كهروكيميائية عادية باستخدام

المحلول المائي العازل في درجة حرارة الغرفة، الاختزال عادة لا يحتاج إلى عوامل كيميائية خاصة، و يتم بشكل رئيسي عن طريق تبادل الإلكترونات بين GO والأقطاب الكهربائية، وهذا مكننا من عدم استخدام الاختزال بالكاشف الكيميائي (مثل الهيدرازين وغيره) لان الكاشف الكيميائي ينتج مخلفات تسبب التلوث للمادة الناتجة . حيث يتم وضع طبقة رقيقة من GO على سطح من الزجاج (زجاج، بلاستيك، او غيره)، حيث يوضع قطب خامل مقابل فلم من GO في الخلية الكهروكيميائية ، والاختزال يحدث أثناء سير التيار في الخلية، ويعرف سير التيار داخل الخلية عن طريق دائرة مسح voltammetric في معدل من (0- 0.1 V) (يمثل قطب الكالوميل القياسي) حيث GO- قطب الكهربي يكون في محلول (0.1 M) من KNO_3 ، حيث وجد أن الاختزال GO يبدأ في (0.6V) ويصل إلى اقصى اختزال في (0.87 V) ،الاختزال يمكن التحقيق منه عن طريق دائرة مسح واحدة هي electrochemically وهي عملية غير راجعة في هذا المعدل من مسح الجهد^(99، 100).

6-10-1- تطبيقات اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

Applications of GO and rGO nanocomposites

يتم تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية باستخدام اوكسيد الكرافين ،وأحد هذه الأجهزة المعتمدة على اوكسيد الكرافين هو الترانزستور (FET) ،ان الترانزستور FETS يستخدم rGO في أجهزة الاستشعار الكيميائية⁽¹⁴⁵⁾. وقد يستخدم rGO الموجود في الترانزستور FETS المستعمل مع أشباه الموصلات الذي يستخدم في أجهزة الاستشعار للكشف عن جزيئات الكاتيكولامين الهرمونية catecholamine hormonal ، والاحماض النووية⁽¹⁰¹⁾. وكذلك دراسة استشعار الكلووز كهروكيميائيا باستخدام GO مع glucose oxidase بعد أن يوضع

على قطب كهربائي كما ان كل من GO و rGO يمتلكان مساحة سطح عالية للغاية، وهذه تعتبر مواد جيدة للاستخدام كمواد للتخزين الكهربائي في البطاريات ، وكذلك في خلايا الوقود والخلايا الشمسية (102) .

7-10-1- المترابك ZnO-CuO/rGO

ZnO-CuO/rGO Nanocomposites

ان أجهزة الاستشعار الكيميائية قد أخذت اهمية كبيرة في مجال البحث والتطوير بسبب زيادة التلوث في البيئة، وانتشار الأمراض التي تهدد الحياة. حيث تستخدم المترابكات في الكشف عن كميات ضئيلة من الغازات والمواد الكيميائية باستخدام أجهزة الاستشعار الكيميائية لمراقبة التلوث في البيئة . ان أهمية المواد المحضرة تكمن في تطوير أجهزة الاستشعار الكيميائية واستخدامها في التطبيقات المنزلية والصناعية وحتى في القطاعات النووية و الفضاء و الطاقة، وتكون المترابكات المحضرة امينة وتمتلك خاصة استشعار المواد والغازات عن بعد. والاستشعار الأمثل للملوثات يكون في درجة الحرارة الاعتيادية . علاوة على ذلك، تكون خصائص النقل الالكتروني للمترابك المحضر والمستخدم في اجهزة الاستشعار ممتازة، و يمكن تعديل خصائص الاستجابة و زمن الاستجابة في مادة الاستشعار ، ويمتلك اوكسيد الكرافين خصائص واعدة في خاصية الاستشعار (103). ان اختيار المادة المشوبة الثانية لتحضير المترابك المستخدم يعتمد على نوع التطبيقات والمواد المراد كشفها . في تطبيقات استشعار الغازات الكيميائية باستخدام اوكسيد الكرافين ، بعض المشاكل مثل حساسية اوكسيد الكرافين النقي و يمكن معالجتها إما عن طريق المركبات المشوبة أو تحضير المترابكات nanocomposites . ان أوكسيد الكرافين المشوب بالمعادن يكون جيدا في مجال الاستشعار

الكيميائي .وان المواد المركبة على اوكسيد الكرافين تستخدم في المجالات والتطبيقات المتعددة مثل التطبيقات الضوئية و خلايا الوقود (104، 105). وقد استخدمت طرق عديدة في تحضير المتراكبات أوكسيد الكرافين مع أوكسيد الزنك والسليكا مثل solvothermal والكيمياء الميكانيكية. التشويب طريقة ناجحة جدا لتطوير أوكسيد الكرافين على شكل متراكبات nanocomposites (106). وهناك العديد من الطرق التحضير مثل تركيب TiO_2 النانوي على صفائح اوكسيد الكرافين باستخدام طريق الترسيب السائل، وقد طور المتراكب اوكسيد الكرافين / TiO_2 nanocomposites المستخدم في تطبيقات التحلل الضوئي (107).

8-10-1- تطبيقات المتراكب ZnO-CuO/rGO

Applications ZnO-CuO/rGO nanocomposites

1-8-10-1- متراكبات نانوية كعوامل ماصة

Nanocomposites as sorbents

ان العديد من المتراكبات المحتوية على GO تستعمل لامتناسص وامتزاز الملوثات في المياه ،وهي واحدة من المواد الواعدة لمعالجة الملوثات البيئية (108). هناك مجموعة كبيرة من الملوثات العطرية مثل النفايات السائلة و الاصباغ ، والمبيدات الحشرية، والبتروكيماويات، وغيرها من المواد الصناعية التي تكون ذائبة في المياه والتي تنقل بسهولة إلى البيئة و تسبب تلوثا خطيرا في البيئة . وقد ركز العديد من الدراسات على طرق فعالة للتخلص من الملوثات العضوية باستخدام طريقة الامتناسص والامتزاز . ومع ذلك، فانه بالنسبة لمعظم المواد الماصة التقليدية، خصائص امتناسص وامتزاز ليست قابلة للاسترجاع، ومن المهم تحضير مواد قابلة لإعادة الاستخدام من جديدة مع قدرات امتناسصية وامتزازيه عالية للتخلص من الملوثات

العطرية لن المساحة العالية للمواد النانوية المحضرة جيدة في مكافحة الملوثات في البيئة . ان اوكسيد الكرافين لديه مساحة سطحية كبيرة مع انخفاض في تكلفة تحضيره وهذه الخاصية جعلت اوكسيد الكرافين جيدا في التخلص من الملوثات البيئية (109، 110). ولذلك يمكن استخدام اوكسيد الكرافين مع مركبات أشباه الموصلات مثل المتراكب اوكسيدالكرافين / اوكسيد الزنك وان هذه المتراكب الذي يملك مساحة سطحية كبيرة يستخدم في معالجة الملوثات البيئية (111).

1-10-8-2- متراكبات نانوية كعوامل مساعدة ضوئية

Nanocomposites as Photocatalyst

ان الاختزال الضوئي GO تم تطبيقه في تحضير المتراكبات المتكونة من اوكسيد الكرافين مع أكاسيد أشباه الموصلات مثل TiO_2 وأوكسيد الزنك (112). ان المتراكبات المحضرة من اوكسيد الكرافين وأوكسيد الزنك أو TiO_2 يتم اختزاله ضوئيا من خلال الاشعة المرئية او الاشعة فوق البنفسجية في عملية التحليل الضوئي (113). تكون المتراكبات أعلى كفاءة في التحطيم الضوئي من المواد النقية ، وهذه المتراكبات مهمة لامتصاص الملوثات وتكون قابلة لإعادة الاستخدام مرة ثانية. في حالة تحضير المتراكب اوكسيد الكرافين / أوكسيد الزنك، فإنه يتطلب قوى تداخل قوية بين اوكسيد الكرافين وأوكسيد الزنك للحفاظ على هيكل المتراكب بعد عملية تدويره (114). ان عملية تحضير المتراكبات اوكسيد الكرافين / أوكسيد الزنك باستخدام طريقة مزج بسيطة، في التحميل تسبب ضعفا في التفاعل بين اوكسيد الزنك و اوكسيد الكرافين، ولذلك يستخدم لتركيب أيونات الزنك على اوكسيد الكرافين بولي فينيل بيرولدون (PVP) كمادة وسيطة لربط أوكسيد الزنك على صفائح اوكسيد الكرافين ، ويمكن باستخدام PVP كمركب

وسيطي تحضير متراكبات من اوكسيد الكرافين مع مجموعة واسعة من المواد مثل المعادن (والذهب والفضة والحديد)، و ان المركب الوسيط PVP يظهر ارتباطا قويا مع سطح rGO بالتالي ان استخدام PVP سوف يزيد من تحميل اوكسيد الزنك على اوكسيد الكرافين والحفاظ على هيكل المتراكب اوكسيد الكرافين / اوكسيد الزنك بعد العديد من عمليات الاستخدام الضوئي و إعادة تدويره لعدة مرات . باستخدام طريقة التجميع الذاتي يحضر ZnO / rGO بوجود PVP كمركب وسطي ، حيث يحمل اوكسيد الزنك على سطح صفائح اوكسيد الكرافين النانوية nanosheets GO بعد ذلك تتم عملية الاختزال الضوئي لاحداث تحويل GO إلى rGO بسبب الفعالية الضوئية في اوكسيد الزنك، وبهذه الطريقة، ان تحميل ZnO / rGO ينتج المتراكب الذي يكون قابلا لإعادة الاستخدام لعدة مرات في معالجة الملوثات. ساعد عملية انتشار المتراكب ZnO/rGO في الوسط المائي على امتصاص جيد للملوثات الذائبة في الماء و باستخدام جهاز الطرد المركزي يفصل سطح المتراكب ZnO / rGO من الماء بعد عملية الامتزاز، وألاكثر اهمية ان المتراكب المحضر ZnO / rGO يحلل الملوثات العضوية وغيرها من الملوثات تحت أشعة الشمس (115-117).

11-1- مراجعة الادبيات

(CHATTERJEE, D. & DASGUPTA, S) واخرون استخدم الضوء المرئي في تحطم الملوثات المختلفة في البيئة وذلك من خلال استخدام اساليب مختلفة وقد استخدم اشباه الموصلات مثل ثنائي اوكسيد التيتانيوم واوكسيد الزنك في تحطيم الملوثات في البيئة. كما ذكرت طرق اخرى في تحطيم الملوثات في البيئة دون استخدام اشباه الموصلات كذلك استخدام المشروبات في زيادة نشاط التحلل الضوئي وتحطيم الملوثات العضوية [5].

(CHATTERJEE, D. & DASGUPTA, S) واخرون درس استخدام العوامل المساعدة غير المتجانسة حيث درس تأثير تحميل ثاني اوكسيد التيتانيوم على الكربون المنشط وتأثيره في زيادة نشاطه في التحليل الضوئي للملوثات حيث ان تحمل أشباه الموصلات على سطوح مختلفة الكربون والكرافيت وانايبب الكربون النانوية يزيد من فاعلية اشباه الموصلات في تحطيم الملوثات في البيئة [5].

(ASHAR, A., IQBAL, M., BHATTI, I. A., AHMAD, M. Z., QURESHI, K., NISAR, J. & BUKHARI, I. H) واخرون قام بدراسة اوكسيد الزنك وخصائصه حيث وجد ان اوكسيد اوكسيد الزنك ذو 3037 الكترون فولت يمتلك استقرارية عالية في درجة حرارة الغرفة تجعله مناسباً للاستخدام في مجالات الالكترونيات البصرية وتكنولوجيا الليزر وان خصائص اوكسيد الزنك تجعله بالامكان أن يستخدم كجهاز استشعار للطاقة وعامل مساعد ضوئي [29].

(CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W. & SAINT, C) واخرون درس العوامل المؤثرة على عمليات التخليق حيث ان هذه العوامل تؤثر بصورة مباشرة على كفاءة عمليات التحليل الضوئي من خلال تأثيره على اوكسيد الزنك والمادة الملوثة حيث تزيد هذه العوامل وتقلل من عملية التحليل الضوئي في معالجة الملوثات في البيئة حيث من خلالها يتم تحديد العوامل المؤثرة وتحديد النسبة المثلى للعامل المؤثر [60].

(LI, J., ZENG, X., REN, T. & VAN DER HEIDE, E) واخرون ذكرو بان الكرافين يحتوي على مجاميع الاوكسجين ويمكن الحصول عليه بسهولة من اكسدة الكرافيت وتفشيريه الى طبقات. ان اوكسيد الكرافين يمتلك خصائص مميزة جعلته يستخدم في العديد من التطبيقات مثل اجهزة الطاقة والبوليمرات [72].

(HAZRA, S. K. & BASU, S) واخرون ذكرو في الاونة الاخيرة احتل الكرافين والمركبات المحضرة منه مع بقية الاكاسيد مثل اوكسيد الزنك وثنائي اوكسيد التيتانيوم وغيره اهتمام الباحثين وذلك لانه يمتلك خصائص مميزة ، حيث يستخدم في العديد من التطبيقات مثل مكافحة التلوث في البيئة حيث يستخدم في امتصاص وتحطيم هذه الملوثات من خلال تأثير الضوء عليه [103] .

12-1-الهدف من البحث

The aim of present Work

يهدف البحث الى تحضير ودراسة تطبيقات المواد والمترابكات المحضرة في معالجة المياه الملوثة سيتضمن هذا الهدف مجموعة من الخطوات ندرجها أدناه:

1- تحضير اوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل وتشخيص المواد المحضرة باستخدام التقنيات المختلفة من مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR وتقنية انحراف الاشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية AFM والمجهر الالكتروني الماسح SEM.

2- تحضير اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس والمشوبات ZnO/CuO1%، ZnO/CuO3% ، ZnO/CuO5% ، وتشخيص المواد المحضرة باستخدام التقنيات المختلفة من مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR ومطيافية الاشعة فوقة البنفسجية - المرئية وتقنية انحراف الاشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية AFM والمجهر الالكتروني الماسح SEM .

3-تحضير المترابكات ZnO/rGO، CuO/rGO، ZnO/CuO1%/rGO ، ZnO/CuO3%/rGO، ZnO/CuO5%/rGO ، وتشخيص المواد المحضرة باستخدام التقنيات المختلفة من مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR ومطيافية الاشعة فوقة البنفسجية - المرئية وتقنية انحراف الاشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية AFM والمجهر الالكتروني الماسح SEM والمجهر الالكتروني النافذ TEM

4-دراسة تطبيق المواد المحضرة والمترابكات في تحطيم صبغة Reactive Blue 4 باستخدام مصدر الضوء المرئي في تحطيم الصبغة .

5- دراسة تأثير بعض العوامل مثل تأثير وزن العامل المساعد وتركيز الصبغة والذالة الحامضية ودرجة الحرارة على تحطيم صبغة Reactive Blue 4 .

• استخدمت في الدراسة الحالية الاجهزة المدرجة في الجدول (1-2)

جدول (1-2) الاجهزة المستخدمة في الدراسة والشركات المصنعة لها

<i>No.</i>	<i>Instrument</i>	<i>Model</i>	<i>Supplied</i>	<i>Space of measurment</i>
1	Atomic force microscope (AFM)	AA2000	Angstrom advanced Inc., USA	Baghdad University
2	Scanning Electron Microscope SEM	Tescan, Vega 3	Bruker	Babylon University
3	Ultracentrifuge		Triup international Corp	Al-Qadisiyah University
4	Water Bath	K-CWBBL	K&K ,Korea	Al-Qadisiyah University
5	FT-IR Spectrophotometer	FT.IR 8000 Series	Shimadzu, Japan	Al-Qadisiyah University
6	Furnace	K-MF03	K&K Scientific, Korea	Al-Qadisiyah University
7	Hotplate stirrer	LMS-1003	Labtech, Korea	Al-Qadisiyah

				University
8	Oven	Ldo-060e	Labtech, Korea	Al-Qadisiyah University
9	pH meter	HI 83141	Hanna, German	Al-Qadisiyah University
10	vacuum oven	K-VO27	K&K, Korea	Al-Qadisiyah University
11	UV-Visible Spectrophotometer	UV-1650	Shimadzu ,Japan	Baghdad University
12	Source light 400 w	Osram	German	Al-Qadisiyah University
13	Transmission electron microscope (TEM)	CM 200 FEG	Philips, Netherlands.	Iran
14	Ultrasound path	405 power	Hwashin , Korea	Al-Qadisiyah University
15	UV-Visible Spectrophotometer	PC 2600	Shimadzu, Japan	Al-Qadisiyah University
16	Autoclave		China	Al-Qadisiyah University
17	X-Ray diffraction	XRD-	Shimadzu-Japan	College of

	(XRD)	6000		Ibn Al-Haithem
--	-------	------	--	----------------

Chemicals

2-2- المواد المستخدمة

أن جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة كانت على درجة عالية من النقاوة واستخدمت بدون تنقية إضافية. يوضح الجدول (2-2) أهم المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها

جدول(2-2): المواد الكيميائية المستخدمة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعة لها

No.	Material	Company	Purity (%)
1	Graphite (5 μ m)	B.D.H	85
2	Sodium nitrate	Merck	99.5
3	Reactive Blue 4	Sigma-Aldrich	Dye content 35%
4	Sulfuric acid (97%)	Scharlau	97
5	Hydrochloric acid (37%)	B.D.H	95
6	Copper nitrate trihydrate	B.D.H	99.5
7	Hydrogen peroxide (30%)	Scharlau	99.5
8	Ethanol	Scharlau	97
9	Sodium hydroxide	B.D.H	99.5
10	Potassium permanganate	Merck	99.5
11	Zinc nitrate hexahydrate	Scharlau	99.5

Preparation of graphene Oxide 3-2- تحضير اوكسيد الكرافين

تم تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيومر المعدلة (118) Modified Hummer Method ، حيث تم اضافة 46ml من حامض الكبريتيك المركز الى 1g من مسحوق الكرافيت الناعم والنقي و1g من نترات الصوديوم في حمام ثلجي لمدة اربع ساعات مع التحريك المستمر ، ثم يضاف 6g من برمنغنات البوتاسيوم و يحرك المزيج باستخدام محرك مغناطسي ولمدة 2 ساعة في درجة حرارة المختبر، وبعد اتمام وقت التحريك اضيف 100ml من الماء الخالي من الايونات في حمام مائي درجه حراره 98م لوحظ تغير لون الخليط من اللون الاخضر الى اللون البني، بعد ذلك اضيف 60ml من بيروكسيد الهيدروجين (30%) بشكل بطيء و200ml من الماء المقطر الخالي من الايونات حيث لوحظ تحول لون الخليط الى الاصفر المشرق وهذا يدل على تكوين اوكسيد الكرافين .بعد ذلك تم فصل أوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي (centrifuge) عند 6000 rpm ومن ثم غسل اوكسيد الكرافين باستخدام الايثانول والماء المقطر الخال من الايونات لعدة مرات الى حين الوصول الى دالة حامضية متعادلة للراشح حيث يستدل على الحصول على اوكسيد الكرافين النقي حيث تم تجفيفه عند درجة 60 م تحت ضغط مخلخل.

4-2- تحضير اوكسيد الكرافين المختزل

Preparation of reduce graphene Oxide

يتم تحضير اوكسيد الكرافين المختزل من خلال اضافة 30mg من اوكسيد الكرافين و اضافته الى 20ml من الماء الخالي من الايونات حيث وضع في حمام الامواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة حتى تم الحصول على محلول متجانس بعد ها اضيف الهذرازين 30% الى المزيج

ويسخن في 80 م مع التحريك المستمر لمدة ساعة بعد ذلك فصل وجفف اوكسيد الكرافين المختزل باستخدام الضغط المخلخل (119) .

2-5- تحضير اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس

Preparation Zinc Oxide and Copper Oxide

حضر 20ml من نترات الزنك بتركيز 0.3 مولاري في 20ml باستخدام الماء الخالي من الايونات مع التحريك المستمر لحين ذوبان جميع المادة ثم اضيف 150ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.01 مولاري مع التحريك لمدة 2 ساعة في حمام مائي في درجة حرارة 60 م

عند الدالة الحامضية المعتدلة ثم نقل المحلول الى Stainless Steel ووضع في فرن بدرجة الحرارة 180م لمدة اربع ساعات بعدها برد لدرجة حرارة المختبر وفصل بجهاز الطرد المركزي وغسل بالماء الخالي من الايونات والايثانول عدة مرات ثم اضيف له 30ml من الايثانول تشعيه بحمام الامواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة ثم فصل العالق المتجانس بجهاز الطرد المركزي عند 10000 دوره لمدة ربع ساعة ثم جفف الراسب باستخدام فرن تحت ضغط مخلخل عند درجه حراره 80 م لمدة ثلاث ساعات بعد ذلك وضع اوكسيد الزنك الجاف في جفنة خزفية داخل فرن حرق Furnace ثم لدن في 500 م لمدة اربع ساعات (120) .

2-6- تحضير اوكسيد الزنك المشوب بأوكسيد النحاس

Preparation CuO doped ZnO

حضر 20ml من نترات الزنك و 20ml من نترات النحاس بتركيز 0.3 مولاري لكلا المحلولين في الماء الخالي من الايونات ثم يمزج المحلولان في بيكر مع التحريك المستمر

لحين ذوبان جميع المواد ثم اضيف 150ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.01 مولاري مع التحريك الشديد لمدة 2 ساعة في حمام مائي في درجة حرارة 60 م عند الدالة الحامضية معتدلة . و لتحضير نسب مختلفة من المشوب يتم اخذ ثلاث نسب من نترات الزنك (0.99,0.97, 0.95) باوزان (4.531g,4.439g,4.348g) على التوالي و اضيفت لها نسب مختلفة من نترات النحاس (0.01,0.03, 0.05) باوزان (0.038g,0.11g,0.191g) على التوالي بعدها مزجت الاوزان مع التحريك لحين ذوبان المادتين ثم اضيف 150ml محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.01 . ثم نقل المحلول الى Stainless Steel ووضع في فرن درجة حرارة 180م لمدة اربع ساعات بعدها يبرد لدرجة حرارة المختبر وفصل بجهاز الطرد المركزي وغسل بالماء الخالي من الايونات والايثانول عدة مرات ثم نقل الى 30ml من الايثانول و يشع بحمام الامواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة ثم فصل العالق المتجانس بجهاز الطرد المركزي عند 10000 دورة لمدة ربع ساعة ثم جفف الراسب باستخدام فرن تحت ضغط مخلخل عند درجة حرارة 80 م لمدة ثلاث ساعات بعد ذلك وضع اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس الجاف في جفنة خزفية داخل فرن حرق Furnace ثم لدن في 500 م لمدة اربع ساعات (121) .

7-2- تحضير المتراكبات ZnO/rGO ,CuO/rGO,ZnO-nCuO (n=1,3,5 %)/rGO

Preparation ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-CuO/rGO Composites

حضرت المتراكبات ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-CuO/rGO ، تم اخذ وزن ثابت من اوكسيد الكرافين نسبة (10:90) مع اوزان ثابتة من الاكاسيد المحضرة، حيث اخذ 10mg اوكسيد الكرافين ومزج مع 90mg من الاكاسيد المحضرة . حيث وضع اوكسيد الكرافين

المختزل في مزيج من 60ml ماء خالي من الايونات و 20ml ايثانول ويشع في حمام الامواج فوق الصوتية لمدة 2 ساعة ثم اضيفت الاكاسيد المحضرة الى الدورق الزجاجي وحرك المزيج لمدة 2 ساعة بعدها يتم الحصول على محلول متجانس من المزيج بعد ذلك وضع المزيج المتجانس في Stainless Steel وسخن في درجة حرارة 120م لمدة 3 ساعة بعد ها يبرد الى درجة حرارة المختبر ثم فصل بجهاز الطرد المركزي وغسل بالماء الخال من الايونات عدة مرات بعدها جفف في درجة حرارة 70م تحت ضغط مخلخل لعدة ساعات (122) . (

8-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء

Fourier transform infrared Spectroscopy (FTIR)

استخدم جهاز مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء FTIR لتشخيص المجاميع الوظيفية الفعالة في العينات الصلبة المحضرة لكل من المواد التالية الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل واوكسيد الزنك واوكسيد النحاس والمشوبات من النحاس والزنك وكذلك المتراكبات المحضرة من ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-CuO/rGO حيث تم تسجيل الاطياف ضمن مدى الأعداد الموجية 400-4000 سم⁻¹ باستخدام طريقة اقراص بروميد البوتاسيوم الصلبة KBr Disc .

9-2- مطيافية حيود الأشعة السينية

X-Ray Diffraction Spectroscopy

(XRD)

استخدم جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) للتعرف على الخصائص البلورية للمواد الصلبة المحضرة والمدرسة باستخدام ضوء أحادي الطول الموجي (1.54056Å انكستروم) من

مصدر $CuK\alpha$ و استخدام النيكل كمرشح حيث تم فحص العينات بوضعين وتثبيتين على شريحة زجاجية حيث حضرت بشكل فلم رقيق توضع عليه المادة تم مسحها عند 2θ ضمن المدى $5-80$ درجة.

10-2- مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

استخدم جهاز مجهر القوة الذرية ثلاثي الأبعاد لفحص حجم وتوزيع الجسيمات ودراسة التركيب الخارجي للسطح Topography وقياس خشونة السطح والسمك من خلال استخدام طريقة نمط النقر Tapping Mode. التقطت صور AFM للعينات عند أبعاد الطول والعرض $2\mu m \times 2\mu m$.

11-2- المجهر الإلكتروني الماسح

Scanning Electron Microscopy (SEM)

درست خصائص الشكل البلوري الخارجي Morphology ومعدل حجم الجسيمات Particles Size لكل من الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ZnO, CuO, ZnO/rGO باستخدام مدفع الانبعاث المجالي Field Emission CuO/rGO, ZnO-CuO/rGO. المصدر لحزمة الالكترونات (FEG) Gun كمصدر لحزمة الالكترونات و تعجيل فولتية 200 KV

12-2- المجهر الإلكتروني النافذ

Transmission Electron Microscopy (TEM)

تم دراسة خصائص الهيئة الخارجية والطور البلوري ومعدل حجم الدقائق للمترابك ZnO-CuO5%/rGO باستخدام مدفع الانبعاث المجالي لمصدر للحزمة الالكترونية ويتعجيل فولتية 200 KV.

2-13- مطيافية امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية :

UV-Visible Spectroscopy

استخدم جهاز مطياف امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لتسجيل اطياف امتصاص ZnO, CuO و المترابكات ZnO-CuO/rGO, CuO/rGO, ZnO/rGO في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية لغرض دراسة الانتقالات الالكترونية المحتملة وحساب طاقة فجوة الحزمة Band Gap Energy للمواد المحضرة و المترابكات .

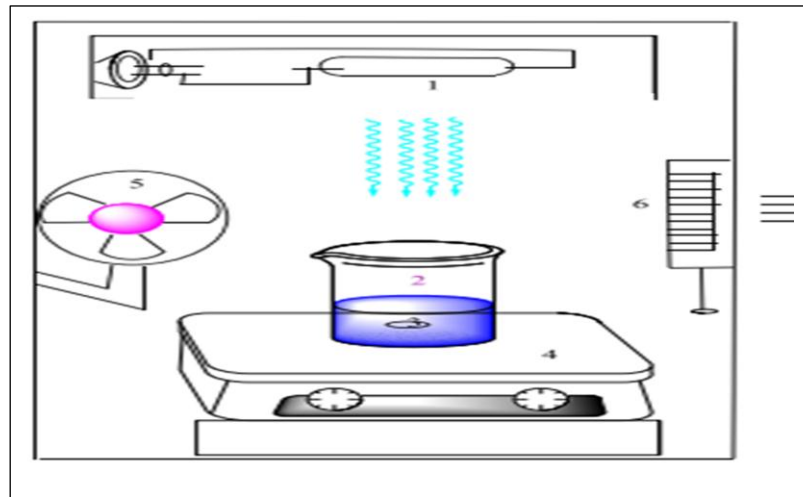
2-14- تطبيقات المواد المحضرة

Applications of prepared materials

جهاز التشعيع الضوئي المستخدم يتكون من الاجزاء التالية

1-مصباح الهالوجين ذا قدرة 400W 2-بيكر زجاجي 100ml 3-paramagnetic 4-هيتر

مزود بمحرك مغناطيسي 5-مروحة للتبريد 6-منفذ لخروج الهواء الساخن



شكل (1-2) جهاز التشعيع الضوئي المستخدم في التطبيقات

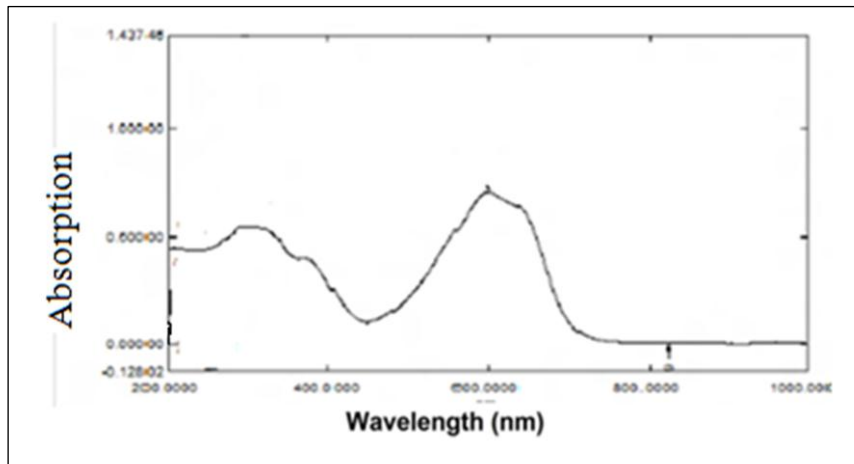
1-14-2- تحديد الطول الموجي الاعظم (λ_{max}) ومنحنى المعايرة لصبغة

Reactive Blue4

Determination of maximum wavelength (λ_{max}) and Calibration curve of Reactive Blue 4 dye

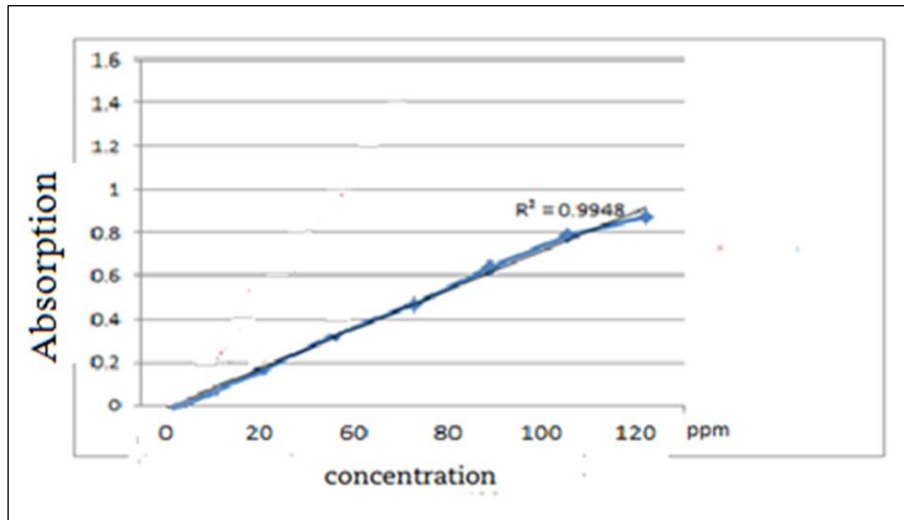
حضر محلول قياسي لصبغة *Reactive Blue 4* بتركيز 40ppm وذلك بإذابة وزن (0.004g) من صبغة *Reactive Blue 4* الصلبة في كمية من الماء المقطر مع التحريك لإتمام الاذابة ثم أكمل الحجم الى 100ml. كما حضرت محاليل مخففة من صبغة *Reactive Blue 4* بعد اجراء التخفيف اللازم من المحلول القياسي وبحسب ما تتطلبه التجربة.

لتحديد الطول الموجي الاعظم لصبغة *Reactive Blue 4* ، تم تسجيل طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمحلول صبغة *Reactive Blue 4* ضمن مدى اطوال موجية 1000-200 nm. حيث حدد الطول الموجي الاعظم لمحلول الصبغة من اعلى امتصاصية لها في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية والتي وجدت عند الطول الموجي ($\lambda_{max} = 595\text{nm}$) وكما هو موضح في الشكل (2-2).



الشكل (2-2). طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لصبغة Reactive Blue 4 لتحديد الطول الموجي الاعظم (λ_{max}).

لتعيين منحنى المعايرة لصبغة Reactive Blue 4 فقد حضرت سلسلة من المحاليل بالتخفيف المتعاقب من المحلول القياسي للصبغة وبمدى تراكيز يتراوح ما بين (100-20 ppm). ثم سجلت امتصاصية هذه المحاليل عند الطول الموجي الاعظم للصبغة (595nm). وتم تعيين منحنى المعايرة برسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز وكما هو موضح في الشكل (3-2).



شكل (3-2): منحنى المعايرة لصبغة Reactive Blue 4

2-14-2-دراسة اختيار افضل عامل مساعد

Study of the selection of the best of catalyst

تم دراسة اختيار افضل عامل مساعد من خلال اجراء اختبار لمعرفة العامل المساعد الافضل باخذ وزن 0.08g من كل عامل مساعد محضر اضيف 100ml من صبغة Reactive Blue 4 بتركيز 40ppm حيث سجلت الامتصاصية الابتدائية للصبغة عند (λ_{max}) (595nm) بعد ذلك تم اختبار العوامل المساعدة لكل عامل على حده وذلك بأخذ نفس الوزن

من العامل المساعد ونفس التركيز والحجم من الصبغة حيث تم تحريك العامل المساعد والمحلل الصبغة في بيكر وباستخدام محرك مغناطيسي لكل عامل مساعد لمدة 120 دقيقة في الظلام ومثلها في الضوء (مصباح الهالوجين، شدة 400w ، ودرجة الحرارة 298 k) و من خلال قياس الامتصاصية النهائية للمحلل الصبغة تم تحديد افضل عامل مساعد في تحطيم صبغة *Reactive Blue 4* .

2-14-3-دراسة تأثير وزن العامل المساعد

Study the effect of the concentration of the *catalyst*

تم دراسة تأثير تركيز العامل المساعد على تحطيم الصبغة *Reactive Blue 4* وذلك من خلال اخذ اوزن مختلفة للعامل المساعد حيث اخذ (0.02-0.12g) وتراكيز ثابت للصبغة *Reactive Blue 4* وتم تسجيل الامتصاصية الابتدائية وكذلك الامتصاصية بعد 120 دقيقة في الظلام لتحديد كمية المادة الممتزة وكذلك الامتصاصية بعدة تشعيه في الضوء (مصباح الهالوجين، شدة 400w ، ودرجة الحرارة 298 k) لمدة 120 دقيقة حيث يتم تحديد افضل وزن للعامل المساعد الذي يكون فيه افضل امتزاز وافضل تحطيم ضوئي لصبغة *Reactive Blue 4* .

2-14-4-دراسة تأثير تركيز الصبغة

Study the effect of dye concentration

تم دراسة اختيار افضل تركيز للصبغة *Reactive Blue 4* من خلال اخذ تراكيز مختلفة للصبغة حيث اخذ وزن ثابت من العامل المساعد 0.08g مع تراكيز مختلفة للصبغة (20- 100ppm) وحجم واحد من محلول الصبغة 100ml وفي نفس الظروف السابقة من

الضوء ودرجة الحرارة (مصباح الهالوجين، شدة 400w ، ودرجة الحرارة 298 k) وتم تسجيل الامتصاصية الابتدائية وكذلك الامتصاصية بعد 120 دقيقة في الظلام لتحديد كمية المادة الممتزة وكذلك الامتصاصية بعدة تشعيع في الضوء سجلت الامتصاصية النهائية وتم معرفه افضل تركيز لصبغة *Reactive Blue 4* التي يكون فيه افضل امتزاز وافضل تحطيم ضوئي للصبغة .

5-14-2-دراسة تأثير الدالة الحامضية study of Effect pH

تم دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية الوسط على كمية الامتزاز وتحطيم الصبغة *Reactive Blue 4* حيث اخذ وزن ثابت من العامل المساعد 0.08g وكذلك تركيز ثابت من صبغة *Reactive Blue 4* الحجم المحلول 100ml وتركيز 60ppm مع تغير في قيمة الدالة الحامضية حيث اخذت الدوال التالية (PH 2-12) لمعرفة افضل داله حامضية مع تثبيت ظروف التجربة الاخرى من الضوء ودرجة الحرارة (مصباح الهالوجين، شدة 400w ، ودرجة الحرارة 298 k) حيث سجلت الامتصاصية الابتدائية لمحلول الصبغة وكذلك الامتصاصية بعد 120 دقيقة في الظلام لتحديد كمية المادة الممتزة وكذلك الامتصاصية بعدة تشعيه في الضوء حيث سجلت الامتصاصية النهائية وتم معرفه افضل دالة حامضية لصبغة *Reactive Blue 4* التي يكون فيها اكبر كمية للامتزاز واكبر تحطيم لصبغة *Reactive Blue 4* .

6-14-2-دراسة تأثير درجة الحرارة

Study the effect temperature

تم دراسة تأثير تغير في درجة الحرارة الوسط على كمية الامتزاز وتحطيم الصبغة *Reactive Blue 4* حيث اخذ وزن ثابت من العامل المساعد 0.08g وكذلك تركيز ثابت من صبغة *Reactive Blue 4* الحجم المحلول 100ml وتركيز 60ppm وقيمة ثابتة للدالة

الحمضية 6 حيث اخذت درجات الحرارة المختلفة التالية (20,25,30) م لمعرفة افضل درجة حرارة مع تثبيت ظروف التجربة الاخرى من الضوء والذالة الحمضية (مصباح الهالوجين، شدة 400w ، دالة حمضية 6) حيث سجلت الامتصاصية الابتدائية لمحلول الصبغة وكذلك الامتصاصية بعد 120 دقيقة في الظلام لتحديد كمية المادة الممتزة وكذلك الامتصاصية بعدة تشعيه في الضوء حيث سجلت الامتصاصية النهائية وتم معرفه افضل درجة حرارة لصبغة *Reactive Blue 4* التي يكون فيها اكبر كمية للامتزاز واكبر تحطيم لصبغة

• *Reactive Blue 4*

3-تشخيص المواد المحضرة *Characterization of the prepared materials*

3-1-مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمواد المحضرة

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) *Of the prepared material*

3-1-1 - مطيافية الأشعة تحت الحمراء للكرافيت وأكسيد الكرافين وأكسيد الكرافين المختزل

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) G,GO,rGO

إظهرت أطيف ال FTIR لمركبات الكرافيت وأكسيد الكرافين وأكسيد الكرافين المختزل،

وجود حزم تمتد وانحناء عديدة في منطقة الترددات المحصورة بين 400-4000 سم⁻¹ .

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للكرافيت وجود حزمة متمركزة عند 3340.77 سم⁻¹ تعود إلى

اهتزاز (O-H) ، إضافة إلى وجود اهتزاز متمائل وغير متمائل عند 2830.05, 2983.32

سم⁻¹ يرجعان إلى مجموعة (C-H) ، كذلك وجود ذروة حادة في 1650 سم⁻¹ تعزى إلى

مجموعة (C = O) . كذلك ظهر العديد من الاهتزازات الانحنائية والتمددية لمجموعة (C-

H) في المنطقة 400-900 سم⁻¹ (123).

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين وجود حزمة امتصاص قوية في

1630 سم⁻¹ تعود إلى مجموعة الكربونيل العضوية (C = O) والتي ترجع إلى الكربونيل

والكاربوكسي وهذا يشير بلا شك إلى تكون أوكسيد الكرافين والتي تكون منتشرة على سطح

الصفائح أو محشورة بين صفائح أوكسيد الكرافين و كذلك شخص اهتزاز تمديدي عند 3417.63

سم⁻¹ يعود إلى (O-H) في مجموعة (C-OH) للحامض الكاربوكسيلي مع احتمال وجود

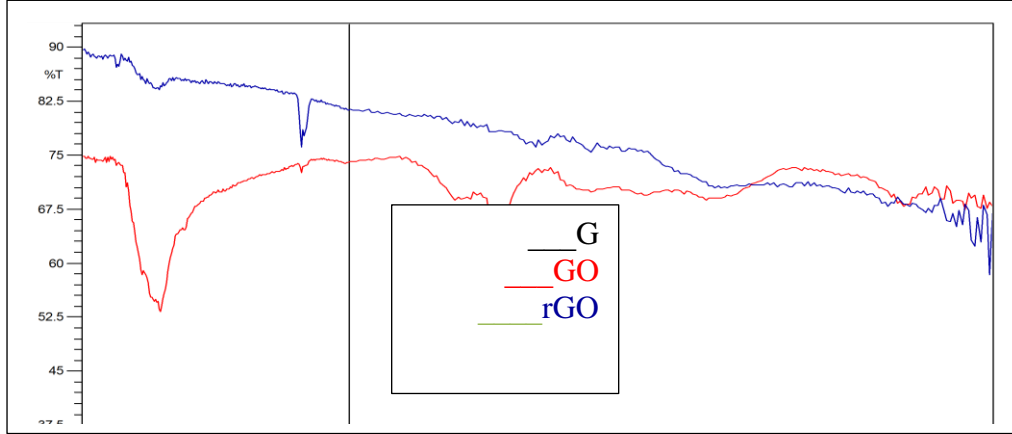
جزيئات ماء ممتزة على السطح. أظهر نفس الطيف أيضا وجود حزمة امتصاص واسعة في

1620.03 سم⁻¹ تعود لمجموعة (C = C) العطرية . وأظهر كذلك حزم في

1373.22, 1049, 1100, 32 سم⁻¹ تعود إلى مجموعة الكاربوكسيل العضوية (C - O)

ومجموعة الايبوكسي (C - O) و مجموعة الالكوكسي (C - O) على التوالي وهذا يؤكد وجود اكسدة ناجحة و واضحة للكرافيت من خلال الاستعانة بقياسات الطيف FTIR (124) .

تم تحليل اطياف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الكرافين المختزل لمدة ساعة حيث تبين اختفاء حزمة امتصاص مجموعة (O-H) وتكون ضعيفة جدا التي كانت موجودة عنده 3417.63 سم^{-1} بسبب نقص الاوكسجين بين جزيئاته وكذلك وجود حزمه اهتزاز اصرة (C = O) عند 1788.57 سم^{-1} ، كما لوحظ وجود مجموعة الالكوكسي (C - O) حتى بعد حدوث عملية الاختزال لأوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل والتي ظهرت حزمها عند 1058 سم^{-1} . و وجود مجموعة الكاربوكسيل العضوية (C - O) والتي تصل قيمتها الى 1383 سم^{-1} ومجموعة الالكوكسي (C - O) وتصل الى 1085 سم^{-1} وكذلك ظهرت حزمه عند 1635 سم^{-1} تعود الى اصرة (C-N) مجموعة الامايد (125) .



شكل 1-3 طيف FTIR G,GO,rGO

2-1-3- مطيافية الاشعة تحت الحمراء لكل من CuO , ZnO,

ZnO/r GO, CuO/ rGO

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ZnO/r GO, CuO/ rGO

,CuO ,ZnO

إظهرت اطياف ال FTIR للمواد و المتراكبات ZnO/ rGO, CuO/ rGO, ZnO, CuO,

حيث أخذ الطيف في منطقة الترددات المحصورة بين 400-4000 سم⁻¹. اظهر طيف

الاشعة تحت الحمراء ZnO, وجود حزمة متمركزة عند 478.31 سم⁻¹ تعود الى اهتزاز (Zn -

O) في اوكسيد الزنك وهذه تعتبر حزمة تشخيصية تؤكد على تكون اوكسيد الزنك (126)

وكذلك اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد النحاس وجود ثلاث حزم حيث ظهرت

حزمه حادة في 483.74 سم⁻¹ وحزمة عند 495 سم⁻¹ وحزمة ثالثة عند 602 سم⁻¹ هذه تمثل

حزم انحاء اصرة (Cu - O) في اوكسيد النحاس، وان الاصرة 602 سم⁻¹

تمثل قمة حادة وواضحة وتكون راجعة الى اصرة (Cu - O) (127)، وكذلك اظهر طيف

الاشعة تحت الحمراء حزم متعددة لكل من اوكسيد الكرافين المختزل واوكسيد الزنك حيث لوحظ

انخفاض في قمة امتصاص (O - H) من 3417.31 سم⁻¹ في اوكسيد الكرافين الى حزمة

قيمتها 3383.91 سم⁻¹ تمثل قيمة مجموعة (O - H) في اوكسيد الكرافين المختزل

بواسطة اوكسيد الزنك وكذلك لوحظ انخفاض قيمة (C = O) الى 1627 سم⁻¹ في اوكسيد

الكرافين المختزل وظهرت قيم امتصاص في 1065.83، 1373.22 سم⁻¹ تمثل امتصاص (C -

O)، (C - O)، تمثل امتصاص مجموعة الكربوكسيل العضوية ومجموعة الالكوكسي على

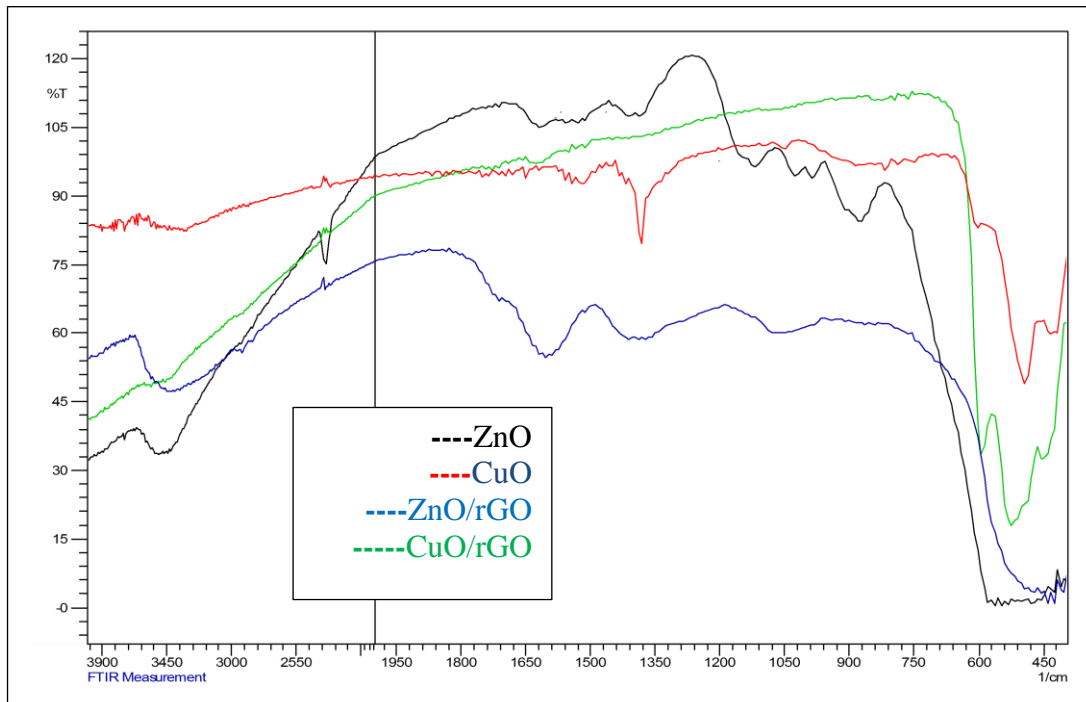
التوالي، اما حزمة 470 سم⁻¹ تكون حاده وتمثل حزمة امتصاص (Zn - O) الخاصة

بأوكسيد الزنك (128). كذلك اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء ل (CuO - rGO) قيم مختلفة

عن المواد النقية لكلا المادتين حيث لوحظ قيمة (O - H) عند 3370 سم⁻¹ حيث اظهرت

ازاحة عن قيمتها عند 3417 سم⁻¹ في (GO) قبل الاختزال وكذلك ازاحة في قيمة اصرة (C = O) حيث ظهرت في 1627.81 سم⁻¹ حيث حدوث انخفاض واضح في قيمتها ، وكذلك ظهرت قيم اخرى عند 1070،1335 سم⁻¹ حيث تمثل قيم امتصاص (C - O)،(C - O) اما مجموعه الكربوكسيل العضويه ومجموعه الالكوكسي تابعه لأوكسيد الكرافين المختزل . اما اوكسيد النحاس حيث لوحظه حدوث انخفاض في قيم الامتصاصية حيث وجد ان الحزم الثلاث 455.17،524.60،584.03 سم⁻¹ حيث تمثل قيم الاصرة (Cu - O) في اوكسيد النحاس وقد ظهرت ازاحة واضحة عن قيمة عن الحال اوكسيد النحاس في حاله النقية (129) . وكما

في الشكل (2-3) .



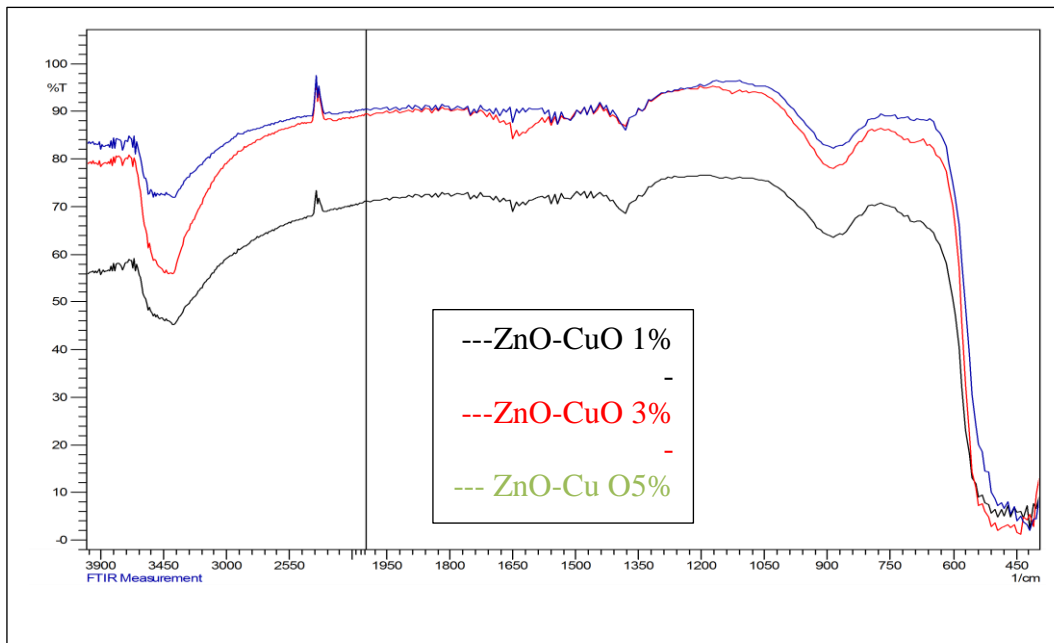
شكل 2-3 طيف ZnO,CuO,ZnO/rGO,CuO/rGO FTIR

3-1-3- مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمشوبات

ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)

أظهرت اطيف ال FTIR للمركبات ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%) حيث اخذ الطيف في منطقة الترددات المحصورة بين 4000-400 سم⁻¹. اظهرت طيف الاشعة تحت الحمراء ان هناك عددا من الحزم منها حزمتين تعود (O - H) في 1127.09, 3379.06 سم⁻¹ الى جزيئة الماء التي تكون داخل التركيب البلوري ل ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)، كذلك ظهرت حزم امتصاص في 694.30, 887.19 سم⁻¹ تعود الى اصرة (Zn - O) بعد اضافة CuO على اوكسيد الزنك وكذلك لوحظ حدوث ازاحة في حزم امتصاص اوكسيد الزنك حيث ظهرت امتصاص عند 494 , 530 سم⁻¹ اكثر من امتصاص اوكسيد الزنك في الحالة النقية، كذلك حدث انخفاض في امتصاص (Cu - O) ناتج من اضافة الى اوكسيد الزنك حيث ظهرت ثلاث حزم عند 408.88, 430.74, 575.94 سم⁻¹ تعود الى اصرة (Cu - O) حيث يلاحظ عليها انها منخفضة عن قيم امتصاص اوكسيد النحاس النقي الذي تكون امتصاصيته اكثر من هذه القيم وهذه ناتج بسبب اضافة اوكسيد النحاس الى اوكسيد الزنك وهذه القيم تشمل كل نسب النحاس المضافة الى اوكسيد الزنك (130) .



شكل 3-3 طيف FTIR ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)

3-1-4- مطيافية الاشعة تحت الحمراء للمترابكات

ZnO-n CuO (n=1%,3%,5%)/ rGO

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ZnO-n Cu (n=1%,3%,5%)/ rGO

اظهرت اطياف ال FTIR للمترابكات ZnO-nCuO(n=1%,3%,5%)/ rGO حيث اخذ

الطيف في منطقة الترددات المحصورة بين 400-4000 سم⁻¹. اظهر طيف الاشعة

تحت الحمراء ان هناك عددا من الحزم تعود الى اوكسيد الكرافين المختزل حيث ظهرت حزمه

ضعيفة ومزاحة عن موقعها عند 3337.48 سم⁻¹ تعود الى الاصرة (O - H) في اوكسيد

الكرافين المختزل وهناك حزم ظهرت قيمة في 1608.52 سم⁻¹ تعود الاصرة (C = C) في

اوكسيد الكرافين المختزل وهناك حزمة اخرى ظهرت في 1782.10 سم⁻¹ تعود الى امتصاص

اصرة (C =O) ايضا تابعة لأوكسيد الكرافين المختزل وهناك حزم اخرى ظهرت امتصاصية

في 1077.60, 1384.78 سم⁻¹ تعود الى وجود مجموعة الالكوكسي (C - O) و مجموعة

الكاربوكسيل العضوية (C - O) هذه قيم تمثل اوكسيد الكرافين المختزل في كل النسب التي

يكون فيها اوكسيد النحاس واوكسيد الزنك. اما في حال قيم ZnO-nCu فقد ظهرت امتصاصية

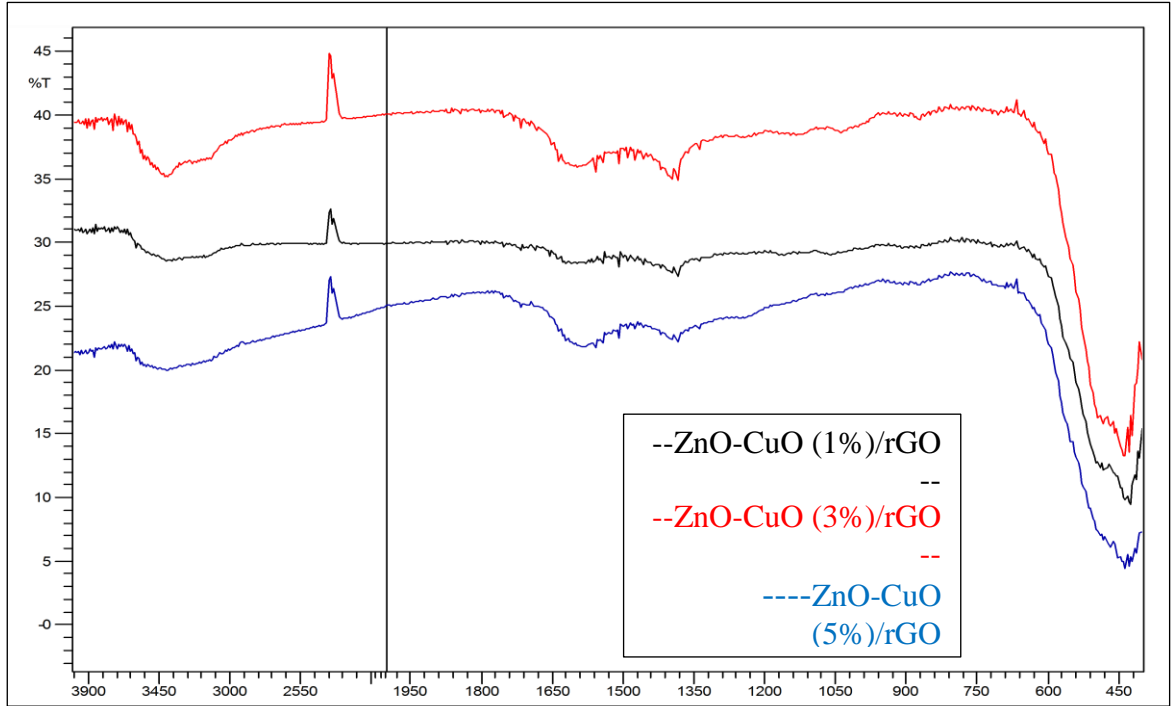
واضحة حيث اظهرت امتصاصيه عند 482.17, 729.04, 983.83 سم⁻¹ تمثل حزم

امتصاص اصره (Zn - O) في اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس والمركب على اوكسيد الكرافين

المختزل، اما اوكسيد النحاس فقد ظهرت في عدد من الحزم تمتص عند 435, 555.03

سم⁻¹. 65,410,17 تمثل قيم امتصاص اصره (Cu - O) في اوكسيد النحاس المشوب على

اوكسيد الزنك المركب على اوكسيد الكرافين المختزل (131)



شكل 3-4 طيف FTIR ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%) /rGO

3-2- حيود الاشعة السينية للمواد المحضرة

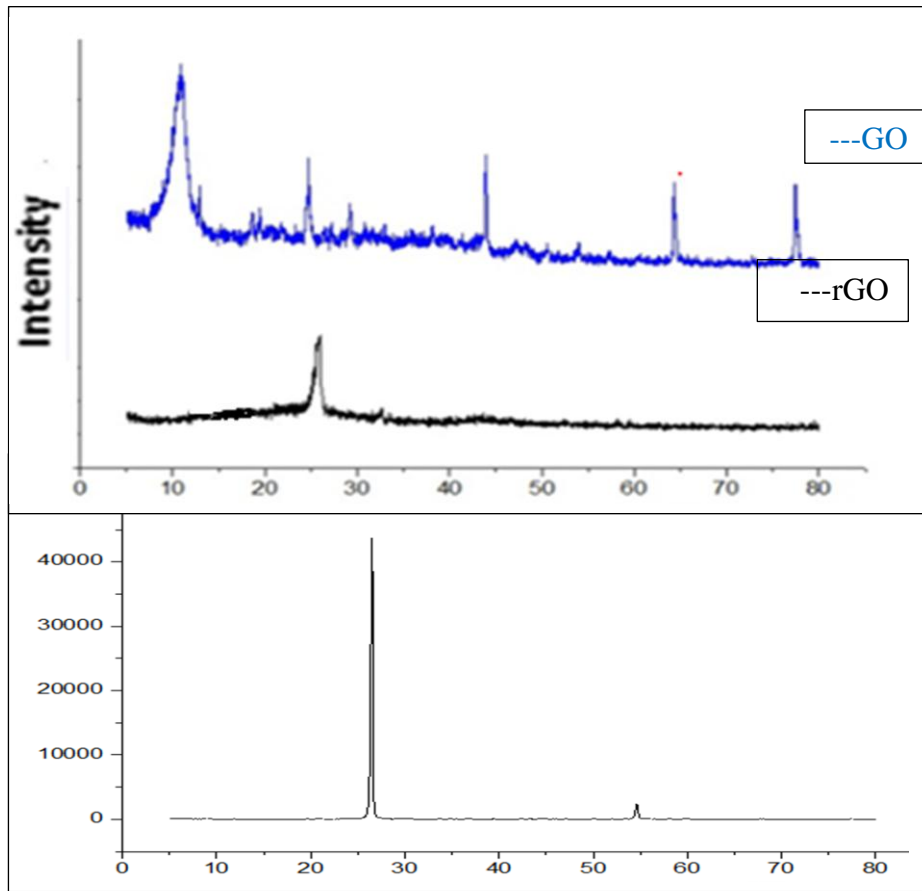
X-ray diffraction of the prepared materials (XRD)

3-2-1- حيود الاشعة السينية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

X-ray diffraction of G,GO,rGO

تم استخدام طيف حيود الاشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ، و اظهر طيف حيود الاشعة السينية للكرافيت حزمة بلورية حادة مقدارها $2\theta = 26.5019$ درجة والمقابلة لمؤشر ميلر (100) مع المسافة البينية المحسوبة $d = 3.36058$ ، وعند اكسدة الكرافيت الى اوكسيد الكرافين تميز حيود الاشعة السينية له بظهور ذروة حادة ومكثفة في $2\theta = 10.8136$ درجة وتكون مقابلة لمؤشر ميلر (100) مع المسافة البينية مقدارها $d = 8.17499$ حيث تكون ناتجة من وجود الاوكسجين والذي يمتلك عدد من المجاميع الوظيفية المكونة لأوكسيد الكرافين، وهذا يشير بلا شك الى تكون اوكسيد الكرافين . و لكن عند اختزال اوكسيد الكرافين الى اوكسيد الكرافين المختزل عند اختزال

اوكسيد الكرافين لمدة 24 ساعة ظهرت قمة واضحة جدا عند $2\theta = 25.1308$ و يرجع ذلك الى rGO ومقابلة لمعادلة برالج (100) وبمسافة بينية مقدارها $d = 6.54073$ وكذلك ضعف الحزمة التي ظهرت لأوكسيد الكرافين ومن ذلك يمكن الاستنتاج بان الكرافين استعاد تقريبا خصائص سطح مشابهة للكرافيت . وهذا يؤكد ازالة عدد كبير من المجموعات التي تحتوي على الاوكسجين اثناء عملية اكسدة الكرافيت وتشكيل صفائح الكرافين . وهذه النتائج المبينة اعلاه تتفق مع اختزل اوكسيد الكرافين باستخدام الهيدرازين (132) .



شكل(5-3) طيف XRD لاوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

جدول (1 -3) :قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

Peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)
1	26.5019	3.36058	100	0.28910	24283	399794
2	54.5957	1.67962	7	0.25000	1813	27020
اوكسيد الكرافين						
1	10.8136	8.17499	100	1.64000	296	23102
2	43.9246	2.05965	34	0.58670	100	2796
3	77.4580	1.23122	35	0.57370	103	3001
اوكسيد الكرافين المختزل						
1	13.6527	0.8070	16	0.34330	25	1990
2	25.1308	6.54073	100	1.23000	123	1465

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شيرر Debye-Scherer لحساب الحجم البلوري لكل من الكرافيت وأوكسيد الكرافين وأوكسيد الكرافين المختزل وعلى النحو الآتي:

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

حيث:

D حجم الحبيبة البلوري

الطول الموجي للأشعة السينية وتكون قيمته ١.٥٤٠٨ انكستروم λ

ثابت ويمثل عامل الشكل عديم الوحدات ويعتمد على شكل البلورة للجسام المتماثلة وغالبا ما

تكون قيمته ٠.٩ K

ثابت ويمثل عامل الشكل عديم الوحدات ويعتمد على شكل البلورة للجسام غير المتماثلة وغالبا

ما تكون قيمته ٠.٧ K

β عرض الحزمة عند متوسط الارتفاع الأعظم (FWHM)

θ زاوية براغ للانحراف لأعلى حزمة

وكان معدل الحجم الحبيبي المحسوب لكل من الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل كلاتي:
الكرافيت

$$\beta = 0.28910 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 26.51 \text{ deg}$$

$$D = 29 \text{ nm}$$

اوكسيد الكرافين

$$\beta = 1.64000 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 10.8136 \text{ deg}$$

$$D = 5.17 \text{ nm}$$

اوكسيد الكرافين المختزل بمدة ساعة

$$\beta = 0.34330 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 25.1308 \text{ deg}$$

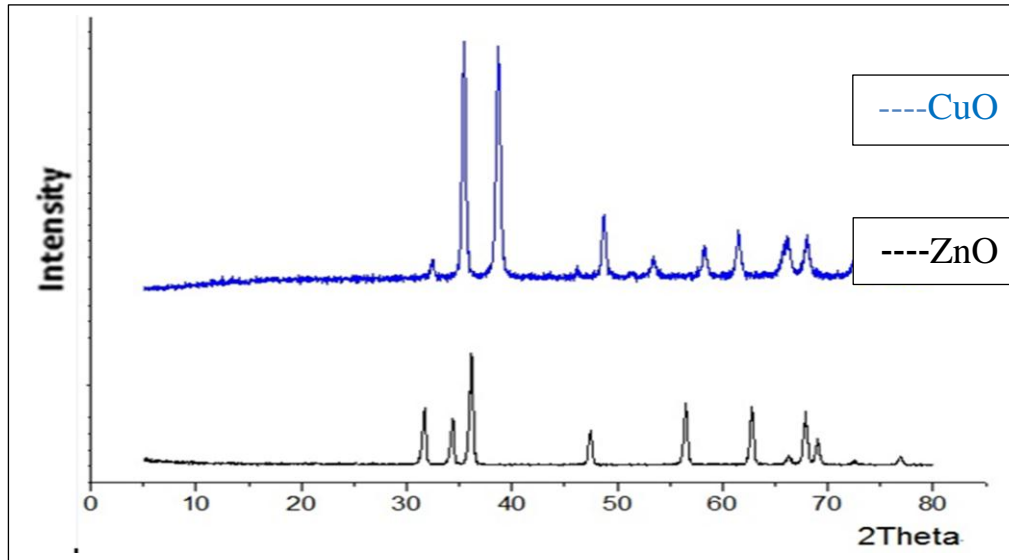
$$D = 24.6 \text{ nm}$$

وبهذا يتضح ان الحجم البلوري لأوكسيد الكرافين المختزل واوكسيد الكرافين يقع ضمن المقياس النانوي ويعود السبب في ذلك الى تواجد المجاميع الحاوية على الاوكسجين في دقائق اوكسيد الكرافين يكون بشكل محشور بين صفائح الأوكسيد مما يؤدي الى زيادة المسافة البينية الفاصلة بين الطبقات وبالنتيجة يؤدي الى تناقص حجمها البلوري وعند اختزال الأوكسيد تتناقص المجموعات الوظيفية الحاوية على الاوكسجين مما يؤدي الى تقارب الدقائق البلورية للكرافين واندماجها وبالنتيجة سيزداد الحجم البلوري.

3-2-2- حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس

X-ray diffraction of ZnO, CuO

تم دراسة التركيب البلوري لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس باستخدام تقنية الاشعة السينية ، حيث يوضح الشكل (7-3) طيف حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس حيث يظهر الطيف الاشعة السينية لأوكسيد الزنك هنالك ثلاث قيم حاده تشخيصية عند $2\theta=31.6817$ $2\theta=34.3291$ $2\theta=36.1531$ ، ومقابلة لمعادلة برالج (52),(40),(100) على التوالي وبمسافة بينية مقدارها $d=2.82196$, $d=2.61015$, $d=2.48254$ على التوالي وهذه يؤكد تكون اوكسيد الزنك ⁽¹³³⁾ وكما موضح في الشكل (7-3). اما اوكسيد النحاس فقد تم تشخيصه هو الاخر باستخدام طيف الاشعة السينية حيث أظهرت القياسات تكون طور بلوري لأوكسيد النحاس المحضر، كما ظهرت حزم حادة عند $2\theta=32.4385$, $2\theta=35.4570$, $2\theta=38.6946$ و $2\theta=$ مقابلة لمعادلة برالج (8),(100),(98) وبمسافة بينية مقدارها $d=2.75783$ $d=2.52513$, $d=2.3251$ على التوالي ويوضح تكون طور بلوري لأوكسيد النحاس ⁽¹³⁴⁾ وكما موضح في الشكل (7-3).



شكل (7-3) طيف XRD لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس

جدول (2-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزنك

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.6817	2.82196	52	0.37630	230	4889
2	34.3291	2.61015	40	0.37240	179	3638
3	36.1531	2.48254	100	0.38950	446	9613
4	47.4248	1.91778	25	0.38510	112	2451

جدول (3-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	32.4385	2.75783	8	0.38940	72	1573
2	35.4570	2.52966	100	0.38670	959	21482
3	38.6946	2.32513	98	0.45610	942	25608
4	48.6994	1.86828	27	0.41650	257	6636

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شيرر Debye-Scherrer لحساب الحجم البلوري لكل من اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس وعلى النحو الآتي وكما في المعادلة (1-13) اعلاه حيث وجد اوكسيد الزنك

22.5nm

D=

اوكسيد النحاس

21.91nm

D=

3-2-3- حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس

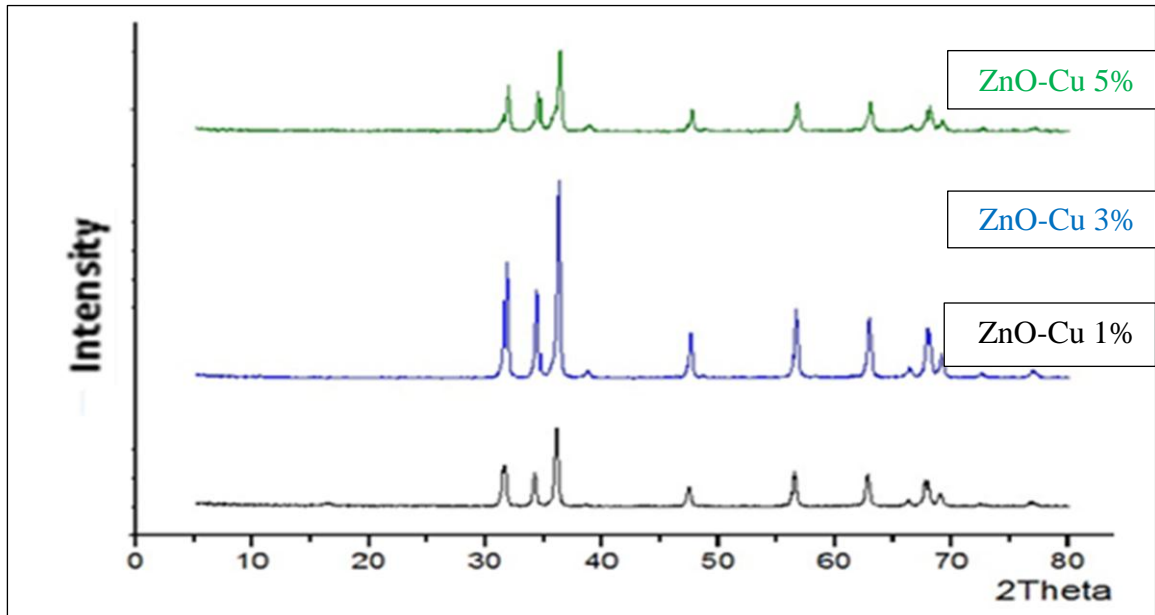
ZnO doped n CuO (n=1%,3%,5%)

X-ray diffraction of ZnO doped n CuO (n=1%,3%,5%)

تم دراسة التركيب البلوري لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس في نسبته الثلاث (1%,3%,5%) باستخدام طيف الأشعة السينية ،حيث اتضح من خلال طيف الأشعة السينية وجود تركيب بلوري لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس ،وان من خلال طيف الأشعة السينية تم المقارنة بين اوكسيد الزنك غير المشوب واكسيد الزنك المشوب حيث لوحظ وجود ازاحة بسيطة في الحزم وتكون الازاحة البسيطة في موقع 2θ بالنسبة لأوكسيد الزنك عن موقعها في حالة النقية ، كما ظهرت حزمة تابعة لأوكسيد النحاس ،بالنسبة لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%) حيث اظهرت الأشعة السينية وجود عدد من الحزم ظهرت عند $2\theta = 31.5719$ ، $2\theta = 34.2444$ ، $2\theta = 36.0631$ و مقابلة لمعادلة برالج (52)،(41)،(100) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.83152$ ، $d = 2.61641$ ، $d = 2.48853$ على التوالي، كما اظهرت حزمه مميزه في طيف الأشعة السينية تعود الى اوكسيد النحاس عند $2\theta = 38.5749$ و مقابلة لمعادلة برالج (3) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.33207$ وكما موضح في الشكل (3-8) اما اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بنسبه (3%) اظهر هو الاخر ازاحة بسيطة في قيم 2θ عن موقعها في حالة اوكسيد الزنك النقي ، حيث ظهر عدد من الحزم الحادة عند $2\theta = 31.7603$ ، $2\theta = 34.4240$ ، $2\theta = 35.4375$ ، $2\theta = 36.2486$ و مقابلة لمعادلة برالج (54) ، (44) ، (3) ، (100) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.81516$ ، $d = 2.60317$ ، $d = 2.53101$ ، $d = 2.47622$ على التوالي كما انه قد ظهرت حزمة تمثل اوكسيد النحاس عند $2\theta = 38.7381$ و مقابلة لمعادلة برالج (3) وبمسافة بينية مقدارها

$d = 0.40670$ وتكون شدتها في حالة اوكسيد الزنك المشوب بنسبة (3%) (35) اعلى من شدة في حالة اوكسيد الزنك المشوب بنسبة (1%) وهذا يوضح تأثير وجود اوكسيد النحاس على اوكسيد الزنك ووجوده بنسب مختلفة وفي صورة بلورية كما ظهرت في طيف الأشعة

السينية وكما موضح في الشكل (8-3) باستخدام الاشعة السينية فان اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس بنسبة (5%) اظهر طورا بلوريا مميزا يحتوي على اختلافات واضحة في شدة قيم 2θ عن النسب الاخرى، ومن خلال الاشعة السينية اظهرت حزم متعددة عند $2\theta = 31.8693$ ، $2\theta = 34.5418$ ، $2\theta = 35.8771$ ، $2\theta = 36.3580$ ، و مقابلة لمعادلة براليج (52)، (47)، (21)، (100) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.80578$ ، $d = 2.59456$ ، $d = 2.50100$ ، $d = 2.46902$ ، كما ظهرت حزمتان تابعتان لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس وهاتان الحزمتان تكونان ذواتي شدة اكبر واعرض من الحزم في حالة اوكسيد النحاس (3%) حيث تظهر الحزم عند $2\theta = 38.5349$ ، $2\theta = 38.8597$ و مقابلة لمعادلة براليج (3)، (7) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.33440$ ، $d = 2.31563$ لوحظ ظهور حزمتان لأوكسيد الزنك ، وكذلك زيادة في الشدة عن النسب السابقة وهذه يعود الى الزيادة في نسبة اوكسيد النحاس .⁽¹³⁵⁾ وكما في الشكل (8-3)



شكل (8-3) طيف XRD لاوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (n = 1%, 3%, 5%)

جدول (3-4) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة

السينية لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%)

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.1619	2.86784	5	0.22660	22	439
2	31.5719	2.83152	52	0.33040	237	4160
3	34.2444	2.61641	41	0.32170	189	3514
4	36.0631	2.48853	100	0.34450	456	8795
5	36.5565	2.45606	3	0.24000	14	468
6	38.5749	2.33207	3	0.24000	14	281
7	47.3642	1.91778	25	0.38510	112	2451

جدول (3-5) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة

السينية لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%)

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.7603	2.81516	54	0.28830	628	11043
2	34.4240	2.60317	44	0.27020	517	8396
3	35.4375	2.53101	3	0.22000	39	1333
4	36.2486	2.47622	100	0.28810	1167	20003
5	38.7381	2.32262	3	0.40670	37	875
6	47.5412	1.91106	23	0.29770	274	4975

جدول (3-6) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة

السينية لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%)

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.4616	2.84120	13	0.40000	63	1626
2	31.8693	2.80578	52	0.31150	248	3752

3	34.1387	2.62427	9	0.37340	42	1082
4	34.5418	2.59456	47	0.26990	225	3043
5	35.5973	2.52001	11	0.24660	54	1560
6	35.8771	2.50100	21	0.00000	98	0
7	36.3580	2.46902	100	0.30570	475	9130
8	38.5349	2.33440	3	0.24000	15	234
9	38.8597	2.31563	7	0.37000	35	648
10	47.2495	1.92217	7	0.24000	31	512
11	47.6567	1.90669	25	0.29930	117	1825

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شيرر Debye-Scherer لحساب الحجم البلوري لكل من اوكسيد الزنك المشوب باوكسيدالنحاس (1%,3%,5%) وعلى النحو الآتي ، وكما في

المعادلة (1-3) اعلاه حيث وجد

اوكسيد الزنك المشوب باوكسيد النحاس (1%)

$$D=24.6\text{nm}$$

اوكسيد الزنك المشوب باوكسيد النحاس (3%)

$$D=29.4\text{nm}$$

اوكسيد الزنك المشوب باوكسيد النحاس (5%)

$$D=27.7\text{nm}$$

3- 2- 4 - حيود الاشعة السينية للمترابكات ZnO/rGO, CuO/ rGO

X-ray diffraction of ZnO/rGO, CuO/ rGO

تم دراسة بلورية المترابكين اوكسيد الزنك علي اوكسيد الكرافين المختزل واوكسيد النحاس علي

اوكسيد الكرافين المختزل باستخدام الاشعة السينية حيث اظهر طيف الاشعة السينية طورا بلوريا

ذا حزم حادة للمترابكين ،حيث اظهرت الاشعة السينية حزما حادة و واضحة لأوكسيد الزنك

المركب على اوكسيد الكرافين المختزل حيث ظهرت عند $2\theta = 31.7763$ ، $2\theta = 34.4352$ =

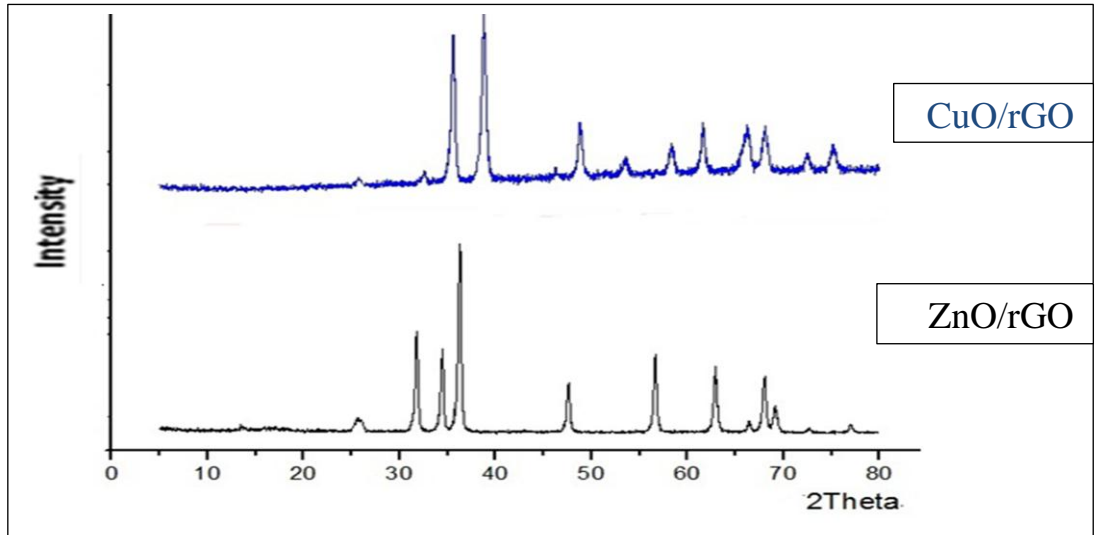
$2\theta = 36.2664$ ، $2\theta = 20$ ، و مقابلة لمعادلة برالج (53)، (41)، (100) وبمسافة بينية مقدارها

$d = 2.81378$ ، $d = 2.60235$ ، $d = 2.47504$ على التوالي وقد ظهرت حزمة

خاصة بأوكسيد الكرافين المختزل عند $2\theta = 25.913$ ، و مقابلة لمعادلة برالج(32) وبمسافة

بينية مقدارها $d=5.34061$ وهذا يوضح تكون اوكسيد الزنك المركب على اوكسيد الكرافين المختزل من خلال طيف الاشعة السينية وكما موضح في الشكل (3-9). كذلك تم دراسة طيف باستخدام الاشعة السينية للمترابك اوكسيد النحاس على اوكسيد الكرافين المختزل ، حيث اظهرت الاشعة السينية حزما حادة عند $2\theta = 32.5603$ ، $2\theta = 34.9579$ ، $2\theta = 35.5697$ ، $2\theta = 38.7945$ و مقابلة لمعادلة برالج (6)، (10)، (92) (100) وبمسافة بينية مقدارها $d=2.74779$

$d= 2.56463$ ، $d= 2.52191$ ، $d= 2.31937$ على التوالي ، كما ظهرت حزمه اخرى خاصه بأوكسيد الكرافين المختزل عند $2\theta=25.7643$ و مقابلة لمعادلة برالج (38) وبمسافة بينية مقدارها $d= 3.5723$ وهذه تمثل حزم اوكسيد الكرافين المختزل والمركب على اوكسيد النحاس وفي طور بلوري واضح وكما في الشكل (3-9) .



شكل (3-9) طيف XRD CuO/rGO، ZnO/rGO

جدول (3-7) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزنك المركب على اوكسيد الكرافين المختزل .

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.2019	2.86425	4	0.20000	28	620
2	31.7763	2.81378	53	0.35030	395	7719
3	34.4352	2.60235	41	0.34020	310	6224
4	36.2664	2.47504	100	0.35290	750	15719
5	47.5674	1.91006	26	0.34270	195	4008
6	25.913	5.34061	32	0.35600	85	2044

جدول (3-8) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية لأوكسيد النحاس المركب على اوكسيد الكرافين المختزل

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	32.5603	2.74779	6	0.44000	38	1109
2	34.9579	2.56463	10	0.26660	61	1591
3	35.5697	2.52191	92	0.46660	564	14120
4	38.7945	2.31937	100	0.53970	615	17966
5	48.8064	1.86443	33	0.50070	200	5195
6	25.7643	3.5723	38	0.59280	35	3565

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شيري Debye-Scherrer لحساب الحجم البلوري لكل من ZnO/ rGO، CuO/ rGO، ZnO-Cu (5%)/ rGO وعلى النحو الآتي، وكما في المعادلة (3-1) اعلاه حيث وجد

rGO

D=22.5nm

CuO/ rGO

D=21.9nm

3-2-5 - حيود الاشعة السينية للمترابكات ZnO- CuO(1%)/rGO ، ZnO- CuO (3%)/ rGO ، ZnO- CuO (5%)/ rGO ، rGO،

X -ray diffraction of ZnO-nCuO (n=1,3,5%)/ rGO

تم دراسة الطور البلوري للمترابكات ZnO-nCuO (n=1,3,5%)/ rGO باستخدام طيف

الاشعة السينية ،حيث اظهر طيف الاشعة السينية وجود طور بلوري للمترابكات المحضرة بالنسبة

للمترابك أوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%) على اوكسيد الكرافين المختزل حيث اظهرت

الاشعة السينية وجود عدد من الحزم ظهرت عند $2\theta = 31.729$ ، $2\theta = 34.3444$ ،

$2\theta = 36.5632$ و مقابلة لمعادلة برالج (50)،(45)،(98) وبمسافة بينية مقدارها $d =$

2.93252 ، $d = 2.51741$ ،

$d = 2.68952$ على التوالي، كما اظهرت حزمه مميزه في طيف الاشعة السينية تعود الى

اوكسيد النحاس عند $2\theta = 38.7759$ و مقابلة لمعادلة برالج (25) وبمسافة بينية مقدارها

$d = 2.43407$ وكذلك حزم اخرى تعود الى اوكسيد الكرافين المختزل عند $2\theta = 25.4365$

لمعادلة برالج (70) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.2263$ وكما موضح في الشكل (3) -

(10) اما المترابك اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%) على اوكسيد الكرافين المختزل اظهر

هو الاخر ازاحة بسيطة في قيم 2θ عن موقعها في حالة اوكسيد الزنك النقي ، حيث ظهر عدد

من الحزم الحادة عند $2\theta = 31.3653$ ، $2\theta = 34.5341$ ، $2\theta = 35.5561$ ، $2\theta = 36.1966$

$2\theta =$ و مقابلة لمعادلة برالج (50) ، (48) ، (25) ، (97) وبمسافة بينية مقدارها $d =$

2.71625 ، $d = 2.39324$ ، $d = 2.43211$ ، $d = 2.77532$ على التوالي كما انه قد

ظهرت حزمة تمثل اوكسيد النحاس عند

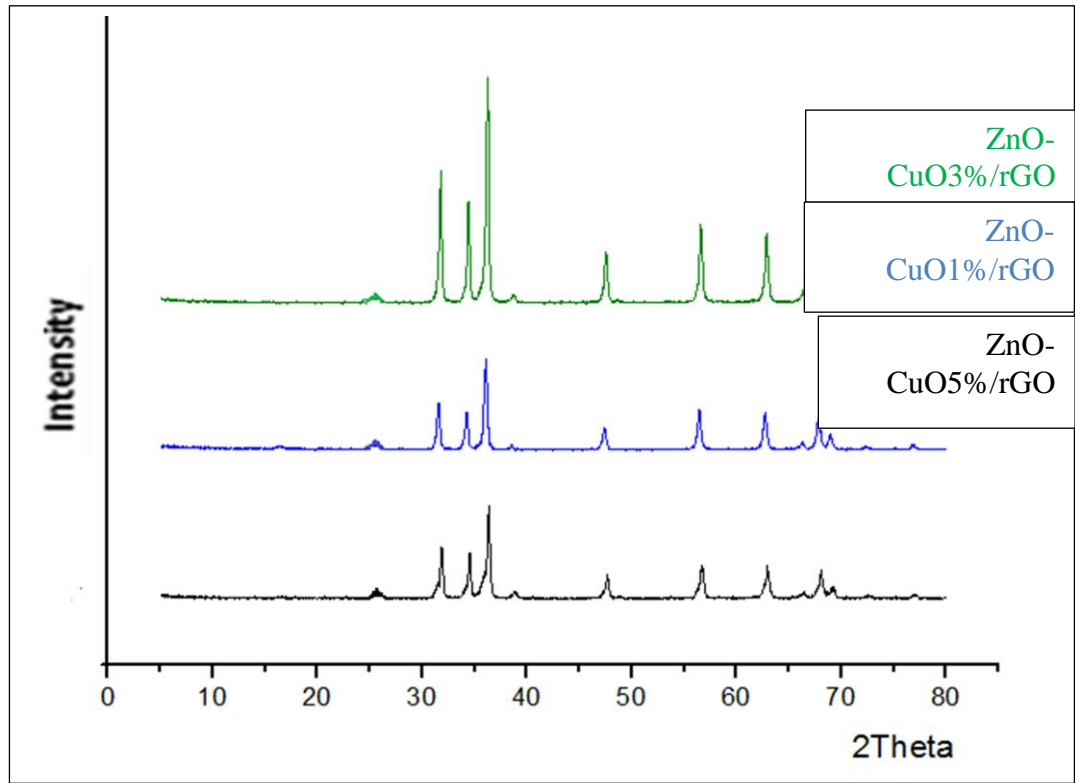
$2\theta = 38.3582$ و مقابلة لمعادلة برالج (22) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.51571$

وتكون شدتها في حالة اوكسيد الزنك المشوب بنسبة (3%) اعلى من شدة في حالة اوكسيد

الزنك المشوب بنسبة (1%) وهذا يوضح تأثير وجود اوكسيد النحاس على اوكسيد الزنك وجودة بنسب مختلفة وفي صورة بلورية كما ظهرت في طيف الاشعة السينية حزم خاص بأوكسيد الكرافين المختزل عند $2\theta = 25.3354$ لمعادلة برالج (65) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.3292$ كذلك وكما موضح في الشكل (3-10) اما المترابك اوكسيد الزنك المشو بالنحاس (5%) على اوكسيد الكرافين المختزل حيث ظهرت حزم عند $2\theta = 31.6738$ ، $2\theta = 34.3375$ ، $2\theta = 35.4375$ ، $2\theta = 36.1637$ ، و مقابلة لمعادلة برالج (53)، (42)، (5)، (100) وبمسافة بينية مقدارها

$d = 2.48183$ ، $d = 2.53101$ ، $d = 2.60953$ ، $d = 2.82265$ حيث تمثل هذه الحزم الطور البلوري لأوكسيد الزنك، كما ظهرت حزمة خاصة بأوكسيد النحاس عند $2\theta = 38.6548$ و مقابلة لمعادلة برالج (3) وبمسافة بينية مقدارها $d = 2.32743$ وتكون شدتها اعلى من كل الحالات السابقة وهذا يرجع الى الزيادة الحاصلة في نسبة النحاس وتمثل الطور البلوري لأوكسيد النحاس، كما اظهرت الاشعة السينية وجود طور بلوري لأوكسيد الكرافين المختزل، حيث اظهرت حزمة خاصة عند $2\theta = 25.7375$ و مقابلة لمعادلة برالج (35) وبمسافة بينية مقدارها

$d = 2.95265$ تمثل الطور البلوري لأوكسيد الكرافين المختزل حيث تعد طورا مميزا لاختزال اوكسيد الكرافين حيث يتضح من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من طيف الاشعة السينية تؤكد تكون المترابك ZnO-Cu (5%) / rGO⁽¹³⁶⁾ وكما في الشكل (3-10) .



شكل (10-3) طيف XRD ZnO-nCu (n=1,3,5%)/rGO

جدول (9-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية ZnO-CuO (1%)/ rGO

Peak No.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.729	2.93252	50	0.37430	380	9522
2	34.3444	2.51741	45	0.39720	322	7559
3	36.5632	2.68952	98	0.42509	715	1597
4	38.7759	2.43407	25	0.37929	34	15036
5	47.4644	2.64517	69	0.43080	69	727

6	25.4365	2.2263	70	0.39688	90	5794
---	---------	--------	----	---------	----	------

جدول (10-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية ZnO-Cu O(3%)/ rGO

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.3653	2.71625	50	0.35510	380	8592
2	34.5341	2.39324	48	0.38424	310	8211
3	35.5561	2.43211	25	0.41603	30	1693
4	36.1966	2.77532	97	0.36724	743	1309
5	38.3582	2.51571	22	0.41190	38	698
6	47.2680	1.98551	54	0.34170	73	824
7	25.3354	2.3292	65	0.38578	88	7734

جدول (11-3) : قيم زوايا الحيود والمسافة البينية ومؤشر ميلر والشدة لطيف حيود الاشعة السينية ZnO-CuO (5%)/ rGO

Peak No.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated (counts)
1	31.6738	2.82265	53	0.38200	377	8412
2	34.3375	2.60953	42	0.37810	303	6449
3	35.4375	2.53101	5	0.44000	34	1497
4	36.1637	2.48183	100	0.38930	715	15036

5	38.6548	2.32743	3	0.44000	42	628
6	47.4644	1.91397	27	0.39000	192	4296
7	25.7375	2.95265	35	0.42670	97	6521

تم حساب حجم الحبيبات النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود حيث استخدمت لهذا الغرض معادلة ديبي-شيرر Debye-Scherer لحساب الحجم البلوري لكل من المترابكات المحضرة، ZnO-nCuO (n=1,3,5%) / rGO وعلى النحو الآتي، وكما في المعادلة (1-3) اعلاه حيث وجد

ZnO-CuO (1%) / rGO

D=22.64nm

ZnO-CuO(3%) / rGO

D=23.84nm

ZnO-CuO (5%) /

D=21.77nm

rGO

Atomic force microscopy

3-3 مجهر القوة الذرية

(AFM)

تم دراسة خصائص السطوح لكل من الكرافيت، أوكسيد الكرافين، أوكسيد الكرافين المختزل، أوكسيد الزنك، أوكسيد النحاس، أوكسيد الزنك المشوب بأوكسيد النحاس (1%,3%,5%)، والمترابكات، ZnO / rGO، CuO / rGO، ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%) / rGO، باستخدام مجهر القوة الذرية، حيث يعتمد على هذه التقنية في معرفة معلومات تخص الهيئة الخارجية وسمك السطح لهذه المواد المحضرة، ومدى توزيع وتجانس جسيمات المواد المحضرة، ومعدل الحجم الحبيبي لهذه المواد والمترابكات.

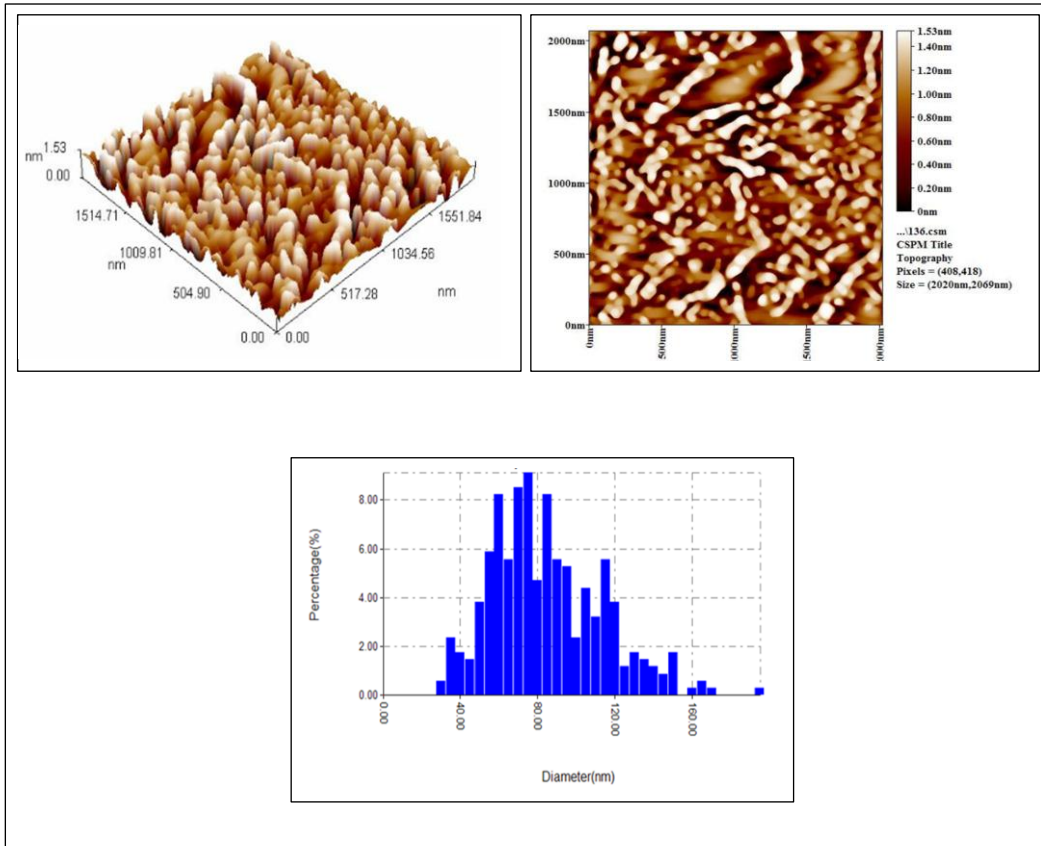
3-3-1- مجهر القوة الذرية للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل

A tomic force microscopy (AFM)G,GO,rGO

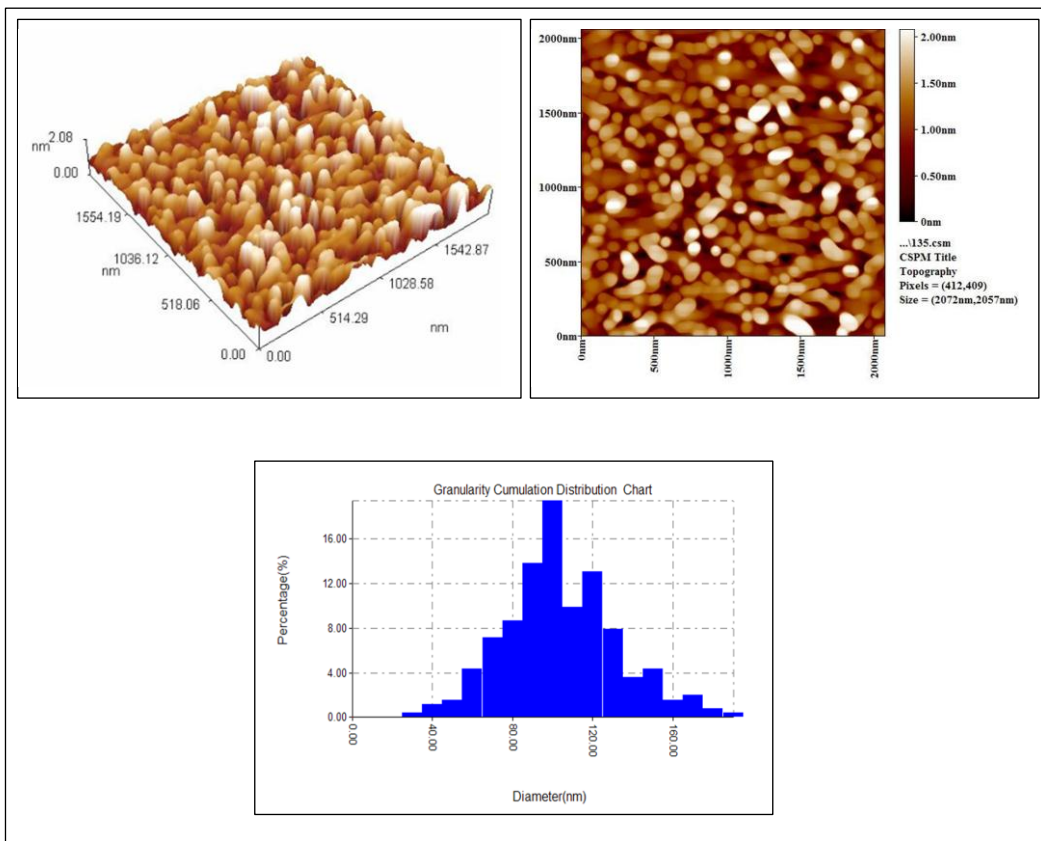
تم دراسة خصائص السطح للمواد الكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل باستخدام مجهر القوة الذرية حيث تم معرفه خشونة وسمك السطح ومعدل التوزيع ، حيث اظهرت الصور ثنائية وثلاثية الابعاد ومعدل التوزيع الحبيبي للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل ، حيث اظهرت الصورة ثنائية وثلاثية الابعاد AFM في الشكل (3 - 11) بان اشكال جسيمات الكرافيت غير متجانسة السطح وكذلك توزيع الحبيبات غير متجانس بسبب التجمعات الحاصلة للكرافيت المستعمل في تحضير اوكسيد الكرافين . اما صورة AFM لأوكسيد الكرافين في الشكل (3 - 12) فاظهرت الصورة ان جسيمات اوكسيد الكرافين تكون شبه متجانسة مع توزيع يكون شبه متجانس ايضا ، وان سطح اوكسيد الكرافين تكون تجمعاته اقل مقارنة مع الكرافيت في الشكل (3 - 11) .

اوضحت الصورة AFM لأوكسيد الكرافين المختزل في الشكل (3 - 13) ان هنالك نوعين من اشكال الجسيمات ، حيث ان النوع الاول دائري و يكون مرتفعا اما النوع الثاني فيكون غير متجانس ، ويكون توزيع الجسيمات غير متجانس ايضا وهذا يختلف عن اوكسيد الكرافين الذي

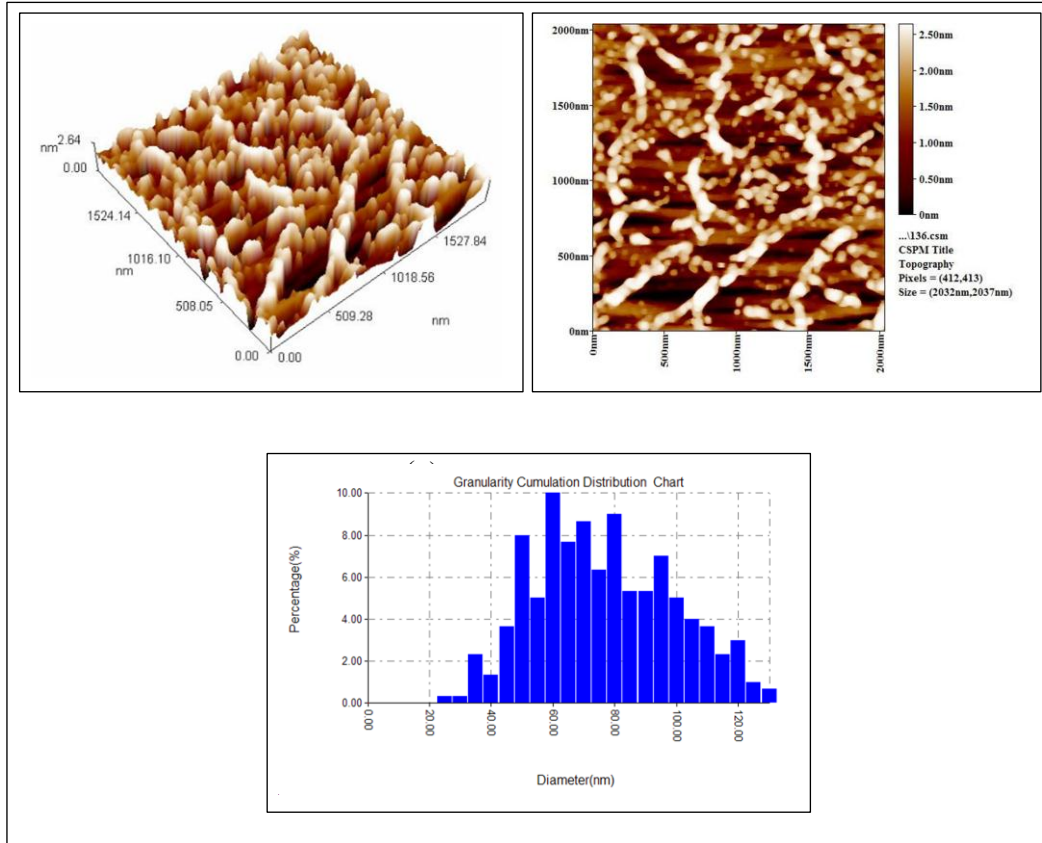
حضره منه



شكل (11-3): الكرافيت (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ، (c) مخطط توزيع الحجم للكرافيت



شكل (12-3): اوكسيد الكرافين (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c)مخطط توزيع الحجم لاوكسيد الكرافين



شكل (13-3): اوكسيد الكرافين المختزل (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c)مخطط توزيع الحجم لأوكسيد الكرافين المختزل .

يوضح الجدول (3- 12) معاملات الخشونة الاحصائية ومعدل توزيع الحجم الحبيبي للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل، حيث وجد ان الكرافيت يمتلك حجم حبيبي (40-160nm) اكبر من كلا المادتين المحضرة بسبب التجمعات في طبقاته ويكون اقل خشونة واقل سعة في التحميل وان عمليه الاكسدة والاختزال زادت من خشونة السطح وسعة تحميل وقلة حجم دقائقه .

اما اوكسيد الكرافين فان الحجم الحبيبي لأوكسيد الكرافين هو (20-160nm) اقل من الكرافيت وهذا ناتج من تباعد صفائح اوكسيد الكرافين بسبب مجاميع الأوكسيد الموجدة بين طبقات وكذلك زيادة خشونة سطحه مقارنة مع الكرافيت وزيادة سعة التحميل والمسامية ،اما اوكسيد الكرافين المختزل فيظهر حجم حبيبي (20-120 nm) اقل من اوكسيد الكرافين وبل رغم من اختزال المجاميع الاوكسجين التي تعمل على تباعد الطبقات فان اوكسيد الكرافين المختزل يكون اصغر حجما من حبيبات الكرافيت واوكسيد الكرافين كما انه يمتلك خشونة اكبر ومساحة سطحية وسعة التحميل لدية اكبر من الكرافيت واوكسيد الكرافين .

جدول (3- 12) معاملات الخشونة الاحصائية للكرافيت واوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين المختزل .

	الكرافيت	اوكسيد الكرافين	اوكسيد الكرافين المختزل
R_a (nm)	0.334	0.356	0.62
R_{sk}	-0.129	-0.237	-0.15
R_{ku}	2.62	1.95	1.91
Grian size (nm)	40-160	40-160	20-120

3-3-2- مجهر القوة الذرية اوكسيد الزنك ، اوكسيد النحاس، اوكسيد الزنك

المشوب بالنحاس (ZnO – nCuO (n=1%, 3%,5%)

Atomic force microscopy (AFM) ZnO,CuO,Zn-nCuO (n=1%,3%,5%)

تم دراسة خصائص السطح للمواد اوكسيد الزنك ، اوكسيد النحاس ، اوكسيد الزنك المشوب

بالنحاس في النسب التالية (1% , 3%,5%) باستخدام مجهر القوة الذرية AFM حيث تم

معرفة خشونة وسمك السطح ومعدل التوزيع الحبيبي ، حيث اظهر الاشكال صور ثنائية

وثلاثية الابعاد ومعدل التوزيع الحبيبي، اوكسيد الزنك، اوكسيد النحاس ،اوكسيد الزنك المشوب

بالنحاس (1%،3%،5%) ، أظهرت الصورة AFM في شكل (3- 14) بان اشكال

جسيمات اوكسيد الزنك تكون شبه متجانسة وتجمع طفيف لجسيمات اوكسيد الزنك مع وجود

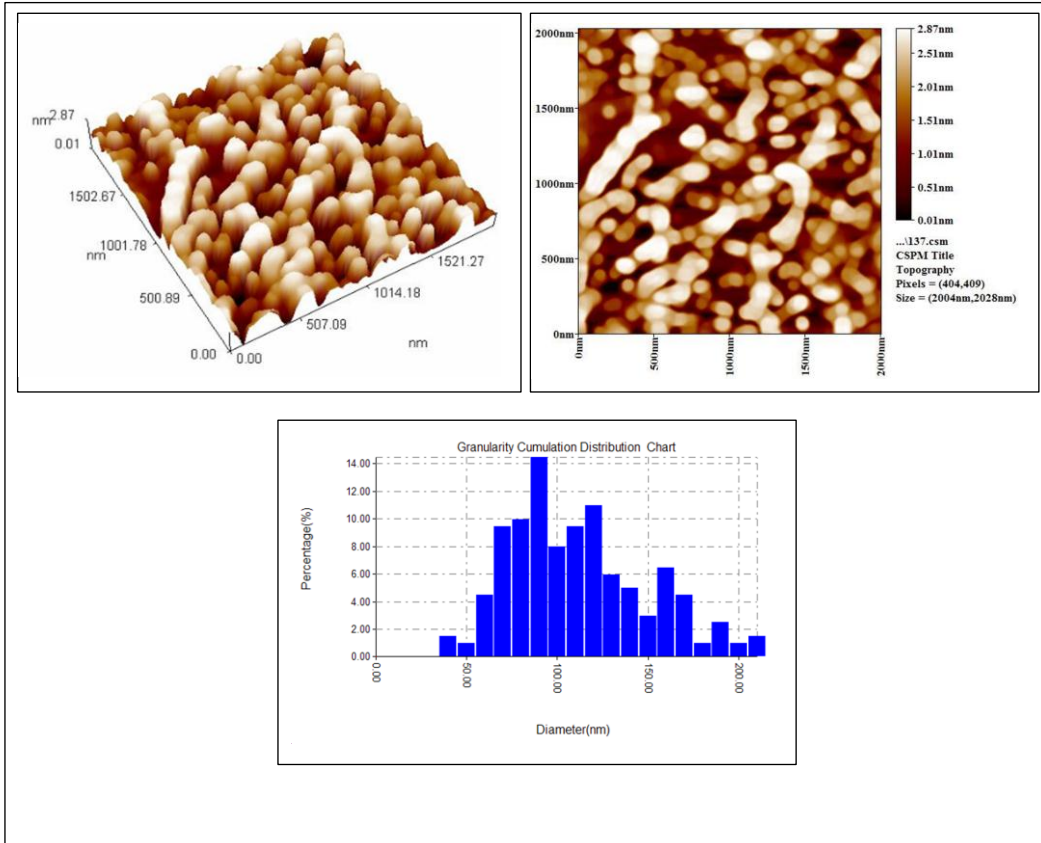
فجوات عميقة في سطح اوكسيد الزنك المحضر .

أما اوكسيد النحاس فقد اظهرت صور AFM (3-15) ان جسيمات اوكسيد النحاس تكون غير متجانسة وهناك اكثر من طور لجسيمات المادة كما اوضحت الصورة توزيعا غير متجانس في حبيباته ، وان اوكسيد النحاس قد اظهر خصائص تحميل ومسامية افضل من اوكسيد الزنك •

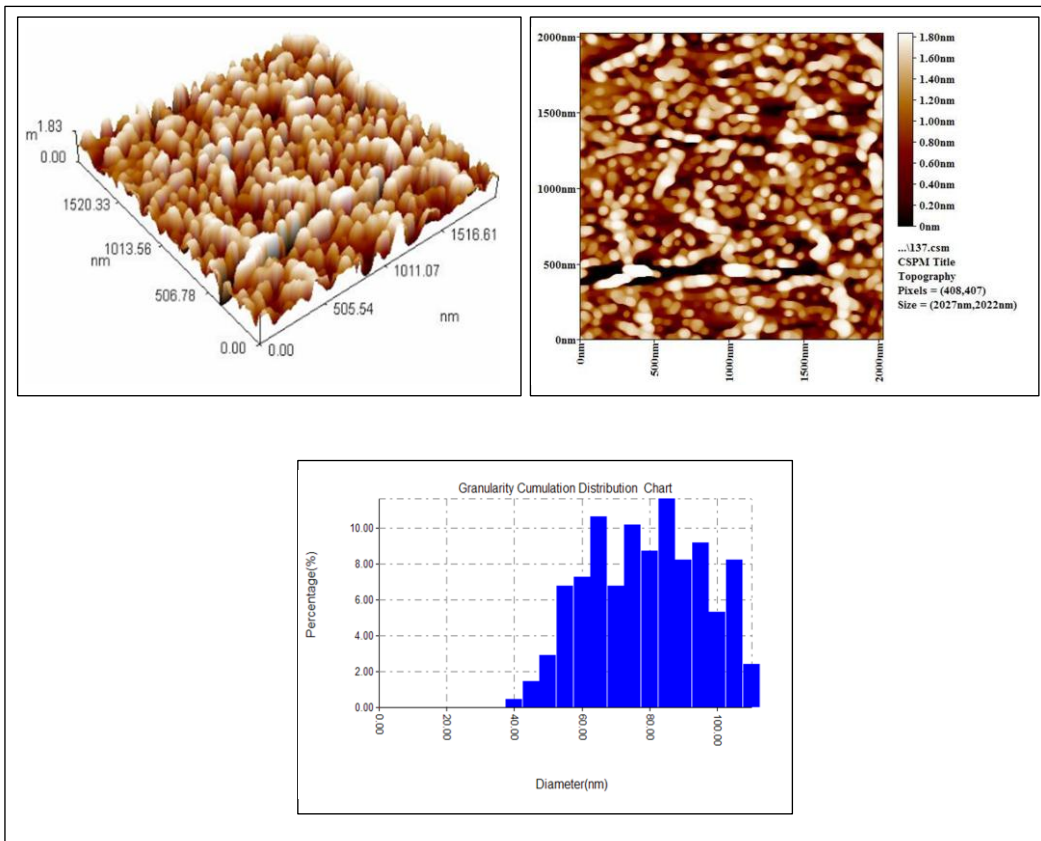
اظهرت الصورة AFM (3-16) لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%) ان هنالك طورين حيث يكون طور مرتفع مع اخر منخفضا دائريا لجسيمات اوكسيد الزنك المشوب بأوكسيد النحاس (1%) مع توزيع شبه متجانس للحبيبات على السطح كذلك وجود بعض الفجوات فيه •

كذلك اظهرت صور AFM (3-17) لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%) ان هنالك طورين لجسيمات اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%) الطور الاول مرتفع ويكون دائريا ومتصلا مع بعضه ، اما الثاني يكون منخفضا وغير متجانس في التوزيع •

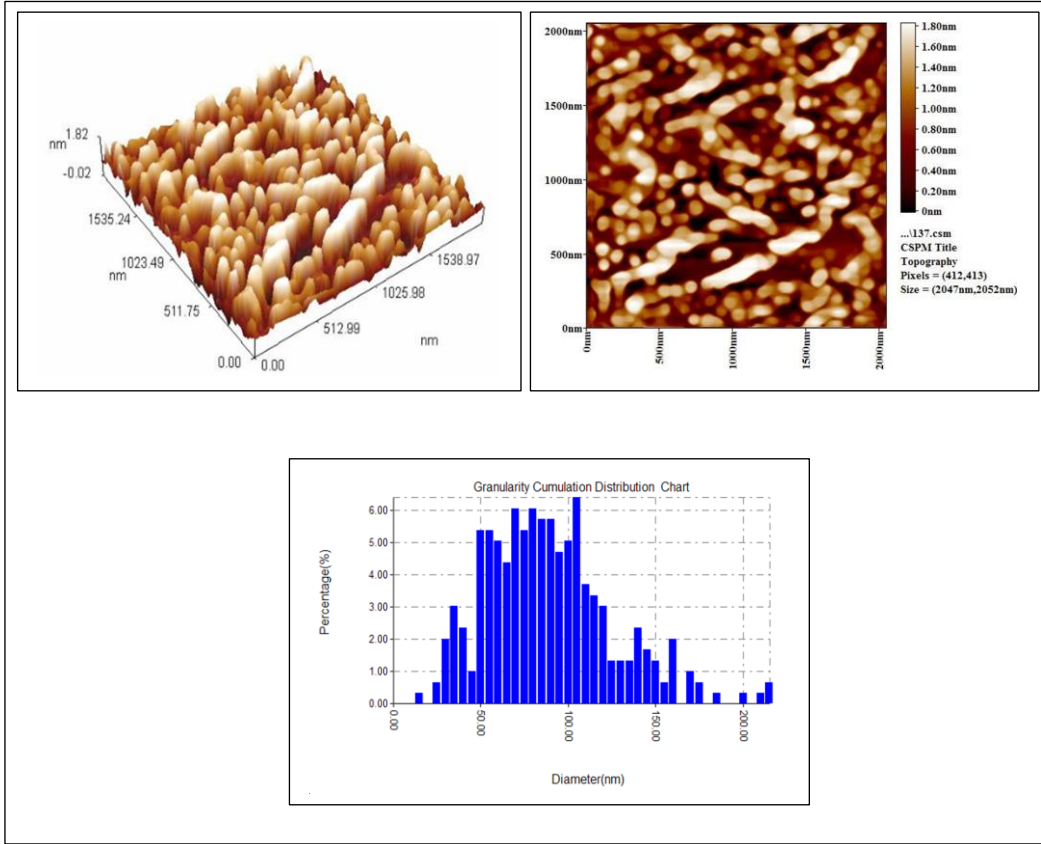
اظهرت صور AFM (3-18) لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%) ان هنالك شبه تجانس للجسيمات مع وجود بعض الانخفاضات والفجوات في السطح ، وتبين الصورة توزيعا حبيبيا شبه متجانس ويكون افضل من باقي النسب في التوزيع والتجانس •



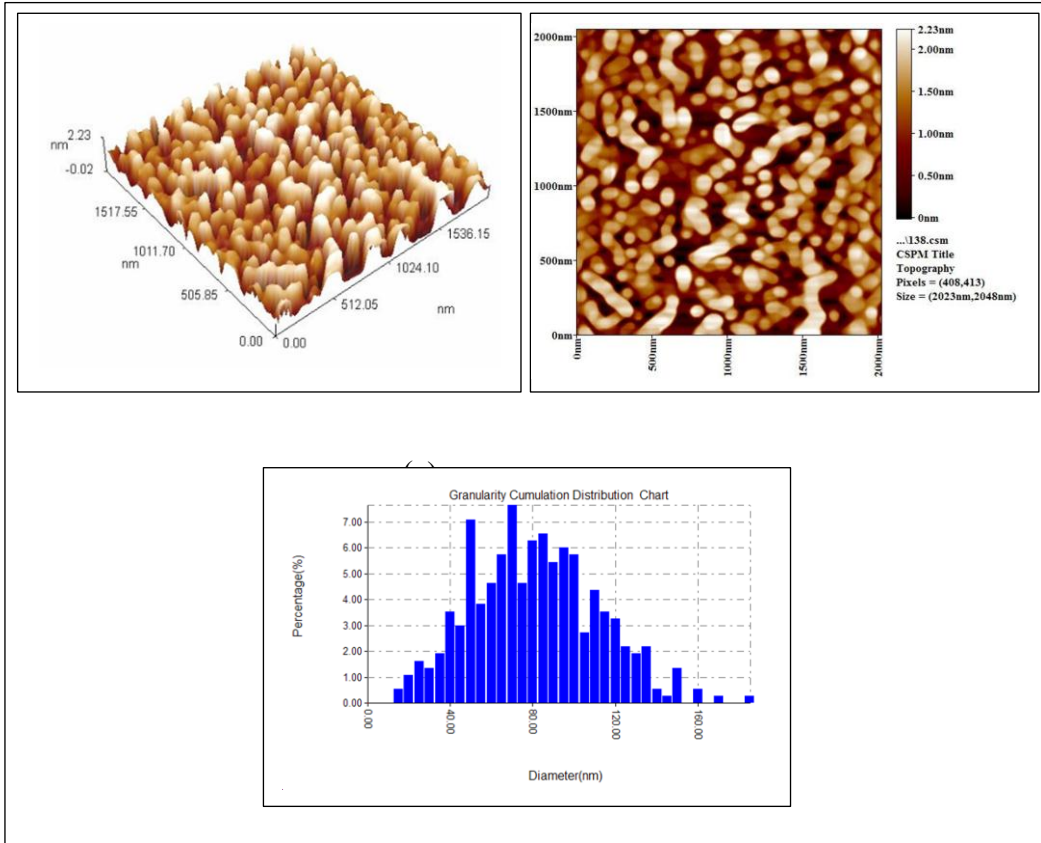
شكل (3-14): اوكسيد الزنك (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c) مخطط توزيع الحجم لأوكسيد الزنك



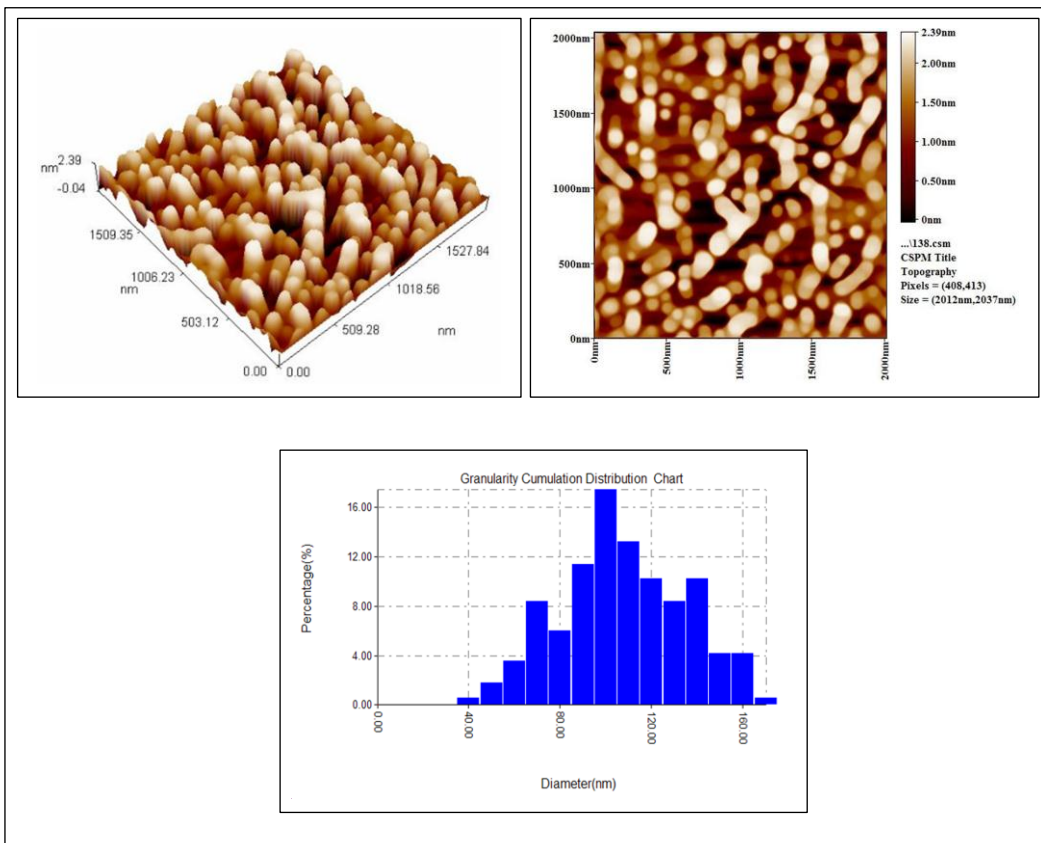
شكل (3-15): اوكسيد النحاس (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b)
صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ،(c)مخطط توزيع الحجم لأوكسيد النحاس



شكل (3-16): اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%) (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة
الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ،(c)مخطط توزيع
الحجم لاوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%)



شكل (3-17): اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%) (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ،(c)مخطط توزيع الحجم لاوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%)



شكل (3-18): اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%) (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c) مخطط توزيع الحجم لاوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%)

يوضح الجدول (3- 13) معاملات الخشونة الاحصائية ومعدل توزيع الحجم الحبيبي ZnO، CuO (1%)، ZnO-CuO (3%)، ZnO-CuO (5%) ، وجد ان معدل الحجم الحبيبي لأوكسيد الزنك هو (200-50nm) كما ان انه يمتلك سطحاً وعراً وذا انخفاضات عميقة ، كما ان اوكسيد الزنك يمتلك اكبر معدل للخشونة مقارنة مع بقيه المواد المحضرة . أما اوكسيد النحاس فان معدل الحجم الحبيبي (100-40nm) وانه يمتلك معدل خشونة اقل من اوكسيد الزنك كما وان اوكسيد النحاس يمتلك سعة تحميل ومسامية اقل بقليل من اوكسيد الزنك يكون سطح اكثر وعورة من اوكسيد الزنك . كما وجد ZnO-CuO (1%) يمتلك معدل الحجم الحبيبي (150-30nm) ، كما ان معدل الخشونة ومسامية السطح وسعة تحميل تكون اقل من اوكسيد الزنك وكذلك يكون سطح ZnO- CuO (1%) وعراً وفجواته اعمق من اوكسيد الزنك . كما وجد ان معدل الحجم الحبيبي ZnO-CuO (3%) هو (160-40nm) كذلك ان معدل الخشونة يكون اقل من اوكسيد الزنك ، كما وجد ان سعة التحميل ومسامية السطح تكون اكبر من اوكسيد الزنك وخصائص ميكانيكية افضل وتكون الفجوات والوعورة اقل من اوكسيد الزنك . اما ZnO-CuO (5%) فقد وجد ان معدل حجمه الحبيبي (160-40nm) اقل من اوكسيد الزنك كما ان معدل الخشونة والوعورة وعمق الفجوات يكون اقل من اوكسيد الزنك كذلك لوحظ ان سعة التحميل ومسامية السطح والخصائص الميكانيكية تكون اكبر من اوكسيد الزنك .

الجدول (3-13) معاملات الخشونة الاحصائية ومعدل توزيع الحجم الحبيبي ZnO، CuO، ZnO-CuO (1%)، ZnO-CuO (3%)، ZnO-CuO (5%)

	ZnO	CuO	ZnO-CuO (1%)	ZnO-CuO (3%)	ZnO-CuO (5%)
R _a (nm)	0.654	0.427	0.426	0.481	0.556
R _{sk}	-0.267	-0.272	-0.0644	-0.276	-0.338
R _{ku}	1.9	1.908	1.89	2.04	2.01
Grian size (nm)	50-200	40-100	30-150	40-160	40-160

3-3-3- مجهر القوة الذرية ZnO/ rGO, CuO/ rGO ,ZnO-nCuO (n=1%,3% ,5%)/ rGO

Atomic force microscopy (AFM) ZnO/rGO,CuO/rGO
,ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)/rGO

تم دراسة خصائص سطوح المتراكبات المحضرة باستخدام مجهر القوة الذرية ، حيث يعتمد على هذه التقنية في معرفة الهيئة الخارجية لسطح هذه المتراكبات ومعدل الحجم الحبيبي لهذه المتراكبات و مدى توزيع وتجانس جسيمات اوكسيد الكرافين المختزل مع المواد المركبة عليه من اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس واوكسيد الزنك المشوب بالنحاس و ZnO-nCuO (n=1%,3% و 5%)، الشكل يوضح صور ثنائية وثلاثية الابعاد ومعدل توزيع الحجم الحبيبي للمتراكبات المحضرة .

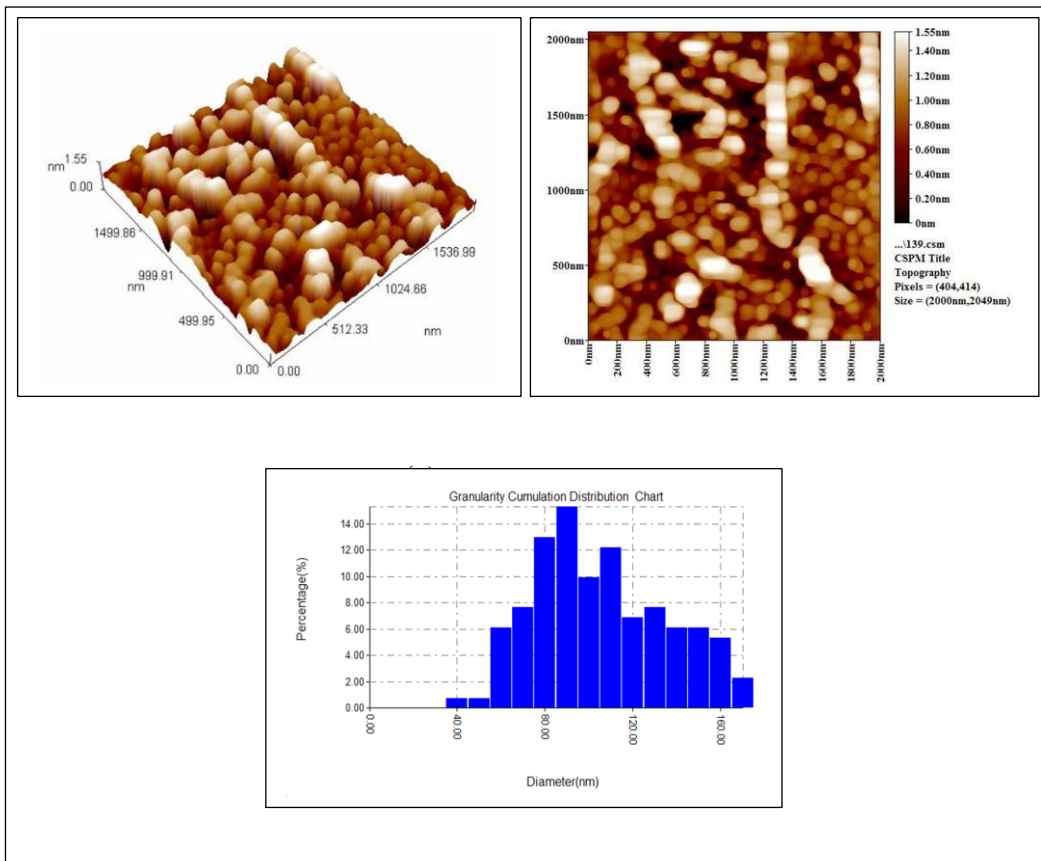
اظهرت صورة AFM للمتراكب ZnO/ rGO في الشكل (3-19)، بان اشكال جسيمات اوكسيد الزنك غير موحدة الشكل مع توزيع غير متجانس على سطح اوكسيد الكرافين المختزل ، حيث يوضح الشكل ان هناك مناطق فيها اوكسيد الزنك اكثر من مناطق اخرى وهذا يرجع الى زيادة تجمع اوكسيد الزنك على سطح اوكسيد الكرافين المختزل .

اما المتراكب CuO/ rGO فقد اظهرت صورة AFM في الشكل (3-20) ، ان هنالك توزيعا شبه متجانس لجسيمات المتراكب، كما ان اشكال الجسيمات شبة موحدة في المتراكب وهذا يرجع الى التوزيع شبه المتساوي لأوكسيد النحاس على سطح اوكسيد الكرافين المختزل المحضر .

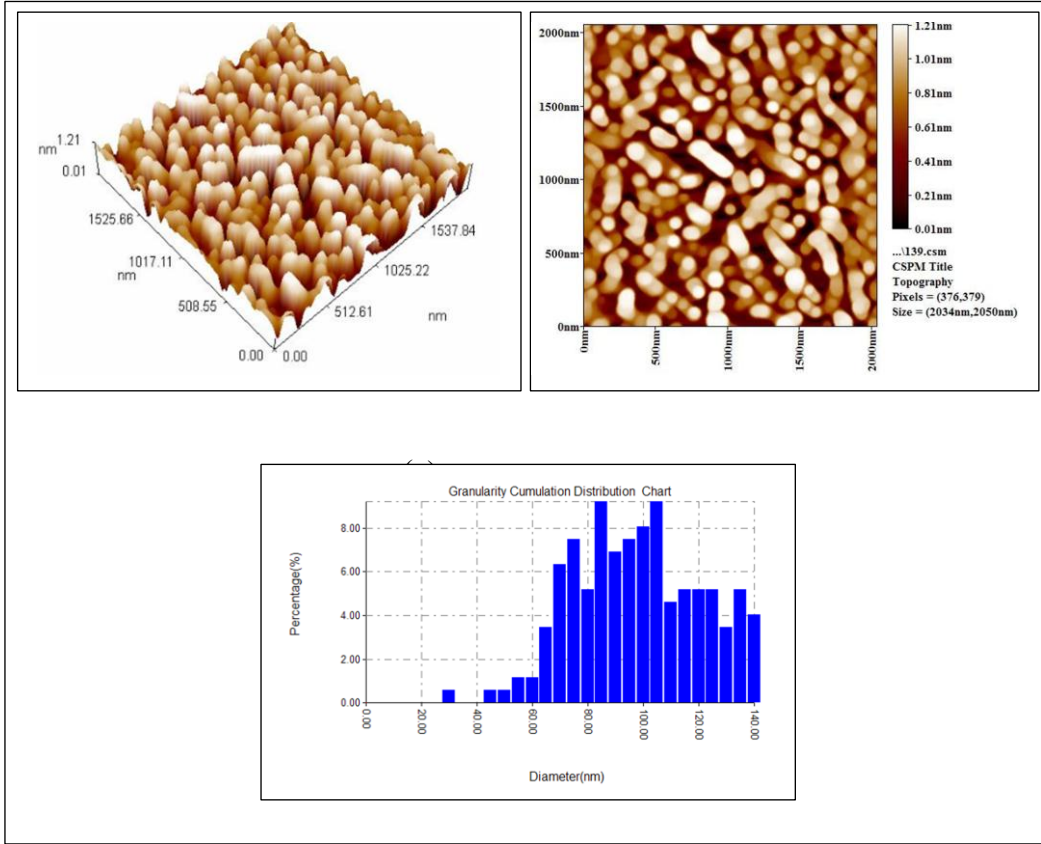
أوضحت صورة AFM للمترابك ZnO-CuO (1%) / rGO في الشكل (3-21) ان هنالك طورين متجانسين ، الطور الاول يكون مرتفعا دائريا اما الطور الثاني يكون منخفضا ، وان توزيع الجسيمات يكون غير متجانس نتيجة وجود زيادة ZnO-CuO (1%) على سطح rGO ، و اشكال تكون شبة موحدة على سطح اوكسيد الكرافين المختزل .

اظهر المترابك ZnO-CuO (3%) /rGO في الشكل (3-22)، ان هنالك طورين غير متجانسين الطور الاول مرتفعا ويكون شبة متجانس والطور الثاني منخفضا وان التوزيع الجسيمات يكون شبة متجانس ايضا، وهذا يرجع الى التوزيع شبة المتساوي ZnO-CuO (3%) على سطح اوكسيد الكرافين المختزل .

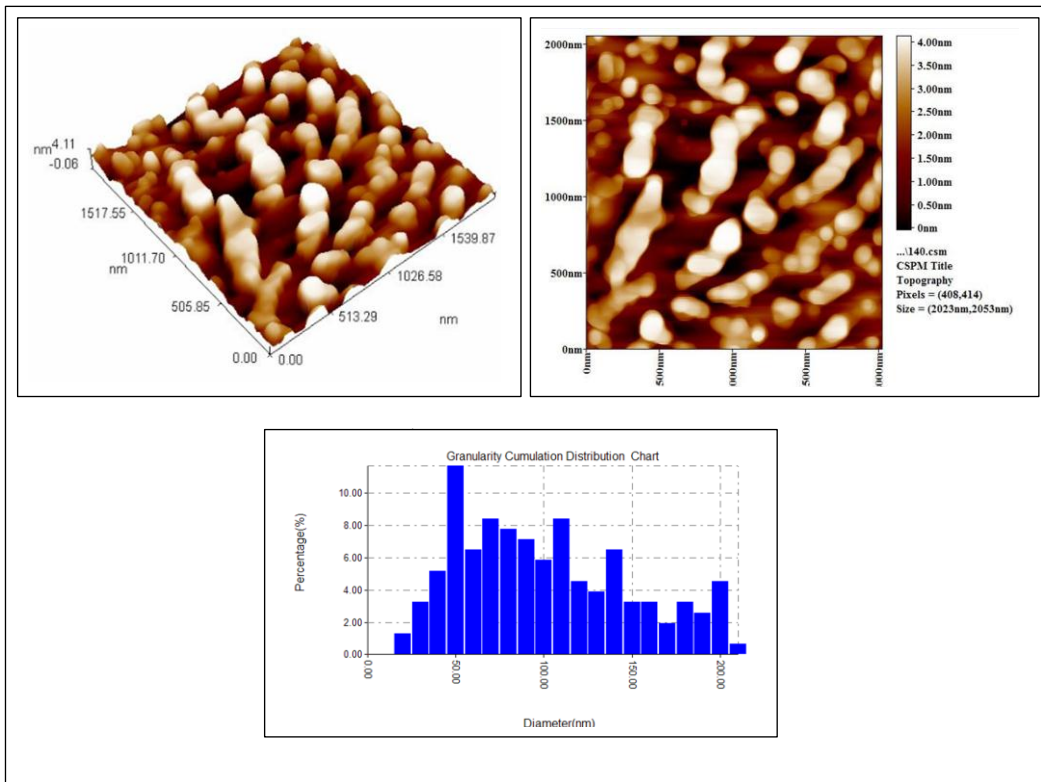
اوضحت صورة AFM للمترابك ZnO-CuO (5%) /rGO في الشكل (3-23) ، بان اشكال جسيمات المترابك تكون غير متجانسة وكذلك ان التوزيع الحبيبي يكون غير موحد، وهذا يرجع الى التوزيع غير المتجانس للجسيمات ، و كذلك حدوث زيادة في كمية ZnO-CuO (5%) على سطح rGO .



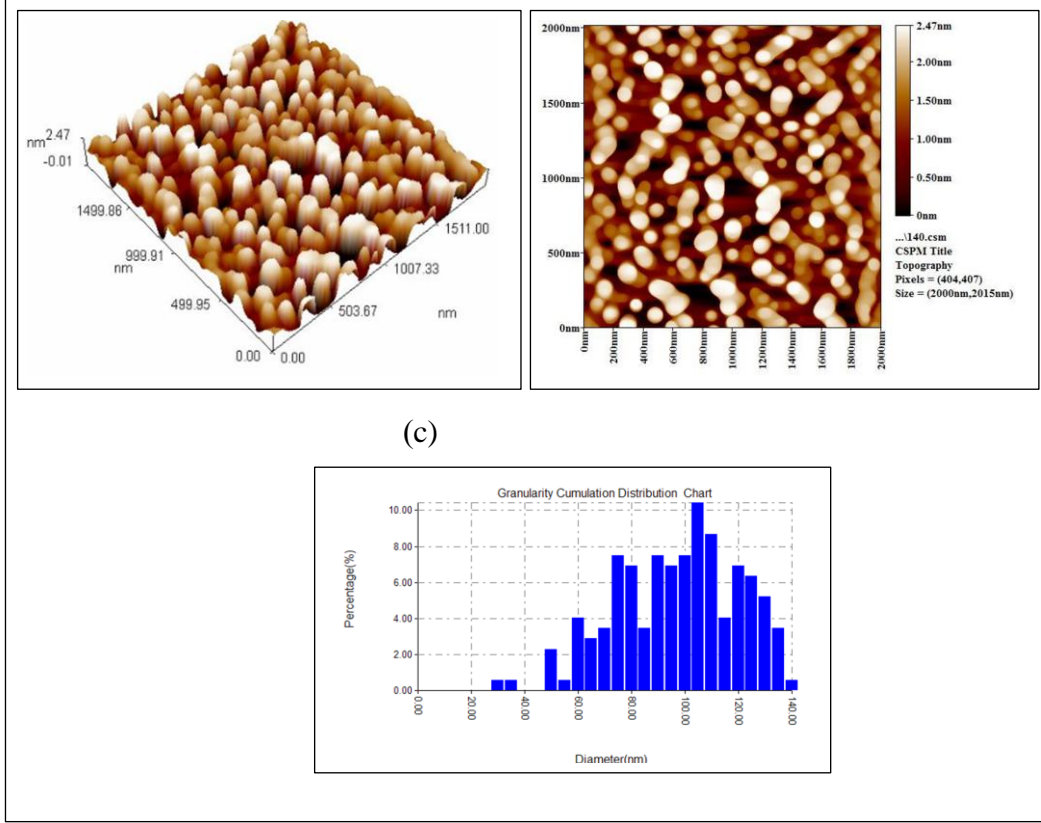
شكل (3-19): للمترابك ZnO/rGO (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية
 AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c)مخطط توزيع الحجم
 للمترابك ZnO/rGO



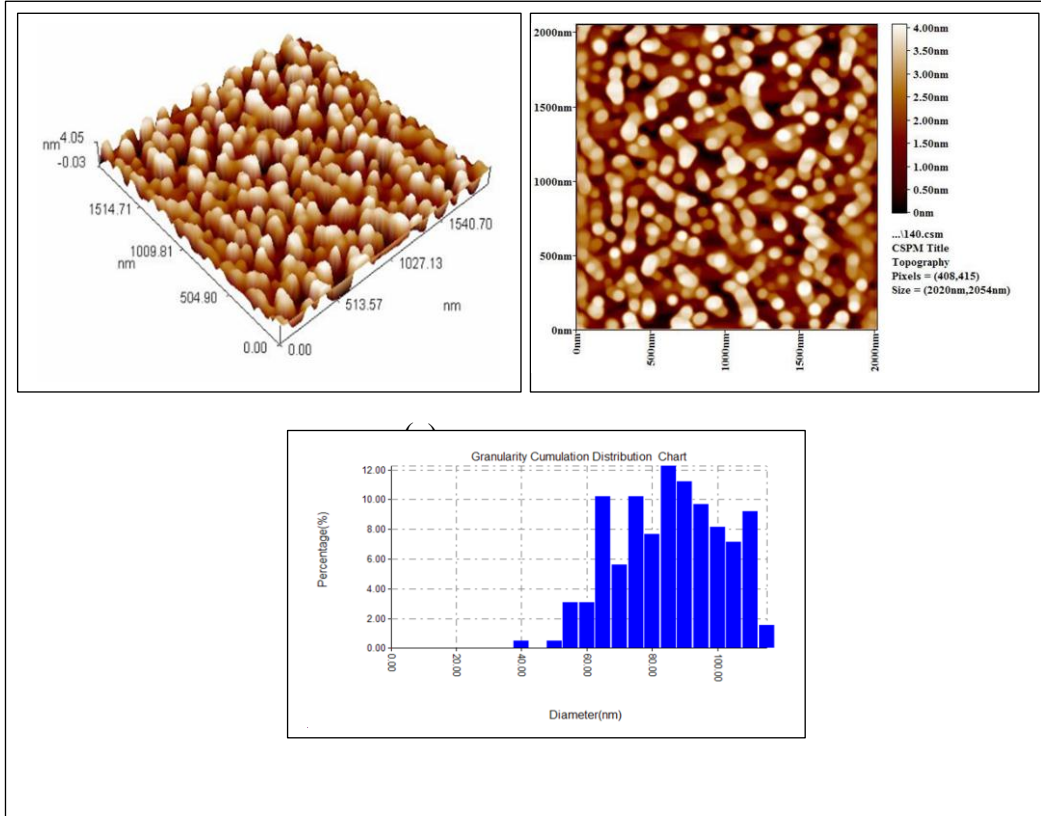
شكل (3-20): للمترابك CuO/rGO (a) صورة ثنائية الابعاد لمجهر القوة الذرية
 AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM، (c)مخطط توزيع الحجم
 للمترابك CuO/rGO



شكل (21-3): للمترابك ZnO-CuO (1%)/rGO صورة ثنائية الابعاد (a) لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ،
(c) مخطط توزيع الحجم للمترابك ZnO-CuO (1%)/rGO



شكل (22-3): للمترابك ZnO-CuO (3%)/rGO صورة ثنائية الابعاد (a) لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM ،
(c) مخطط توزيع الحجم للمترابك ZnO-CuO (3%)/rGO



شكل (23-3): للمترابك ZnO-CuO (5%)/rGO (a) صورة ثنائية الابعاد
لمجهر القوة الذرية AFM (b) صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM
(c)، مخطط توزيع الحجم للمترابك ZnO-CuO (5%)/rGO،
يوضح الجدول (3- 14) معاملات خشونة الاحصائية ومعدل توزيع الحجم الحبيبي
للمترابكات ZnO-CuO ، ZnO-CuO (1%)/rGO ، CuO/rGO ، ZnO/rGO
و ZnO-CuO (5%)/rGO ، (3%)/rGO . وجد أن معدل الحجم الحبيبي للمترابك
ZnO/rGO هو (40-160nm) يكون اقل حجم حبيبي مقارنة مع بقية المترابكات ، كما انه
يمتلك خشونة متوسطة كذلك فان سطحه يكون وعرا ومتموجا ، ويحتوي على مسامات في
سطحه و يمتلك سعة تحميل جيدة . كذلك وجد ان معدل الحجم الحبيبي للمترابك CuO/rGO
هو (50-140nm) ، كما اظهر المترابك انه يمتلك اكبر سعة تحميل واكبر سطح مسامي
مقارنة مع بقية المترابكات ، كما ان سطحه يكون وعرا وذا فجوات عميقة ويكون مشابه لسطح

ZnO/rGO المحضر • اظهر المترابك ZnO-CuO (1%)/rGO انه يمتلك معدل حجم حبيبي (50-200nm)، وقد وجد ان يمتلك اعلى معدل خشونة مقارنة مع بقية المترابكات المحضرة، وكذلك اظهر انه يمتلك اقل سعة تحميل ومسامية مقارنة مع بقية المترابكات ، كما اظهر انه سطحه يكون وعرا وذا فجوات عميقة جدا واكثر وعورة من بقية المترابكات المحضرة.

اظهر المترابك ZnO-CuO (3%)/rGO معدل حجم حبيبي (60-140nm) ، كما ان المترابك ZnO-CuO (3%)/rGO يكون ذات معدل خشونة و سعة تحميل ومسامية عالية مقارنة مع بقية المترابكات المحضرة، كما انه يكون سطح وعرا ويمتلك فجوات عميقة • وجد ان المترابك ZnO-CuO (5%)/rGO يمتلك معدل حجم حبيبي (40-100 nm) ، كما انه يمتلك معدل خشونة مرتفعا نسبيا مقارنة مع بقية المترابكات ، كذلك انه يمتلك سعة تحميل ومسامية سطح مخفضة مقارنة مع بقية المترابكات ، وكذلك ان سطح المترابك يكون وعرا وذا فجوات عميقة •

الجدول (3- 14) معاملات الخشونة الاحصائية ومعدل توزيع الحجم الحبيبي ZnO/rGO،

CuO/rGO ، ZnO-CuO (1%)/rGO، ZnO-CuO (3%)/rGO ،

• ZnO-CuO (5%)/rGO

	ZnO/rGO	CuO/rGO	ZnO-CuO (1%)/rGO	ZnO-CuO (3%)/rGO	ZnO-CuO (5%)/rGO
R_a (nm)	0.302	0.256	1.06	0.609	0.9
R_{sk}	-0.146	-0.419	-0.0401	-0.205	-0.144
R_{ku}	2.23	2.14	1.76	1.86	1.99
Grian size (nm)	40-160	50-140	50-200	60-140	40-100

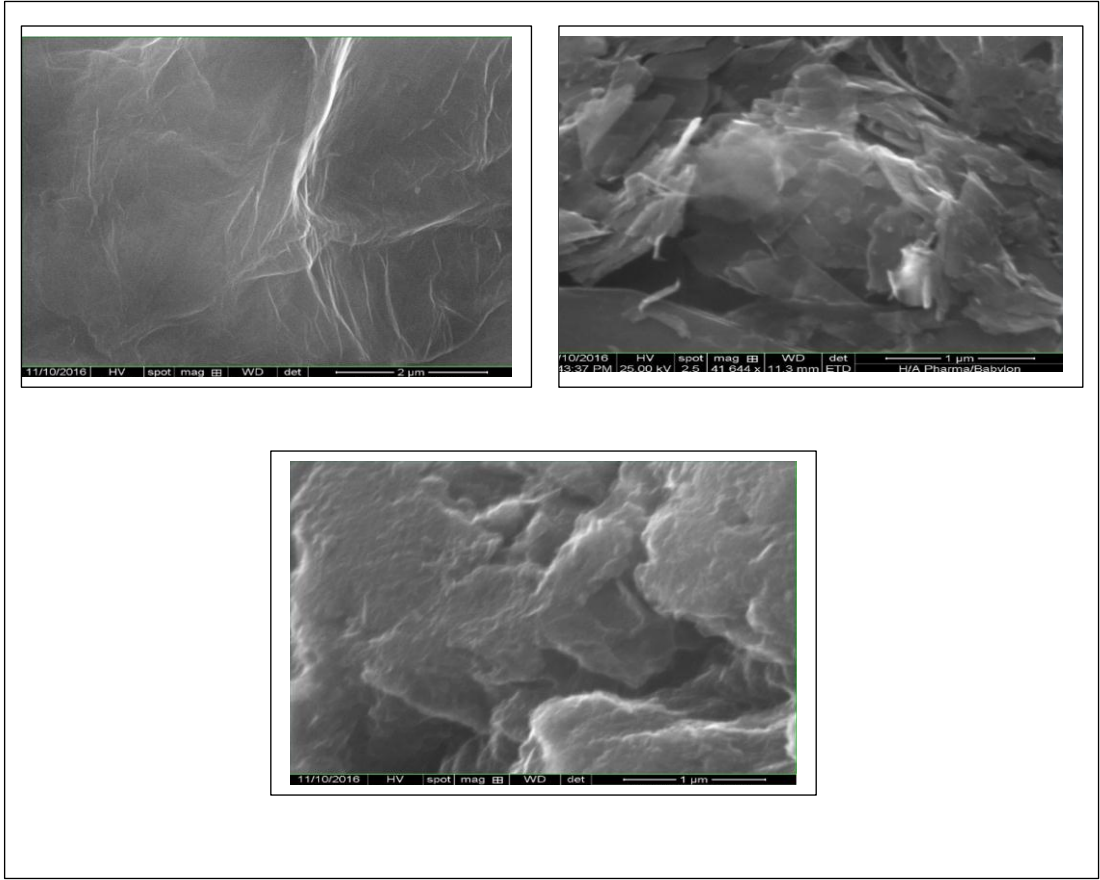
3-4- المجهر الالكتروني الماسح (*Scanning electron microscopy*) (*SEM*)

استخدم المجهر الالكتروني الماسح لتحليل خصائص السطح للمواد والمترابكات المحضرة ، حيث يستخدم لمعرفة شكل الجسيمات وحجمها لكل من المواد المحضرة والمترابكات وكذلك طبيعة السطح من حيث كون هذا السطوح مسامية او ملساء وكذلك معرفة مقدار التجانس بين المكونات وتوزيعها .

3-4-1- المجهر الالكتروني الماسح للكرافيت،او كسيد الكرافين،او كسيد الكرافين المختزل

Scanning electron microscopy (SEM), G,GO,rGO

استخدم المجهر الالكتروني الماسح لمعرفة خصائص السطح للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل . يوضح صور SEM للكرافيت واوكسيد الكرافين واوكسيد الكرافين المختزل . اظهر صورة SEM في الشكل (3-24 a) للكرافيت المستخدم في التحضير انه يكون على شكل صفائح مكسره متجمع بصورة عشوائية وغير متجانسة في الشكل والحجم . اما اوكسيد الكرافين اوضحت صور SEM في الشكل (3-24 b) ان السطح اوكسيد الكرافين يكون ذا طبيعة ملساء وعديم الوعورة، كما انه يتكون من طبقة واحد كما انه يكون قليل المسامية . اوضحت الصورة SEM لأوكسيد الكرافين المختزل في الشكل (3-24 c) ، بان شكل طبقات اوكسيد الكرافين المختزل تكون غير متجانسة في الشكل ، كما ان حجم الطبقات تكون مختلفة ، كذلك اظهرت الصور بان سطحه يكون مساميا وعرا ويحتوي على فجوات كبيرة .



شكل (24-3) صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM، (a) الكرافيت

(b) اوكسيد الكرافين، (c) اوكسيد الكرافين المختزل

3-4-2- المجهر الالكتروني الماسح لأوكسيد الزنك واوكسيد النحاس واوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%)، اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%)، اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%).

Scanning electron microscopy (SEM) ZnO,CuO,ZnO-nCuO (n=1%,3%,5%)
 دراسة المواد المحضرة باستخدام المجهر الالكتروني الماسح ، لمعرفة خصائص المواد المحضرة

من طبيعة سطحها وكذلك حجم الجسيمات المحضرة وشكلها ، وتجانس جسيماتها

اوضحت صورة SEM لأوكسيد الزنك في الشكل (3-25 a)، ان شكل جسيمات اوكسيد الزنك

تكون سداسية الوجوه ، كذلك يكون حجم الجسيمات في مدى (96-153 nm) كما ان سطحه

يكون مساميا ويحتوي على فجوات ويكون وعرا وتوزيع الجسيمات يكون غير متجانس

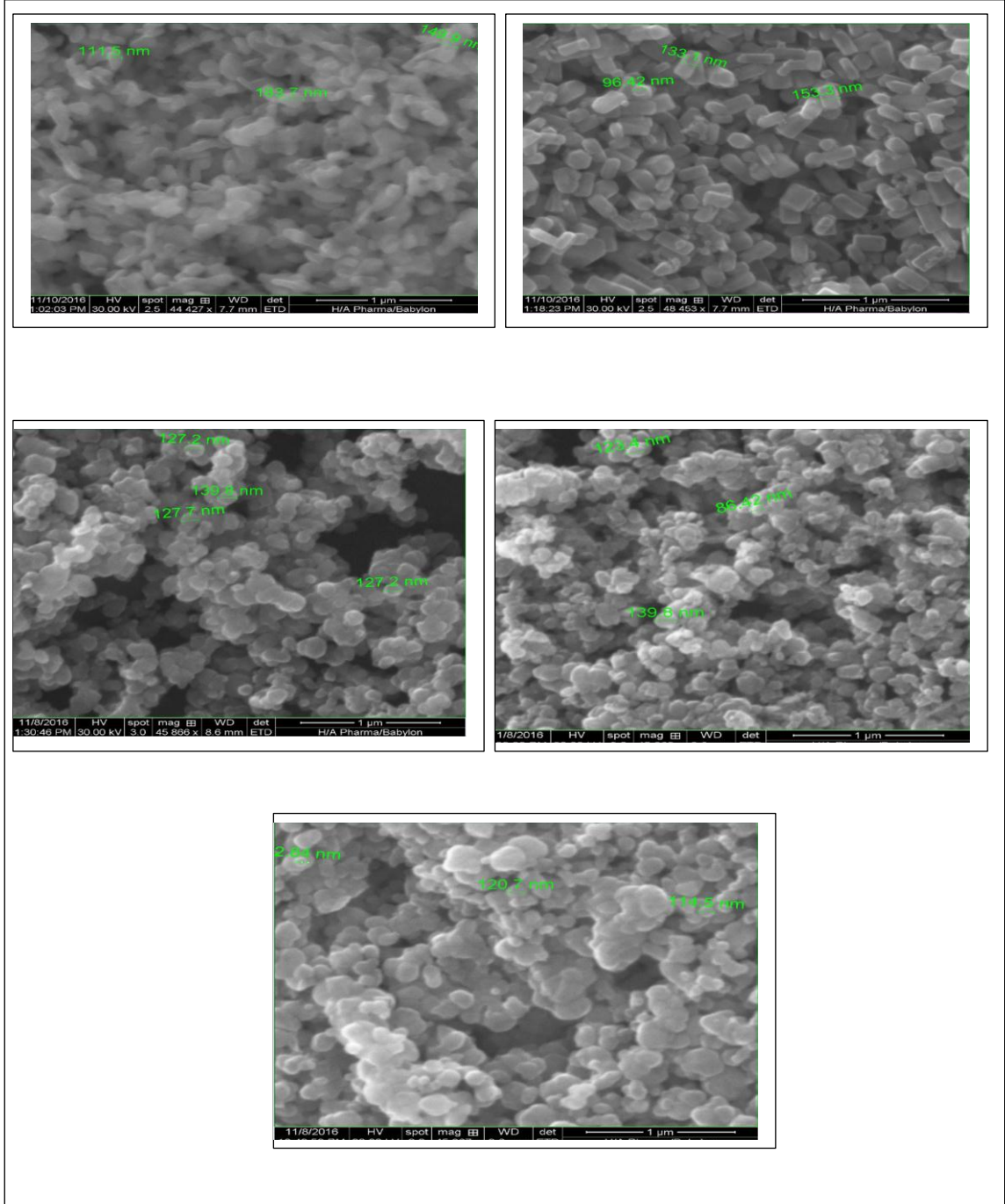
اوضحت صورة SEM لأوكسيد النحاس في الشكل (3-25 b) ، ان شكل جسيمات اوكسيد النحاس يكون غير منتظم الشكل ، وان حجم الجسيمات يكون في مدى (73nm - 183) ، كما ان سطح اوكسيد النحاس يكون مساميا ويحتوي على فجوات ويكون وعرا ، وكذلك تكون توزيع الجسيمات غير متجانس .

اوضحت صورة SEM لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (1%) في الشكل (3-25 c) ، ان هنالك طورين من الجسيمات الاولى تكون منتظمة الشكل تمثل اوكسيد الزنك والطور الاخر يكون على سطح جسيمات اوكسيد الزنك يمثل جسيمات اوكسيد النحاس ، وان حجم الجسيمات يكون في مدى (54 - 139) nm ، كما ان شكل السطح غير متجانس وتوزيع الجسيمات غير متجانس ايضا ، ان السطح المشوب يكون مساميا ويكون وعرا بسبب زيادة نسبة اوكسيد النحاس على سطح جسيمات اوكسيد الزنك .

اوضحت صورة SEM لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (3%) في الشكل (3-25 d) ، ان جسيمات المشوب تكون غير متجانسة في الشكل ويكون غير منتظمة ناتجة من ازدواج جسيمات اوكسيد الزنك مع جسيمات اوكسيد النحاس ، وان حجم جسيمات المشوب تكون في مدى (117 - 156) nm ، كما ان سطح الجسيمات يكون وعرا بسبب زيادة كمية النحاس المحملة على جسيمات اوكسيد الزنك، كذلك يحتوي سطح على فجوات عميقة وتكون مسامية عالية جدا .

اوضحت صورة SEM لأوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%) في الشكل (3-25 e) ، ان جسيمات اوكسيد الزنك المشوب بأوكسيد النحاس (5%) تكون غير متجانسة في الشكل وغير منتظمة، كما ان حجم الجسيمات المشوبة يكون في مدى (114 - 125) nm ، ويكون سطح

المحضرة وعرا بسبب الزيادة الحاصلة في نسبة النحاس المحملة على جسيمات اوكسيد الزنك ،
 كما ان سطح المشوب يحتوي على فجوات ويكون ذا مسامية عالية وغير منتظم التوزيع .



شكل (3-25) صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM ، ZnO (a) ،
 CuO (b) ، ZnO-Cu (1%) ، (c) ، ZnO-Cu (3%) ، (d) ، ZnO-Cu (5%) (e)

3-4-3-المجهر الالكتروني الماسح للمتراكبات CuO/rGO ، ZnO/rGO ، ZnO-CuO (3%)/rGO،ZnO-CuO (1%)/rGO ، ZnO-CuO (5%)/rGO

Scanning electron microscopy (SEM) ZnO/rGO,CuO/rGO, ZnO-Cu O(5%)/rGO ، ZnO-CuO (3%)/rGO،ZnO-CuO (1%)/rGO دراسة المتراكبات المحضرة باستخدام المجهر الالكتروني الماسح ، لمعرفة خصائص المتراكبات

المحضرة من طبيعة سطحها وكذلك حجم الجسيمات المحضرة وشكلها ، وتجانس جسيماتها .
اوضحت صورة SEM للمتراكب ZnO/rGO في الشكل (3-26 a) ، ان المتراكب يتكون من جسيمات غير متجانسة في الحجم والشكل ناتجة من تحميل جسيمات اوكسيد الزنك على اوكسيد الكرافين المختزل ، كما ان المتراكب يمتلك حجم جسيمات في مدى (80-153) nm ، وان سطح المتراكب يكون وعرا ومساميا ويحتوي على العديد من التجمعات ZnO/rGO والتي تكون بنسبة اكبر في بعض الاماكن عن غيرها من الاماكن الاخرى بسبب الزيادة الحاصلة في تحميل اوكسيد الزنك على سطح اوكسيد الكرافين المختزل .

اوضحت صورة SEM للمتراكب CuO/rGO في الشكل (3-26 b) ، ان جسيمات المتراكب CuO/rGO تكون غير متجانسة في الشكل و تكون غير منتظمة ايضا لانها ناتجة من تحميل CuO على سطح rGO ، كما ان حجم الجسيمات المتراكب يكون في مدى (99 - 178) nm ، ويكون سطح المتراكب على شكل تجمعات ويحتوي على فجوات كبيره، وكذلك وجد ان سطح المتراكب يكون وعرا ويحتوي على مسامات .

اوضحت صورة SEM للمتراكب ZnO-Cu (1%)/rGO في الشكل (3-26 c) ، ان جسيمات المتراكب تكون غير متجانسة في الشكل والحجم وكذلك مختلفة التوزيع ، كما ان حجم الجسيمات يكون في مدى (127 - 174) nm ، كما ان سطح المتراكب يكون على شكل

تجمعات غير متجانسة ، كما ان جسيماته تكون وعرة وتحتوي على الكثير من الفجوات، وكذلك يكون مساميا .

اوضحت صورة SEM للمترابك ZnO-Cu (3%)/rGO في الشكل (3-26 d)، ان شكل الجسيمات يكون شبة متجانس وغير منتظمة الشكل، ويكون حجم جسيمات المترابك في مدى nm (70 - 143) ، كما يكون سطح المترابك يحتوي على تجمعات اكثر من المترابك

ZnO-Cu (1%)/rGO وذلك يرجع الى زيادة في نسبة النحاس في المترابك

ZnO-Cu (3%)/rGO ، كما انه سطح المترابك يكون وعرا ويحتوي على فجوات وكذلك يكون ذا طبيعة مسامية .

اوضحت صورة SEM للمترابك النانوي ZnO-Cu (5%)/rGO في الشكل (3-26 e)،

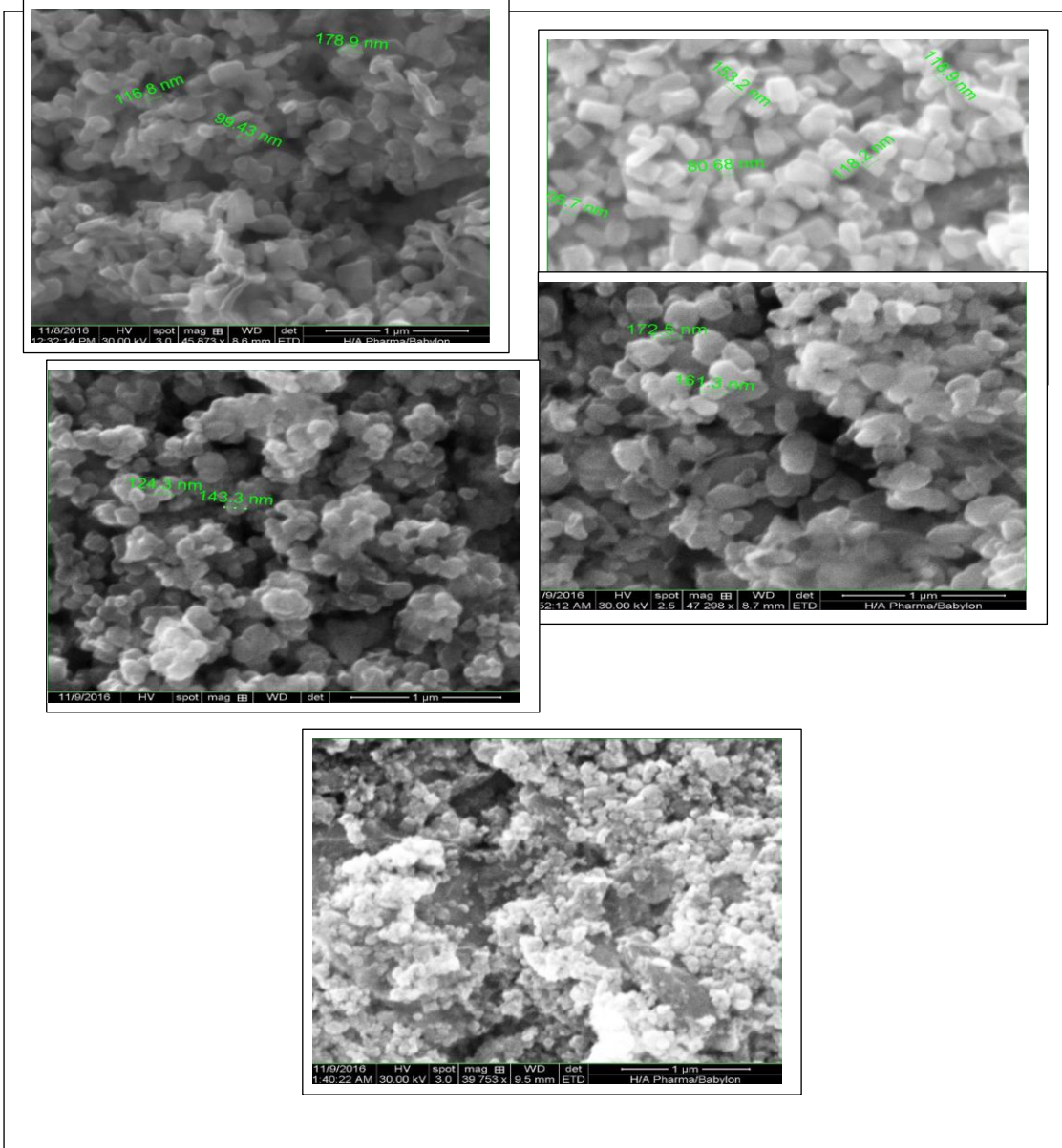
ان جسيمات المترابك شبة متجانسة وغير منتظمة الشكل ، وان حجم جسيمات يكون (

57nm) ، كما انه سطح المترابك يكون على شكل تجمعات وذلك يرجع الى زيادة نسبة اوكسيد

النحاس في المترابك ، كما انه يكون ذا سطح وعر ويحتوي على فجوات ويكون اقل مسامية ،

كما انه يحتوي على ارتفاعات بسبب زيادة نسبة ZnO-Cu (5%) على سطح اوكسيد الكرافين

المختزل .



شكل (26-3) صورة ثنائي الابعاد للمجهر الالكتروني الماسح SEM، (a) ZnO/rGO، (b) CuO/rGO، (c) ZnO-Cu (1%)/rGO، (d) ZnO-Cu (3%)/rGO، (e) ZnO-Cu (5%)/rGO

5-3- المجهر الالكتروني النافذ للمترابك ZnO-Cu (5%)/rGO

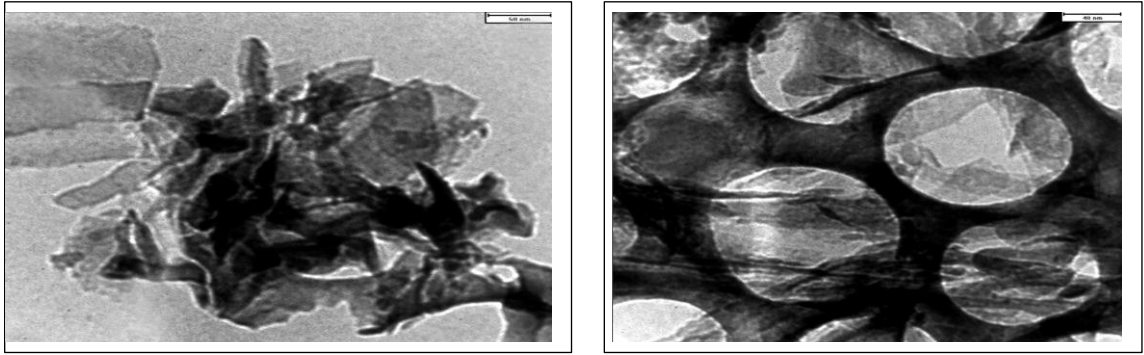
Transmission electron microscopy (TEM) ZnO-CuO(5%)/rGO

تم دراسة المترابك ZnO-CuO (5%)/rGO باستخدام المجهر الالكتروني النافذ لمعرفة

طبيعة سطح المترابك المحضر وتركيبه ، اوضحت صورة TEM للمترابك المحضر من

خلال الشكل (27-3 a) ، ان شكل اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%) يكون على

هيئة اعمدة دائرية تكون على سطح اوكسيد الكرافين المختزل . اظهرت الصورة (3- c)
 (27) صورة اقرب لأعمدة اوكسيد الزنك المشوب بالنحاس (5%) وكذلك توضح وجود اوكسيد
 الكرافين المختزل بين هذه الاعمدة ، توضح صوره (3- 27 d) التي تكون في بعد اقرب
 للسطح المتراكب حيث توضح عمودا واحدا على سطح اوكسيد الكرافين المختزل ، اوضحت
 الصورة TEM في الشكل (3- 27 b) ، ان جسيمات اوكسيد الكرافين المختزل في
 المتراكب المحضر تكون على شكل بلورات شفافة غير متجانسه في الشكل .



شكل (3- 27) صورة ثنائية الابعاد للمجهر الالكتروني النافذ TEM للمترابك
 ZnO-Cu (5%)/rGO
 3-6-قياس فجوة الحزمة للنماذج المحضرة

Measure the band gap of the models prepared

تعرف فجوة الحزمة هي فرق الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وغالبا ما يعبر
 عنها بوحدات الالكترون فولت eV تبرز خاصة فجوة النطاق في العوازل وأشباه الموصلات
 حيث تحدد قيمة الفجوة الكثير من الخصائص البصرية والكهربائية للجسم الصلب . من أجل
 تعيين مقدار فجوة الطاقة لجسيمات المواد المحضرة قيد الدراسة فقد تم دراسة الخواص الضوئية
 لهذه الجسيمات وذلك بأستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Visible.
 الشكل (3- 28) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لجسيمات المواد المحضرة
 ضمن مدى أطوال موجية nm (850 - 250). الجدول (3- 17) يوضح ظهور حزم

أمتصاص للمواد المحضرة في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية عند أطوال موجية مختلفة تعود إلى انتقال الشحنة من حزم التكافؤ إلى حزم التوصيل للمواد المحضرة، هذا يدل على أن جسيمات المواد المحضرة تكون فعالة في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية من الطيف. يمكن قياس فجوة حزمة الطاقة لجسيمات المحضرة باستخدام الطول الموجي وفقاً للمعادلة التالية

$$E_g = \frac{1240(eV \cdot nm)}{\lambda} \quad \text{-----} \quad (2-3)$$

حيث : -

E_g : فجوة حزمة الطاقة .

λ : الطول الموجي عند أمتداد حافة حزمة الأمتصاص.

كما يمكن حساب فجوة حزمة الطاقة من خلال طريقة منحنى توك Tauc plot من خلال العلاقة بين $h\nu$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وبتطبيق المعادلة التالية

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C \times (h\nu - E_g) \quad \text{-----} \quad (3-3)$$

α : معامل الأمتصاص .

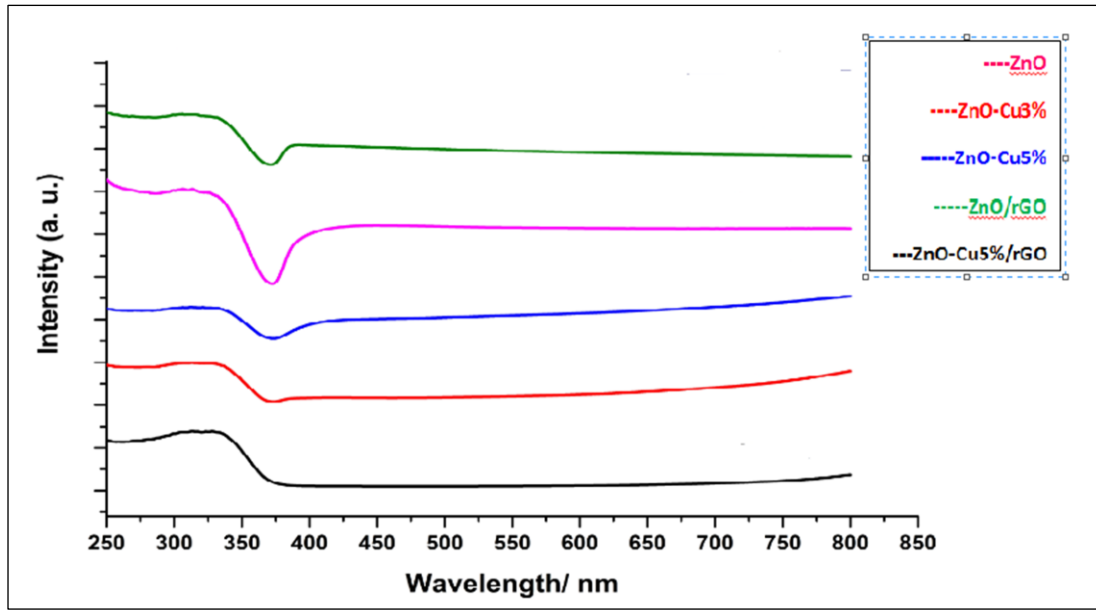
h : ثابت بلانك .

ν : تردد الضوء .

$n=1/2$ لفجوة حزمة الطاقة المباشرة .

$n=2$ لفجوة حزمة الطاقة غير المباشرة .

C : ثابت التناسب .



شكل (3-28): طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لجسيمات المواد المحضرة

جدول (3-15) :- فجوة حزمة الطاقة للمواد المحضرة.

التسلسل	المركب	فجوة حزمة الطاقة E_g
1	ZnO	3.369
2	ZnO-Cu3%	3.306
3	ZnO-Cu5%	3.287
4	ZnO/rGO	3.278
5	ZnO-Cu5%/rGO	2.288

Preliminary

3- 1-2 التجارب التمهيديّة
Experiments

تم إجراء التجارب المتسلسلة التالية باستخدام مصباح ضوء (الهالوجين) ذو طاقه 400W .

3- 1-2-1 التجارب في الظلام (تفاعلات الأمتزاز)

Dark Reaction (Adsorption Reaction)

تم إجراء هذه التجارب في غياب تام لأشعة الضوء المرئي وذلك باستخدام (60 ppm من صبغة Reactive Blue4 مع 0.08 g من النماذج المحضرة قيد الدراسة في كل تجربة) . الشكل (3-29 a,b) في جانب (Absorption effect) منه يوضح النتائج التي تم الحصول عليها ، حيث تبين عدم حصول تحطيم للصبغة في غياب الضوء المرئي ، وحصول عمليات امتزاز بكميات مختلفة تعتمد كميتها على نوع العامل المساعد المستخدم .

Photolysis Reaction

3- 1-2-2 تفاعلات التحفيز الضوئي

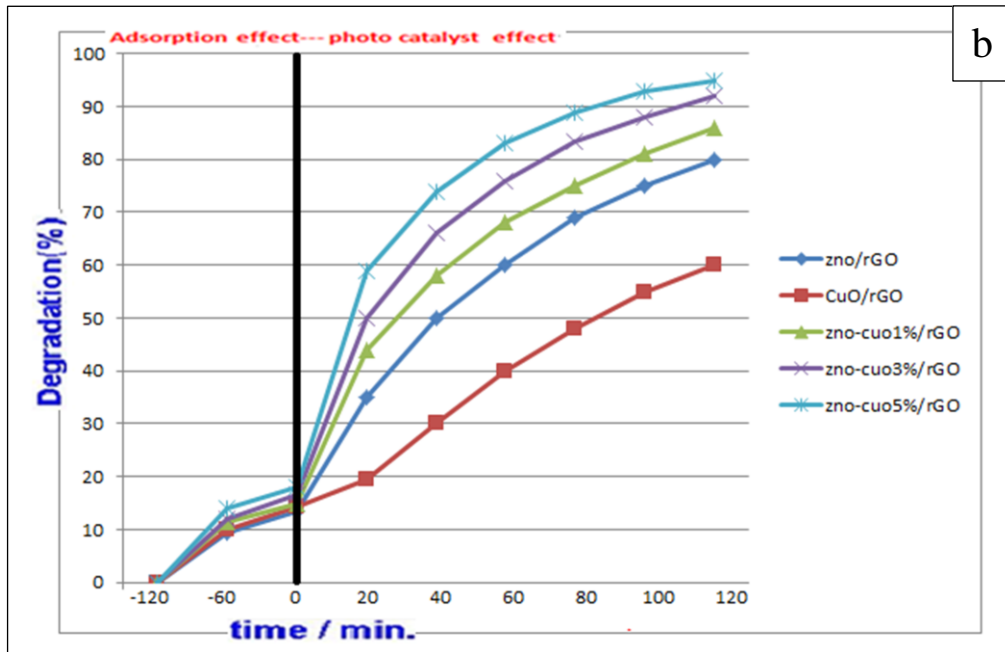
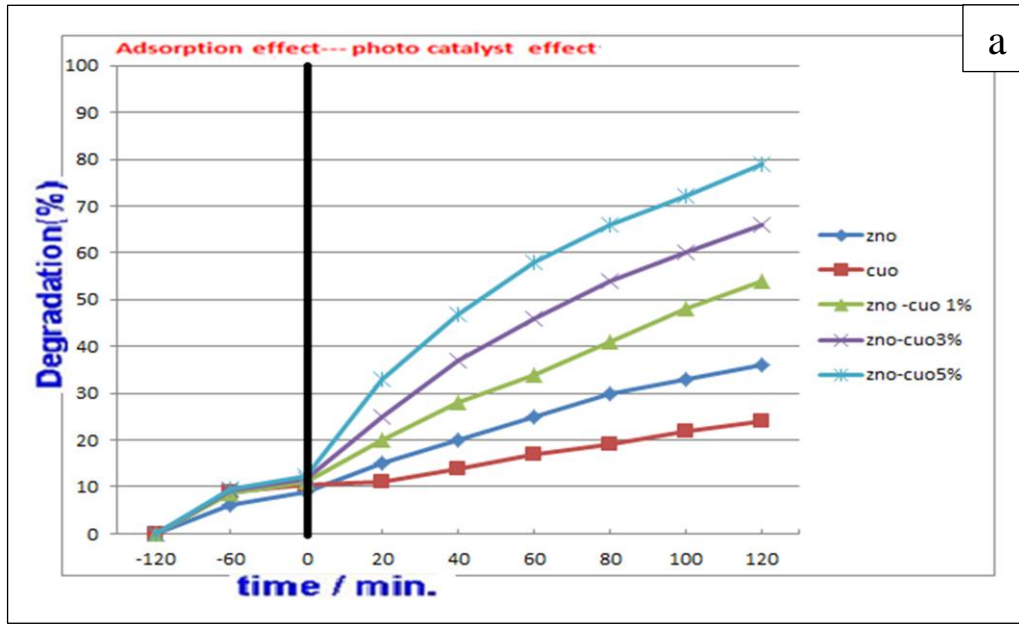
تم إجراء التجارب على النماذج المحضرة قيد الدراسة بوجود الضوء المرئي وذلك باستخدام (100 ml من Reactive Blue4 dye تركيزه 40 ppm مع 0.06 g من كل نموذج محضر قيد الدراسة في التجربة الواحدة) . في الشكل (3-29 a,b) في جانب (photocatalyst effect) والذي يوضح النتائج التي تم الحصول عليها في حالة الضوء المرئي نلاحظ أن النموذج

ZnO-CuO5%/rGO هو أكثر عامل مساعد محلل للصبغة بوجود الضوء المرئي. وعليه

سنقوم بأجراء دراسة لسلسلة من التجارب عليه لبيان تأثير التغير في تركيز العامل المساعد

ZnO-CuO5%/rGO وتأثير التغير في تركيز الصبغة وتأثير التغير في الدالة الحامضية

pH وتأثير التغير في درجة الحرارة على تفكك الصبغة Reactive Blue - 4 dye .



الشكل (a,b,29-3) :- التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي للنماذج المحضرة قيد الدراسة

3-1-2-3 - تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لتحطيم صبغة Reactive Blue-4 dye بوجود العامل المساعد ZnO-CuO5%/rGO
Effect of Different Parameters on Photocatalytic Degradation of Reactive Blue-4 dye of ZnO-Cu5%/Rgo

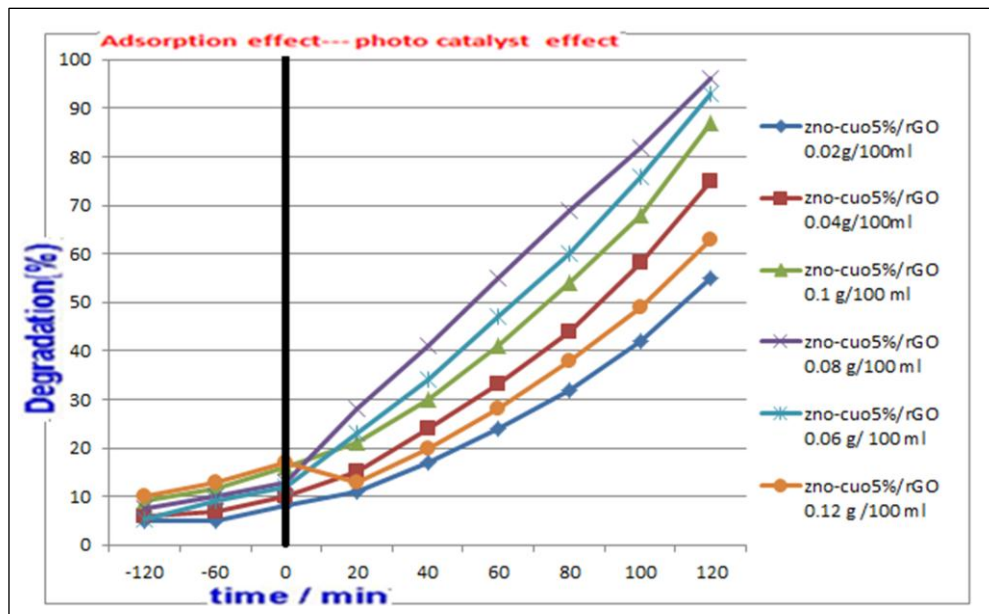
3-1-2-3 تأثير التغير في وزن العامل المحفز ZnO-CuO5%/rGO

Effect of concentration change of ZnO-CuO5%/rGO

تم إجراء هذه التجارب باستخدام اوزان مختلفة من العامل المساعد ZnO-CuO5%/rGO مع الصبغة Reactive Blue-4 dye . حيث تم تثبيت ظروف التجربة الأخرى من (شدة ضوء ، تركيز الصبغة 40 ppm ، الدالة الحامضية 7 ودرجة الحرارة 298 K). ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن استخدام 0.08 g من ZnO-CuO5%/rGO مع 100 ml من الصبغة Reactive Blue-4 dye بتركيز 40ppm يعطي أعلى امتزاز و أعلى فعالية في التحطيم الضوئي بسبب قدرة العامل المساعد في هذا الوزن على الأمتزاز العالي وعلى التحطيم

العالي للصبغة و لسهولة فصل العامل المساعد عن محلول الصبغة وبالتالي الحصول على

امتصاصيه مثلى كما موضح في الشكل (30-3)



الشكل (30-3) :- التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي عند اوزان مختلفة من العامل المحفز ZnO-Cu5%/rGO

2-3-1-2-3 تأثير التغير في تركيز الصبغة Reactive Blue-4 dye

Effect of concentration change of Reactive Blue-4 dye

تم إجراء هذه التجارب باستخدام تراكيز مختلفة من صبغة Reactive Blue-4 dye مع

العامل المساعد ZnO-CuO5%/rGO . حيث تم تثبيت ظروف التجربة الأخرى من (شدة

ضوء، كمية العامل المساعد 0.08 g ، الدالة الحامضية 7 ودرجة الحرارة 298 K). ومن

خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن استخدام 100 ml من الصبغة Reactive

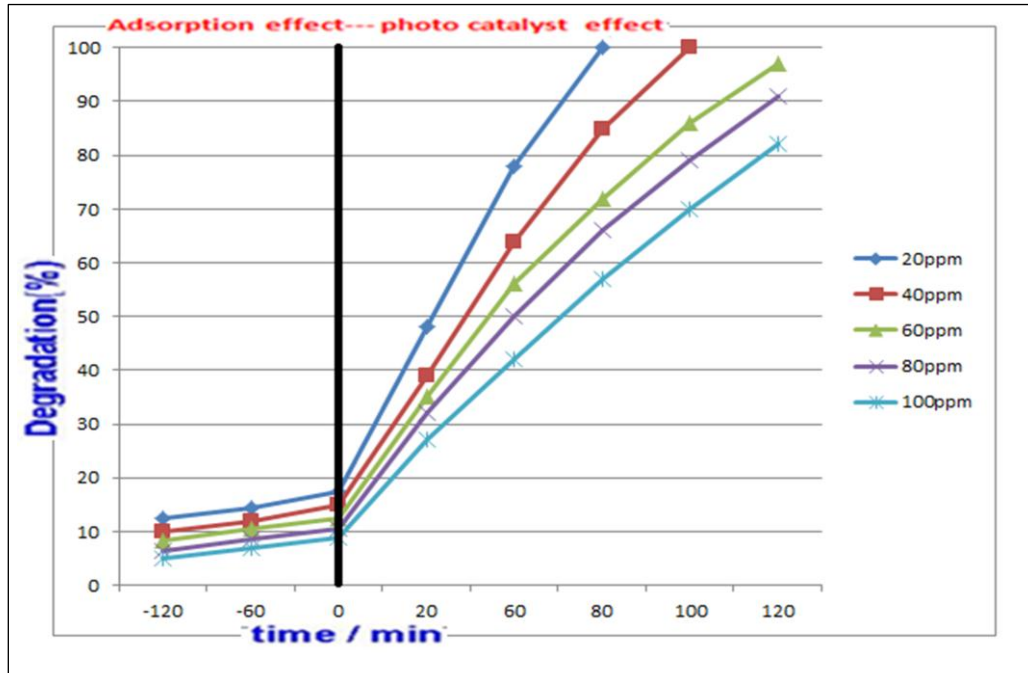
Blue-4 dye بتركيز 60ppm مع وزن 0.08 g من ZnO-CuO5%/rGO يعطي أعلى

امتزاز و أعلى فعالية تحطيم ضوئي بسبب قدرة العامل المساعد في هذا التركيز من الصبغة

Reactive Blue-4 dye على الأمتزاز العالي وعلى التحطيم العالي للصبغة و سهولة فصل

العامل المساعد عن محلول الصبغة وبالتالي الحصول على أمتصاصية مثلى كما موضح في

الشكل (31-3)



الشكل (31-3) :- التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي عند تراكيز مختلفة من الصبغة Reactive Blue-4

3- 3- 1-2-3 تأثير التغير في الدالة الحامضية للمحلول على العامل المساعد الضوئي ZnO-CuO5%/rGO

Effect of Initial pH Solution for ZnO-CuO5%/rGO

تم إجراء هذه التجارب باستخدام المتراكب ZnO-CuO5%/rGO كعامل مساعد ضوئي من أجل إزالة الصبغة Reactive Blue-4 dye بثبات ظروف التجربة الاخرى (شدة الضوء،

تركيز صبغة Reactive Blue-4 dye 60 ppm وحجم 100ml، وزن العامل المساعد

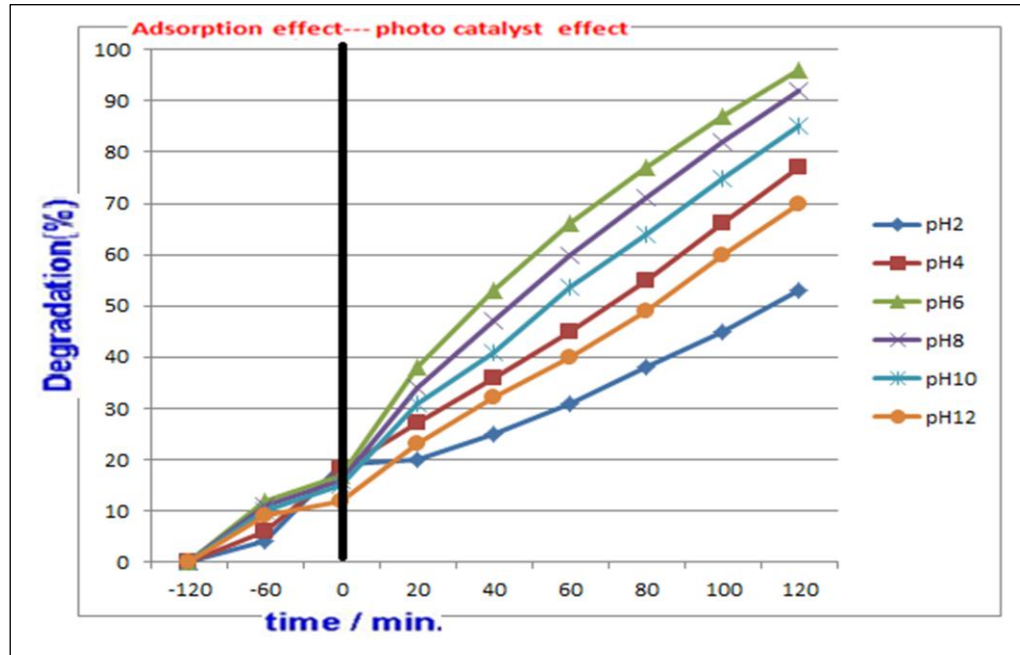
ZnO-CuO5%/rGO 0.08g ودرجة الحرارة 298 K). تم استخدام الدوال الحامضية

2 - 12 . الشكل (32-3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها والتي تبين أن الدالة

الحامضية 6 هي الدالة المثلى لتحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye وتليها بقية الدالة

الحامضية والسبب أن الصبغة Reactive Blue-4 dye تكون أعلى فعالية في الوسط

المتعادل وبدرجة أقل في الوسط القاعدي وبدرجة أقل في الوسط الحامضي.

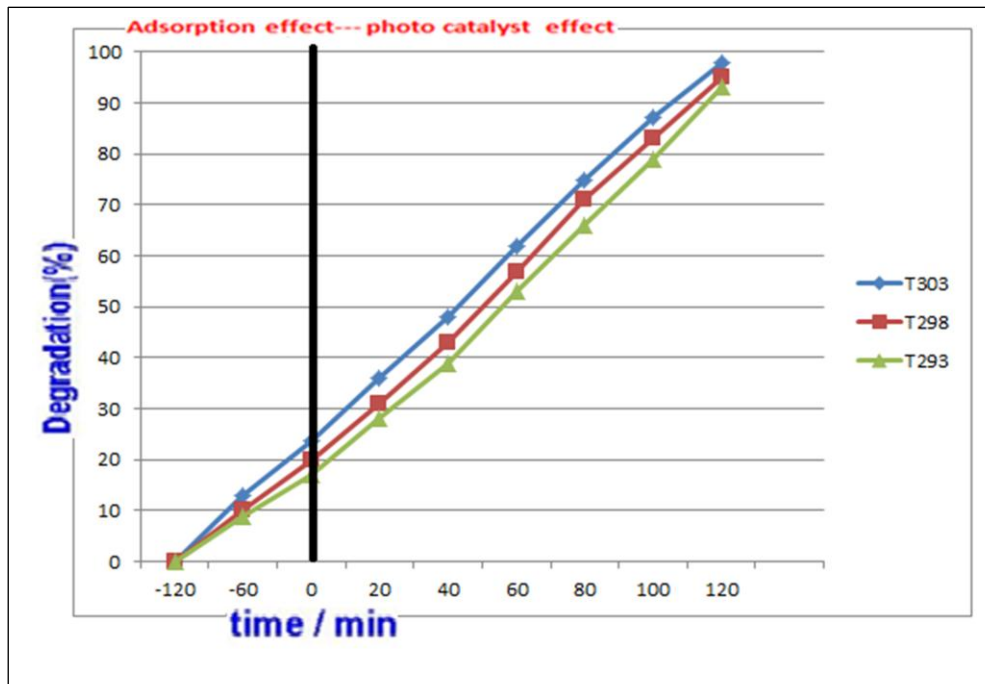


الشكل (32-3) :- التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي في دوال حامضية مختلفة لمحلول العامل المحفز ZnO-CuO5%/rGO

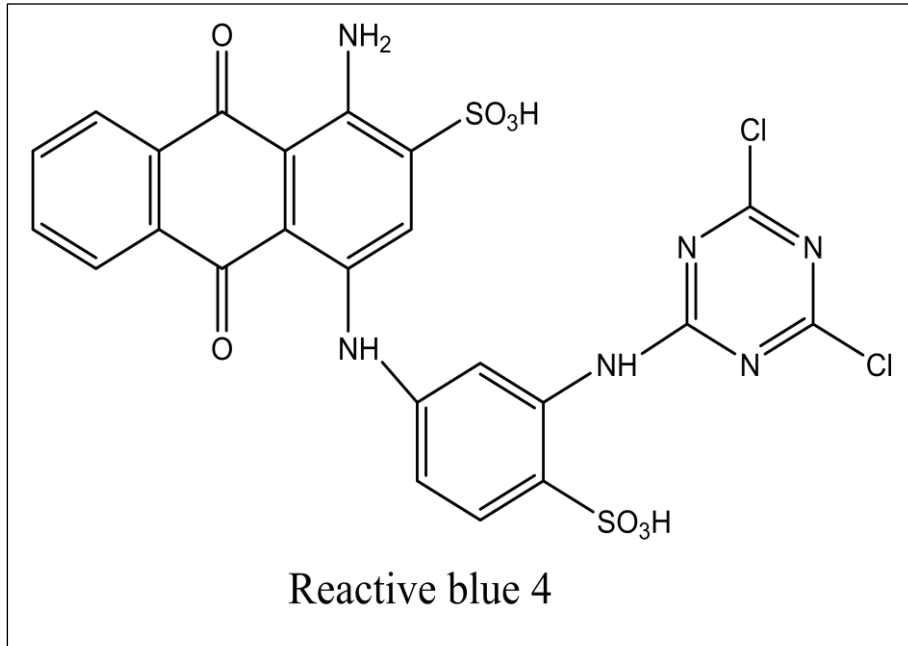
3-1-2-3-4 تأثير التغير في درجة الحرارة على تفكك صبغة Reactive Blue-4 dye

Effect of Temperature of Reactive Blue-4 dye

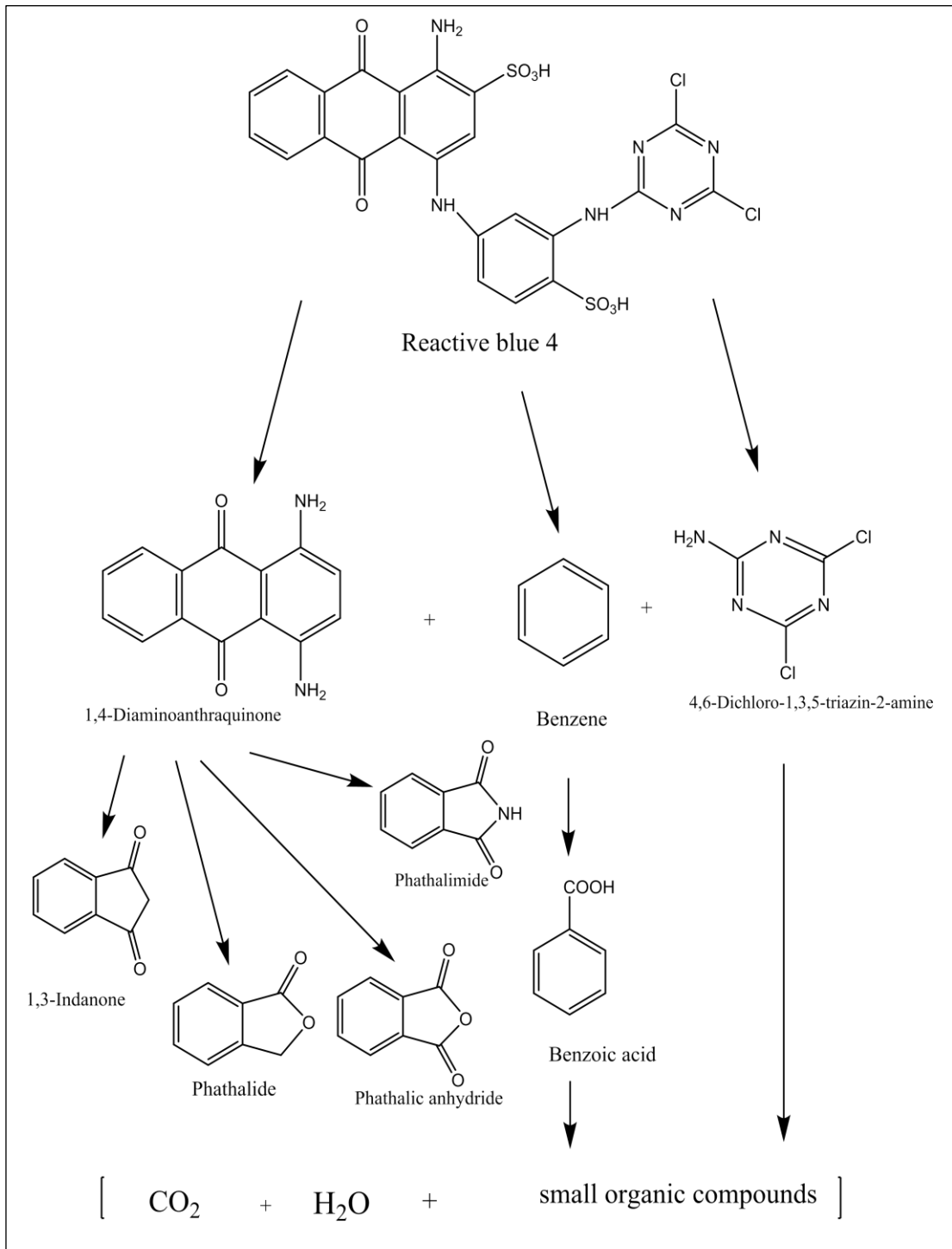
لدرجة الحرارة دور مهم في عملية التحفيز الضوئي حيث تؤثر بصورة مباشرة على عملية تحطم صبغة Reactive Blue-4 dye. الشكل (33-3) يوضح انه عند الزيادة في درجة حرارة المحلول تزداد درجة تفكك الصبغة Reactive Blue-4 dye عند ثبات ظروف التجربة الاخرى (شدة الضوء ، تركيز الصبغة 60 ppm ، وزن العامل المساعد-ZnO 0.08g CuO5%/rGO في 100ml من محلول الصبغة) ، حيث تم دراسة تفكك الصبغة في ثلاث درجات حرارية مختلفة هي 293k ، 298k ، 303k وقد وجد في درجة حراره 303k فان صبغة Reactive Blue-4 dye تمتلك اكبر نسبة تحطيم .



الشكل (33-3) :- التحطيم الضوئي لصبغة Reactive Blue-4 في حالة وجود وعدم وجود اشعة الضوء المرئي في درجات حرارة مختلفة لمحلول العامل المحفز ZnO-CuO5%/rGO



الشكل (34-3) :- التركيب الكيميائي لصبغة Reactive blue 4



الشكل (35-3) :- ميكانيكية تحطيم صبغة Reactive blue 4 بوجود العامل المساعد ZnO-CuO5%/rGO ومصدر الضوء

الاستنتاجات

Conclusion

- 1- ان تحضير اوكسيد الزنك من خلال عملية الترسب المباشر من خلال تفاعل نترات الزنك المائية $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH وكذلك استخدام Stainless steel لاكمال تفاعل التحضير اظهر تاثير درجة الحرارة على الاشكال البلوري لاوكسيد الزنك.
- 2- كذلك امكنة استخدمت الطريقة السابقة في تحضير اوكسيد النحاس بطريقة الترسيب المباشر وذلك من خلال تفاعل نترات النحاس المائية $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH وكذلك استخدام Stainless steel لأكمال تفاعل التحضير .
- 3- تلعب نسبة اوكسيد النحاس المضافة الى اوكسيد الزنك دورا مهما في عملية رفع كفاءة اوكسيد الزنك في تحطيم صبغة Reactive Blue-4 dye
- 4- اظهرت النتائج ان تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة همر المعدلة حيث وجد ان درجة الحامضية وكذلك زمن الاكسدة يؤثر على عملية اكسدة الكرافيت ويجعل لون اوكسيد الكرافين اصفر شاحبا
- 5- تحضير المتراكبات ZnO/rGO ، CuO/rGO ، ZnO-CuO (1%)/rGO ، ZnO-CuO (3%)/rGO ، ZnO-CuO (5%)/rGO ، وذلك من خلال اضافة المواد المحضرة الى اوكسيد الكرافين واستخدام جهاز الامواج فوق الصوتية في التحضير وكذلك استخدام
- Stainless steel في عملية الاختزال الحراري .
- 6- كذلك استخدام المواد المحضرة من الاكسيد والمشوبات وكذلك المتراكبات في عملية تحطيم صبغة

Reactive Blue-4 dye وتحديد التراكيز المثلى في تحطيم الصبغة وكذلك دراسة العوامل

المؤثرة في عملية التحطيم من درجة الحرارة والذالة الحامضية

7 - استخدم طيف FTIR في تشخيص المواد المحضرة حيث اظهر حزما واضحة لأوكسيد الكرافين المحضر واكسيد الكرافين المختزل وكذلك في تشخيص الاكسيد المحضرة والمترابطات

8 -دراسة المواد المحضرة باستخدام طيف الاشعة السينية XRD حيث اظهرت الاشعة وجود

طيف بلوري للمواد المحضرة

9-تم استخدام SEM، AFM، TEM في دراسة الهيئة الخارجية للمواد المحضرة وكذلك سمك

الطبقة وخصائص السطح من حيث تجانس السطح وعدد الارتفاعات والانخفاضات فيه .

التوصيات

Recommendation

1- دراسة تأثير درجة الحرارة التلدين على تحضير اوكسيد الزنك المحضر وكذلك على شكل

الطور البلوري •

2- تحضير اكاسيد اخرى غير اوكسيد الزنك واوكسيد النحاس مثل اوكسيد الذهب واوكسيد

الخارصين •

3- استخدام اكاسيد اخرى غير اوكسيد النحاس مثل اوكسيد الذهب واوكسيد الخارصين واوكسيد

النتيتانيوم في عمل تشويب مع اوكسيد الزنك لزيادة فعالية التحطيم الضوئي للملوثات

3-دراسته الفعالية البايولوجية والتطبيقية للمواد والمتراكبات المحضرة •

4-دراسة الخواص الميكانيكية والكهربائية للمواد والمتراكبات المحضرة •

5-اختزال اوكسيد الكرافين المحضر بطريقة هيومر المعدلة باستخدام الطرق الكهربائية

References

- 1- FUJISHIMA, A. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238, 37-38
- 2- MUNEER, M., SAQUIB, M., QAMAR, M. & BAHNEMANN, D. 2004. Titanium-dioxide-mediated photocatalysis reaction of three selected pesticide derivatives. *Research on chemical intermediates*, 30, 663-672.
- 3- MAHLAMBI, M. M., NGILA, C. J. & MAMBA, B. B. 2015. Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic titanium dioxide nanoparticles—a review. *Journal pollutants: the case of of Nanomaterials*, 2015, 5.
- 4- DABROWSKA, D., KOT-WASIK, A. & NAMIESNIK, J. 2004. The Importance of Degradation in the Fate of Selected Organic Compounds in the Environment. Part II. Photodegradation and Biodegradation. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13
- 5- CHATTERJEE, D. & DASGUPTA, S. 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186-205.
- 6- XU, C., CAO, L., SU, G., LIU, W., LIU, H., YU, Y. & QU, X. 2010. Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes. *Journal of hazardous materials*, 176, 807-813.
- 7-RAMASUBBU, A., KARUNAKARAN, K. & VASANTHKUMAR, S. 2012. Synthesis and characterization of zinc oxide–agar nanocomposite. *International Journal of Nano Dimension*, 2, 171-176.
- 8- LINSEBIGLER, A. L., LU, G. & YATES JR, J. T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95, 735-758.

- 9-TORIMOTO, T., OKAWA, Y., TAKEDA, N. & YONEYAMA, H. 1997. Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 103, 153-157
- 10-HERRMANN, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53, 115-129.
- 11- WATANABE, T., FUJISHIMA, A. & HONDA, K.-I. 1976. Photoelectrochemical reactions at SrTiO₃ single crystal electrode. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 49, 355-358
- 12-Yáñez, E., SANTANDER, P., CONTRERAS, D., Yáñez, J., CORNEJO, L. & MANSILLA, H. D. 2016. Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by UVA and solar light. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51, 75-78
- 13-ZHOU, Q., WEN, J. Z., ZHAO, P. & ANDERSON, W. A. 2017. Synthesis of Vertically-Aligned Zinc Oxide Nanowires and Their Application as a Photocatalyst. *Nanomaterials*, 7, 9.
- 14 -SEGETS, D., GRADL, J., TAYLOR, R. K., VASSILEV, V. & PEUKERT, W. 2009. Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. *American Chemical Society nano*, 3, 1703-1710
- 15-WANG, J., CAO, J., FANG, B., LU, P., DENG, S. & WANG, H. 2005. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids. *Materials Letters*, 59, 1405-1408.

- 16- HU, F., WEI, L., ZHOU, Z., RAN, Y., LI, Z. & GAO, M. 2006. Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer. *Advanced Materials*, 18, 2553-2556.
- 17-KAVITHA, K., SUTHA, S., PRABHU, M., RAJENDRAN, V. & JAYAKUMAR, T. 2013. In situ synthesized novel biocompatible titania–chitosan nanocomposites with high surface area and antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 93, 731-739.
- 18-SRIVASTAVA, S. Green Nanotechnology.(2016) *J Nanotech Mater Sci* 3 (1): 1-7. *J Nanotech Mater Sci*, 3
- 19- SMITH, A. M. & NIE, S. 2010. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. American Chemical Society *Chemical Research*, 43, 190-200.
- 20- SALATA, O. V. 2004. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2, 3.
- 21-TYSHENKO, M. G. & DOLEZ, P. 2015. *Risk management and surveillance of nanomaterials for public health*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- 22-Ohring M. 2001. “Materials science of thin films”. *Academic Press*, (USA) Boston
- 23- CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G. & WYPYCH, F. 2009. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12, 1-39.
- 24- YADAV, T. P., YADAV, R. M. & SINGH, D. P. 2012. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2, 22-48.
- 25- POINERN, G. E. J. 2014. A laboratory course in nanoscience and nanotechnology, CRC Press.221

- 26-CHEN, X. & MAO, S. S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Research*, 107, 2891-2959.
- 27- SUBRAMANI, K. & AHMED, W. 2011. *Emerging nanotechnologies in dentistry: Processes, materials and applications*, William Andrew.
- 28-SEGETS, D., GRADL, J., TAYLOR, R. K., VASSILEV, V. & PEUKERT, W. 2009. Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. *American Chemical Society NANO*, 3, 1703-1710.
- 29-ASHAR, A., IQBAL, M., BHATTI, I. A., AHMAD, M. Z., QURESHI, K., NISAR, J. & BUKHARI, I. H. 2016. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 126-136
- 30-WANG, Z. L. 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, R829.
- 31- NOHAVICA, D. & GLADKOV, P. 2010. ZnO nanoparticles and their applications-new achievements. *Olomouc, Czech Republic, EU*, 10, 12-14.
- 32-BARUAH, S., RAFIQUE, R. F. & DUTTA, J. 2008. Visible light photocatalysis by tailoring crystal defects in zinc oxide nanostructures. *Nano*, 3, 399-407
- 33-MIYAUCHI, M., NAKAJIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2002. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemistry of Materials*, 14, 2812-2816

- 34-YU, Q., JIN, L. & ZHOU, C. 2011. Ab initio study of electronic structures and absorption properties of pure and Fe³⁺ doped anatase TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2322-2326
- 35- NAEEM, M., HASANAIN, S. & MUMTAZ, A. 2007. Electrical transport and optical studies of ferromagnetic cobalt doped ZnO nanoparticles exhibiting a metal–insulator transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 025210
- 36-EKAMBARAM, S., IKUBO, Y. & KUDO, A. 2007. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO. *Journal of alloys and compounds*, 433, 237-240
- 37-ULLAH, R. & DUTTA, J. 2008. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 156, 194-200
- 38-XU, C., CAO, L., SU, G., LIU, W., LIU, H., YU, Y. & QU, X. 2010. Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes. *Journal of hazardous materials*, 176, 807-813
- 39-LIU, Z.-L., DENG, J.-C., DENG, J.-J. & LI, F.-F. 2008. Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method. *Materials Science and Engineering: B*, 150, 99-104
- 40-CHAI, G., LUPAN, O., RUSU, E., STRATAN, G., URSAKI, V., ŞONTEA, V., KHALLAF, H. & CHOW, L. 2012. Functionalized individual ZnO microwire for natural gas detection. *Sensors and Actuators A: Physical*, 176, 64-71
- 41-NORRIS, D. J., EFROS, A. L. & ERWIN, S. C. 2008. Doped nanocrystals. *Science*, 319, 1776-1779
- 42-GHOSH, A., GHULE, A. & SHARMA, R. 2012. Effect of Cu doping on LPG sensing properties of soft chemically grown nano-structured ZnO thin film. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 012022

- 43-KUBACKA, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. & COLÓN, G. 2012. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Research*, 112, 1555-1614
- 44-AJMAL, A., MAJEED, I., MALIK, R. N., IDRIS, H. & NADEEM, M. A. 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *Research Advances*, 4, 37003-37026
- 45-LIN, Y.-G., HSU, Y.-K., CHEN, Y.-C., CHEN, L.-C., CHEN, S.-Y. & CHEN, K.-H. 2012. Visible-light-driven photocatalytic carbon-doped porous ZnO nanoarchitectures for solar water-splitting. *Nanoscale*, 4, 6515-6519
- 46-TAN, S., SUN, X., YU, Z., WU, P., LO, G. & KWONG, D. 2007. p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films. *Applied physics letters*, 91, 072101
- 47- KAMAT, P. V. 2009. Native and Surface Modified Semiconductor Nanoclusters. *Molecular level artificial photosynthetic materials*, 44, 273
- 48- BEYDOUN, D., AMAL, R., LOW, G. & MCEVOY, S. 1999. Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 439-458
- 49-VINODGOPAL, K. & KAMAT, P. V. 1995. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films. *Environmental science & technology*, 29, 841-845
- 50-TANASA, D. E., PIULEAC, C. G., CURTEANU, S. & POPOVICI, E. 2013. Photodegradation process of Eosin Y using ZnO/SnO₂ nanocomposites as photocatalysts: experimental study and neural network modeling. *Journal of Materials Science*, 48, 8029-8040
- 51-HAN, W., REN, L., QI, X., LIU, Y., WEI, X., HUANG, Z. & ZHONG, J. 2014. Synthesis of CdS/ZnO/graphene composite with high-

- efficiency photoelectrochemical activities under solar radiation. *Applied Surface Science*, 299, 12-18
- 52-LI, Z., SHEN, Y., GUAN, Y., HU, Y., LIN, Y. & NAN, C.-W. 2014. Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene–BiFeO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1967-1973
- 53- PUCHER, P., BENMAMI, M., AZOUANI, R., KRAMMER, G., CHHOR, K., BOCQUET, J.-F. & KANAIEV, A. 2007. Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 332, 297-303.
- 54- BHATTACHARYYA, A., KAWI, S. & RAY, M. 2004. Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents. *Catalysis Today*, 98, 431-439
- 55-MITRA, P. & MAITI, H. S. 2004. A wet-chemical process to form palladium oxide sensitizer layer on thin film zinc oxide based LPG sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97, 49-58
- 56- SHINDE, V., GUJAR, T. & LOKHANDE, C. 2007. Enhanced response of porous ZnO nanobeads towards LPG: Effect of Pd sensitization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123, 701-706
- 57-MOSELEY, P. 1991. New trends and future prospects of thick-and thin-film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3, 167-174
- 58-MCALEER, J. F., MOSELEY, P. T., NORRIS, J. O., WILLIAMS, D. E. & TOFIELD, B. C. 1988. Tin dioxide gas sensors. Part 2.—The role of surface additives. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 84, 441-457
- 59- MITRA, P., CHATTERJEE, A. & MAITI, H. S. 1998. Chemical deposition of ZnO films for gas sensors. *Journal of Materials science: materials in electronics*, 9, 441-445

- 60-CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W. & SAINT, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44, 2997-3027
- 61-FRANCO, A., NEVES, M., CARROTT, M. R., MENDONCA, M., PEREIRA, M. & MONTEIRO, O. 2009. Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 545-550.
- 62-BEHNAJADY, M., MODIRSHAHLA, N. & HAMZAVI, R. 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of hazardous materials*, 133, 226-232.
- 63- ADESINA, A. 2004. Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catalysis Surveys from Asia*, 8, 265-273
- 64-SAQUIB, M. & MUNEER, M. 2003. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and pigments*, 56, 37-49
- 65-SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M. & MURUGESAN, V. 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, 65-82
- 66-ZHOU, M., ROUALDES, S., ZHAO, J., AUTES, V. & AYRAL, A. 2015. Nanocrystalline TiO₂ thin film prepared by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition for photocatalytic applications. *Thin Solid Films*, 589, 770-777
- 67-QIU, B., XING, M. & ZHANG, J. 2014. Mesoporous TiO₂ nanocrystals grown in situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 5852-5855

- 68 -LEE, Y. J., JOO, J. B., YIN, Y. & ZAERA, F. 2016. Evaluation of the Effective Photoexcitation Distances in the Photocatalytic Production of H₂ from Water using Au@ Void@ TiO₂ Yolk–Shell Nanostructures. *American Chemical Society Energy Letters*, 1, 52-56
- 69-CHATTERJEE, A., MITRA, P. & MUKHOPADHYAY, A. K. 1999. Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. *Journal of materials science*, 34, 4225-4231
- 70- KANER, R., KOUVETAKIS, J., WARBLE, C., SATTLER, M. & BARTLETT, N. 1987. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure. *Materials research bulletin*, 22, 399-404
- 71- PINTO, A. M., GONCALVES, I. C. & MAGALHãES, F. D. 2013. Graphene-based materials biocompatibility: a review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 188-202
- 72-LI, J., ZENG, X., REN, T. & VAN DER HEIDE, E. 2014. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2, 137-161
- 73 -GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6, 183-191
- 74- STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. 2006. Graphene-based composite materials. *nature*, 442, 282-286
- 75-By Yanwu Zhu , Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts and Rodney S. Ruoff. 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Mater.* 22, 3906–3924.
- 76- WEI, Z., WANG, D., KIM, S., KIM, S.-Y., HU, Y., YAKES, M. K., LARACUENTE, A. R., DAI, Z., MARDER, S. R. & BERGER, C. 2010.

- Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics.
Science, 328, 1373-1376
- 77- FASOLINO, A., LOS, J. & KATSNELSON, M. I. 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nature materials*, 6, 858-861
- 78- STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, 45, 1558-1565
- 79-LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W. & HONE, J. 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321, 385-388
- 80-PADAWER, G. & BEECHER, N. 1970. On the strength and stiffness of planar reinforced plastic resins. *Polymer Engineering & Science*, 10, 185-192
- 81-PUTZ, K. W., COMPTON, O. C., PALMERI, M. J., NGUYEN, S. T. & BRINSON, L. C. 2010. High-Nanofiller-Content Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites via Vacuum-Assisted Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 20, 3322-3329
- 82- SALAVAGIONE, H. J., GOMEZ, M. A. & MARTÍNEZ, G. 2009. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl alcohol). *Macromolecules*, 42, 6331-6334
- 83- SHIN, H. J., KIM, K. K., BENAYAD, A., YOON, S. M., PARK, H. K., JUNG, I. S., JIN, M. H., JEONG, H. K., KIM, J. M. & CHOI, J. Y. 2009. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance *Advanced Functional Materials*, 19, 1987-1992.
- 84-PEI, S. & CHENG, H.-M. 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228

- 85- DAI, B., FU, L., LIAO, L., LIU, N., YAN, K., CHEN, Y. & LIU, Z. 2011. High-quality single-layer graphene via reparative reduction of graphene oxide. *Nano Research*, 4, 434-439
- 86-ZHENG, J., LIU, H., WU, B., GUO, Y., WU, T., YU, G., LIU, Y. & ZHU, D. 2011. Production of graphene nanospheres by annealing of graphene oxide in solution. *Nano Research*, 4, 705-711
- 87-KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., MOHAN, R. & KIM, S.-J. 2012. Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics A*, 106, 501-506
- 88-GEIM, A. K. 2009. Graphene: status and prospects. *science*, 324, 1530-1534
- 89- WU, Z.-S., REN, W., GAO, L., ZHAO, J., CHEN, Z., LIU, B., TANG, D., YU, B., JIANG, C. & CHENG, H.-M. 2009. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *American Chemical Society NANO*, 3, 411-41
- 90-LI, X., WANG, H., ROBINSON, J. T., SANCHEZ, H., DIANKOV, G. & DAI, H. 2009. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 15939-15944
- 91-EDWARDS, P. P., PORCH, A., JONES, M. O., MORGAN, D. V. & PERKS, R. M. 2004. Basic materials physics of transparent conducting oxides. *Dalton Transactions*, 2995-3002
- 92- TANKOVICH, S., PINER, R. D., CHEN, X., WU, N., NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. 2006. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16, 155-158

- 93- GÓMEZ-NAVARRO, C., WEITZ, R. T., BITTNER, A. M., SCOLARI, M., MEWS, A., BURGHARD, M. & KERN, K. 2009. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 9, 2206-2206
- 94- WILLIAMS, G., SEGER, B. & KAMAT, P. V. 2008. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *American Chemical Society NANO*, 2, 1487-1491
- 95-KAMAT, P. V. 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chemical Reviews*, 93, 267-300
- 96-PALLOTTI, D., GESUELE, F., PALOMBA, M., LONGO, A., CAROTENUTO, G., MADDALENA, P. & LETTIERI, S. 2017. Photoluminescence-based real-time monitoring of graphene oxide photoreduction: Demonstrations and application to graphene oxide/titanium dioxide composites. *Journal of Luminescence*, 188, 129-134
- 97- KONGKANAND, A. & KAMAT, P. V. 2007. Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor–SWCNT suspensions. *American Chemical Society NANO*, 1, 13-21
- 98- ZHOU, M., WANG, Y., ZHAI, Y., ZHAI, J., REN, W., WANG, F. & DONG, S. 2009. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry–A European Journal*, 15, 6116-6120
- 99- WANG, Z., ZHOU, X., ZHANG, J., BOEY, F. & ZHANG, H. 2009. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14071-14075
- 100- SU, C.-Y., XU, Y., ZHANG, W., ZHAO, J., LIU, A., TANG, X., TSAI, C.-H., HUANG, Y. & LI, L.-J. 2010. Highly efficient restoration

of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. *American Chemical Society Nano*, 4, 5285-5292

101- CAI, B., WANG, S., HUANG, L., NING, Y., ZHANG, Z. & ZHANG, G.-J. 2014. Ultrasensitive label-free detection of PNA–DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor. *American Chemical Society nano*, 8, 2632-2638

102- ZHU, Y., MURALI, S., STOLLER, M. D., VELAMAKANNI, A., PINER, R. D. & RUOFF, R. S. 2010. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48, 2118-2122

103- HAZRA, S. K. & BASU, S. 2016. Graphene-Oxide Nano Composites for Chemical Sensor Applications. *C*, 2, 12

104-HUANG, X., QI, X., BOEY, F. & ZHANG, H. 2012. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41, 666-686

105-ZHANG, K., ZHANG, L. L., ZHAO, X. & WU, J. 2010. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 22, 1392-1401

106- WU, J., SHEN, X., JIANG, L., WANG, K. & CHEN, K. 2010. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. *Applied Surface Science*, 256, 2826-2830

107-JIANG, G., LIN, Z., CHEN, C., ZHU, L., CHANG, Q., WANG, N., WEI, W. & TANG, H. 2011. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon*, 49, 2693-2701

108-BORUAH, P. K., BORAH, D. J., HANDIQUE, J., SHARMA, P., SENGUPTA, P. & DAS, M. R. 2015. Facile synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanopowder and Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for methyl blue adsorption: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1974-1985

- 109-SRINIVAS, G., BURRESS, J. W., FORD, J. & YILDIRIM, T. 2011. Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11323-11329
- 110-SEREDYCH, M., MABAYOJE, O. & BANDOSZ, T. J. 2011. Visible-light-enhanced interactions of hydrogen sulfide with composites of zinc (oxy) hydroxide with graphite oxide and graphene. *Langmuir*, 28, 1337-1346
- 111-XU, C., WANG, X. & ZHU, J. 2008. Graphene– metal particle nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 19841-19845
- 112-WILLIAMS, G. & KAMAT, P. V. 2009. Graphene– semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide. *Langmuir*, 25, 13869-13873
- 113-NG, Y. H., IWASE, A., BELL, N. J., KUDO, A. & AMAL, R. 2011. Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catalysis today*, 164, 353-357
- 114-YANG, Y., REN, L., ZHANG, C., HUANG, S. & LIU, T. 2011. Facile fabrication of functionalized graphene sheets (FGS)/ZnO nanocomposites with photocatalytic property. *American Chemical Society applied materials & interfaces*, 3, 2779-2785
- 115-PATTANAIK, M. & BHAUMIK, S. K. 2000. Adsorption behaviour of polyvinyl pyrrolidone on oxide surfaces. *Materials Letters*, 44, 352-360
- 116-SMITH, J., MEADOWS, J. & WILLIAMS, P. 1996. Adsorption of polyvinylpyrrolidone onto polystyrene latices and the effect on colloid stability. *Langmuir*, 12, 3773-3778
- 117-OTSUKA, T., MUTA, A., YOKOYAMA, M., FUKUNISHI, N. & SUZUKI, T. 1995. Structure of nuclei far from stability. *Nuclear Physics A*, 588, c113-c119

- 118-SHAHRIARY, L. & ATHAWALE, A. A. 2014. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach *International Journal Renew. Energy Environ. Eng*, 2, 58-63
- 119-WONG, C. P. P., LAI, C. W., LEE, K. M. & HAMID, S. B. A. 2015. Advanced chemical reduction of reduced graphene oxide and its photocatalytic activity in degrading reactive black 5. *Materials*, 8, 7118-7128
- 120-SULIMAN, A. E., TANG, Y. & XU, L. 2007. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1658-1662
- 121-RANA, S., SINGH, P., SHARMA, A., CARBONARI, A. & DOGRA, R. 2010. Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles. *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, 12, 257
- 122-KHALID, N., AHMED, E., HONG, Z., AHMAD, M., ZHANG, Y. & KHALID, S. 2013. Cu-doped TiO₂ nanoparticles/graphene composites for efficient visible-light photocatalysis. *Ceramics International*, 39, 7107-7113
- 123-JAVED, S. I. & HUSSAIN, Z. 2015. Covalently Functionalized Graphene Oxide—Characterization and Its Electrochemical Performance. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 10, 9475-9487
- 124-CHAIYAKUN, S., WITIT-ANUN, N., NUNTAWONG, N., CHINDAUDOM, P., OAEW, S., KEDKEAW, C. & LIMSUWAN, P. 2012. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Engineering*, 32, 759-764
- 125-LORYUENYONG, V., TOTEPVIMARN, K., EIMBURANAPRAVAT, P., BOONCHOMPOO, W. & BUASRI, A.

2013. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013
- 126-KUMAR, H. & RANI, R. 2013. Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26-36
- 127-TAGHAVI FARDOOD, S. & RAMAZANI, A. 2016. Green Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Using Coffee Powder Extract. *Journal of Nanostructures*, 6, 167-171
- 128-AZARANG, M., SHUHAIMI, A., YOUSEFI, R., GOLSHEIKH, A. M. & SOOKHAKIAN, M. 2014. Synthesis and characterization of ZnO NPs/reduced graphene oxide nanocomposite prepared in gelatin medium as highly efficient photo-degradation of MB. *Ceramics International*, 40, 10217-10221.
- 129-DARVISHI, M., MOHSENI-ASGERANI, G. & SEYED-YAZDI, J. 2017. Simple microwave irradiation procedure for the synthesis of CuO/Graphene hybrid composite with significant photocatalytic enhancement. *Surfaces and Interfaces*, 7, 69-73
- 130-LABHANE, P., HUSE, V., PATLE, L., CHAUDHARI, A. & SONAWANE, G. 2015. Synthesis of Cu doped ZnO nanoparticles: crystallographic, optical, FTIR, morphological and photocatalytic study. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3, 39
- 131-UDDIN, A. I. & CHUNG, G.-S. 2014. Synthesis of highly dispersed ZnO nanoparticles on graphene surface and their acetylene sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 338-344
- 132-NEHA, B., MANJULA, K., SRINIVASULU, B. & SUBHAS, S. C. 2012. Synthesis and characterization of exfoliated graphite/ABS composites. *Journal of Luminescence*, 78, 2170-2179

- 133-HASSAN, M., AFIFY, A. S., ATAALLA, M., MOHAMMED, A., STANEVA, A., DIMITRIEV, Y. & TULLIANI, J.-M. 2016. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A ZINC OXIDE NANOPOWDER SUPPORTED ONTO INORGANIC CLAY. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51, 168-172
- 134-VOLANTI, D., KEYSON, D., CAVALCANTE, L., SIMões, A. Z., JOYA, M., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. & SOUZA, A. 2008. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 537-542
- 135-MUKHTAR, M., MUNISA, L. & SALEH, R. 2012. Co-precipitation synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide particles doped with Cu 2+ ions. *Journal of Materials Chemistry*, 41, 163-174.
- 136-JABEEN, M., ISHAQ, M., SONG, W., XU, L., MAQSOOD, I. & DENG, Q. 2017. UV-Assisted Photocatalytic Synthesis of ZnO-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance in Degradation of Methylene Blue. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6, M36-M43

Abstract

This study included preparation of graphene oxide , reduced graphene oxide , Zinc oxide and Zinc oxide doping with Copper oxide . Also included preparation composites ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-CuO(1%)/rGO, ZnO-CuO(3%)/rGO, ZnO-CuO(5%)/rGO . In addition , using different techniques in their diagnosis . The studying of the effectiveness of the materials and prepared , composites in the adsorption and degradation of reactive blue 4 in the presence light source . The effect of some factors was studied such as catalyst , concentration of the dye , PH effect of temperature on the degradation of Reactive blue 4 in its aqueous solution .

Also this study included many main parts : in the first part graphene oxide prepared by using modified Hummer way also reduced graphene oxide prepared by reducing graphene oxide using hydrazine (30%) . Zinc oxide , Copper oxide and Zinc oxide doping by Copper oxide by using thermal way in the presence of sodium hydroxide NaOH and using stainless steel . The structural and chemical properties of materials are studied and diagnoses by using (FTIR) , (XRD) , (AFM) and (SEM) . The measurement results were indicated to forming graphene oxide , reduced graphene oxide ,Copper oxide and Zinc oxide doping with Copper oxide and during FTIR which appeared the forming of materials is upper and appeared a clear crystalline phase during the technique (XRD) and a good surface properties during the technique (AFM) and (SEM) .

In the second part was preparing the following composites by using thermal way in the presence of ethanol and using stainless steel ZnO/rGO, CuO/rGO, ZnO-CuO(1%)/rGO, ZnO-CuO(3%)/rGO, ZnO-CuO(5%)/rGO . The chemical and structural properties of these composites were studied and diagnoses by using FTIR , XRD , AFM ,

SEM and TEM . The measurement results of FTIR indicated to forming the composites and the XRD technique appeared the forming a clear crystalline phase for prepared composites . During AFM , SEM and TEM techniques , surface characteristics were studied .

The third part included the application of materials , doping and prepare composites by adsorption the dye in the dark and degradation reactive blue 4 under light source (400w) . Also the select of the best catalyst in the adsorption and degradation reactive blue 4 was studied and the effect of weight of catalyst on the quantity of adsorption was studied where 0.08/100 ml is the best weight of catalyst in adsorption and degradation of reactive blue 4 . The effect of the concentration of the dye (reactive blue 4) on the adsorption and the degradation of the dye where (60ppm) is the best concentration for the dye in the adsorption and degradation of reactive blue 4 . The effect of the temperature on the adsorption and the degradation of reactive blue 4 where (303k) is the best temperature in the adsorption and destroyed of the dye .

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al-Qadisiyah
College of Education
Department of Chemistry



**Synthesis of Graphene Oxide-Copper Doped Zinc Oxide
Nanocomposites by Solvothermal Method and their
Photocatalytic Activity in Degradation of Reactive Blue 4 Dye**

A Thesis Submitted

to the Council of the College of of Education / University of
Al-Qadisiyah in Partial Fulfillment of the Requirements of the
M.Sc. Degree in Chemistry
by

Ali Muhsen Chessab

B.Sc. chemistry
2013-2014

AL Qadisiyah University / **College of Education**

Supervised by

Prof. Dr. Hasan Habib

1437 A.H

2017A.D