

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Babylon
College of Science For Women
Dep. Of Laser Physics



Diagnostic study of the (ZnS / rGO) nanocomposite prepared by chemical and physical methods

A thesis

Submitted to the College of Science for Girls - Department of Laser Physics -
University of Babylon as partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
master's in laser physics

Praesented by

Wasan Hamid Jawad Kadhim

(B.Sc. , Laser Physics 2018)

Supervised by

Lect. Dr. Mohammad Jawad Jader

2022 A.D

1444 A.H



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم للبنات
قسم فيزياء الليزر

دراسة تشخيصية للمركب النانوي (كبريتيد الخارصين/ أوكسيد الكرافين المختزل) المحضر بالطريقتين الكيميائية والفيزيائية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم للبنات - جامعة بابل

كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في العلوم/ فيزياء الليزر

من قبل

وسن حامد جواد كاظم

(بكالوريوس علوم , فيزياء الليزر , 2018)

بإشراف

م. د. محمد جواد جادر

2022 م

1444 هـ

Abstract

The study was concerned with identifying the nature of the formation of the nanocomposite (ZnS/rGO) and preparing it by two methods (hydrothermal chemical, laser ablation), and identifying its optical and structural properties through some tests (UV-Vis, XRD, FTIR, SEM, EDX), laboratory measurements and mathematical methods. Arithmetic (Scherrer equation for calculating crystallite particle size, Touch plot method for calculating the energy gap). The study showed that the nanocomposite can obtain more than one physical behavior through calculating, the energy gap of the compound produced by the chemical method and through the laser scattering method. The crystallite size of the particles and the application procedure on it in both cases.

Where it was observed when using the pulsed laser ablation technique that an increase in the energy gap of up to (4.942 eV) and a shift in the absorption spectrum towards short wavelengths (blue shift), and a decrease in the energy gap where it was about (2.963 eV) with an absorption edge at Visible light of the order of (518,023 nm). This indicates the presence of a spectral shift towards (red shift) when prepared by hydrothermal method. From this it was found that the nature of the production of nanomaterials and their properties depend on the mechanism of their generation and the method of influence of the force applied to it. It was also noted that, the laser ablation method is gave results a very small crystallite grain size up to (8.3 nm) compared to the chemical method (59.8nm) according to the calculated results. It is possible to employ the hydrothermal ZnS/rGO nanocomposite to get rid of environmental pollutants using the application of adsorption (Adsorption). Where the adsorption efficiency of the ZnS/rGO nanocomposite prepared by this method is higher compared to the adsorption efficiency of the nanocomposite prepared by laser ablation method, as the results showed in removing the methylene blue dye from the aqueous solution.

الخلاصة

اهتمت الدراسة بالتعرف على طبيعة تشكيل المركب النانوي للمزيج (ZnS/rGO) وتحضيره بطريقتين (الهيدروحرارية الكيميائية، التشظية بالليزر)، والتعرف على خصائصه البصرية والتركيبية من خلال اجراء بعض الفحوصات (SEM ,XRD , FTIR ,UV-Vis ،EDX) والقياسات المختبرية والطرق الرياضية الحسابية (معادلة شيرر لحساب الحجم الحبيبي البلوري، طريقة Touch plot لحساب فجوة الطاقة) وقد اوضحت الدراسة ان المركب النانوي يمكن الحصول من خلاله على اكثر من سلوك فيزيائي من خلال حساب فجوة الطاقة للمركب الناتج بالطريقة الكيميائية ومن خلال طريقة التشظية بالليزر وتم ملاحظة وجود اختلاف في قياس الحجم البلوري للجسيمات واجراء التطبيق عليه في كلا الحالتين.

حيث لوحظ عند استخدام تقنية التشظية بالليزر النبضي زيادة في فجوة الطاقة تصل الى مقدار (4.942 eV) وحصول ازاحة في طيف الامتصاص باتجاه الاطوال الموجية القصيرة (blue shift) وعكس ذلك عند تحضيره بطريقة hydrothermal حيث وجد نقصان في فجوة الطاقة كانت حوالي (2.963 eV) مع حافة امتصاص عند Visible light بحدود (518.023 nm) وهذا يدل على وجود ازاحة طيفية نحو (red shift) . تبين من ذلك ان طبيعة إنتاج المادة النانوية وخصائصها يعتمد على الية توليدها وطريقة تأثير القوة المسلطة عليها. كذلك لوحظ أن طريقة التشظية بالليزر اعطت نتائج وحجم حبيبي بلوري صغير جدا يصل الى (8.3 nm) مقارنة بالطريقة الكيميائية (59.8 nm) حسب النتائج المحسوبة.

من الممكن توظيف المركب النانوي ZnS/rGO المحضر بطريقة hydrothermal للتخلص من الملوثات البيئية باستخدام تطبيق الامتزاز (Adsorption). حيث تكون كفاءة الامتزاز للمركب النانوي ZnS/rGO المحضر بهذه الطريقة اعلى بالمقارنة مع كفاءة الامتزاز للمركب النانوي المحضر بطريقة التشظية بالليزر (laser ablation)، كما بينت النتائج في إزالة صبغة الميثيلين الزرقاء من المحلول المائي.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَقُلْ تَبَّ تَابٍ تَابٍ عَلَّمَا)

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ الْعَظِيمِ

الأهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب

إلى من كَلَّتْ أمانله ليقدّم لنا لحظة سعادة

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم

إلى القلب الكبير (والدي العزيز)

إلى من أرضعتني الحب والحنان

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء

إلى القلب الناصع بالبياض (والدتي الحبيبة)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة

إلى رياحين حياتي (إخوتي وأختي)

شكر وتقدير

الحمد لله مدبر الأقدار خالق الليل والنهار مقلب القلوب والأبصار وصلّى اللهم على نبينا

المصطفى المختار وآله الأبرار الأطهار..... وبعد :-

إن الشكر من تمام النعم قال جلّ وعلا في محكم كتابه "لئن شكرتم لأزيدنكم" *، فله الشكر

والحمد على ما أعطاني من قدرة لإتمام بحثي المتواضع هذا، حمداً يعجز لساني

عن ترديده وشكراً تفيض به جوارحي .

يدعوني واجب الوفاء، وقد أنجزت إعداد هذا البحث أن أقدم جزيل الشكر والامتنان

إلى المشرف على هذا البحث الدكتور محمد جواد جادر والذي غمرني بفيض علمه

ونصحه، مما كان له الأثر الكبير في إثراء هذا البحث وإخراجه بالصورة الحالية .

وانه لمن دواعي الإقرار بالفضل أن أوجه عظيم الامتنان إلى رئاسة القسم وأساتذة

القسم الأفاضل لما تفضلوا به من آراء ومقترحات أغنت البحث . وخص بالذكر الدكتور محمد حمزة

المعموري الذي اشرف على التصحيح بعد المناقشة .

قائمة المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VIII	قائمة الاشكال	
X	قائمة الجداول	
الفصل الأول : مقدمة ودراسات سابقة		
1	Introduction	المقدمة 1-1
1	The Nano technique	تقنية النانو 2-1
1	Nanomaterials	المواد النانوية 3-1
2	Classification of Nanomaterials	تصنيف المواد النانوية 4-1
3		طرق انتاج المواد النانوية 5-1
3		اقتراب من الاعلى الى الاسفل 1.5.1
3		اقتراب من الاسفل الى الاعلى 2-5-1
3	Nanomaterials Applications	تطبيقات المواد النانوية 6-1
4	Previous Studies	الدراسات السابقة 7-1
9	The aim of the research	الهدف من البحث 8-1
الفصل الثاني : الجزء النظري		
10	Introduction	مقدمة 1-2
10	Graphite	الكرافيت 2.2
11	Graphene	الكرافين 3-2
12	Graphene oxide	أوكسيد الكرافين 4-2
13		طرق تحضير اوكسيد الكرافين 5-2
13	Hummer method	طريقة هيومر 1-5-2

13	Hummer modified method	طريقة هيومر المعدلة	2-5-2
13	Staudenmairs method	طريقة	3-5-2
14	Reduced graphene oxide	او كسيد الكرافين المختزل	6-2
14		طرق اختزال او كسيد الكرافين	7-2
16		تطبيقات او كسيد الكرافين و او كسيد الكرافين المختزل	8-2
16	Zinc Sulphide	كبريتيد الخارصين (ZnS)	9-2
20	Semiconductors	أشباه الموصلات	10-2
20	Crystalline Semiconductors	أشباه الموصلات البلورية	1-10-2
21	(Amorphous Semiconductors)	أشباه الموصلات العشوائية	2-10-2
21		الخواص البصرية لاشباه الموصلات	11-2
21	Absorption Coefficient	معامل الامتصاص	1-11-2
22		حافة الامتصاص الاساسية	2-11-2
22	Absorption Regions	مناطق الامتصاص	3-11-2
23	Electronic Transition	الانتقالات الالكترونية	12-2
23	Direct Transitions	الانتقالات المباشرة	1-12-2
24	Indirect Transitions	الانتقالات غير المباشرة	2-12-2
25		الأستئصال بالليزر النبضي في الطور السائل	13-2
26		مميزات الأستئصال بالليزر النبضي في الطور السائل	14-2
26	Nd – YAG Laser	ليزر النديميوم – ياك	15-2
27	hydrothermal method	طريقة	16-2
28		التطبيق البيئي للمركب النانوي ZnS/rGO	17-2
29	Types of Adsorption	انواع الامتزاز	1-17-2

29	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	2-17-2
29	Temperature	درجة الحرارة
29	Nature of adsorbent	طبيعة المادة المازة
30	Nature of adsorbate	طبيعة المادة الممتزة
30	Effect of equilibrium time	تأثير زمن الاتزان
30	Concentration of adsorbate	تركيز المادة الممتزة
30	Methylene Blue	صبغة الميثيلين الزرقاء
الفصل الثالث : الجزء العملي		
31	Introduction	المقدمة
32	The material used	المواد المستخدمة
32	Instruments	الأجهزة المستخدمة
34		تحضير أكسيد الكرافين (GO)
35		تحضير المركب ZnS / rGO النانوي
36		تحضير محلول (GO)
36		تحضير قرص ZnS
37	Laser Ablation System	منظومة الاستئصال بالليزر النبضي
38		تحضير المركب النانوي ZnS/rGO باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل
39		تحضير المركب النانوي ZnS/rGO بطريقة hydrothermal
40	Measuring Instruments	أجهزة القياس
40		مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Vi)
41		مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
41	X-Ray Diffraction	حيود الأشعة السينية (XRD)
42		المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة (FSEM)

43	مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية (EDX)	5-6-3
44	التطبيق البيئي للمركب النانوي ZnS/rGO	7-3
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة		
45	المقدمة Introduction	1-4
45	نتائج اطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV – Vis)	2-4
45	طيف أكسيد الكرافين Spectra of Graphene Oxide	1-2-4
46	طيف المركب ZnS/rGO	2-2-4
49	نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (XRD)	3-4
51	نتائج قياسات الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير (FTIR)	4-4
53	نتائج قياسات المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FSEM و EDX	5-4
57	تطبيق إزالة الصبغة من الماء باستخدام المركب النانوي ZnS/rGO	6-4
60	الاستنتاجات Conclusions	7-4
61	الدراسات المستقبلية Future studies	8-4
62	المصادر References	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
17	الخصائص الكيميائية لعنصر المركب ZnS	1-2
19	الخصائص الفيزيائية لمادة (ZnS)	2-2
32	المواد الكيميائية المستخدمة و الشركات المصنعة لها	1-3
33	الأجهزة المستخدمة في الدراسة	2-3
37	المعلومات الرئيسية لليزر (Q-Switch Nd: YAG laser)	3-3
40	عدد النبضات والطاقة للعينات المحضرة	4-3
51	قمة أطياف XRD لعينة التنشيط بالليزر وتقنية hydrothermal	1-4

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
2	يوضح تصنيف المواد النانوية	1-1
11	الكرافيت	1-2
12	مادة الكرافين ثنائية الابعاد	2-2
12	التركيب الكيميائي لأوكسيد الكرافين	3-2
14	التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين المختزل	4-2
16	كبريتيد الزنك في الطبيعة	5-2
18	التركيب (CCP) و (HCP) لكبريتيد الخارصين (ZnS)	6-2
21	ترتيب الذرات في المواد	7-2
23	المناطق الرئيسية لحافة الامتصاص	8-2
24	انواع الانتقالات الالكترونية	9-2
25	تقنية الأستئصال بالليزر النبضي بالطور السائل	10-2
27	مخطط مستويات الطاقة لليزر Nd-YAG	11-2
28	اجزاء الاوتوكليف	12-2
30	التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الزرقاء	13-2
31	مراحل العمل التجريبي	1-3
35	مراحل تكوين اوكسيد الكرافين.	2-3
36	(a) جهاز الكبس المستخدم (b) الفرن الكهربائي	3-3
37	Q-switch Nd-YAG laser	4-3
38	الاعداد التجريبي لعملية الاستئصال في السائل	5-3
39	(a) أجزاء الأوتوكليف (Autoclave), (b) الحاضنة الحرارية	6-3
40	(a) جهاز UV-Vis (b) مخطط الجهاز	7-3
41	(a) جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR), (b) مخطط الجهاز.	8-3
42	جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)	9-3
43	(a) صورة للمجهر الالكتروني الماسح (SEM) (b) مخطط الجهاز.	10-3
45	طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) لاوكسيد الكرافين	1-4

47	طيف الامتصاص لعينات لاستئصال بالليزر النبضي .	2-4
47	طيف الامتصاص لعينة hydrothermal	3-4
48	فجوة الطاقة لعينة الاستئصال بالليزر النبضي	4-4
48	فجوة الطاقة لعينة hydrothermal	5-4
49	طيف (XRD) للمركب النانوي ZnS/rGO لعينة الاستئصال بالليزر النبضي	6-4
50	طيف (XRD) للمركب النانوي ZnS/rGO لعينة hydrothermal.	7-4
52	طيف FTIR لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.	8-4
53	طيف FTIR لعينة hydrothermal	9-4
54	صور SEM لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.	10-4
54	دالة التوزيع لجزء من الرسم البياني SEM لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.	11-4
55	EDAX لمركب ZnS / rGO مع نسب العناصر لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.	12-5
56	صور SEM لعينة hydrothermal.	13-4
56	دالة التوزيع الكلية للرسم البياني SEM لعينة hydrothermal.	14-4
57	EDAX لمركب ZnS / rGO مع نسب العناصر لعينة hydrothermal.	15-4
58	طيف امتصاصية UV-Vis لصبغة الميثيلين الزرقاء (MB)	16-4
59	طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي ZnS/rGO لعينة الاستئصال بالليزر النبضي على ازالة الصبغة.	17-4
59	طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي ZnS/rGO لعينة hydrothermal على ازالة الصبغة.	18-4

Introduction

1-1 مقدمة

تعتبر التقنية متناهية الصغر من احدث التقنيات التي ظهرت على الساحة العلمية في عصرنا الحاضر, فقد ظهر العلم الذي يهتم بالتعامل مع المواد في مستواها الذري والجزئي بمقياس لا يتعدى 100 نانو متر وهو علم النانو(Nano science), ففي عام 1959 القى الفيزيائي الامريكي (Richard Feynman) محاضرة امام الجمعية الامريكية بعنوان هنالك حيز كبير في القاع (There's Plenty of Room at the Bottom) وضح خلالها ان المادة عند المستويات المتناهية في الصغر (الحدود النانوية) تتصرف بشكل مختلف عن حالتها بالحجم المحسوس, حيث تساءل ماذا سيحدث اذا اصبح بمقدور العلماء ترتيب الذرات بالطريقة التي يريدونها. كان ذلك في اطار اعلانه عن ظهور تقنية حديثة في ذلك الوقت, سميت بتقنية النانو أو النانو تكنولوجي (Nano technology).[1] ولكن بقي الموضوع خامدا حتى عام 1976 حينما اصدر عالم الرياضيات Eric Durr brwaks كتابا اسمه محركات التكوين, الذي اعتبر البداية الحقيقية لعلم النانو تكنولوجي لذلك Eric Durr brwaks المؤسس الفعلي لهذا العلم [2]. على الرغم من ان تقنية النانو حديثة نسبيا فان المراقبين يتوقعون بانها ستثير سلسلة من الثورات الصناعية خلال العقود القادمة في جميع المجالات الطبية والالكترونية والمعلوماتية والعسكرية والصناعية والبتروكيمياوية ومجالات حيوية اخرى التي ستؤثر في حياتنا بشكل كبير وسريع [3]

The Nano technique

2-1 تقنية النانو

تعرف تكنولوجيا النانو بانها عبارة عن مجموعة من التقنيات والادوات التي تمكن علم النانو من التقدم من خلال توفير طرق لدراسة ومعالجة وصنع مواد نانوية [4]. بمعنى اخر هي اعادة ترتيب وهيكلة الذرات والجزيئات والقدرة على تخليق مواد ومركبات نانوية جديدة [5,6].

Nanomaterials

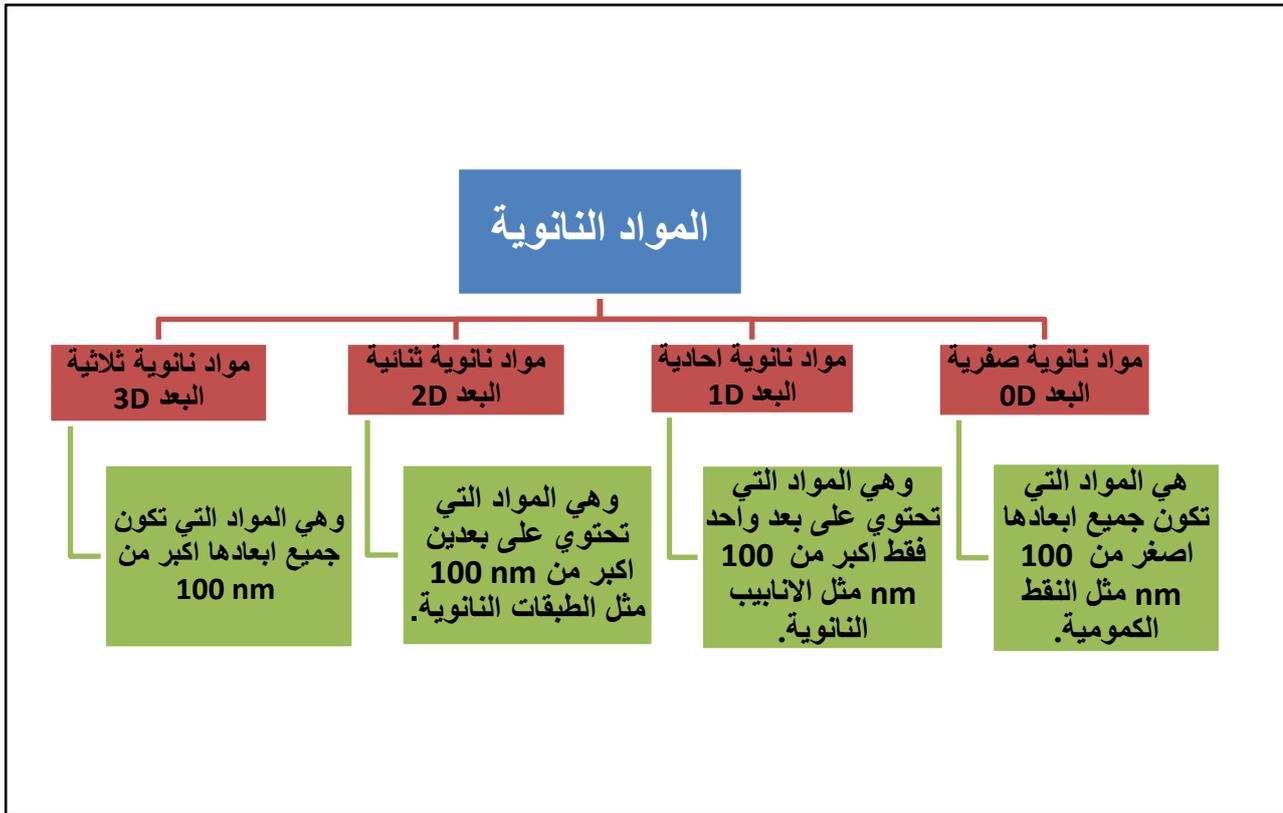
3-1 المواد النانوية

وهي المواد التي يكون متوسط حجم دقائقها اقل من 100 نانومتر او المواد التي تحتوي على جسيمات نانوية, وتتميز المواد النانوية بعدد من الخصائص مثل المساحة السطحية العالية, انخفاض الوزن, القوة العالية. وكذلك تمتلك هذه المواد خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة. وتعتمد هذه الخصائص بشكل كبير على حجم المواد النانوية وشكلها, ولدى المواد النانوية خصائص هيكلية مميزة بين الذرات. ان معظم المواد النانوية لها خصائص مختلفة عن المواد

المقابلة لنفس المادة بالمقياس المايكروبي, حيث تختلف خصائص المواد النانومترية اختلافا كبيرا عن تلك الذرات والمواد الاخرى في الحجم غير النانوي [8,7].

4-1 تصنيف المواد النانوية Classification of Nanomaterials

المواد النانوية تشتمل على مجموعة واسعة من المواد التي يمكن ان تصنف بحسب طبيعتها الكيميائية, اذ يمكن ان تتكون من عنصر واحد مثل دقائق الفضة النانوية, او قد تكون على هيئة مركب مثل اوكسيد الزنك النانوي, او قد تكون على شكل متراكبات نانوية مثل المتركب النانوي اوكسيد الزنك والنحاس على اوكسيد الكرافين [9]. وكذلك يمكن ان تصنف الى مواد طبيعية مثل الرماد البركاني ومواد صناعية مثل الدخان الناتج من احتراق الوقود, ويمكن ان تصنف بالاعتماد على ابعادها, [11,10]. كما موضح بالشكل الاتي:



الشكل(1-1) يوضح تصنيف المواد النانوية .

5-1 طرق انتاج المواد النانوية

Methods for the production of Nanomaterials

يوجد طريقتين لا نتاج المواد النانوية .

1-5-1 تصنيع المواد النانوية من الاعلى الى الاسفل (Top-Down)

وهي احدى طرق انتاج المواد النانوية من مواد ذات تراكيب كبيرة الحجم, حيث يتم تحطيم هذه التراكيب الى مواد صغيرة الحجم من خلال طرق خاصة لتكوين مواد صغيرة الحجم تكون نانوية المقاس. حيث يتم استخدام عدة طرق لغرض الحصول على المواد النانوية, مثل طريقة الطحن الميكانيكي او طريقة النقش [12].

2-5-1 تصنيع المواد النانوية من الاسفل الى الاعلى (Bottom –Up)

هذه الطريقة تكون عكس طريقة التحضير السابقة, حيث يتم تخليق المواد النانوية من خلال عملية التنويه المتجانسة او غير المتجانسة لذرات او جزيئات المواد الغازية او السائلة. ان اكثر الطرق المستخدمة في هذه العملية هي طرق كيميائية, ويكون عملها على اساس تجميع الذرات او الجزيئات الى تراكيب نانوية بواسطة التحكم بشكل دقيق في التفاعلات الكيميائية المتضمنة تجمع هذه المكونات [14,13]. هنالك العديد من الطرق المستخدمة في هذه التقنية مثل ترسيب البخار الكيميائي, والتخليق باستخدام الموجات فوق الصوتية والترسيب الكهربائي, وغيرها من الطرق [15].

6-1 تطبيقات المواد النانوية Nanomaterials Applications

هنالك تطبيقات واسعة لتقنية النانو, وتدخل في كثير من المجالات الالكترونية والصناعية والطبية والعسكرية وغيرها الكثير من المجالات. ان دقائق المواد النانوية تؤثر بشكل واضح على الخواص الميكانيكية للمادة المضافة اليها كالمرونة والصلابة, فمثلا البوليمرات التقليدية يمكن ان تدعم من خلال استعمال المواد النانوية لغرض تحسين خصائصها الميكانيكية وزيادة توصيليتها الحرارية او الكهربائية لتستعمل كبديل خفيف الوزن عن المعدن. [16]. وفي الالكترونيات فقد تم إنتاج نماذج جديدة لذاكرة الكمبيوتر والدوائر الالكترونية المتكاملة, حيث هناك استعمالات ممكنة لأنابيب الكربون النانوية فيها. وفي الترانزستورات و ثنائيات الوصلة

وفي مكبرات الاشارة في اجهزة الجوال[17]. اما في الطب فان المجاميع البحثية الطبية استفادت من الخصائص الفريدة للمواد النانوية في تشخيص الامراض وعلاجها, وفي زمن توصيل الدواء النانوي الى الجهاز الدوري البشري [18] وفي هندسة الانسجة تحل تقنية النانو محل اساليب العلاج التقليدي ومنها زراعة الاطراف الصناعية والاعضاء والاعصاب الصناعية واصلاح النسيج التالف من خلال استخدام عوامل نمو قائمة على المواد النانوية مثل انتشار الخلايا المحفزة صناعيا[19].وفي حفظ الاغذية, أما في البناء فتستخدم الواح بلاستيكية تكون رقيقة وخفيفة ولكن صلابتها عالية [20]. وغيرها من التطبيقات.

7-1 الدراسات السابقة Previous Studies

- في عام 2010, تمكن الباحث Anoop Chandran وجماعته [21] من تحضير الجسيمات النانوية ZnS بالطريقة الحرارية المائية(hydrothermal method). أظهرت النتائج تكوين جسيمات نانوية كروية. حيث تم حساب الحجم البلوري للعينة باستخدام معادلة شيرير ووجد انه 20.036 nm وكانت طاقة فجوة الحزمة للجسيمات النانوية ZnS هي 4.03 eV ، وهو مما يشير إلى وجود حصر كمي قوي (quantum confinement).
- في عام 2011, تمكن الباحث Yongfeng Li وجماعته [22] من تحضير الجرافين - ZnS المركبات النانوية ذات النقاط الكمومية (quantum Dot) التي تنتجها الطرق الحرارية المذابة . تم تحضير الجرافين ZnS (G-ZnS) -النقط الكمومية للمركبات النانوية بواسطة مسار واحد من المذيبات الحرارية. تعرض QDs الناتجة من G – ZnS مميزة انبعاث excitonic واضحة عن طريق فحص الفلورة (fluorescence).
- في عام 2012 تمكن الباحث بان وجماعته [23] من تحضير الجرافين النانوي :مركب ZnS- والتوصيف والخصائص البصرية. حيث وجد إعداد بمركب متناهي في الصغر ZnS- الجرافين . أظهرت النتائج أن أكسيد الجرافين تم اختزاله إلى الجرافين في عملية التفاعل الحراري المائي. في الوقت نفسه، تم تفسير صفائح الجرافين في المركب وتزيينها (decorated) بجسيمات نانوية .

- في عام 2013 تمكن الباحث Zafar Hussain Ibupo وآخرون [24] من التوليف الحراري المائي للنانو كلاستر (cluster) من ZnS يتألف من أسلاك نانوية. تم استخدام العامل الخافض للتشد السطحي Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) كقالب لتخليق عناقيد النانو من ZnS المكونة من أسلاك نانوية بالطريقة الحرارية المائية. تمت دراسة التركيب الكيميائي للعناقيد النانوية ZnS المكونة من أسلاك متناهية الصغر بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني SEM وكذلك بالأشعة السينية (XPS) أظهرت النتائج ان العناقيد النانوية ZnS تتكون من ذرات Zn و S .
- في عام 2013 تمكن الباحث Linhui Yu وآخرون [25] من تحضير طريقة سهلة للحرارة المذابة لإنتاج صفائح الجرافين النانوية المزينة بنقاط الكم ZnS مع فعالية ضوئية فائقة. تم تصنيع مركبات كبريتيد الزنك-الجرافين (ZnS-GR) متناهية الصغر مع درجة عالية من التشنت والتغطية العالية لنقاط الكم ZnS (QDs) بطريقة سهلة المذيبات الحرارية دون أي مشتتات ، والتي يتم خلالها تكوين الجسيمات النانوية ZnS وتقليل الجرافين أو أكسيد (GO) .
- في عام 2014 تمكن الباحث Sharma وآخرون [26] من دراسة خصائص اللعان الحراري لمركب الجرافين – النانو ZnS . تم تصنيع أكسيد الجرافين باستخدام طريقة هامر ثم تم اختزاله إلى الجرافين بواسطة هيدرات الهيدرازين . تم تصنيع G-ZnS عن طريق الاختزال في الموقع لأوكسيد الجرافين (GO) ونترات الزنك $[Zn(NO_3)_2]$ بواسطة كبريتيد الصوديوم (Na_2S) وقد تبين تكوين أكسيد الجرافين وتقليل أكسيد الجرافين وحجم جسيم ZnS في المجمل أقل من 10 nm. لوحظ وجود صفائح رقيقة جدًا من الجرافين و أكسيد الجرافين يتراوح حجمها بين عشرات إلى عدة مئات من النانومترات .
- في عام 2015 تمكن الباحث Ramachandran وآخرون [27] من تصنيع مركبات الجرافين النانوية المزينة بكبريتيد الزنك. أظهرت نتائج الاختزال الفعال لأوكسيد الجرافين (GO) إلى الجرافين وزخرفة جزيئات ZnS النانوية على ألواح الجرافين. تم تصنيع سلسلة من المركبات ذات الأحمال المختلفة من الجرافين واختبار خصائصها الكهروكيميائية .

- في عام 2015 تمكن الباحث Cao وآخرون [28] من التوليف المائي الحراري بخطوة واحدة (One step) للتحكم بالشكل ZnS nanocomposites - أكسيد الجرافين. تم تصنيع المركبات النانوية بنجاح عبر طريقة حرارية مائية سهلة من خطوة واحدة عن طريق تغيير المذيبات. أظهرت النتائج أن GO في المركب تم تفشيرها (exfoliation) ومزينة بـ ZnS NPs و NWs و NRs. شدة التلألؤ الضوئي للمركبات النانوية ZnS-GO أظهر نتائج واضحة بالمقارنة مع ZnS.
- في عام 2016 حضر الباحث Azimi [29] المركبات النانوية ZnS / الجرافين بتركيزات مختلفة من الجرافين (5,10,15%Wt) باستخدام L-cysteine كخافض للشد السطحي وأكسيد الجرافين (GO) مساحيق كمصدر للجرافين. كان أداء ممتاز للمركبات النانوية لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق (MB) والكروم سداسي التكافؤ ((Cr VI)) تحت إضاءة الضوء المرئي حيث تم الكشف عنها.
- في عام 2017 حضر الباحثين Qin, Yanli [30] كبريتيد الزنك / أكسيد الجرافين المختزل (ZnS / RGO) عبر طريقة حرارية من خطوة واحدة باستخدام محلول مائي من أكسيد الجرافين التجاري (GO). أثناء العملية، تم تقليل GO إلى جسيمات نانوية ZnS و rGO بقطر حوالي 5 nm تم تحميلها بشكل موحد على سطح صفائح الجرافين. أظهرت المركبات النانوية ZnS / rGO نشاط تحفيزي ضوئي أعلى مقارنة بـ ZnS النقي.
- في عام 2017 تمكن الباحث Kashinath وآخرون [31] من توليف سول-جل Sol-Gel المعالج بالميكروويف وتوصيف مركبات الهجين ZnS - RGO hydride للتحلل الضوئي الفعال للأصبغ. تم تجميع جسيمات ZnS النانوية التي نمت على سطح منصة ثنائية الأبعاد صفائح أكسيد الجرافين المختزل (rGO) بطريقة sol-gel دون استخدام أي خافض للشد السطحي. تم الإبلاغ عن العوامل والعلاج بتقنية التشعيع بالميكروويف. تشير النتائج إلى أن المركبات النانوية تظهر نشاط تحفيزي ضوئي معزز، نظرًا لارتفاع مساحة السطح المحددة.

- في عام 2017 تمكن الباحث Bai وآخرون [32] من تحضير جسيمات كروية على صفائح أكسيد الجرافين المختزل بالكترات النانوية ZnS باستخدام طريقة Hydro thermal ، تظهر النتيجة انه بالمقارنة مع ZnS النقي تحت نفس الظروف، فإن أكسيد الجرافين المختزل ZnS تُظهر المركبات أداء تحللًا ضوئيًا ممتازًا للتحلل الضوئي لمضاد حيوي نورفلوكساسين غير قابل للتحلل الحيوي (NOR) ، ويمكن أن تُعزى الخاصية الرائعة إلى وظيفة RGO التي توفر فصلًا فعالًا للشحنة الضوئية ونقلها من أشباه الموصلات.
- في عام 2017 تمكن الباحث Wang وآخرون [33] من تحضير وتوصيف الجسيمات النانوية ZnS المحضرة بالطريقة الحرارية المائية، حيث تم التحضير باستخدام نترات الزنك. وتم دراسة الخصائص التركيبية والتشكيلية السطحية والبصرية للجسيمات النانوية ZnS كدالة لدرجة حرارة النمو. تظهر الدراسات أن الجسيمات النانوية ZnS لها نفاذية عالية تزيد عن 70 % في نطاق الضوء المرئي من 400 nm إلى 800 nm، ولها نطاق انبعاث أخضر قوي عند حوالي 520 nm والذي ينشأ من إعادة تركيب الإلكترونات من مستوى الطاقة في الوظائف الشاغرة الكبريتية.
- في عام 2018 تمكن الباحث Hajimaz darani وآخرون [34] من دراسة الخصائص البصرية المحسنة للمركبات النانوية ZnS-rGO لتطبيقات الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية . أظهرت النتائج ان rGO كمادة فريدة لها خصائص مشابهة للجرافين مثل النقل العالي للإلكترون من أجل تحسين الخصائص البصرية لـ ZnS. لهذا الغرض ، تمت إضافة rGO إلى ZnS بثلاث نسب وزنية مختلفة % (15,10,5) wt. وجد أنه مع زيادة rGO في المركب ، يزداد امتصاص الضوء. وأظهر أيضا أنه مع زيادة نسبة rGO توليد الإلكترون فجوة في المركب. كان تأثير التوليد المرتفع لأزواج الثقوب الإلكترونية واضحًا في الخواص الكهروضوئية لأجهزة الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية المصنعة بناءً على العينة ذات التركيز العالي لـ rGO في المركب. بالنسبة لهذه العينة ، انخفض وقت الاستجابة إلى 310 مللي ثانية كما زادت الحساسية للأشعة فوق البنفسجية بمقدار 7.7 مرة .
- في عام 2018 تمكن الباحث Rajarshi Roy وآخرون [35] من دراسة الموصلية الضوئية المحسنة enhancement في المركبات النانوية القائمة على ZnS – rGO

تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية, كبريتيد الزنك (ZnS) لديه القدرة على العمل ككاشف للأشعة فوق البنفسجية في مختلف تطبيقات الأجهزة الإلكترونية الضوئية. بذلت محاولة لاسترداد كبريتيد الزنك (ZnS) ككاشف فعال للأشعة فوق البنفسجية من خلال تكوين مركبات نانوية ZnS-rGO باستخدام تقنية سهلة. وجد أنه بسبب دمج أكسيد الجرافين المختزل (rGO) جنباً إلى جنب مع ZnS أدى إلى تحسن كبير في اضمحلال التيار والموصلية الضوئية مع زيادة نسبة التشغيل-الإيقاف للضوء إلى الظلام .

- في عام 2019 تمكن الباحث Boulkroune [36] من التوليف الحراري المائي للجسيمات النانوية ZnS المشبعة بالسترونتيوم: الفحوصات التركيبية والإلكترونية والتحفيز الضوئي. تم تصنيع الجسيمات النانوية ZnS المشبعة بالسترونتيوم (5, 1.5, 9 wt %) من خلال مادة خافضة للتشد السطحي الطريقة الحرارية المائية. اظهرت النتائج تخليق ZnS ، مع اثنين من الأطوار البلورية (مكعب وسداسي). و أن NPs لديها ميل كبير للتجمع في أشكال كروية. تتميز ZnS NPs المُصنَّعة بأنها شفافة بصرياً في المجال المرئي وتقل طاقة فجوة النطاق الخاصة بها من 3.42 eV إلى 3.38 eV مع زيادة تركيز Sr. يزداد معدل تحلل برتقال الميثيل مع تركيز Sr ، مما يكشف عن وجود تحسين خصائص التحفيز الضوئي .

- في عام 2019 تمكن الباحث Palve [37] من تخليق وعاء واحد من المركبات النانوية ZnS- rGO باستخدام سلائف (precursor) جزيئية أحادية المصدر للتحلل الضوئي لأزرق الميثيلين والاختزال نحو الكروم السام (VI) تحت ضوء الشمس. باستخدام طريقة solvothermal. تم تمييز مركب الزنك المعدني الكالوجيني والمركبات النانوية باستخدام تقنيات مختلفة. تم استخدام المركبات النانوية ZnS-rGO في الاختزال الكيميائي لحالة Cr (VI) عالية السمية إلى حالة Cr (III) غير السامة في وجود حمض الفورميك كعامل اختزال. يتم اختزال سداسي التكافؤ إلى الكروم ثلاثي التكافؤ في درجة حرارة الغرفة باستخدام ضوء الشمس الطبيعي في غضون 80 دقيقة .

- في عام 2019 تمكن الباحث Chen واخرون [38] من دراسة الأنشطة التحفيزية الضوئية المرئية (photocatalytic activities) المدفوعة بالضوء للمركبات النانوية المختزلة بأكسيد الجرافين المغلفة بـ ZnS . تم تصنيع المركبات النانوية المكونة من

أكسيد الجرافين (ZnS-RGO) بنجاح عبر مسار حراري مائي سهل بخطوة واحدة ، حيث تشتت جزيئات ZnS النانوية بشكل موحد على صفائح RGO. أظهر المركب النانوي ZnS-RGO الذي يحتوي على 15 % أعلى معدل تحلل ضوئي للضوء المرئي للمحلول المائي الأزرق الميثيلين (MB) ، ووصل معدل تحلل MB أخيراً إلى 89.43 % كحد أقصى بعد تشعيع الضوء المرئي لمدة 240 دقيقة. ومع ذلك ، فإن ZnS النقي مع فجوة نطاق واسعة أظهر فقط معدل تحلل أقل بنسبة 35.27 %.

- في عام 2020 تمكن الباحث Kannan وآخرون [39] من تحضير جزيئات كبريتيد الزنك الخضراء المصنعة من مستخلص نبات *Tridax procumbens* لتحسين نشاط التحفيز الضوئي. أظهرت النتائج ان الجسيمات النانوية ZnS المركبة حيويًا مناسبة للغاية كمحفزات بيولوجية لتحلل صبغة الميثيلين الزرقاء في ظل تدهور الضوء المرئي. أظهر السلوك التحفيزي الضوئي لجسيمات ZnS النانوية الخضراء المُصنَّعة كفاءة تحلل فائقة مع حركية واستقرار أفضل من الدرجة الأولى من ZnS النقي.

- في عام 2020 درس الباحث Bin وآخرون [40] طريق من الأسفل إلى الأعلى ثم إلى أعلى لبناء ألواح نانوية من الجرافين ZnS - عند درجة حرارة منخفضة مع نشاط تحفيزي ضوئي فعال . يُقترح مسار من أسفل إلى أعلى ثم من أعلى إلى أسفل لإنشاء ألواح نانوية من الجرافين- ZnS. يتم تحضير الجرافين ZnS - ذو الهيكل الهرمي (G-ZnS HS) أولاً عن طريق "من أسفل إلى أعلى" ، ثم يتم نقله إلى ألواح نانوية ZnS من خلال مسار "من أعلى إلى أسفل" عن طريق التلدين عند درجة حرارة منخفضة. تم فحص نشاط التحفيز الضوئي واقتراح آلية تكوين G-ZnS NP. يوفر هذا العمل طريقة فعالة للتركيب الواسع النطاق لهياكل نانوية ثنائية الأبعاد تعتمد على الجرافين .

The aim of the research

8-1 الهدف من البحث

ان الهدف من الدراسة هو تحضير المركب النانوي ZnS/rGO بالطريقة الفيزيائية (Laser Ablation)، والطريقة الكيميائية (hydrothermal method)، بعد ان يتم تحضير اوكسيد الكرافين مسبقا بطريقة هيومر (hummer method) ومن ثم دراسة الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي المحضر بكلا الطريقتين، والمقارنة بينهما، وايجاد التطبيق المناسب .

1-2 مقدمة

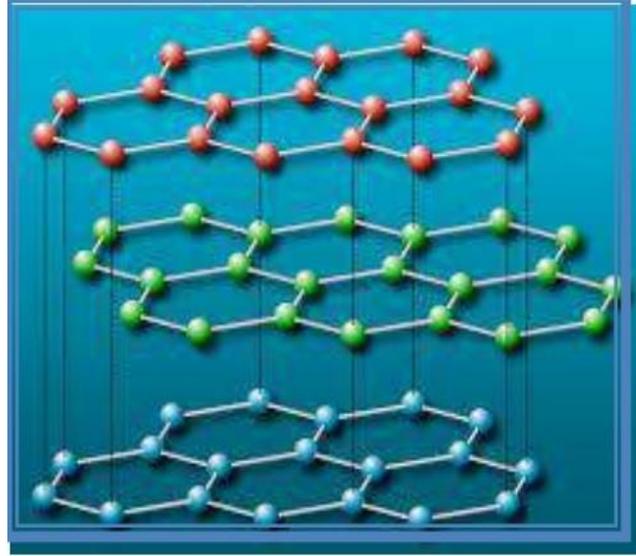
Introduction

إن اكتشاف الكرافين أدى الى حصول الكثير من التطور في جميع حقول تكنولوجيا المواد المتناهية الصغر, وذلك بسبب اختلاف الكثير من خواصه عن الكرافيت وله تطبيقات مهمة وفي كثير من المجالات اهمها الالكترونيات وتخزين الطاقة واجهزة الاستشعار [41]. تعتبر مادة الكرافين ثنائية الابعاد (2D) وتمتلك شفافية قوية, وتكون عالية الكثافة وهي مكونة من الكربون ولها شكل مشابه لبيوت النحل [42]. تم اكتشاف الكرافين على يد العالمين الروسيين (اندر) و (كوس), للكرافين خصائص فريدة من نوعها تجعل منه مادة مثيرة للاهتمام بالنسبة للعديد من التطبيقات وذلك لمرونتها العالية وسمكها القليل مما جعل هذه المادة تستخدم في تصنيع شاشات اللمس ولوحات الانارة والخلايا الضوئية [43]. توجد العديد من الطرائق لانتاج الكرافين بما في ذلك عملية التفشير الكيميائي للكرافين [44].

2-2 الكرافيت

Graphite

الكرافيت احد صور الكربون المتبلورة شبه المعدنية ذات الشكل البلوري سداسي الواجه (hexagonal) وهو الاكثر استقرارا في الظروف القياسية. يعتبر الكرافيت مادة منخفضة الكثافة ورخيصة الثمن, تستخدم في تصنيع قلم الرصاص ولها صفات مميزة مثل التوصيلية الكهربائية العالية وكذلك الخصائص الحرارية والهيكلية الجيدة [45]. يعتبر الكرافيت مادة متعددة الطبقات وله تركيب مستوي وذراته متاصرة تساهميا بثلاثة من الكترونات التكافؤ في حين يبقى الالكتران الرابع حرا وهذا ما يفسر التوصيلية الكهربائية العالية له, التاصر بين طبقات الكرافيت هو قوى فاندر فالز (Van der Walls Forces) والتي تسمح بفصل طبقاته بسهولة. وبسبب الخصائص الكهربائية والكيميائية والميكانيكية المميزة التي يمتلكها فإنه يستخدم بكثرة في الصناعات المعتمدة على تكنولوجيا النانو [46]. وعن طريق الكرافيت يتم انتاج اوكسيد الكرافين (GO) graphene oxide وذلك عن طريق معاملة الكرافيت مع محلول حامض الكبريتيك وبرمنغنات البوتاسيوم وكذلك نترات الصوديوم حسب طريقة هامر المعدلة [47]. وبعد ذلك يتم اختزاله باستخدام عوامل مختزلة قوية وتحويله الى اوكسيد الكرافين المختزل (Reduce graphene oxide).



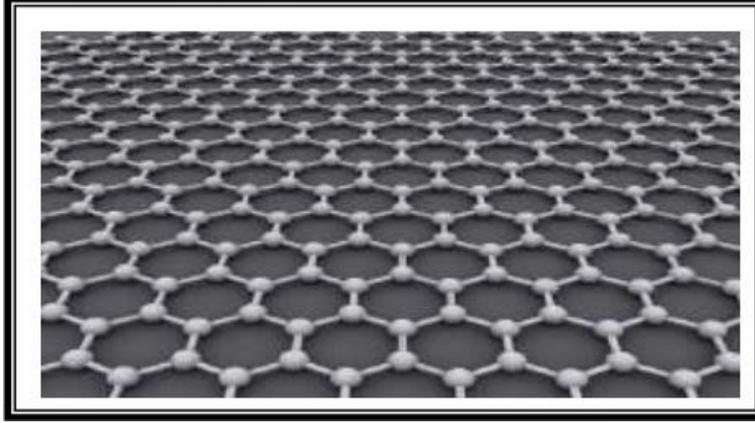
شكل (1-2) الكرافيت [48]

Graphene

3-2 الكرافين

يعتبر الكرافين احد اصناف الكربون ثنائية الابعاد وهو جزيئة اروماتية واسعة بشكل هيدروكربون اروماتي متعدد الحلقات, ويعتبر موصل جيد للكهربائية والحرارة واقوى ب 100 مرة تقريبا من الحديد المقاوم للصدأ مما جعل من اقوى المواد المكتشفة وهو من المواد الاكثر شفافية ولأنحف والاخف والاصلد والاكثر توصيلا للكهرباء بحيث تكون توصيليته افضل من النحاس, وبسبب شفافيته العالية ادى الى توسع استخدامه في صناعة شاشات اللمس. اهتم الباحثين اهتماما كبيرا بالكرافين وذلك لامتلاكه مميزات وخصائص غير عادية الامر الذي وسع من استخداماته وخصوصا في مجالات مثل اجهزة الاستشعار [49].

تم انتاج الكرافين لأول مرة بواسطة التقشير الكيميائي من قبل الباحثين تونويلسوف و غايم في عام 2004 , يمتلك الكرافين مزايا عديدة اهمها المساحة السطحية الكبيرة والعديد من الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية مما جعل منه مادة كثيرة الاستخدام في الصناعات المعتمدة على المتراكبات النانوية مثل سهولة تحضيره وانخفاض تكلفة انتاجه اضافة الى استخدامه في تصنيع وتعديل السطوح الخارجية والكثير من المواد, وهو يمتلك ميزة مهمة وهي عدم وجود المعادن السامة في تركيبه, [50].

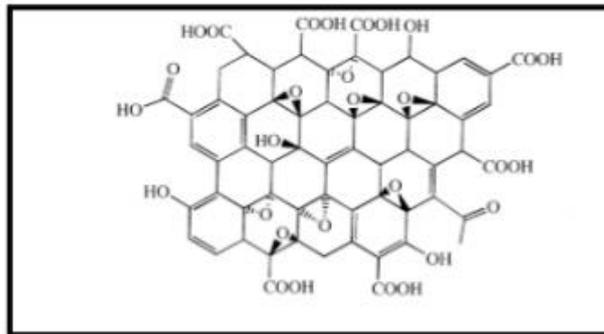


الشكل(2-2) مادة الكرافين ثنائية الابعاد [51]

Graphene oxide

4-2 أكسيد الكرافين

أكسيد الكرافين مادة تحتوي على عدد من مجاميع الاوكسجين , ويمكن الحصول عليها بسهولة من اكسدة الكرافيت, والذي يمكن تفشيره بسهولة الى اوكسيد الكرافين (GO) بأستخدام جهاز الموجات فوق الصوتية. اوكسيد الكرافين يستخدم لانتاج اوكسيد الكرافين المختزل عن طريق الاختزال الحراري والكيميائي بالإضافة الى ذلك في السنوات الاخيرة, تم انتاج العديد من المواد التي يدخل فيها (GO), مثل الجسيمات النانوية لاوكسيد الكرافين ومركبات (GO) في الطلاء وفي الاغشية الرقيقة, وقد استخدم اوكسيد الكرافين في مختلف التطبيقات [52]. ان اوكسيد الكرافين يحتوي على مجموعة الاوكسجين الوظيفية التفاعليه [53]. التي تجعله جيد للاستخدام في مركبات البوليمر والمواد التي تستخدم في الطاقة, والترانزستورات, واجهزة الاستشعار والتطبيقات الطبية والحيوية نظرا لمميزاته الكهربائية والميكانيكية [54,55]. ان الاختزال (GO) النانوي يظهر زيادة في التوصيلية الكهربائية تصل الى اربعة اضعاف بالمقارنة مع (GO) المختزل غير النانوي [56].



الشكل(3-2) التركيب الكيميائي لأوكسيد الكرافين [57]

5-2 طرق تحضير اوكسيد الكرافين

Graphene oxide preparation methods

يوجد العديد من الطرق لانتاج اوكسيد الكرافين (GO) وهي :-

1-5-2 طريقة هيومر : Hummer method

وهي من الطرق الكيميائية التي تستخدم لانتاج اوكسيد الكرافين, ويتم ذلك باضافة برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ الى خليط من الكرافيت و نترات الصوديوم $NaNO_3$ وحامض الكبريتيك H_2SO_4 , وهي من الطرق الشائعة التي تستخدم لانتاج كميات كبيرة من اوكسيد الكرافين [58].

2-5-2 طريقة هيومر المعدلة : Hummer modified method

تعد طريقة هيومر المعدلة من الطرق الاكثر شيوعا في انتاج كميات كبيرة من اوكسيد الكرافين, ففي هذه الطريقة يتم اضافة مسحوق الكرافيت النقي والناعم والقليل من نترات الصوديوم و بعض من برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) مع اضافة حامض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) في حمام ثلجي لمدة ساعتين وبعد الاضافة يرفع الحمام الثلجي, ثم تحريك المزيج باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic stirrer ولمدة ثلاثة ايام بدرجة حرارة المختبر, وبعد اكمال وقت التحريك نلاحظ تغير لون المزيج من اللون الاخضر الى اللون البني. بعد ذلك يتم اضافة القليل من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) بشكل بطيء وبعض من الماء المقطر الخال من الايونات حيث نلاحظ تغير لون المزيج من اللون البني الى اللون الاصفر وهذا يشير الى تكوين اوكسيد الكرافين. بعد ذلك يتم فصل اوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي Centrifuge عند (6000rpm) [59]. في هذه الطريقة يتم انتاج كمية كبيرة من اوكسيد الكرافين GO بشكل عالق, بعد ذلك يتم غسله وتنقيته باستخدام حامض الهيدروكلوريك HCl والماء المقطر [60].

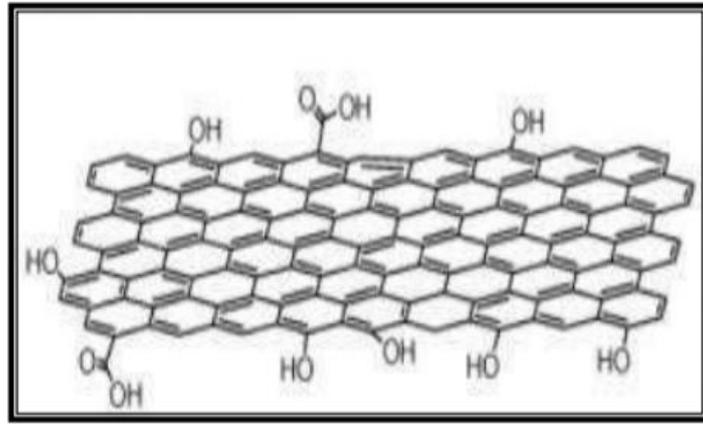
3-5-2 طريقة Staudenmairs method

تعد من الطرق الكيميائية المناسبة لتحضير اوكسيد الكرافين من خلال تغير نسبة HNO_3/H_2SO_4 , في هذه الطريقة يتم اكسدة الكرافيت مع خليط من حامض النتريك

وحامض الكبريتيك بنسبة 1:3 وبالتالي الحصول على افضل النتائج عند استخدام هذه الطريقة, حيث تمت عملية الاكسدة للكرافين [61].

6-2 اوكسيد الكرافين المختزل Reduced graphene oxide

اوكسيد الكرافين المختزل (RGO) عبارة عن طبقة رقيقة من اوكسيد الكرافين منزوع المجاميع الحاوية على الاوكسجين المشتت في الماء حيث يمتلك موصلية معتدلة, كذلك فهي جيدة الاستخدام في الاجهزة الالكترونية [62]. اوكسيد الكرافين (GO) يحتوي على عدد من المجاميع الوظيفية التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة الاوكسجين والايوكسيد وايضا الكربوكسيل ($O_2, COOH, CHO$) وعن طريق الاختزال الكيميائي يتم اختزال الاوكسجين وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل الهيدرازين [63].



الشكل (4-2) التركيب الكيميائي لاوكسيد الكرافين المختزل [64]

7-2 طرق اختزال اوكسيد الكرافين

Methods of reduction graphene oxide

تنقسم طرق اختزال اوكسيد الكرافين الى :

اولا – الاختزال الحراري لأوكسيد الكرافين

Thermal reduction of graphene oxide

تتضمن هذه الطريقة ازالة الأوكسجين من اوكسيد الكرافين, وتحويله الى اوكسيد الكرافين المختزل, وذلك بأستخدام درجات حرارية عالية تصل حوالي (<2000) درجة مئوية في الظروف الاعتيادية او ما يصل الى (1050) درجة مئوية [65]. الاختزال الحراري ينتج مادة

ذات مساحة سطحية كبيرة جداً, وذات كفاءة عالية لان هذه المواد تكون نقية خالية من الشوائب وتكون صديقة للبيئة [66].

ثانياً- الاختزال الكيميائي لأوكسيد الكرافين

Chemical reduction method of graphene oxide

تعتبر هذه الطريقة من الطرق الأكثر استخداماً لكونها تعتمد على عوامل مختزلة قوية مثل هيدرات الهيدرازين والهيدروكوبون والامونيا [67,68]. استخدمت هيدرات الهيدرازين لان الاختزال يتم باستخدام بخار, ولكن هناك بعض العيوب في استخدام هذه الطريقة وذلك بسبب المواد المختزلة المستخدمة سميتها عالية, وهذا يعني انها غير صالحة للاستعمال في التطبيقات البيولوجية [69]. (HI- hydroiodic acid) يمكن ان يستخدم لاختزال اوكسيد الكرافين, يمتاز بانخفاض التكلفة وانخفاض مستوى الشوائب فيه, كذلك ظروف التفاعل المعتدلة فيه والاهم هو عدم الاضرار بالبيئة [70].

ثالثاً- الاختزال الضوئي لأوكسيد الكرافين

Photo reduction of graphene oxide

يمكن استخدام حزمة الليزر كوسيلة لأختزال اوكسيد الكرافين, وهناك طريقة بسيطة لاختزال (GO) وذلك عن طريق التشعيع حيث يتم ازالة اغلبية المجموعات الحاوية على الاوكسجين باستخدام ضوء الشمس كمصدر للأشعة وهذه الطريقة تكون فعالة جدا لانتاج الكرافين عالي الجودة باستخدام الاشعاع الشمسي [71]. ومن الممكن اختزال اوكسيد الكرافين باستخدام معادن وموصلات واشباه الموصلات كما هو الحال عند استخدام كبريتيد الخارصين ZnS حيث يعد مترسب RGO/ZnS من اشباه الموصلات ويستخدم بشكل واسع في اجهزة الاستشعار البلورات الضوئية والثنائيات الباعثة للضوء والمواد الالكترونية [72].

Electrochemical Reduction

رابعا – الاختزال الكهروكيميائي

الاختزال الكهروكيميائي لاوكسيد الكرافين يتم في خلية كهروكيميائية باستعمال المحلول المائي العازل بدرجة حرارة الغرفة, وتعتمد هذه الطريقة على الازالة الكهروكيميائية الوظيفية للاوكسجين, وعملية الاختزال تتم عن طريق تبادل الالكترونات بين الاقطاب الكهربائية و GO,

وبفضل هذه الطريقة يمكن الاستغناء عن الاختزال بالكاشف الكيميائي مثل الهيدرازين لان الكاشف الكيميائي ينتج عنه مخلفات تلوث المادة الناتجة [73].

8-2 تطبيقات اوكسيد الكرافين و اوكسيد الكرافين المختزل

Applications of GO and rGO nanocomposites

هناك العديد من التطبيقات التي تستخدم فيها اوكسيد الكرافين, حيث يدخل في تصنيع العديد من الاجهزة الالكترونية, واحد هذه الاجهزة المعتمدة على اوكسيد الكرافين هو الترانزستور (FET), ان الترانزستور (FETS) يستخدم (rGO) في اجهزة الاستشعار الكيميائية. قد يستخدم (rGO) الموجود في الترانزستور (FETS) المستعمل مع اشباه الموصلات والذي يستخدم في اجهزه الاستشعار للكشف عن الاحماض النووية وجزئيات الكاتيونات الهرموني [74]. وكذلك دراسة استشعار الكلوكونز كهروكيميائيا باستخدام اوكسيد الكرافين مع glucose oxidase بعد ان يوضع على قطب كهربائي كما ان كل من (GO) و (rGO) يمتلكان مساحة سطح عالية جدا, ولهذا تعتبر مواد جيدة للاستخدام كمواد للتخزين الكهربائي في البطاريات, وكذلك في الخلايا الشمسية وخلايا الوقود [75].

9-2 كبريتيد الزنك (ZnS) Zinc Sulphide

كبريتيد الزنك الصيغة الكيميائية له (ZnS), يعتبر احد مركبات الكبريت وهو مشابه لبنية كبريتيد الرصاص (Galena) وملح الحديد (Siderite). يستخدم كركيزة معدنية اولية لاستخراج الزنك (الزنجار) ويكون شفافا او نصف شفاف وبلون اصفر كما في الشكل (2-5), [76].



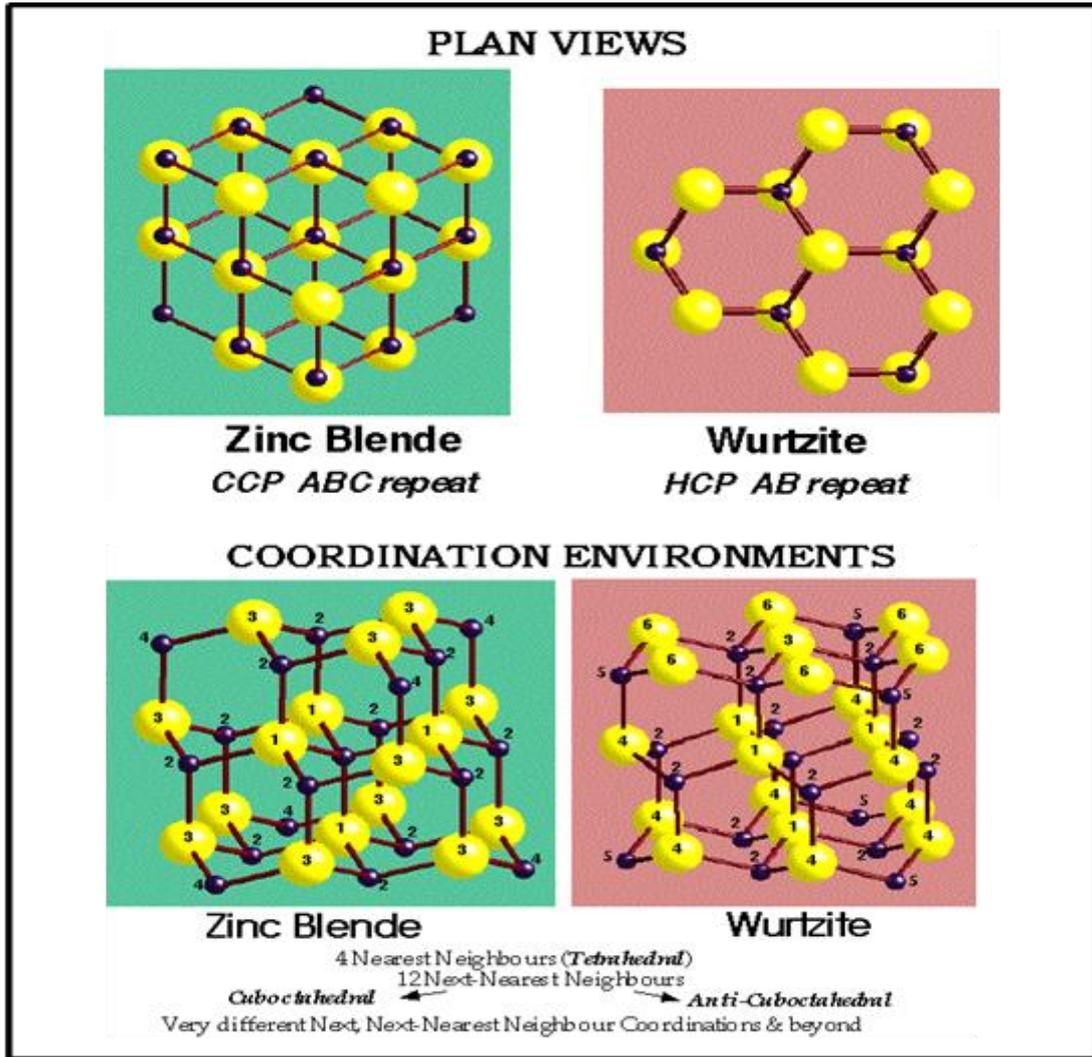
الشكل (5-2) كبريتيد الزنك في الطبيعة [76]

ان كبريتيد الخارصين دائماً ثنائي التكافؤ، ونظراً لحساسية (ZnS) نحو الكهربائية والمغناطيسية والإشعاع الجسيمي فقد استعمل بشكل واسع في الإلكترونيات، ويمكن ان يكون مضيء بتشويبه مع عناصر اخرى، ويوجد (ZnS) بعدة أشكال حيث يكون كلا الأيونين : الأيون الموجب (caution) والأيون السالب (anion) محاطاً بسطوح رباعية وتعتمد بنية (ZnS) على العدد التأكسدي والترتيب الإلكتروني وكما موضح في الجدول (1-2), [77]

جدول (1-2) يبين بعض الخصائص الكيميائية لعناصر المركب ZnS [77].

Symbol	Oxidation State	Atomic Mass	Atomic number	Configuration
Zn	2	67.10	30	[Ar].3d ⁸ .4s ²
S	-2	32.90	16	[Ne].3s ² .3p ⁴

إن تركيب الماس (Diamond) ينطبق على شبكة خاصة والتي تكون فيها جميع الذرات من نفس النوع مثل السيليكون (Si) أو الجرمانيوم (Ge)، ويختلف تركيب (ZnS) عن تركيب الماس فقط بوجود ذرتين مختلفتي النوع في الشبكة، حيث تتكون من مكعبين متمركزي الأوجه (FCC) (Face-Centered Cubic) أزيحا عن بعضهما بمقدار ربع قطر الخلية، الأول يقودنا إلى تركيب (CCP) (Cubic Close-Packed Structure) والثاني يملك تماثلاً سداسياً يدعى تركيب (HCP) (Hexagonal Close-Packed Structure)، كما في الشكل (6-2), [79,78].



الشكل (6-2) التركيب (CCP) و (HCP) لكبريتيد الزارصين (ZnS), [79] .

يعتبر مركب كبريتيد الزارصين (ZnS) مادة مهمة لليزرات ولدايودات الانبعاث الضوئي، والعارضات الضوئية المسطحة (Flat Panel Electroluminescent) لأنه ذو إضاءة ضوئية ممتازة يمكن الحصول عليها في كل المدى المرئي تقريبا بمطعمات مناسبة، وله فجوة طاقة واسعة (~ 3.8 eV)، والجدول (2-2) يبين بعض الخواص الفيزيائية لمركب كبريتيد

الزارصين [81,80].

جدول(2-2) يبين بعض الخصائص الفيزيائية لمادة ZnS, [81,80].

ZnS	الصيغة الجزيئية
مسحوق بلوري اصفر	المظهر
97.475 g/mol	الكتلة المولية
1185 C°	نقطة التسامي
1700 C°	نقطة الانصهار
عديم الذوبانية في الماء	الذوبانية
4.090 g/cm ³	الكثافة
3.8 eV	فجوة الطاقة
336 nm	الطول الموجي
2.62	معامل الانكسار

10-2 اشباه الموصلات Semiconductors

إن أشباه الموصلات أدت دوراً عظيماً في تطور التقنية المعاصرة, وذلك عن طريق التحكم في خواصها من خلال الطرق المختلفة لتحضيرها, فضلا عن قلة تكلفتها وسهولة الحصول عليها, تمتاز هذه المواد بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبياً بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل. حيث ان طاقة حرارية في درجات معتدلة تكون كافية لرفع بعض الكترونات التكافؤ من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل مخلفة عدداً متساوياً من الفجوات (Holes) في حزمة التكافؤ وهذا يؤدي الى زيادة التوصيلية الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة بشكل ملحوظ, ان الفجوات في اشباه الموصلات تساهم في التوصيلية الكهربائية الى جانب مساهمة الالكترونات حيث كلما تكرر قفز الالكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل تكررت عملية ظهور فجوة في حزمة التكافؤ اي تكررت عملية توليد ازواج الكترون - فجوة (Electron - Hole). ان اشباه الموصلات مواد تمتلك قابلية على التوصيل الكهربائي في درجة حرارة اعلى من الصفر المطلق (0K) وتكون عازلة عند درجات الحرارة الواطئة [82]. توصيليتها تتأثر بعوامل كثيرة منها الضوء والحرارة والمجال المغناطيسي, كذلك وجود كميات ضئيلة من الذرات الشائبة يؤثر فيها وان حساسية شبه الموصل تجاه هذه العوامل تجعله مادة بالغة الاهمية في التطبيقات الالكترونية [83].

تنقسم اشباه الموصلات بحسب تركيبها البلوري الى:

1-10-2 اشباه الموصلات البلورية Crystalline Semiconductors

يمكن تقسيم اشباه الموصلات البلورية الى نوعين وذلك حسب تركيبها البلوري:

a- اشباه الموصلات احادية التبلور (Single Crystalline Semiconductors)

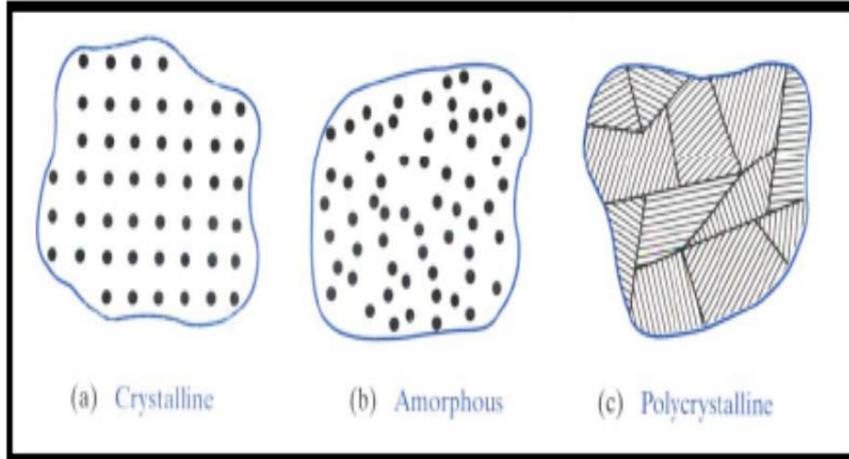
أشباه الموصلات احادية التبلور هي عبارة عن مجموعة من الذرات المرتبة بشكل دوري مكونة تشكيلة بثلاثة ابعاد ولهذا فهي تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry), [84]. ويعتبر تركيبها ناتجاً عن تكرار نموذج هندسي يدعى بوحدة الخلية (Unit Cell), يمتاز تركيبها بالترتيب المنتظم الدوري ذي المدى الطويل (Long range order) [85]. كما موضح بالشكل (a7-2).

b- اشباه الموصلات متعددة التبلور (Polycrystalline Semiconductors)

تتألف هذه المواد من مجموعة من البلورات التي تحتوي على عدد كبير نسبيا من الذرات وتدعى هذه البلورات بالحبيبات (Grain), التي تمتلك كل منها على حدة ترتيب المدى الطويل, لكن الحبيبات ككل تمتلك ترتيب المدى القصير (Short-range order), [86]. وتدعى مناطق التقاء الحبيبات البلورية بعضها مع بعض (ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة) بحدود الحبيبات (Grain Boundaries), اشباه الموصلات المتعددة التبلور تكون اقل استقرارا من احادية التبلور, وذلك بسبب الطاقة الداخلية الحرة الدنيا تتحدد بطاقة حدود الحبيبات. كما موضح بالشكل (b7-2).

2-10-2 اشباه الموصلات العشوائية (Amorphous Semiconductors)

يمتاز تركيبها بالترتيب القصير المدى (Short Rang order), حيث تترتب ذراتها بشكل عشوائي لذلك لا تمتلك التماثل الموجود في المواد البلورية ولا يمكن عد تركيبها تكرارا لوحدة الخلية (Unit Cell), [87]. كما موضح في الشكل (c7-2).



الشكل (2-7) : ترتيب الذرات في المواد [88]

2-11 الخواص البصرية لاشباه الموصلات**Optical Properties of Semiconductors****Absorption Coefficient****1-11-2 معامل الامتصاص**

معامل الامتصاص يمكن تعريفه على انه نسبة التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على خواص

على خواص شبه الموصل وفجوة الطاقة له (E_g) وعلى طاقة الفوتون ($h\nu$), [89].

2-11-2 حافة الامتصاص الاساسية The Fundamental Absorption Edge

حافة الامتصاص الاساسية وهي الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الاشعاع الممتصة ($h\nu$) مساوية تقريبا لفجوة الطاقة (E_g), ولذلك فإن حافة الامتصاص الاساسية تمثل اقل فرق في الطاقة بين اعلى نقطة في حزمة التكافؤ (V.B) و اوطأ نقطة في حزمة التوصيل (C.B), [90].

3-11-2 مناطق الامتصاص Absorption Regions

مناطق الامتصاص يمكن ان تنقسم الى ثلاث مناطق اساسية:

A-منطقة الامتصاص العالي (High Absorption Region)

معامل الامتصاص يمكن ان يكون اكبر او يساوي ($\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$) وتظهر هذه المنطقة بسبب الانتقالات الالكترونية الحاصلة بين المستويات الممتدة (Extended Levels) لحزمتي التكافؤ (V.B) و التوصيل (C.B) وعلاقة معامل الامتصاص بطاقة الفوتون في هذه المنطقة يمكن ان تكتب وفق العلاقة [91]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^r \quad \dots\dots(1-2)$$

حيث ان:

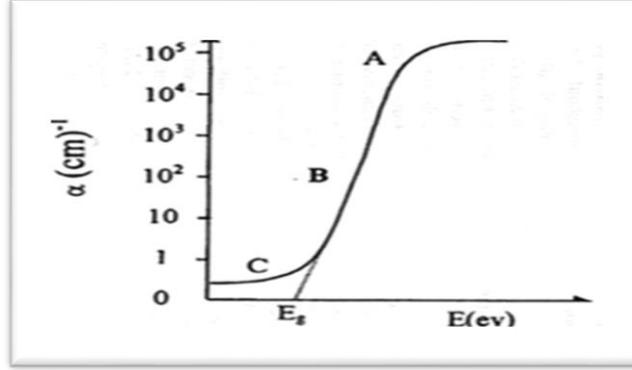
(A): ثابت يعتمد على طبيعة المادة . ($h\nu$): طاقة الفوتون الممتص. (E_g): فجوة الطاقة البصرية. (r): ثابت وقيمه تعتمد على نوع الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص البصري حيث يأخذ القيم (1/2) في حالة الانتقال المباشر المسموح. اما (3/2) في حالة الانتقال المباشر الممنوع [92]

B-المنطقة الاسية (Exponential Region)

يتراوح مقدار معامل الامتصاص في هذه المنطقة بين ($1-10^4$) cm^{-1} , [93].

C-منطقة الامتصاص الضعيف (Low Absorption Region)

مقدار معامل الامتصاص في هذه المنطقة يكون صغير جداً ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) ، [94].



الشكل (8-2) : يوضح المناطق الرئيسية لحافة الامتصاص [94].

12-2 الانتقالات الالكترونية Electronic Transition

الانتقالات الالكترونية يمكن ان تنقسم الى نوعين:

1-12-2 الانتقالات المباشرة Direct Transitions

حيث يكون فيها قمة حزمة التكافؤ (V.B) وقر حزمة التوصيل (C.B) عند نفس النقطة في فضاء k ($\Delta k = 0$) وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند ($h\nu = E_g$) وهذا الانتقال يحدث دون تغيير في الزخم, ويوجد نوعان من الانتقالات المباشرة, فعند حدوث الانتقال بين اعلى نقطة لحزمة التكافؤ و اوطاً نقطة لحزمة التوصيل, فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition), اما عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لا على و اوطاً نقطة فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition), [95].

معادلة الامتصاص في هذا النوع من أشباه الموصلات تعطى حسب المعادلة (1-2)

2-12-2 الانتقالات غير المباشرة Indirect Transitions

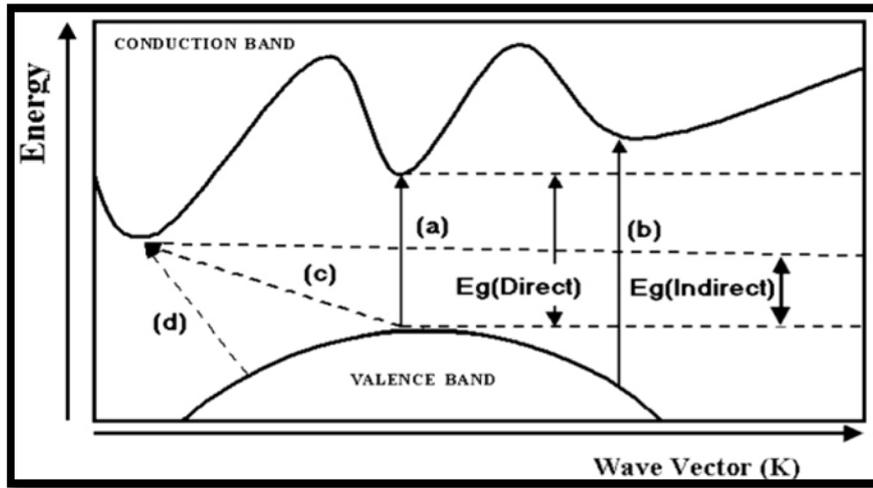
في الانتقالات الالكترونية غير المباشرة تكون قعر حزمة التوصيل (C.B) وقمة حزمة التكافؤ (V.B) في مناطق مختلفة لفضاء (k), ويحدث هذا النوع من الانتقالات بمساعدة الفونون من اجل حفظ الزخم الناتج عن تغير متجه الموجة (Wave Vector) للإلكترون. ويوجد نوعان من الانتقالات غير المباشرة, فعندما تكون الانتقالات بين اعلى نقطة في حزمة التكافؤ (V.B) و اوطأ نقطة في حزمة التوصيل (C.B) والموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (k) فانه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح, اما اذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لاعلى و اوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فانه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع [96].

يمكن الحصول على معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات من المعادلة الآتية:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g \pm E_p)^r \quad \dots\dots(2-2)$$

حيث :

(A): ثابت يعتمد على طبيعة المادة. (E_p): طاقة الفونون و تمثل الإشارة (+) انبعاث فونون، و الإشارة (-) امتصاص فونون. (r): ثابت يأخذ القيمة (2) في حالة الانتقال غير المباشر المسموح، و(3) في حالة الانتقال غير المباشر الممنوع.



الشكل (9-2) انواع الانتقالات الالكترونية (a) الانتقال المباشر المسموح (b) الانتقال المباشر الممنوع (c) الانتقال غير المباشر المسموح (d) الانتقال غير المباشر الممنوع, [97].

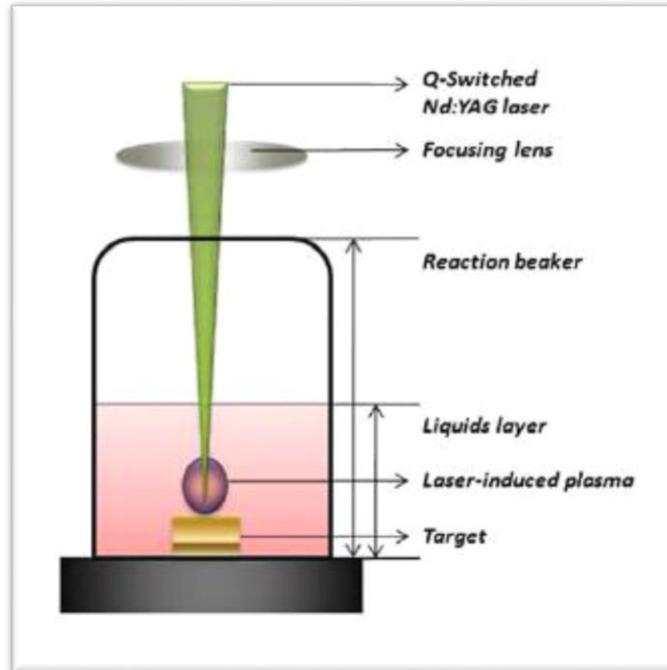
13-2 الأستئصال بالليزر النبضي في الطور السائل

Pulse Laser Ablation in Liquid Phase (PLAL)

كان اول استخدام لحزمة الليزر النبضي مع مواد مختلفة كان في عام 1960 عندما اصبح ليزر الياقوت (Laser – Ruby) متاحا, مع تزايد الاهتمام في مجال علم النانو تم تطوير الأستئصال بالليزر النبضي لتحضير الجسيمات النانوية في بيئات مختلفة, السائلة, والغازية, والفراغ, يختلف الأستئصال بالليزر في الوسط السائل عن ما هو عليه في الاوساط الاخرى ليس بسبب التحكم والضبط في المعلمات المؤثرة على الأستئصال في الطور السائل فقط, وانما التأثير بشكل وتركيب بنية المنتج النانوي [98].

من خلال الأستئصال بالليزر النبضي يمكن الحصول على محلول غروي نانوي مستقر بواسطة ضبط المعلمات المؤثرة في عملية التنشيط بعناية, حيث يمكن استخدام المحلول النانوي الناتج في العديد من التطبيقات الهامة وبرزها في الطب [99].

تم تصنيف عملية الأستئصال بالليزر النبضي بالطور السائل بأنها احد الأساليب المهمة بأنتاج مختلف المواد النانوية, الشكل (2-10) يوضح عملية الأستئصال بالليزر النبضي بالطور السائل [100].



الشكل (2-10) تقنية الأستئصال بالليزر النبضي بالطور السائل [100].

14-2 مميزات الأستئصال بالليزر النبضي في الطور السائل

Advantages Pulse Laser Ablation in Liquid Phase

الأستئصال بالليزر النبضي في الاوساط السائلة يعتبر تقنية واعدة لتصنيع المواد النانوية المسيطرة عليها من ناحية الحجم والتركيز, وتستخدم لإنتاج انواع مختلفة من الجسيمات النانوية كذلك يمكن بسهولة الحصول على جسيمات نانوية متبلورة بشكل جيد من خطوة واحدة بدون معالجة حرارية لاحقة, وذلك لان الانواع المستأصلة بالليزر النبضي والتي تشمل الذرات والجزيئات والايونات تمتلك طاقة عالية [101] .

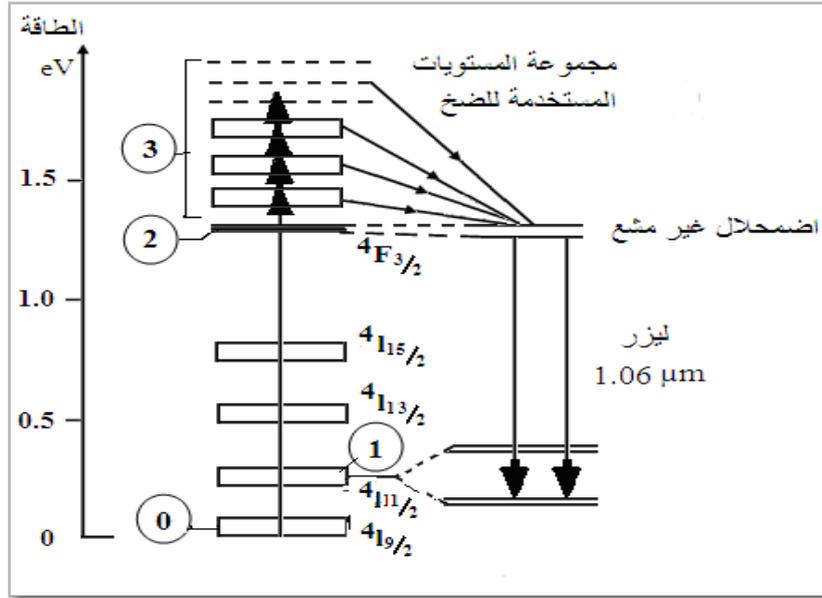
بمقارنة الأستئصال بالليزر النبضي في الطور السائل مع الطرق الكيميائية والفيزيائية الاخرى مثل الأستئصال بالليزر في الفراغ وطريقة المحلول الجيلاتيني الكيميائية (Sol – gel) فان الأستئصال بالليزر النبضي في السوائل يمتلك العديد من الميزات اهمها الكلفة المنخفضة وبساطة الاجراءات وسهولة التحكم في المعلمات [102] .

الأستئصال بالليزر في الطور السائل يمتلك ميزة اضافيه وهي تشكيل محاليل غروية نقية لا تحتوي على الأيونات [103]. هذه المحاليل الغروية يمكن ان يضاف اليها بعض المواد الكيميائية, هذه المواد تكون خافضة للتوتر السطحي وهذا من اجل التحكم بحجم الجسيمات النانوية والاهم من ذلك تمنع حصول التكتلات (Aggregation) للمحاليل النانوية الغروية. وعلى الرغم من كل هذه المزايا التي يمتلكها الأستئصال بالليزر النبضي في السوائل, الا انه يعاني من بعض المشاكل, اهمها التوزيع الواسع لحجم الجسيمات النانوية المنتجة التي تكون اوسع من تلك التي تم الحصول عليها بواسطة التقنيات الاخرى [104] .

15-2 ليزر النديميوم – ياك Nd – YAG Laser

يعتبر ليزر (Nd – YAG) أحد ليزرات الحالة الصلبة, والذي تم اكتشافه عام 1964. الوسط الفعال له عبارة عن بلورة الـ (YAG) و هي عبارة عن اليتريوم- المنيوم- كارنيت (Yttrium-Aluminum-Garnet) المطعم بأيونات النديميوم (Nd^{+3}) بنسبة تطعيم لا تتجاوز (1.5%)، يكون لون البلورة ارجواني. تتميز بلورة الياك بصلادة ضد الكسر, ومقاومة عالية ضد التلف، و نوعية بصرية عالية. يعمل ليزر Nd-YAG بنظام المستويات الرباعية و بنمط نبضي و مستمر، الوسط الفعال يضخ باستخدام المصباح الوميضي (Flash Lamp) إذ يتم تسليط جهد كهربائي بين طرفي المصباح فينتج اشعة ضوئية تمتصها البلورة لتتهيج، أو يضخ

باستخدام ليزر أشباه الموصلات (Diode Laser), [105]. ليزر Nd-YAG يبعث حزمة بطول موجي (1064 nm) تقع في المنطقة تحت الحمراء [106]. الشدة العالية لنبضة الليزر تكون كفاءة لمضاعفة التردد و تولد الطول الموجي 532nm أو توافقيات أعلى 355nm و ذلك لان مضاعفة التردد تؤدي الى تنصيف الطول الموجي. يوضح الشكل (11-2) مخطط مستويات الطاقة لليزر Nd-YAG [107].

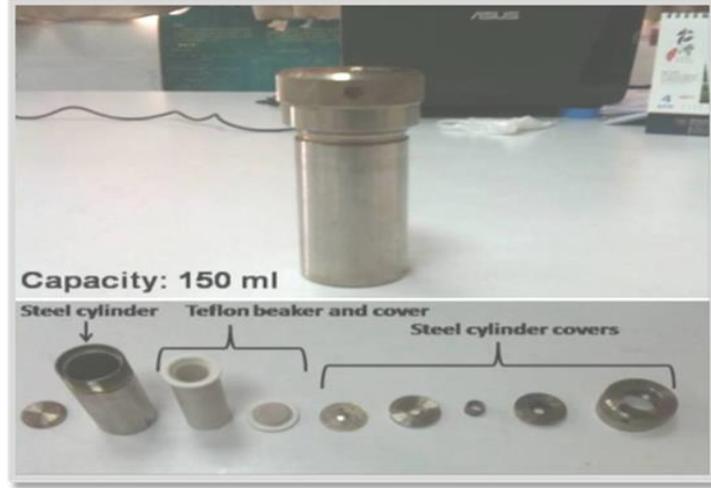


الشكل(11-2) مخطط مستويات الطاقة لليزر Nd-YAG [107].

16-2 طريقة hydrothermal method

لقد بدأ العمل بهذه الطريقة في منتصف القرن التاسع عشر من قبل الجيولوجيين وكان الهدف منه محاكاة المختبر من حيث الظواهر المائية الحرارية الطبيعية. اما في القرن العشرين فقد تم تحديد التوليف الحراري المائي بشكل واضح على أنه تكنولوجيا هامة لتجميع المواد, حيث يمكن تعريف التوليف الحراري المائي على أنه طريقة لتوليف البلورات المفردة عادةً حيث تعتمد على ذوبان المواد في الماء الساخن تحت ضغط معين.

يتم إنتاج المركب الكيميائي في جهاز يتكون من وعاء يسمى الأوتوكليف، الذي يتم توفير المغذيات جنباً إلى جنب مع الماء, الشكل (12-2) يبين اجزاء الاوتوكليف [108].



الشكل (12-2) اجزاء الاوتوكليف [108].

تقنية الهيدرو حرارية معروفة لتوليف وتجميع المواد ضمن التدرج النانوي, إن عمليات التبلور الهايدرو حرارية تتيح التهيئة الكيميائية في التشكل الحبيبي, وتكون الأحجام (من بضعة نانومتر إلى عشرات الميكرونات). تبدأ هذه العملية بالمزيج المائي للمواد, بعد ذلك يتم مزج محلول المواد ووضعها في الأوتوكليف تحت درجة حرارة عالية [110,109]. اهم مزايا طريقة الهايدرو حراري هي القدرة على توليف بلورات من المواد غير المستقرة بالقرب من نقطة الانصهار، وكذلك القدرة على توليف بلورات كبيرة ذات جودة عالية [111]. اما عيوب هذه الطريقة هي التكلفة المرتفعة للمعدات وعدم القدرة على رصد البلورات في عملية نموها [112]

17-2 التطبيق البيئي للمركب النانوي ZnS/rGO

Environmental Application of ZnS/rGO Nanocomposite

تعد الصبغات أحد المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية و ذلك بسبب استخداماتها بكثرة وفي مختلف الصناعات ، فهي تستخدم في الصناعات النسيجية ، وفي الصباغة , في الوان التصوير الفوتوغرافي ، بالإضافة الى استخداماتها في العديد من المجالات الواسعة [113]. تم استخدام العديد من التقنيات لإزالة الصبغة العضوية من المياه ، منها تقنية الامتزاز (Adsorption) حيث تعتبر طريقة مفضلة وذلك لانخفاض التكلفة و سهولة التشغيل [114] . يمكن تعريف الامتزاز على انه ظاهرة تجمع مادة سائلة أو غازية بشكل جزيئات أو ذرات لمادة محددة يطلق عليها المادة الممتزة (Adsorbate), على سطح مادة أخرى صلبة يطلق عليها المادة المازة (Adsorbent) [115] .

1-17-2 انواع الامتزاز Types of Adsorption

العديد من الدراسات تشير الى ان عملية الامتزاز يمكن تصنيفها الى نوعين, امكانية حدوث هذه العملية يعتمد على طبيعة المادة الممتزة و السطح الماز [116] . اذا كان الارتباط بين الجزيئات للمادة الممتزة و السطح الماز بواسطة اواصر فاندرفالز (Vander waals) الضعيفة فيسمى بالامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption)، والذي يعرف بأنه قوى تجاذب فيزيائية تحصل بين السطح الماز و الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح [117]. والامتزاز الفيزيائي له طاقة تنشيط قليلة لا تتجاوز (40 KJ/mol)، هذا النوع من الامتزاز يحدث بكفاءة عند درجة حرارة اعتيادية [118]. وفي حال كان الارتباط بين الجزيئات بأواصر كيميائية قوية فيسمى بالامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) ، و يدعى بهذا الاسم و ذلك لكون السطح فيه تميل الى تكوين اواصر كيميائية, تساهمية أو ايونية أو خليط منها مع الذرات و الجزيئات و الايونات للمادة التي يتم امتزازها [119]. و تحصل هذه العملية على سطح المادة الصلبة بشكل كبير، ويعد هذا النوع من الامتزاز الخطوة الأولى لحدوث تفاعل كيميائي لذا فهو يحتاج الى طاقة تنشيط عالية, يحصل الامتزاز الكيميائي على سطح معين تحت ظروف معينة من درجة حرارة، وضغط , يكون المحتوى الحراري لهذا النوع من الامتزاز اعلى بكثير من الامتزاز الفيزيائي أذ يكون حوالي (80 KJ/mol), [120].

2-17-2 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

Factors affecting the adsorption process

1-2-17-2 درجة الحرارة Temperature

يتأثر معدل الامتزاز بدرجة الحرارة حيث يزداد عند ارتفاع درجة الحرارة و ينخفض عند انخفاض درجة الحرارة، اما بالنسبة لمدى الامتزاز فانه سوف يرتفع في درجات الحرارة المنخفضة و ينخفض بارتفاع درجة الحرارة [121,122] .

2-2-17-2 طبيعة المادة المازة Nature of adsorbent

كفاءة الامتزاز تعتمد على الخواص الفيزيائية و الكيميائية، و بشكل أساسي على المساحة السطحية للسطح الماز فيما يتعلق بوجود المجاميع القاعدية أو الحامضية، فأن المساحة السطحية لها دور كبير في عملية الامتزاز ، فكلما زادت المساحة السطحية بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما زاد عدد المواقع الفعالة للسطح الماز مما يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز [123,124].

3-2-17-2 طبيعة المادة الممتزة Nature of adsorbate

طبيعة المادة الممتزة تؤثر على عملية الامتزاز، حيث يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة، كذلك تتأثر عملية الامتزاز بالخواص الكيميائية للمادة الممتزة من حيث وجود او عدم وجود المجموع الفعالة في تركيب المادة الممتزة، فضلا عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، حيث كلما قلت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول كلما ازدادت سعة الامتزاز [125].

4-2-17-2 تأثير زمن الاتزان Effect of equilibrium time

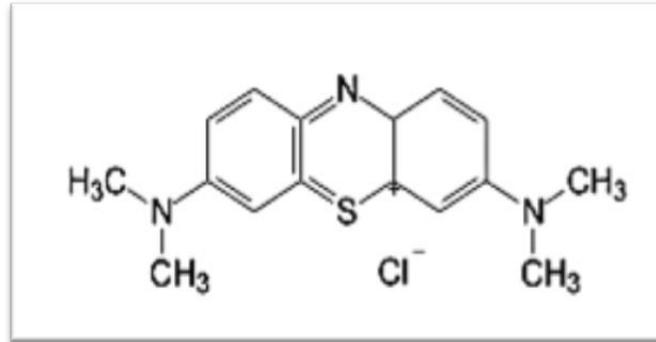
زمن الامتزاز وهو الزمن الذي يحدث خلاله التوازن بين المادة الممتزة و المادة المازة، و قد يكون هذا الوقت ساعات أو ايام [126].

5-2-17-2 تركيز المادة الممتزة Concentration of adsorbate

زيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة، وهذا يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز كنتيجة لزيادة معدل انتشار و انتقال الكتلة على السطح الماز [127].

3-17-2 صبغة الميثيلين الزرقاء Methylene Blue

صبغة الميثيلين الزرقاء اكتشفها (كارو) عام 1878م (مشروع بكلوريوس في الهند) تستخدم بشكل واسع في مصانع النسيج، الصيغة الكيميائية لها (C₁₆ H₁₈ N₃SCl. 3 H₂O)، وزنها الجزيئي (373.91) g/mole، درجة الذوبان (100-110) M، الامتصاص الاعظم (664nm)، صنعتها شركة ميرك الهندية، وقيست تراكيز الصبغات باستخدام جهاز السبكتروفوتوميتر عند طول موجي (665 nm) مقابل منحنى المعايرة [128]. الشكل (2-13) يوضح التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الزرقاء.

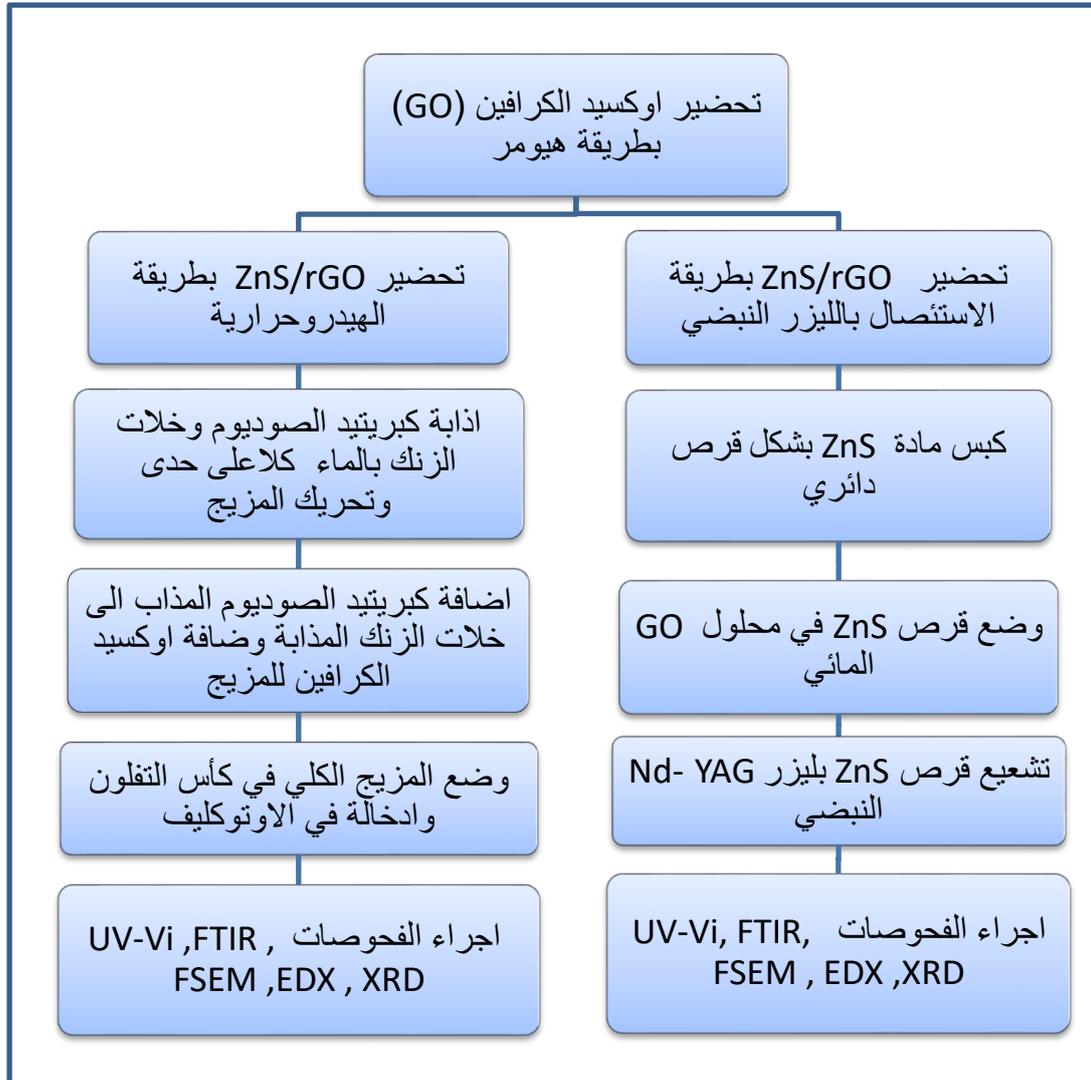


شكل (2-13) التركيب الكيميائي لصبغة الميثيلين الزرقاء [128].

Introduction

1-3 المقدمة

يتضمن هذا الفصل الجانب العملي من الرسالة، سوف يتم وصف التطبيقات العملية التي أجريت و الأجهزة المستخدمة، وتشمل تهيئة الأقراس لمادة (ZnS) باستخدام منظومة الكبس الهيدرووليكي وتحضير مسحوق أكسيد الكرافين (GO)، و تحضير المركب النانوي (ZnS/rGO) بطريقتين الفيزيائية (الاستئصال بالليزر النبضي)، والكيميائية (hydrothermal)، وكذلك يتضمن الأجهزة المستخدمة لأجراء القياسات التركيبية و البصرية ومنها مطيافية امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis)، منظومة حيود الأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة (FSEM)، مطياف تشتت الأشعة السينية (EDX). الشكل (1-3) يوضح مراحل العمل التجريبي.



الشكل (1-3) مراحل العمل التجريبي.

2-3 المواد المستخدمة The material used

يوضح الجدول (1-3) المواد الكيميائية المستخدمة والشركات المصنعة لها.

الجدول (3 - 1) : المواد الكيميائية المستخدمة و الشركات المصنعة لها.

Material.	Chemical formula	Company
Graphite powder	G	China
Potassium Permanganate	KMnO ₄	Fluka – German
Sulfuric Acid	H ₂ SO ₄	Germany
Phosphoric Acid	H ₃ PO ₄	Germany
Hydrochloric Acid	HCL	Mumbai
Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	Spain
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Germany
Ether	CH ₃ - CH ₂ - O - CH ₂ - CH ₃	Spanish
Distilled water	H ₂ O	Iraqi
Zinc Sulfide	ZnS	Sigma
Methylene Blue	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl. 3 H ₂ O	Sigma
Zinc Acetate	ZnC ₄ H ₆ O ₄	Sigma
Sodium Sulfide	S ₂ Na	Sigma

3-3 الأجهزة المستخدمة Instruments

لقد تم استخدام العديد من الأجهزة المختلفة في هذه الدراسة و قد تم ذكرها في الجدول

(2-3) مع الدول المصنعة لها و موقع العمل.

الجدول (2- 3) الأجهزة المستخدمة في الدراسة

Instrument	Company's	Work place
Q-Swached Nd – YAG laser	China	Collage of science for woman, Babylon University
UV-Vis Spectrophotometer	Japan	Collage of science for woman, Babylon University
X- Ray Diffraction (XRD)	Japan	The University of Shahid Bahshte "Tehran" Iran
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	Germany	Collage of science for woman, Babylon University
Energy Dispersive X-ray (EDX)	Japan	The University of Shahid Bahshte "Tehran" Iran
Scanning Electron Microscope (FSEM)	USA	The University of Shahid Bahshte " "Tehran" Iran
Ultracentrifuge	Taiwan	Collage of science for woman, Babylon University
Magnetic stirrer	Iraqi	Collage of science for woman, Babylon University
Oven	China	Collage of science for woman, Babylon University
Ultrasonic Bath	China	Collage of science for woman, Babylon University
Autoclave	Germany	Collage of science for woman, Babylon University

4-3 تحضير أوكسيد الكرافين (GO)

Preparation of Graphene Oxide (GO)

حضر أوكسيد الكرافين باستخدام طريقة Hummer method والتي تعتبر من أكثر الطرق أنتشارا في انتاج كميات كبيرة من أوكسيد الكرافين، تم وضع (1gm) من مسحوق الجرافيت النقي و الناعم و اضافة (120 ml) من حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 , و(13.3 ml) من حامض الفسفوريك H_3PO_4 ، وتحريك المزيج باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic (stirrer) . ثم اضافة (6gm) من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تدريجيا الى المزيج، وتم تحريك المزيج عند درجة حرارة ($50^{\circ}C$) ولمدة (12) ساعة، خلال الدقائق الاولى من التحريك نلاحظ تغير لون المزيج من اللون الاسود الى اللون الاخضر المزرق و باستمرار التحريك لعدة ساعات نلاحظ تغير لون المزيج الى اللون البني الغامق، وبعد اكمال (12) ساعة تم اضافة (4 ml) من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بشكل بطيء في حمام ثلجي، نلاحظ تغير لون المزيج من اللون البني الفاتح الى اللون الأصفر بعد ذلك تم ازالة الحمام الثلجي، تغير لون المزيج يشير الى تكون أوكسيد الكرافين(GO)، بعد ذلك يتم فصل أوكسيد الجرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي عند (8000rpm) لمدة (15 min)، حيث تم الغسل للمرة الاولى باستخدام (30%) من حامض HCL (2-3 times)، بعدها تم الغسل باستخدام (5%) من حامض HCL (2-3 times) ايضا، بعد ذلك تم استخدام الماء المقطر بشكل متكرر (8-10 times) حتى يصبح الرقم الهيدروجيني للمحلول محايدا (7 – 6)، بعدها تم الغسل مرتين باستخدام الإيثانول، ثم الغسل باستخدام (40 ml) من الايثر و لمرة واحدة فقط، بعد ذلك تم ترشيح المعلق الناتج باستخدام ورق الترشيح و تجفيفه عند درجة حرارة الغرفة من اجل الحصول على مسحوق أوكسيد الجرافين(GO) . يوضح الشكل (2-3) مراحل تكوين أوكسيد الكرافين.



الشكل (2-3) مراحل تكوين اوكسيد الكرافين.

5-3 تحضير المركب ZnS / rGO النانوي

Preparation of ZnS / rGO Nanocomposite

تم تحضير المركب ZnS/rGO بطريقتين, طريقة فيزيائية (الاستئصال بالليزر النبضي) وطريقة كيميائية (hydrothermal)

1-5-3 تحضير محلول (GO)

تم وزن (70mg) من مسحوق اوكسيد الكرافين (GO), المحضر بالطريقة المذكورة انفا في الفقرة (3-4) واذابته في (70ml) من الماء المقطر, ومن اجل الحصول على محلول متجانس تم وضعه في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (30 min).

2-5-3 تحضير قرص ZnS

تم استخدام مسحوق كبريتيد الخارصين (ZnS) بعد كبسه على شكل أقراص ذات سمك معين, حيث تم وزن (4 gm) من المسحوق للقرص الواحد, ثم وضع المسحوق داخل أسطوانة مصنعة من الفولاذ المقاوم للصدأ بعد تنظيفها بالايثانول, تم الكبس باستخدام جهاز فحص قوة الانضغاط نوع (JB/T3818-1999), الموضح في الشكل (3-3a), بقوة ضغط مقدارها (2 MPa). بعد الحصول على العينة التي تم كبسها حراريا, تم معالجتها من خلال وضعها في فرن كهربائي وذلك باستخدام فرن التجفيف من نوع (WG43), الموضح في الشكل (3-3b), على درجة حرارة (600°C) و لمدة 24 ساعة, لغرض الحصول على مادة متماسكة وايضا للتخلص من التكسر للأقراص, بعد تسليط حزمة الليزر عليها.



الشكل (3-3) (a) جهاز الكبس المستخدم (b) الفرن الكهربائي

3-5-3 منظومة الاستئصال بالليزر النبضي Laser Ablation System

الشكل (3-4) يوضح جهاز الليزر (Q-Switch Nd: YAG laser), المستخدم في هذه الدراسة لغرض استئصال الجسيمات النانوية, لهدف صلب مغمور في محلول, ذي طول موجي (1064nm)



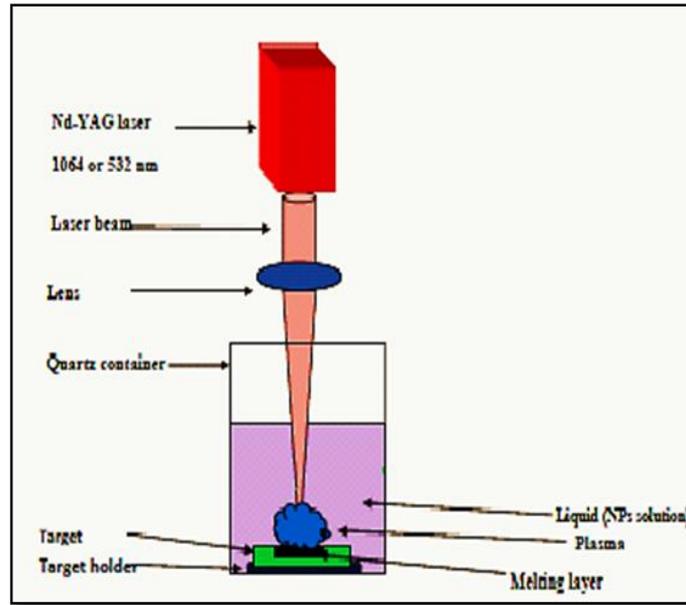
الشكل (3-4) ليزر (Q-switch Nd-YAG laser).

يوضح الجدول (3-3) المعلمات الرئيسية لليزر (Q-Switch Nd: YAG laser).

1064 nm	الطول الموجي
(0 – 1000) mJ	معدل الطاقة
(1 – 6) HZ	التردد
0.1 m rad	الانفراجية
(1 – 1000) Pulses	عدد النبضات
10 n sec	عرض النبضة
(5 – 40) °C	درجة حرارة المحيط
3 mm	قطر الحزمة

4-5-3 تحضير المركب النانوي ZnS/rGO باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (Pulsed Laser Ablation in Liquids)

تم تحضير المحاليل الغروية ZnS/rGO عن طريق التنشيط باستخدام ليزر Nd:YAG النبضي لهدف ZnS الصلب في محلول (GO) المائي، حيث تم وضع الهدف (ZnS)، في وعاء زجاجي مملوء بـ (4ml) من محلول (GO) المائي. تم العمل على عينتين مختلفتين بالطاقات والنبضات، حيث تم تشعيع الهدف بطاقة (800 mJ)، وطول موجي 1064nm، وتردد 6Hz، و عرض نبضة 10ns، وبعدد نبضات pulse (600) بالنسبة للعينة الأولى، أما العينة الثانية فقد تم تشعيع الهدف بعدد نبضات Pulse (400)، و طاقة (500) mJ لكل نبضة بثبات الطول الموجي و عرض النبضة والتردد. وكما هو موضح في الشكل (5-3). بعد اجراء قياس مطيافية الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Vi) تم اختيار عينة واحدة لغرض الدراسة و اجراء الفحوصات.



الشكل (5-3) : الاعداد التجريبي لعملية الاستئصال في السائل.

جدول (4-3) عدد النبضات والطاقة للعينات المحضرة.

الطاقة (mJ)	عدد النبضات (Pulses)
500	400
800	600

بعد ذلك تم تحضير العينة بترسيب المادة الناتجة من عملية التنشيط بالليزر على شريحة من السيليكون، وذلك لغرض إجراء قياسات (XRD ,FSEM ,EDX) .

5-5-3 تحضير المركب النانوي ZnS/rGO بطريقة hydrothermal

تم تحضير المحلول الغروي ZnS/rGO بطريقة الهيدروحرارية , حيث تم قياس 6gm من خلات الزنك $ZnC_4H_6O_4$, و 8gm من كبريتيد الصوديوم Na_2S . بعد ذلك اذيبه (6gm) من خلات الزنك و(8gm) من كبريتيد الصوديوم في 25 ml من الماء المقطر, كلاً على حدة, وتم تحريك المزيج باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic stirrer على درجة حرارة $50^{\circ}C$ وسرعة معينة لمدة نصف ساعة. بعد ذلك. تم إضافة كبريتيد الصوديوم المذاب بالماء المقطر الى خلات الزنك المذابة بالماء المقطر واطافة (5 ml) من اوكسيد الكرافين rGO الى المزيج. واطافة 100 ml من الماء المقطر الى المزيج الكلي, وتحريك المزيج لمدة 15 دقيقة. ثم وضع المزيج الكلي في كأس التفلون وتم اغلاقه جيدا ووضع في اوتو كليف Autoclave, وتم الادخال الى الحاضنة الحرارية على درجة حرارة $150^{\circ}C$ ولمدة 24 ساعة. تم تركه بعد ذلك يوم كامل حتى يبرد, تم غسل المادة النانوية بالماء المقطر 6 مرات, وتجفيفه عند درجة حرارة الغرفة للحصول على مسحوق ZnS/ rGO. الشكل (3-6) يوضح اجزاء الاوتوكليف والحاضنة الحرارية.



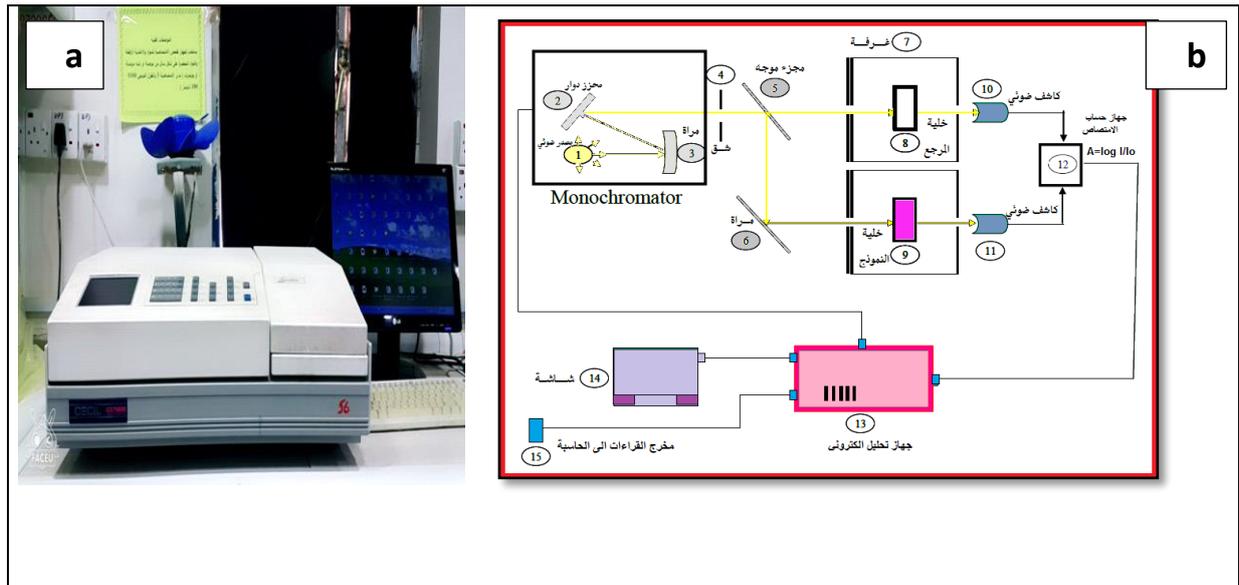
الشكل (3-6) : اجزاء الأوتوكليف (a), الحاضنة الحرارية (b).

3-6 أجهزة القياس Measuring Instruments

3-6-1 مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Vi)

UV-Visible spectroscopy

لقد تم قياس اطياف الامتصاص لمحاليل المركب النانوي ZnS /rGO المنتج بالطريقة الكيميائية والفيزيائية باستخدام (UV-Visible spectroscopy) ذو الحزمة الطيفية المزدوجة، نوع (CECIL CE 7200) (ENGLAND)، تم وضع المحاليل في حاوية من الكوارتز بعد اجراء عملية المعايرة و تصفير الجهاز، و يوضح الشكل (3-7) الجهاز المستخدم في هذا البحث . ان اغلب الاجهزة المستخدمة بطرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية، هي نفسها المستخدمة بطرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية لذلك في العادة يتم دراستهما معا، وهذا الجهاز يعمل ضمن المجال من (190 – 1100)nm .



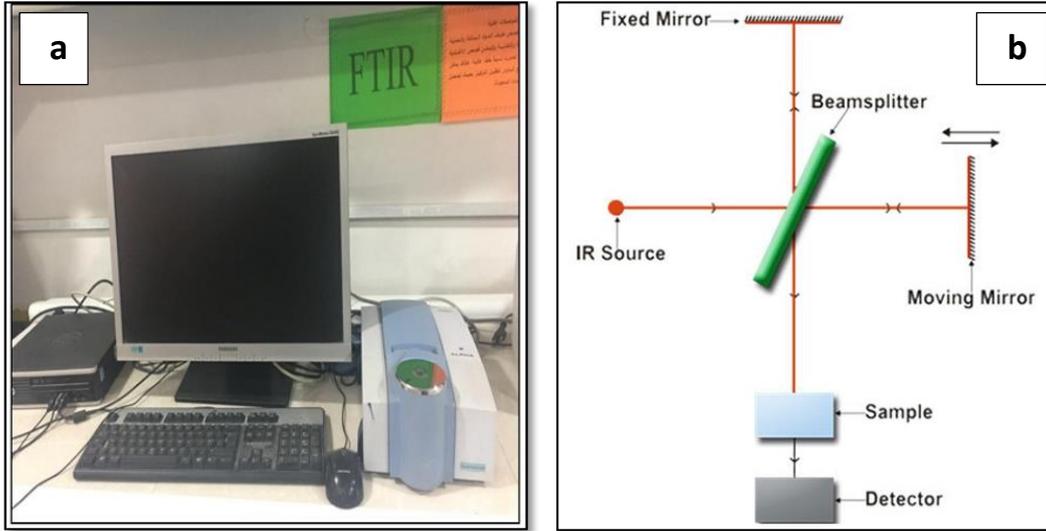
الشكل (3-7) (a) جهاز UV-Vis (b) مخطط الجهاز .

الطيف الإلكتروني للمركب هو منحنى يبين تغيير الشدة للامتصاص مع تغيير الطول الموجي للأشعة المارة بمحلول المركب تحت الدراسة، و الفائدة من هذا المنحنى هي التعرف على الطول الموجي الذي يكون عنده شدة الامتصاص أعلى ما يمكن و يرمز له بالرمز λ_{max} .

3-6-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier Transmission Infrared Spectroscopy

استخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء لغرض تشخيص المجاميع التركيبية في العينات المحضرة بطريقة التنشيطية بالليزر النبضي وطريقة hydrothermal، تم فحص العينات باستخدام جهاز FTIR الماني الصنع (Germany)، حيث تم وضع بعض القطرات في الجهاز، ويعمل الجهاز ضمن المدى $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$. الشكل (8-3) يوضح جهاز FTIR.



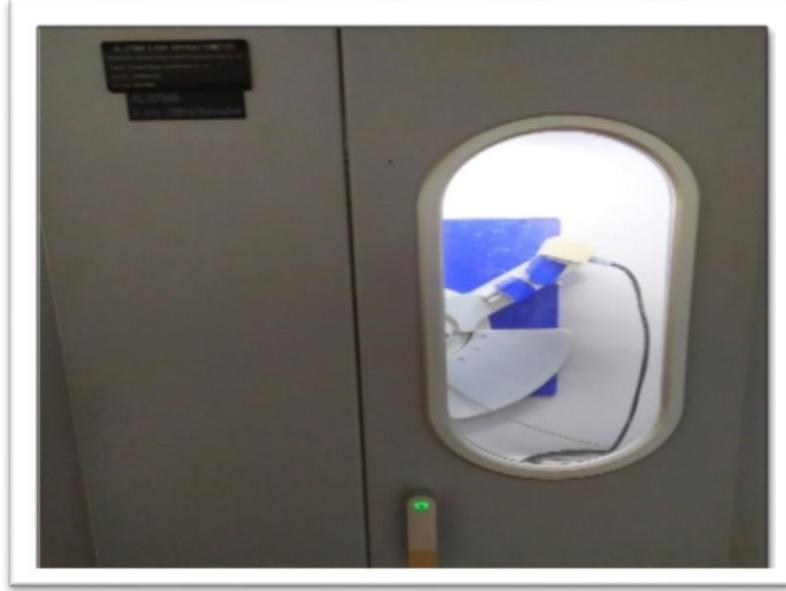
الشكل (8-3) (a) جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR), (b) مخطط الجهاز.

3-6-3 حيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction

استخدام جهاز حيود الأشعة السينية وذلك لمعرفة التركيب البلوري لأغشية المركب النانوي ZnS/ rGO المحضرة بطريقة التنشيطية بالليزر النبضي وطريقة hydro thermal حيث تم فحص العينات باستخدام جهاز (XR-DIFRACTOMETER/ 6000) نوع (Shimadzu) والموضح في الشكل (9-3)، حيث يتم التعرف على التركيب البلوري للأغشية الرقيقة باستخدام فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD)، أن متوسط حجم البلورة للمادة يلعب دوراً في خواص المادة و يمكن ايجاده من معادلة ديبياي – شيرر [129]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \dots(1-3)$$

D: الحجم الحبيبي Crystallite Size ، λ : الطول الموجي للاشعة السينية ، β : منتصف العرض عند أعظم شدة (FWHM), θ : تمثل زاوية حيود براغ.



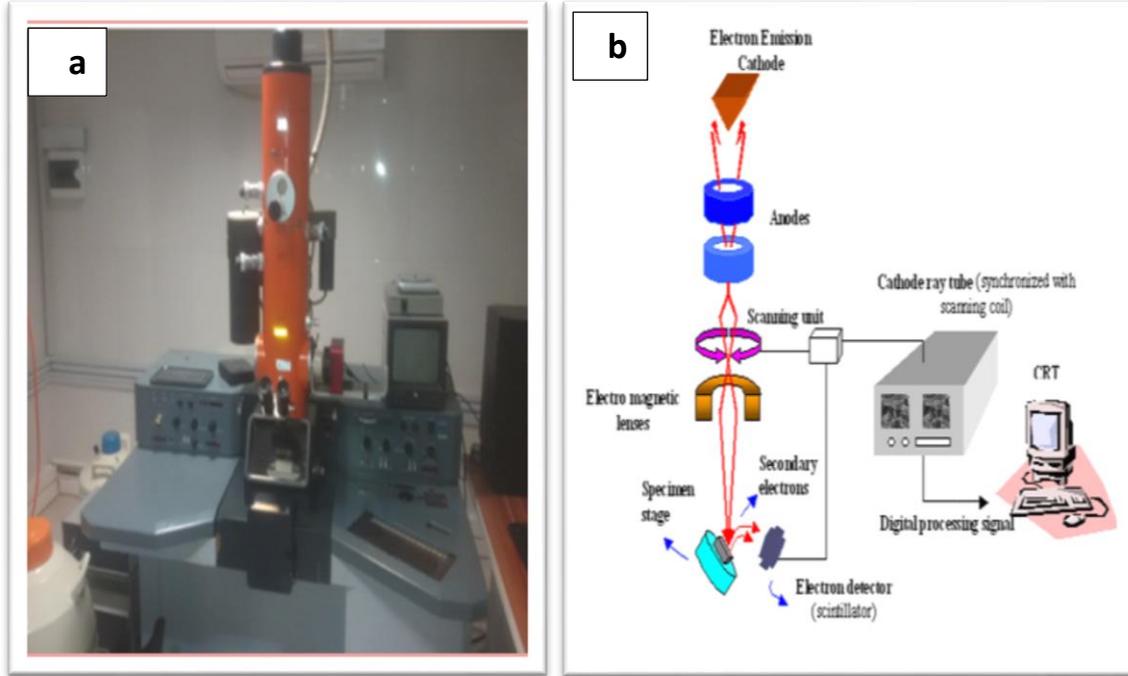
الشكل (9-3) جهاز حيود الاشعة السينية (XRD).

3-6-4 المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة (FSEM)

Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة عن طريق مسح تلك العينة مع شعاع من الإلكترونات بدلاً من موجات الضوء، وتحرر هذه الإلكترونات بمصدر انبعاث مجالي (Electron Gun) يتم فيه مسح العينة وفقاً لأنماط متعرجة و تتسارع في ارتفاع تدرج المجال الكهربائي. توجد أعمدة فراغ عالية من الإلكترونات الأولية تثبت بواسطة العدسات الإلكترونية لتحضير شعاع المسح الضوئي الضيق الذي يقصف المادة، و نتيجة لذلك تنشأ إلكترونات ثانوية و إلكترونات استطاراة خلفية من كل بقعة على الجسم، و بما أن طاقة هذه الإلكترونات الثانوية صغيرة جداً فإن تلك المتولدة في المنطقة العميقة من العينة يتم امتصاصها بسرعة من خلال العينة نفسها بينما تنبعث تلك المتولدة في أعلى السطح من العينة فقط، و هذا يعني أن الإلكترونات الثانوية حساسة جداً للأسطح. يوضح الشكل (3-10) صورة المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة المستخدم في البحث ذي المواصفات (type – S – 1640 – HITACHI company Japan) حيث تقوم كواشف هذا الجهاز باستلام الإلكترونات

المتحررة و تحولها الى صورة ضوئية يمكن رؤيتها على شاشة أو صورة رقمية و بذلك تنتج صورة ثلاثية الأبعاد .



الشكل (10-3) (a) صورة للمجهر الالكتروني الماسح (SEM) (b) مخطط الجهاز.

3-6-5 مطياف تشتت طاقة الأشعة السينية (EDX)

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

هو احد انواع مطياف الاشعة السينية يستخدم لتحليل العناصر للتعرف على الخواص الكيميائية للعينات. يعتمد على الاشعة السينية و التي تنشأ عن التأثير المتبادل بين الجسيمات المشحونة فمثلا حزمة من الالكترونات الساقطة مع الإلكترونات لمادة العينة وهكذا يمكن التعرف على التركيب. حيث يتم قياس طاقة فوتونات الأشعة السينية الناتجة. عندما يمتص المكشاف الفوتون ضمن المنطقة الحساسة، ينتج عن ذلك عدد متناسب من الإلكترونات تحدث عملية تضخيم لها بحيث نحصل على معيار كمي يستخدم مؤشرا ليعطي قيمة تظهر كقيمة طاقة و ذلك على محور السينات في الطيف الناتج، تتراوح قيمة دقة المكشاف بين (120-140) eV.

7-3 التطبيق البيئي للمركب النانوي ZnS/rGO

Environmental Application of ZnS/rGO Nanocomposite

تم تحضير محلول صبغة الميثيلين الزرقاء ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) بتركيز (1×10^{-6}) (M) و ذلك بإضافة (0.004 gm) من المسحوق للصبغة بحجم (100 ml) من الماء المقطر بحسب العلاقة أدناه :

$$W = \frac{M \times V \times C}{1000} \quad \dots\dots(3 - 2)$$

بحيث أن :

(W) يمثل وزن الصبغة الضروري ليتم الحصول على التركيز المطلوب في وحدة (gm). (C) التركيز المطلوب تحضيره في وحدة (M). (V) حجم المذيب الواجب اضافته للمادة (cm^3). (M) الوزن الجزيئي الى الصبغة المستعملة (gm/mol).

بالإضافة الى ذلك، تم تخفيف التركيز المحضر مسبقاً بإضافة حجم معين من المذيب (الماء المقطر) الى حجم معين من التركيز العالي و ذلك باستخدام علاقة التخفيف التالية :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \dots\dots(4 - 2)$$

حيث أن: C_1 : التركيز الاول (العالي)، V_1 : الحجم اللازم من التركيز (العالي)، C_2 : التركيز الثاني (الخفيف)، V_2 : الحجم اللازم أضافته للتركيز الأول للحصول على التركيز الثاني.

Introduction

1-4 المقدمة

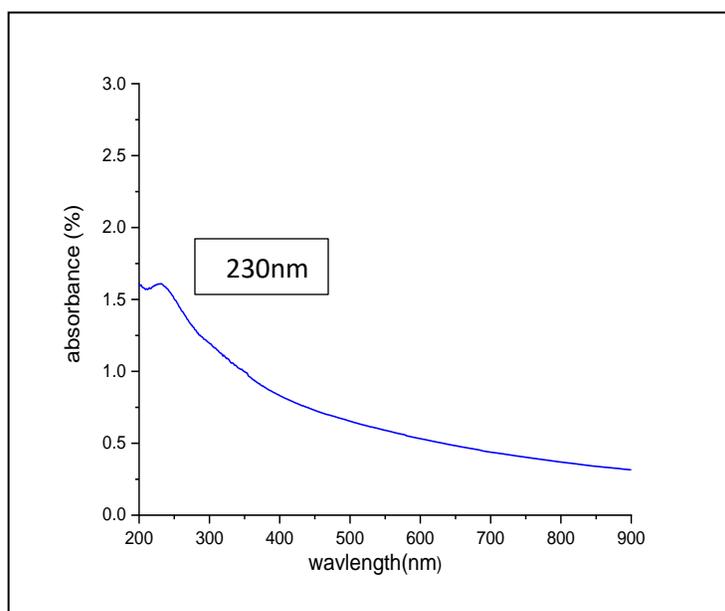
هذا الفصل سوف يتناول عرض نتائج الفحوصات البصرية التي تم الحصول عليها من خلال جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV - Vis) و التركيبية من خلال اجهزة (EDX ،FSEM ،FTIR ،XRD) للمركب النانوي ZnS/rGO و المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في طور السائل (PLAL) وطريقة (hydrothermal) و مناقشتها .

2-4 نتائج اطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV - Vis)

UV-Visible Absorption Spectra

1-2-4 طيف أوكسيد الكرافين Spectra of Graphene Oxide

تم دراسة طيف الامتصاص للأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) لأوكسيد الكرافين, المحضر بطريقة هيومر المعدلة والمذكورة ضمن الفقرة (4-3)، الشكل (4 -1) يوضح طيف الامتصاص للمحلول المائي لأوكسيد الكرافين (GO) ، حيث وجدت قمة امتصاص عائدة الى GO عند (230nm) تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$)، نتيجة وجود الأصرة (C-C) [130]



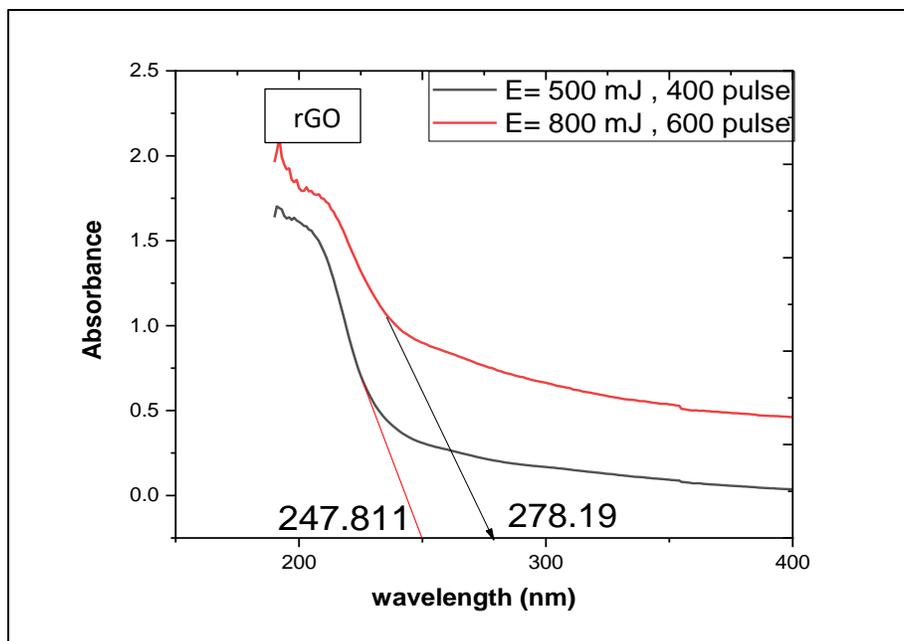
الشكل (1-4) طيف امتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) لاوكسيد الكرافين .

2-2-4 طيف المركب ZnS/rGO

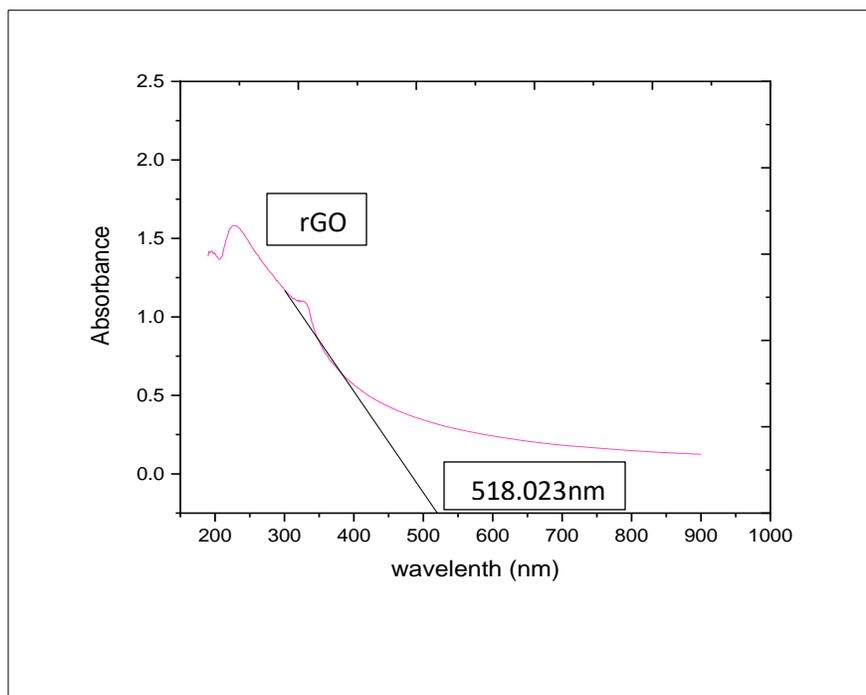
كذلك تم تحليل أطياف الامتصاص للمادة ZnS/rGO المحضرة بطريقة الهيدروحرارية وطريقة الاستئصال بالليزر النبضي باستخدام ليزر Nd – YAG ذو (الطول الموجي 1064 nm ، و بتردد 6 Hz ، و عرض نبضة (10 n sec))، الشكل (2-4) يوضح اطياف الامتصاص للعينات المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي، ومن خلال النتائج للعينة الاولى (E=800 mJ, p=600 pulse)، وجدت قمة امتصاص عائدة الى rGO تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$)، نتيجة وجود الأصرة (C-C)، كما تبين أن حافة الامتصاص (λ_{edg}) بتمثيل المماس عند الطول الموجي (278.19) nm والتي ترجع الى تكون جسيمات ZnS النانوية ، من خلال هذا ، يتضح وجود إزاحة نحو اللون الأزرق (Blue shift) بسبب ظاهرة الحصر الكمي بالمقارنة مع كبريتيد الزنك النقي (336) nm [131]. اما العينة الثانية (E= 500 mJ, p=400 pulse)، كذلك وجدت قمة امتصاص عائدة الى rGO تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$)، نتيجة وجود الأصرة (C-C)، وكانت حافة الامتصاص (λ_{edg}) بتمثيل المماس عند الطول الموجي (247.811) nm والتي ترجع ايضا الى تكون جسيمات ZnS النانوية وهذا يدل على وجود إزاحة نحو اللون الأزرق (Blue shift) وهذا بسبب ظاهرة الحصر الكمي [132]. ولقد تم اختيار العينة الاولى للقياس لكونها اعطت نتائج افضل من ناحية التطبيق في ازالة الملوثات . اما نتائج العينة المحضرة بطريقة hydrothermal، وجدت قمة امتصاص عائدة الى rGO تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$)، نتيجة وجود الأصرة (C-C)، كذلك وجد أن حافة امتصاص (λ_{edg}) بتمثيل المماس عند الطول الموجي (518.023) nm والتي تعود الى تكون جسيمات ZnS النانوية ، من خلال النتائج ، يتضح وجود إزاحة نحو اللون الاحمر (Red shift) بالمقارنة مع كبريتيد الزنك النقي (336) nm، وكما موضح بالشكل (3-4).

تم حساب فجوة الطاقة للخليط باستخدام طريقة Touc plot [133]. لعينة الاستئصال بالليزر النبضي وكانت حوالي 4.942 eV وكما موضح في الشكل (4-4). حيث كانت فجوة الطاقة في معظم الدراسات (ZnS Bulk) 3.8 eV، اذ ان جسيمات كبريتيد الزنك النانوية (ZnS- NPs) ذات فجوة طاقة واسعة (3.5 – 3.8) eV. تم التوصل مؤخرا الى امكانية استخدامها في العديد من التطبيقات [134]. اما فجوة الطاقة للعينة المحضرة بطريقة hydrothermal، كانت

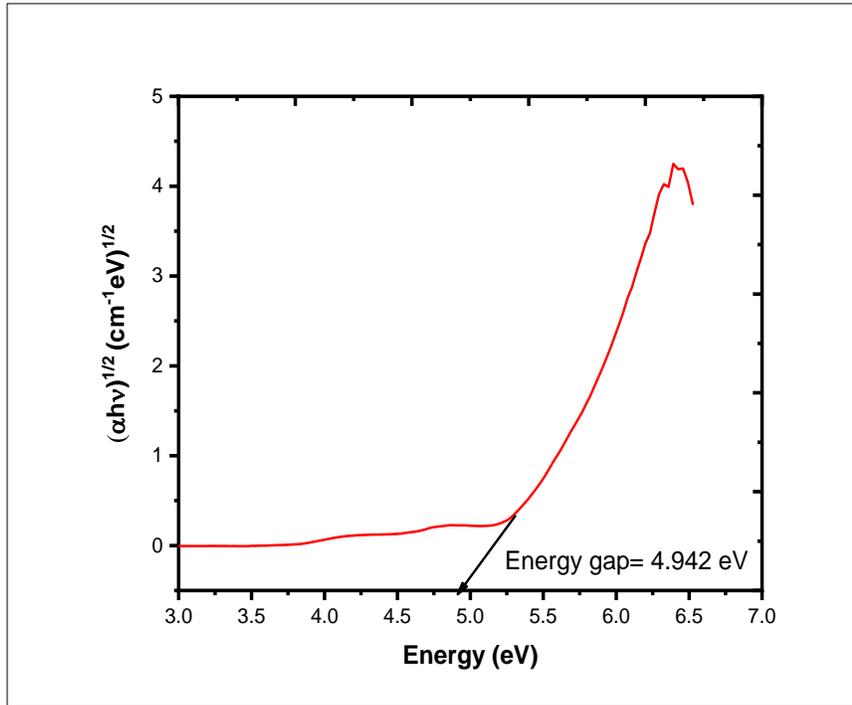
حوالي 2.963 eV كما موضح في الشكل (4-5). ان حصول الإزاحة الحمراء تؤدي الى نقصان في فجوة الطاقة لمادة ZnS.



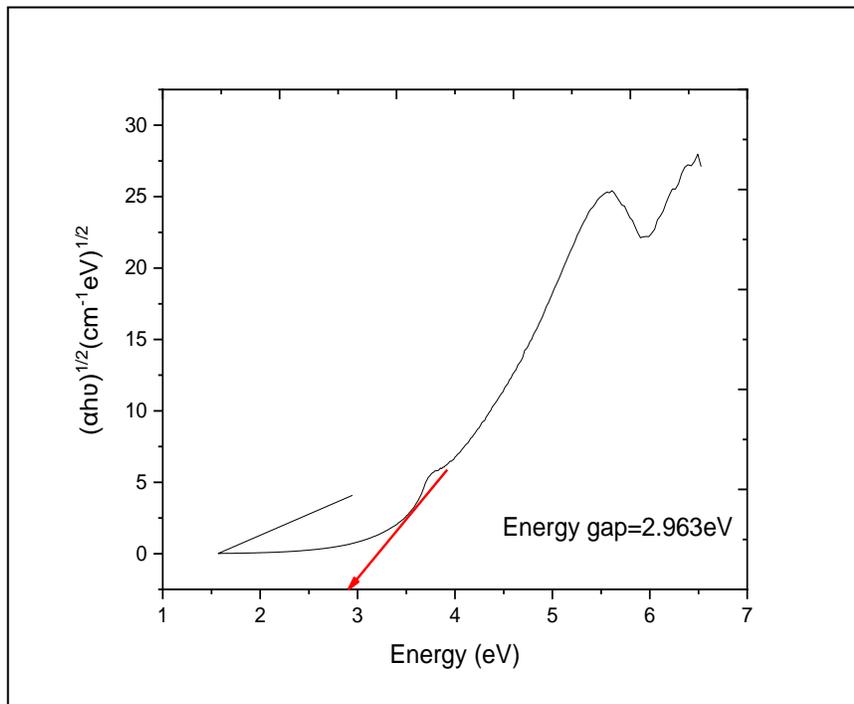
الشكل (2-4) طيف الامتصاص لعينات لاستئصال بالليزر النبضي



الشكل (3-4) طيف الامتصاص لعينة hydrothermal



الشكل (4-4) فجوة الطاقة لعينة الاستئصال بالليزر النبضي

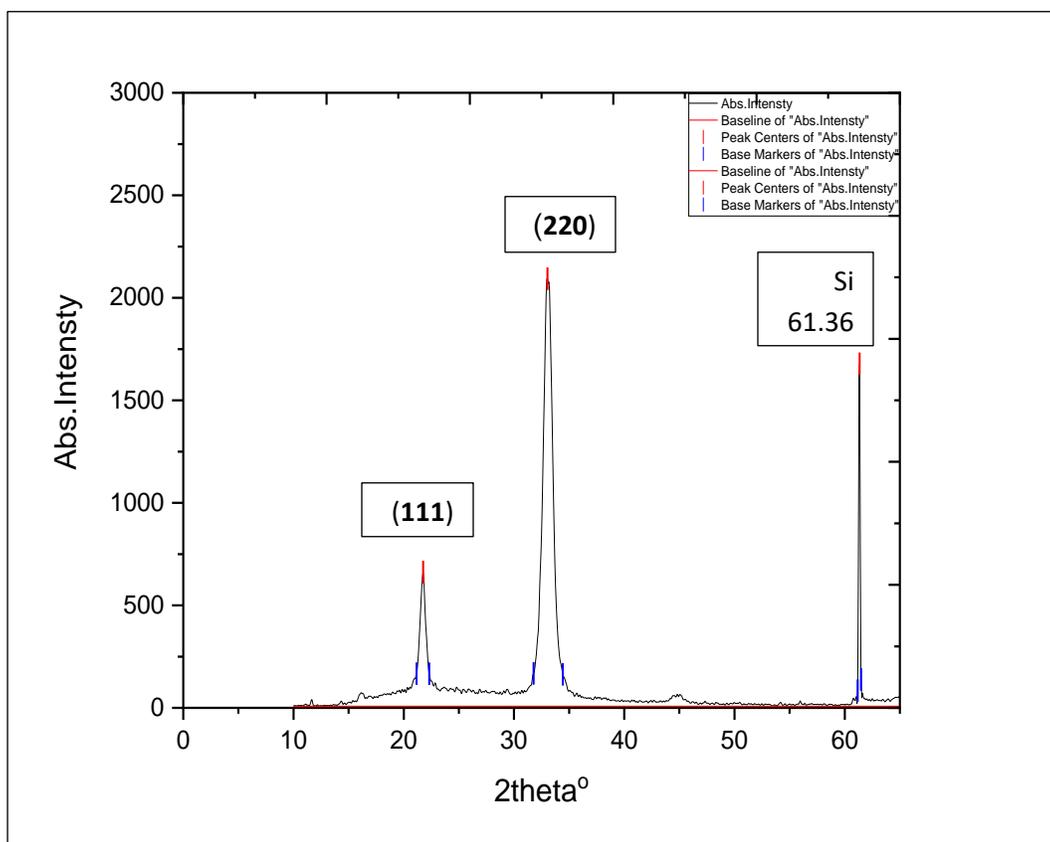


الشكل (5-4) فجوة الطاقة لعينة hydrothermal

3-4 نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (XRD)

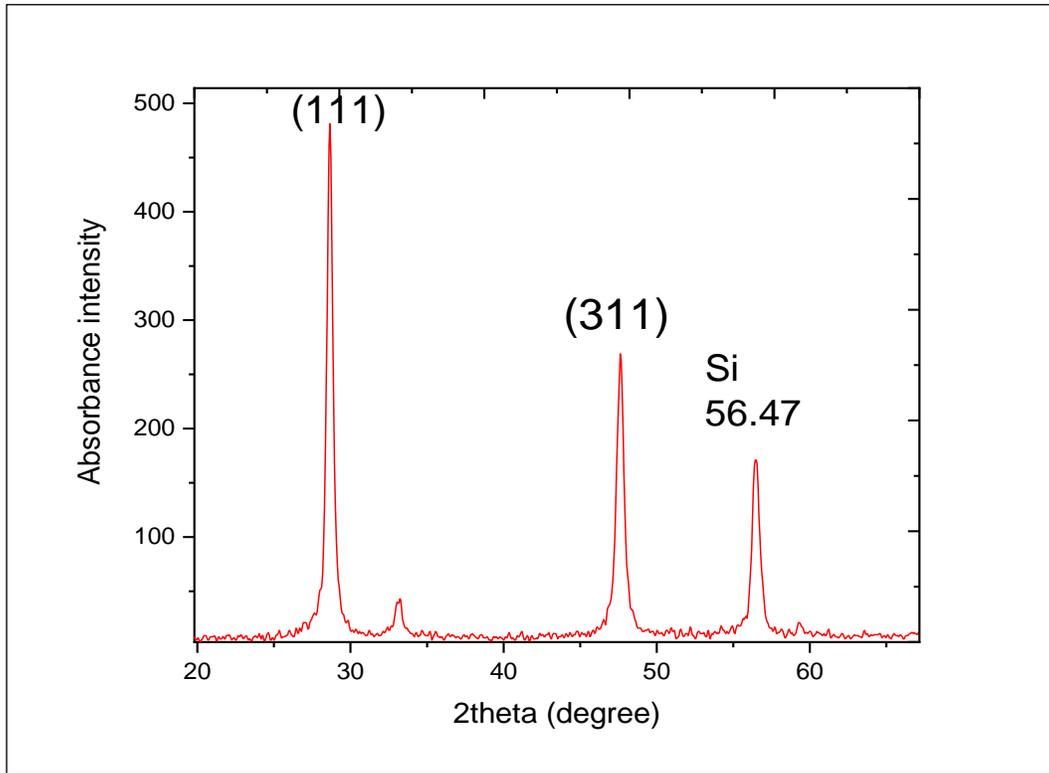
Results of X-Ray Diffraction measurements

استخدام طيف حيود الأشعة السينية لغرض دراسة التركيب البلوري للعينات المحضرة بالطريقة الفيزيائية والكيميائية، يوضح الشكل (6-4) طيف حيود الأشعة السينية لعينة الاستئصال بالليزر النبضي حيث أظهر طيف (XRD) حزمة بلورية عند $2\theta = 21.76^\circ$ and 33.04° والمقابلة لمعاملات ميلر (111) ، (220) على التوالي ، وتم حساب الحجم الحبيبي باستخدام معادلة شيرير بعد تحويل الزوايا من مقياس درجة إلى نصف قطرية إذ أن أقل قيمة لحجم الجسيم كانت عند الذروة 33.04° ، وكان القطر حوالي 8.359 نانومتر ، وهذا يحدث بسبب ظاهرة الحصر الكمي كما هو واضح في الجدول (1-4).



الشكل (6-4) طيف (XRD) للمركب النانوي ZnS/rGO لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.

يوضح الشكل (7-4) طيف حيود الأشعة السينية لعينة hydrothermal, حيث أظهر طيف (XRD) حزمة بلورية عند $2\theta = (28.6, 47.63)$, والمقابلة لمعاملات ميلر (111), (311) على التوالي. وتم حساب الحجم الحبيبي باستخدام معادلة شيرر بعد تحويل الزوايا من مقياس درجة إلى نصف قطرية اذ بلغ الحجم الحبيبي عند اعلى قمة $2\theta = 28.6^\circ$ حوالي 59.8 نانوا متر كما هو واضح في الجدول (1-4).



الشكل (7-4) طيف (XRD) للمركب النانوي ZnS/rGO لعينة hydrothermal.

عند حساب الحجم البلوري، أظهرت النتائج أن أقل قيمة للحجم البلوري كانت عند الذروة 33.04° لتقنية التشخيصية بالليزر وهذه القيمة هي اصغر من قيمة الحجم البلوري اذا ما قورنت بالنتيجة المحسوبة بطريقة hydrothermal، كما هو موضح في الجدول (1-4).

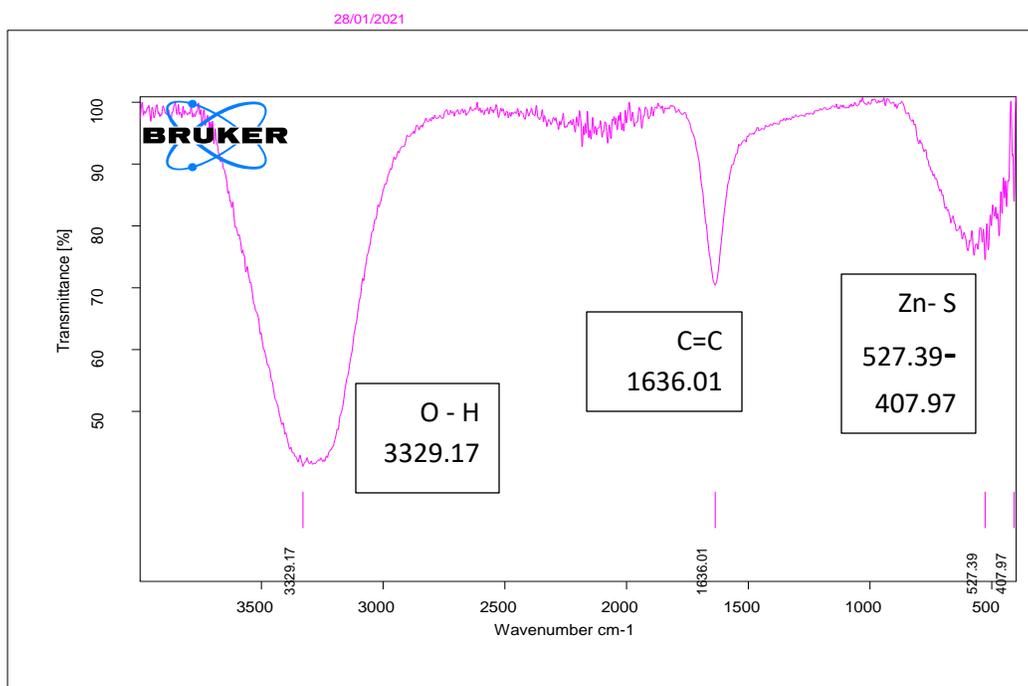
الجدول (1-4) قيم أطياف XRD لعينة التشظية بالليزر وتقنية hydrothermal

Intensty	2 theta ⁰	FWHM	Peak Center	crystallite size (D) nm
2396.34(laser ablation)	34.42	0.99123	33.04	8.359659
452.62(hydrothermal method)	28.66	1.3427	28.64	59.8

4-4 نتائج قياسات الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير (FTIR)

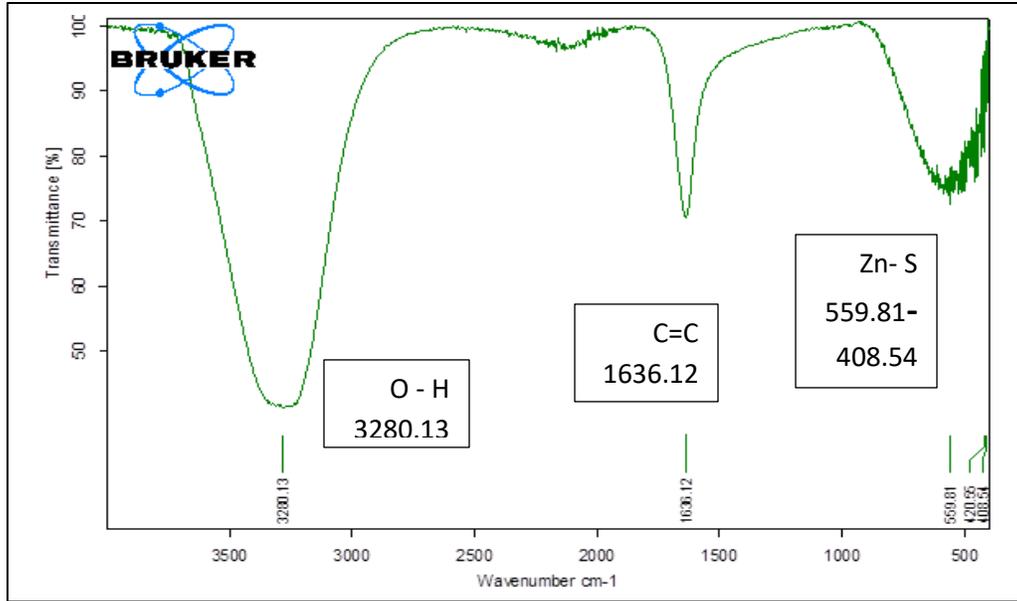
Results of Fourier Transform Infrared Spectroscopy measurement (FTIR)

تم دراسة طيف FTIR لتحديد المجاميع الوظيفية الموجودة في كل من العينتين المحضرتين بالطريقتين الفيزيائية والكيميائية، والتي عادة ما تتأثر بطبقات الماء، وتشكل مجموعة من الروابط الكيميائية. يوضح الشكل (4-8) طيف FTIR لـ ZnS / rGO لعينة الاستئصال بالليزر النبضي، بشكل عام، أظهر النتائج، حزمة امتصاص في 3329.17 cm^{-1} تعزى إلى مجموعة الهيدروكسيل (O - H)، وظهرت كذلك، وجود حزمة امتصاص في 1636.01 cm^{-1} تعزى إلى وجود الأصرة (C = C) العطرية (الأوروماتية) [135]. تُعزى عمليات الامتصاص عند 527.39 cm^{-1} و 407.97 cm^{-1} إلى تمدد اهتزازات روابط ZnS وتتفق مع النتائج في [136].



الشكل (8-4) طيف FTIR لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.

الشكل (9-4) يوضح طيف FTIR لـ ZnS / rGO لعينة hydrothermal, أظهر النتائج ، حزمة امتصاص في 3280.13 cm^{-1} تحدث بسبب اهتزازات الانحناء لجزيئات الماء الممتز واهتزازات التمدد لمجموعات الهيدروكسيل (O – H) , وظهرت كذلك, وجود حزمة امتصاص في 1636.12 cm^{-1} ترجع إلى النطاق (C = C) المستوي واهتزازات المجموعات العطرية لـ rGO اما عمليات الامتصاص عند 559.81 cm^{-1} و 408.54 cm^{-1} تعزى إلى تمدد اهتزازات روابط ZnS والجدير بالذكر أن جميع القمم المذكورة أعلاه قد لوحظت بالنسبة إلى ZnS-rGO المركب النانوي المحضر بالتشظية بالليزر .

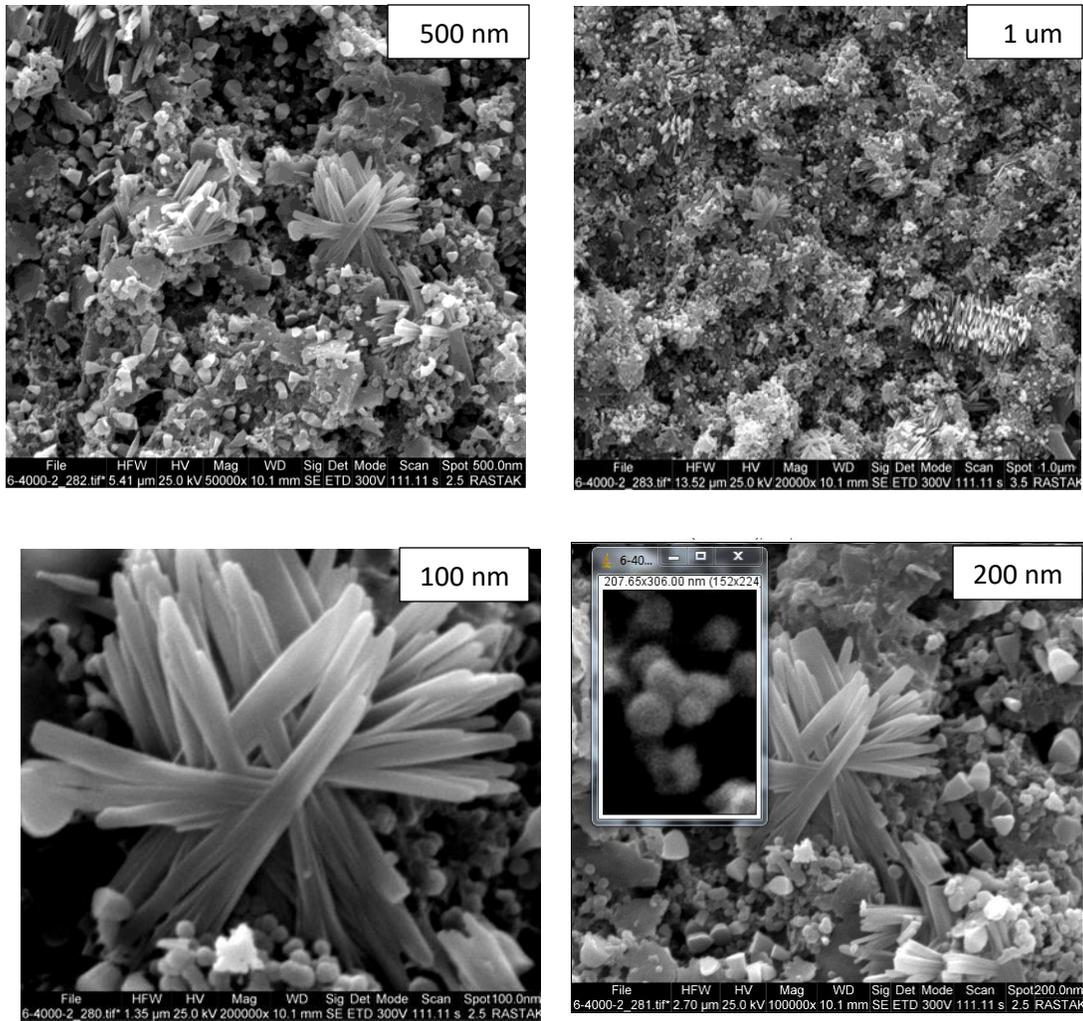


الشكل (9-4) طيف FTIR لعينة hydrothermal

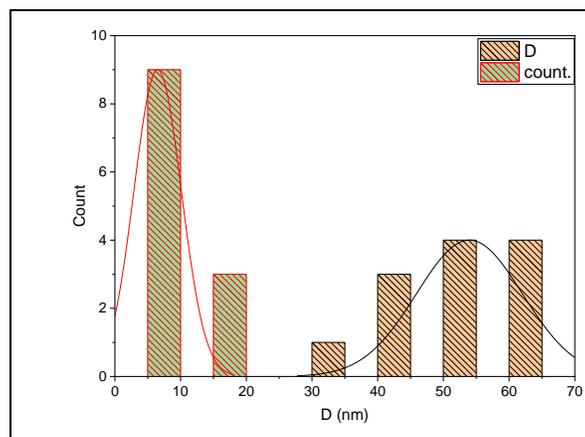
5-4 نتائج قياسات المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FSEM و EDX

FESEM and EDXS Analyses

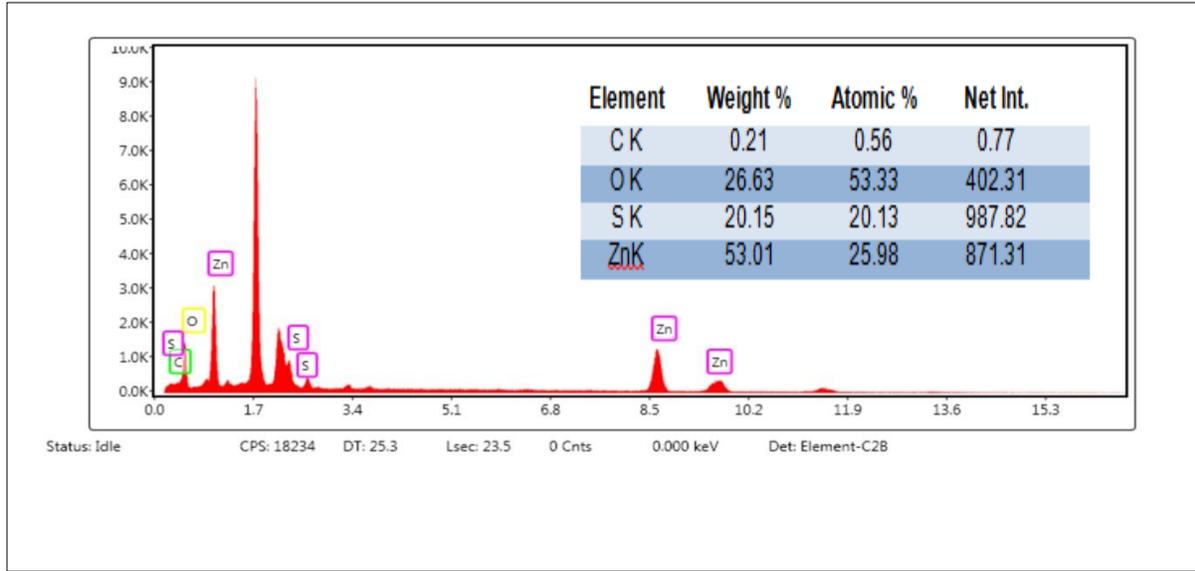
استخدام جهاز FSEM للتعرف على الخصائص المورفولوجية لعينات المركب النانوي ZnS/rGO المحضرة بالطريقة الفيزيائية والطريقة الكيميائية ، وبدراسة جزء من إحدى الصور لعينة الاستئصال بالليزر النبضي الشكل (10-4)، أظهرت النتائج تكوين جسيمات نانوية كروية متكئة منتشرة بصورة متساوية على صفائح rGO، وكانت بأبعاد وقياسات مختلفة لأقطارها ، حيث كانت حوالي 54 nm، إذ تم حسابها باستخدام برنامج image J كما هو واضح من الشكل (4-11)، بالإضافة إلى وجود جسيمات ذات أقطار أقل من ذلك ، ويرجع هذا التكوين إلى حدوث ظاهرة الحصر الكمي. أظهرت نتائج تحليل تشتت طاقة الأشعة السينية EDX وجود نسبة عالية لكل من عناصر Zn, S, C, O وهذا يدل على ان المادة المحضرة بطريقة التشضية بالليزر ذات نقاوة عالية وة عدم وجود شوائب كما هو واضح بالشكل (4-12)



الشكل (10-4) صور SEM لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.

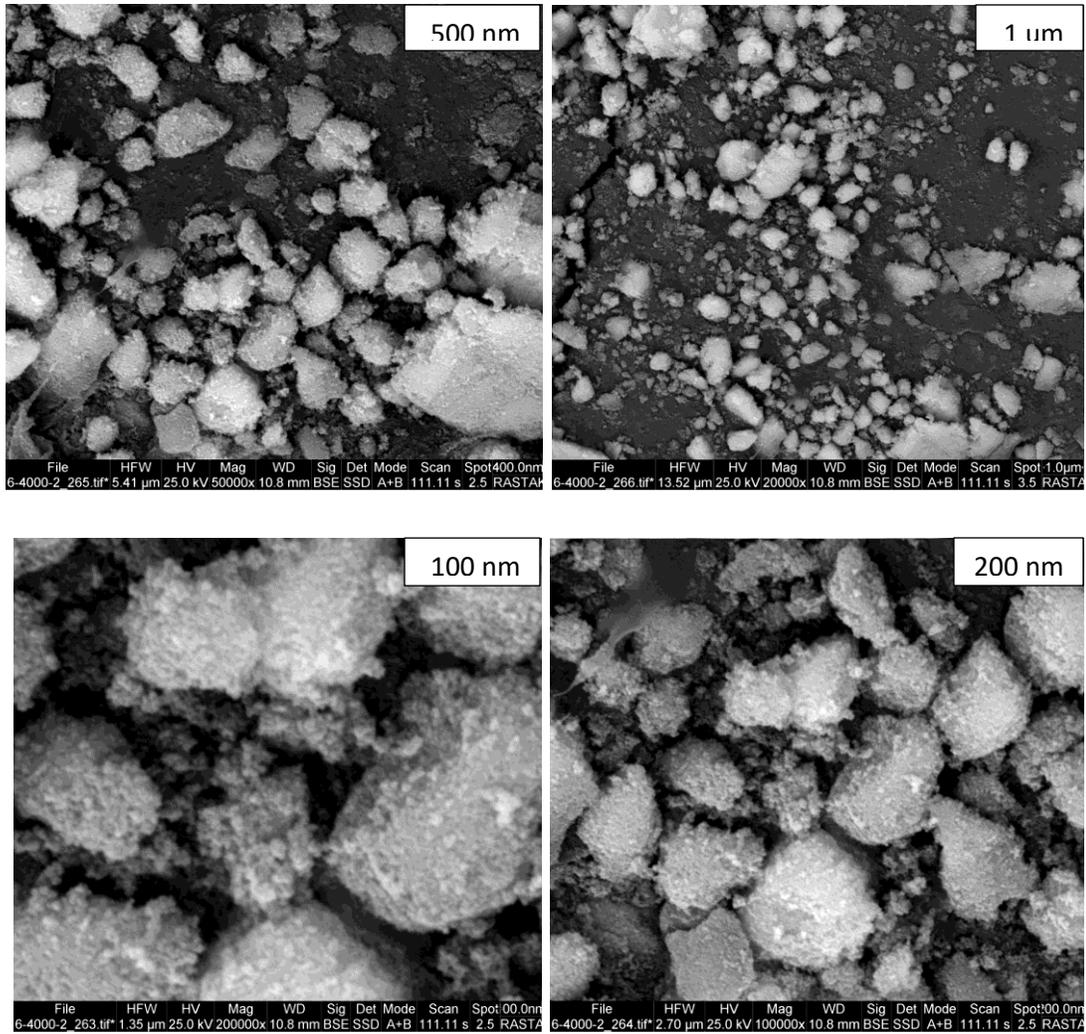


الشكل (11-4) دالة التوزيع لجزء من الرسم البياني SEM لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.

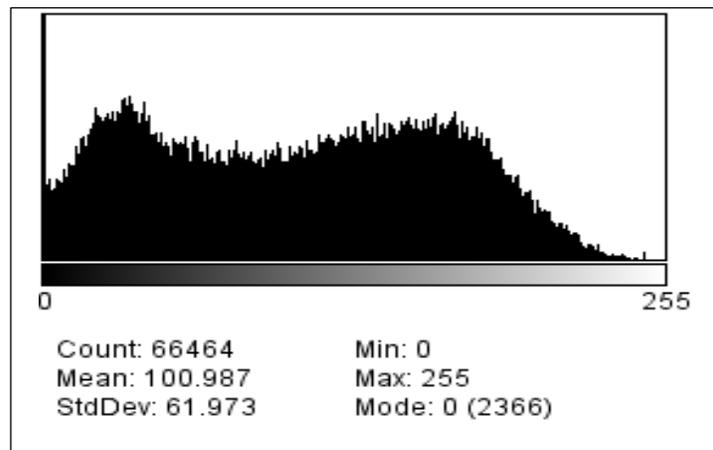


الشكل (12-4) EDAX لمركب ZnS / rGO مع نسب العناصر لعينة الاستئصال بالليزر النبضي.

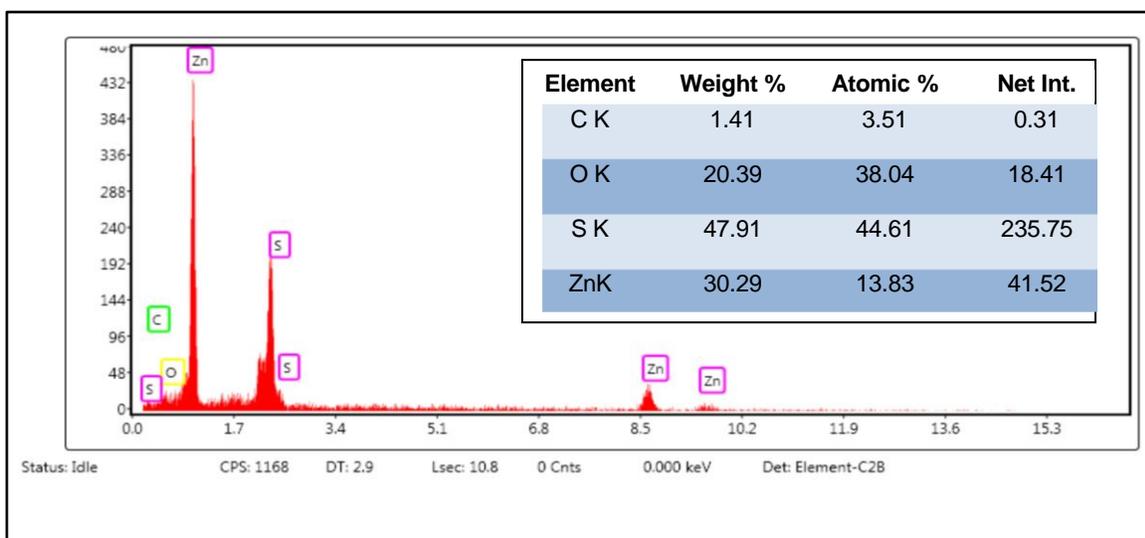
وبدراسة الصور لعينة hydrothermal الشكل (13-4)، أظهرت النتائج تكوين جسيمات كروية نانوية بأبعاد وقياسات مختلفة لأقطارها، حيث كان متوسط معدل الجسيمات حوالي (100.9 nm) وتم حسابها باستخدام برنامج image J أيضا لاحظ الشكل (14-4)، مع وجود جسيمات ذات أقطار أقل من ذلك. أظهرت نتائج تحليل تشتت طاقة الأشعة السينية EDX وجود نسبة عالية لكل من عناصر Zn, S, O, C . نلاحظ النقاوة العالية وعدم وجود شوائب كما هو واضح بالشكل (15-4)



الشكل (13-4) صور SEM لعينة hydrothermal.



الشكل (14-4) دالة التوزيع الكلية للرسم البياني SEM لعينة hydrothermal.



الشكل (15-4) EDAX لمركب ZnS / rGO مع نسب العناصر لعينة hydrothermal.

6-4 تطبيق إزالة الصبغة من الماء باستخدام المركب النانوي ZnS/rGO

Application of removing dye from water using ZnS/rGO nanocomposite

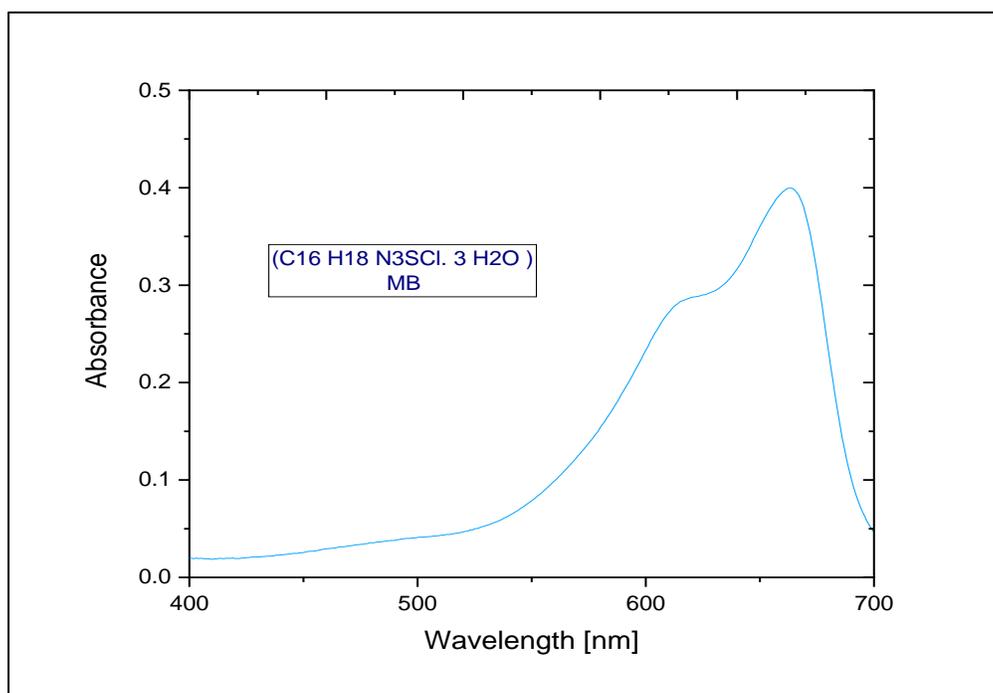
استخدمت دراسة تطبيقية في هذا البحث للتعرف على طبيعة سلوك وتصرف المركب النانوي عند إضافة صبغة معينة عليه مثل صبغة الميثيلين الزرقاء ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$). حيث تم إجراء فحوصات طيفية بجهاز قياس الامتصاصية UV-Visible على كل من صبغة الميثيلين والمركب النانوي، الشكل (16-4) يوضح طيف امتصاصية UV-Vis لصبغة الميثيلين الزرقاء. تم تطبيق المركب النانوي ZnS / rGO والمحضر بالطريقتين لإزالة صبغة الميثيلين الزرقاء ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) التي تستخدم في تلوين الجلود والمنسوجات. تم إذابة (4 mg) من الصبغة في (100 ml) من الماء المقطر بعد ذلك تم إضافة (2 ml) من ZnS / rGO للعينة المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي الى (2 ml) من الصبغة ثم فحص العينة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية - فوق البنفسجية، يوضح الشكل (17-4) نتيجة إضافة العينة الفيزيائية ZnS / rGO الى الصبغة و تأثيره في الإزالة. نلاحظ أن القمم لكل ZnS / rGO + MB عند (5 min) و (10 min) و (15 min) تكون متشابهة تقريبا، وهذا يشير الى ان المركب النانوي ZnS/rGO المحضر قادر على امتصاص الأصباغ و إزالة الملوثات من الماء. بعد ذلك تم إضافة (2 ml) من ZnS / rGO للعينة المحضرة بطريقة hydrothermal الى (2ml) من الصبغة ثم فحص العينة بواسطة التحليل

الطيفي للأشعة المرئية - فوق البنفسجية, يوضح الشكل (4-18) نتيجة إضافة ZnS / rGO للعينة الكيميائية إلى الصبغة و تأثيره في الإزالة, نلاحظ أن القم لكل ZnS / rGO + MB عند (5 min) و (10 min) و (15 min) تكون متفاوتة تقريبا , وهذا يشير إلى أن المركب النانوي ZnS/rGO المحضر قادر على امتصاص الأصباغ و إزالة الملوثات من الماء. يمكن حساب كفاءة الإزالة وفقاً للعلاقة الآتية :-

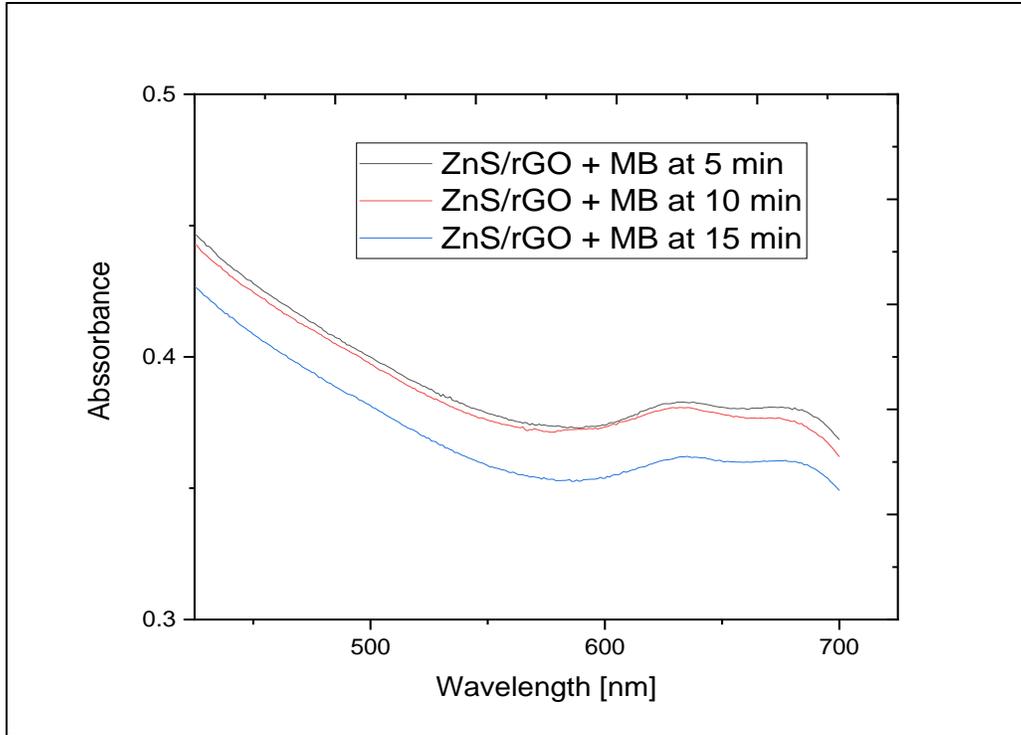
$$\text{Removal efficiency \%} = \frac{A^{\circ} - A^t}{A^{\circ}} \times 100 \quad \dots(3 - 1)$$

حيث أن A° : تمثل الامتصاصية للصبغة ، A^t : الامتصاصية عند الزمن t .

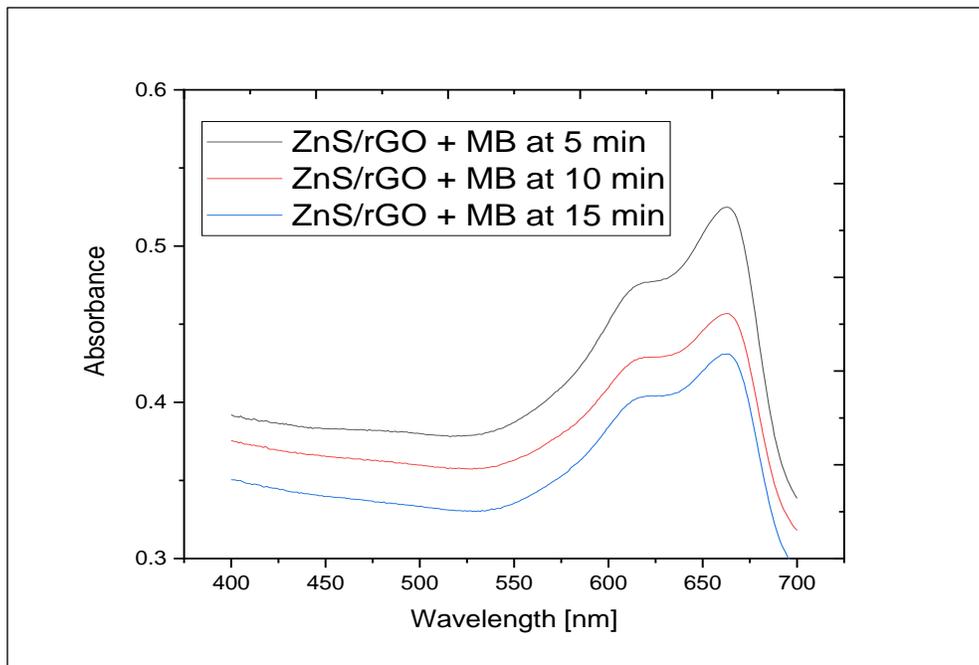
تم حساب الكفاءة لكلا الطريقتين , حيث أن كفاءة الإزالة لعينة الاستئصال بالليزر النبضي كانت % (4.0, 4.5, 9.0) عند الزمن (5 , 10 , 15) min على التوالي. أما عينة hydrothermal فأن الكفاءة % (17.8, 12.0, 9.8) عند الزمن (15 , 10 , 5) min. وجد أن كفاءة الامتزاز للمركب النانوي ZnS/rGO المحضر بطريقة hydrothermal أعلى بالمقارنة مع كفاءة الامتزاز للمركب النانوي المحضر بطريقة التثضية بالليزر (laser ablation)، كما بينت النتائج في إزالة صبغة الميتيلين الزرقاء من المحلول المائي, وذلك بسبب الحجم الحبيبي كبير نسبياً و كثافة الجسيمات.



الشكل (4-16) طيف امتصاصية UV-Vis لصبغة الميتيلين الزرقاء (MB)



شكل (17-4) طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي ZnS/rGO لعينة الاستئصال بالليزر النبضي على ازالة الصبغة.



الشكل (18-4) طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي ZnS/rGO لعينة hydrothermal على ازالة الصبغة.

Conclusions

7-4 الأستنتاجات

1. تقنية الأستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) وتقنية hydrothermal من التقنيات الجيدة غير المكلفة وتعتبر صديقة للبيئة لتحضير المركب النانوي ZnS/rGO بعد ان تم تحضير مسحوق أكسيد الكرافين باستخدام طريقة هيومر وهي احدى الطرق الكيميائية الشائعة.
2. يمكن استخدام طاقة الليزر النبضي في تحويل أكسيد الكرافين الى أكسيد الكرافين المختزل, الذي يمتلك خصائص و تطبيقات أفضل من أكسيد الكرافين حسب الدراسات العلمية.
3. ان طيف الامتصاص الناتج في حالة الاستئصال بالليزر النبضي للمركب النانوي ZnS/rGO أدى الى حصول إزاحة نحو الطول الموجي الاقصر (blue shift) ويمكن استخدامه في تطبيقات الكواشف الغازية (gas sensor). اما طيف الامتصاص الناتج بطريقة hydrothermal أدى الى حصول إزاحة نحو الطول الموجي الاطول (red shift) لطيف الامتصاص لعينة المركب النانوي ZnS/rGO. وهذا مفيد جدا في تطبيق الخلايا الشمسية و إزالة الصبغات العضوية بواسطة التحلل الضوئي .
4. ان تقنية الاستئصال بالليزر النبضي اعطت نتائج وحجم حبيبي بلوري صغير جدا يصل الى (8.3 nm) مقارنة بالطريقة الكيميائية (59.8 nm) حسب النتائج المحسوبة.
5. وضحت النتائج ان الكثافة العددية للجسيمات النانوية بالطريقة الكيميائية اكبر من الكثافة العددية للجسيمات بالطريقة الفيزيائية مما يؤثر ايجابيا على عملية الامتزاز للطريقة الكيميائية.
6. من الممكن توظيف المركب النانوي ZnS/rGO المحضر بالطريقة الكيميائية للتخلص من الملوثات البيئية باستخدام تطبيق الامتزاز (Adsorption). حيث تكون كفاءة الامتزاز للمركب النانوي ZnS/rGO المحضر بهذه الطريقة اعلى بالمقارنة مع كفاءة الامتزاز للمركب النانوي المحضر بطريقة التشضية بالليزر (laser ablation)، كما بينت النتائج في إزالة صبغة الميثيلين الزرقاء من المحلول المائي .

Future studies**8-4 الدراسات المستقبلية**

1. دراسة تأثير الليزر النبضي على المركب النانوي ZnS/rGO باستخدام تقنية الترسيب بالليزر (Pulsed Laser Deposition) PLD .
2. دراسة الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي polymer/ ZnS/rGO باستخدام الليزر النبضي في السوائل (PLAL) .
3. تحضير ودراسة طيفية للمركب النانوي CdS/ZnS/rGO المحضر بالطريقة الكيميائية (hydrothermal) ومعرفة امكانية الاستفادة منه في الخلايا الشمسية .
- 4- الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي ZnO/ZnS/rGO المحضر بطريقة الليزر النبضي وتقنية Sol-Gel

- [1] R. Feynman " There is Plenty of Room at The Bottom Journal" of Micr. electro mechanical Systems (1992) 1(1): 60-66.
- [2] M. dissertation ,A. Drexler, (1991) . /Nanosystems /06/5 /445-451
- [3] Jagadish, Chennupati, and Stephen J. Pearton, eds. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011 .
- [4] B.D.eddine, "Elaboration et Etude de Nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂", présenté pour obtenir le Diplôme de Magister en physique, université Mentori, Constantine,2012.
- [5] European commission, Nanotechnologies, principales, Application , implications and Hands-on Activités, 2013.
- [6] j.Moore, R.Moore, "Nanotechnology101", science 101,Westport, Connecticut, London , 2007.
- [7] Jagadish, Chennupati, and Stephen J. Pearton, eds. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [8] Wang, Jun, et al. "Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids." *Materials Letters* 59.11 (2005): 1405-1408.
- [9] Hu, F. Q., et al. "Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer." *Advanced Materials* 18.19 (2006): 2553-2556.
- [10] Kavitha, K., et al. "In situ synthesized novel biocompatible titania–chitosan nanocomposites with high surface area and antibacterial activity." *Carbohydrate Polymers* 93.2 (2013): 731-739.
- [11] Srivastava, S. "Green Nanotechnology.(2016) J Nanotech Mater Sci 3 (1): 1-7." *J Nanotech Mater Sci* 3.1.

- [12] Yadav, Thakur Prasad, R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh. "Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites." *Nanoscience and Nanotechnology* 2.3 (2012): 22-48.
- [13] Poinern, Gerrard Eddy Jai. *A laboratory course in nanoscience and nanotechnology*. CRC Press, 2014.
- [14] Chen, Xiaobo, and Samuel S. Mao. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." *Chemical reviews* 107.7 (2007): 2891-2959.
- [15] Subramani, Karthikeyan, and Waqar Ahmed, eds. *Emerging nanotechnologies in dentistry*. William Andrew, 2017.
- [16] H. Tong, Sh. Ouyang, (2012) Nanotechnolog and advanced Materials _ Possibilities and Challenges Advanced Matcria Volume 24, Issue 2 January 10Pages 229-251.
- [17] H. Tong, Sh. Ouyang, (2012) Nanotechnolog and advanced Materials _ Possibilities and Challenges Advanced Matcria Volume 24, Issue 2 January 10Pages 229-251.
- [18] R.. F. Harwood (2010)"Drag and drop APIs for use in composite applications" Edited by IBM Neal A Timpe,|12,10, 214-220.
- [19] هالة محمد عزيز "تحضير ودراسة الخواص للمركب النانوي TiO_2/rGO باستخدام الاستئصال بالليزر" رسالة ماجستير, جامعة بابل, كلية العلوم للبنات (2021).
- [20] P. Release , (2007)".American Elements Announces P-Mite line of Platinum Nanoparticales for Catalyst Applications" . *J. pharm*, 153,3,219-224.
- [21] Chandran, Anoop, et al. "Synthesis, structural characterization and optical bandgap determination of ZnS nanoparticles." *Acad Rev* 17.1-2 (2010): 17-21.
- [22] Li, Yongfeng, et al. "Graphene–ZnS quantum dot nanocomposites produced by solvothermal route." *Materials Letters* 65.15-16 (2011): 2518-2521.

- [23] Pan, Shugang, and Xiaoheng Liu. "ZnS–Graphene nanocomposite: Synthesis, characterization and optical properties." *Journal of Solid State Chemistry* 191 (2012): 51-56.
- [24] Ibupoto, Zafar Hussain, et al. "Hydrothermal synthesis of nano clusters of ZnS comprised on nanowires." *Nanomaterials* 3.3 (2013): 564-571.
- [25] Y u, Linhui, et al. "A facile solvothermal method to produce ZnS quantum dots-decorated graphene nanosheets with superior photoactivity." *Nanotechnology* 24.37 (2013): 375601.
- [26] Sharma, Geeta, and S. W. Gosavi. "Thermoluminescence properties of graphene–nano ZnS composite." *Journal of luminescence* 145 (2014): 557-562.
- [27] Ramachandran, Rajendran, et al. "Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel Supercapacitor electrodes." *Electrochimica Acta* 178 (2015): 647-657.
- [28] Cao, Jian, et al. "One-step hydrothermal synthesis of shape-controlled ZnS–graphene oxide nanocomposites." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26.2 (2015): 646-650.
- [29] Azimi, Hassan Rayat, et al. "Excellent photocatalytic performance under visible-light irradiation of ZnS/rGO nanocomposites synthesized by a green method." *Frontiers of Materials Science* 10.4 (2016): 385-393.
- [30] Qin, Yanli, et al. "Improved photocatalytic properties of ZnS/RGO nanocomposites prepared with GO solution in degrading methyl orange." *Nano-Structures & Nano-Objects* 10 (2017): 176-181.
- [31] Kashinath, Lellala, et al. "Microwave treated sol–gel synthesis and characterization of hybrid ZnS–RGO composites for efficient photodegradation of dyes." *New Journal of chemistry* 41.4 (2017): 1723-1735.

- [32] Bai, Jinwu, et al. "Facile preparation 3D ZnS nano spheres-reduced graphene oxide composites for enhanced photo degradation of norfloxacin." *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017): 809-815.
- [33] Wang, Caifeng, Qingshan Li, and Bo Hu. "Preparation and characterization of ZnS nanoparticles prepared by hydrothermal method." *International Journal of Modern Physics B* 31.16-19 (2017): 1744055.
- [34] Hajimazdarani, Mahdi, et al. "Enhanced optical properties of ZnS–rGO nanocomposites for ultraviolet detection applications." *Ceramics International* 44.15 (2018): 17878-17884.
- [35] Roy, Rajarshi, et al. "Enhanced photoconductance in ZnS–RGO-based nanocomposite under UV irradiation." *Applied Physics A* 124.1 (2018): 1-6.
- [36] Boulkroune, R., et al. "Hydrothermal synthesis of strontium-doped ZnS nanoparticles: structural, electronic and photocatalytic investigations." *Bulletin of Materials Science* 42.5 (2019): 1-8.
- [37] Palve, Anil M., and Dhananjay N. Kokil. "One-pot synthesis of ZnS–rGO nanocomposites using single-source molecular precursor for photo degradation of methylene blue and reduction towards toxic Cr (VI) under solar light." *Materials Research Express* 6.10 (2019): 105536.
- [38] Chen, Xiaobing, et al. "Visible-light-driven photocatalytic activities of monodisperse ZnS-coated reduced graphene oxide nanocomposites." *Materials Chemistry and Physics* 227 (2019): 368-374.
- [39] Kannan, S., N. P. Subiramaniam, and M. Sathishkumar. "Green synthesized zinc sulfide nanoparticles from *Tridax procumbens* plant extract for improved photocatalytic activity." *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [40] Bin, Zeng, Wanfeng Liu, and Wujun Zeng. "Bottom-Up-Then-Up-Down Route for Construction of Graphene-ZnS Nanoplates at Low Temperature with Efficient Photocatalytic Activity." *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 10.3 (2020): 364-368.

- [41] Hicks, j. and Conrad, E., Acombined top Down / Bottom-up route to fabrication grapheme deviced , Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology , 2013 , 1 , 2-27 .
- [42] Nithya, N., Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO decorated Reduced Graphene Oxide Electrode , journal of biosensors & Bioelectronics , 2015 , 6 ,1-1 .
- [43] Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M., Li, G., Shao, G., Wang, Y. ,Liu, J., Aksay, I. and Lin, Y., Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications , journal of material chemistry ,2010, 20 , 7491-7496 .
- [44] Parvez, K., Chemical exfoliation of graphene and its application in organic electronics and energy storage devices , (Doctoral dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz) , 2014 ,1- 3 .
- [45] Kerr, M., Cuevas, A. and Sinton, R., Generalized analysis of quasisteady-state and transient decay open circuit voltage measurements. Journal of applied physics, 2002 , 91 , 399-404.
- [46] Tolasz, J., Vomacka, P., Stengl, V. and BVomacka Pludska, J.,Photocatalytic composite materials based on graphene and titanium oxide prepared by different methods , cnonasthematic conferehceonsmart sturture and material , 2015 ,7 , 1- 9 .
- [47] Drewniak, S., Pustelny, T., Muzyka, R., Stolarczyk, A. and Konieczny, G., Investigations of selected physical properties of graphite oxide and thermally exfoliated/reduced graphene oxide in the aspect of their applications in photonic gas sensors . Photonics Letters of Poland , 2015, 7 , 47 - 49 .
- [48] Kelly, K. and Billups, W., Synthesis of soluble graphite and graphene. Accounts of chemical research , 2012 , 46, 4-13. 34-Sim, Y., Park, J., Kim, Y., Seong, M. and Hong, S., Synthesis of graphene layers using graphite dispersion in aqueous surfactant solutions. Journal Korean Physical Society , 2011, 58 , 938 – 942 .

- [49] Xu, Chao, et al. "Preparation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes." *Journal of hazardous materials* 176.1-3 (2010): 807-813.
- [50] Chai, G. Y., et al. "Functionalized individual ZnO microwire for natural gas detection." *Sensors and Actuators A: Physical* 176 (2012): 64-71.
- [51] Norris, David J., Alexander L. Efros, and Steven C. Erwin. "Doped nanocrystals." *Science* 319.5871 (2008): 1776-1779.
- [52] Li, Jianchang, et al. "The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems." *Lubricants* 2.3 (2014): 137-161.
- [53] Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications." *Advanced materials* 22.35 (2010): 3906-3924.
- [54] Schedin, Fredrik, et al. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene." *Nature materials* 6.9 (2007): 652-655.
- [55] Lu, Ganhua, et al. "Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals." *Nano Research* 2.3 (2009): 192-200.
- [56] Wei, Zhongqing, et al. "Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics." *Science* 328.5984 (2010): 1373-1376.
- [57] Cao, Y., Xu, C., Wu, X., Wang, X., Xing, L. and Scott, K., A poly (ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 , 8377-8382.
- [58] Cao, N. and Zhang, Y., Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015 , 1-5 .
- [59] Cunci, L., elez, C., erez, I., uleiman, A., Larios, E., Jos -Yacam n, M., Watkins, J. and Cabrera, C., Platinum electrodeposition at unsupported electrochemically reducednanographene oxide for enhanced

ammonia oxidation .International chemistry Science applied materials & interfaces ,2014 , 6 , 2137-2145.

[60] Bansal, P., Panwar, A. and Bahadur, D., Effect of reaction temperature on structural and optical properties of reduced graphene oxide . International Journal of Materials , 2014 , 950, 18– 20 .

[61] Joshi, R., Carbone, P., Wang, F., Kravets, V., Su, Y., Grigorieva, I., Wu, H., Geim, A. and Nair, R., Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. Science, 2014 , 343 ,752-754.

[62] Bykkam, S., Rao, V., Chakra, C. and Thunugunta, T., Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsiella and staphylococcus. International Journal of advanced biotechnology and research , 2013 , 4 , 142-146.

[63] Marina, P., Ali, G., See, L., Teo, E., Ng, E. and Chong, K., In situ growth of redox-active iron-centered nanoparticles on graphene sheets for specific capacitance enhancement . Arabian Journal of Chemistry , 2016 , 16 , 755 – 782 .

[64] Gómez-Navarro, C., Meyer, J., Sundaram, R., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K. and Kaiser, U., Atomic structure of reduced graphene oxide . Nano letters , 2010 , 10 ,1144-1148 .

[65] Chua, C. and Pumera, M., Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. Journal of Materials Chemistry A , 2013 , 1 , 1892-1898.

[66] Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M., Velamakanni, A., Piner, R. and Ruoff, R., Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. Carbon, 2010 , 48 , 2118-2122.

[67] seresht, R., and Jahanshahi, M., synthesis and characterization of thermally reduce graphene oxide , journal of energy & Environmenty Special Issue on Nanotechnology, 2013, 4 , 53-59 .

[68] Qiu, Y., Guo, F., Hurt, R. and Külaots, I., Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. Carbon, 2014 , 72, 215-223.

- [69] Liu, Xinjuan, et al. "UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI)." *Chemical Engineering Journal* 183 (2012): 238-243.
- [70] Wong, Colin Hong An, et al. "Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111.38 (2014): 13774-13779.
- [71] Robinson, Jeremy T., et al. "Reduced graphene oxide molecular sensors." *Nano letters* 8.10 (2008): 3137-3140.
- [72] Qin, Meng-Meng, et al. "Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction." *Chinese Physics B* 23.2 (2013): 028103.
- [73] Wang, Zhijuan, et al. "Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.32 (2009): 14071-14075.
- [74] Cai, Bingjie, et al. "Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor." *ACS nano* 8.3 (2014): 2632-2638.
- [75] Zhu, Yanwu, et al. "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors." *Carbon* 48.7 (2010): 2118-2122.
- [76] Chesterman, Charles Wesley. *The Audubon Society field guide to North American rocks and minerals*. New York: Knopf, 1978.
- [77] J. C. Bahar JR, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Great Britain, (1973) .
- [78] C. Kittel , "Introduction to Solid State Physics", Fth Edition, John. Wiley and Sons, USA, (1976) .
- [79] Stephen. Heyes@chem.ox. ac. uk, Structures of Simple Inorganic Solids, (2006) .

- [80] Yamaga, Shigeko. "New type blue-light emitting diode using epitaxial ZnS films grown on GaAs by MOVPE." *Physica B: Condensed Matter* 185.1-4 (1993): 500-504.
- [81] لقاء غالب صبري مصطفى, " دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnS المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", رسالة ماجستير, كلية التربية - الجامعة المستنصرية (2009) .
- [82] T.kanata, H.Takakura, J.Appl. Phys., Vol.7, p: 64, (1988) .
- [83] B.G.Bagley,, Amorphous and semicondudors, ed.by J. Tauc., p:1 45, (1974).
- [84] Shure, M., "Physics of semiconductor devices", prentic Hall, India pivate Limited, 1995.
- [85] R.Nakano, N.Miura, Jpn , J.Appl. phys., Vol.131, P:295-300, (1992).
- [86] Ravich, I., and B. Smirnov. "Efimova, Semiconducting Lead Chalcogenides." (1970).
- [87] S.S. AL-Rawi,S.J. Shaker, Y.M. Hassan ,, Solid State Phyuics , AL- Mousul University, (1990).
- [88] Streeman, B. G., "Solid state electronic devices", 4th edition Prentice-Hall, Inc., New Delhi, 1997.
- [89] Hartnagel, Hans, et al. *Semiconducting transparent thin films*. CRC Press, 1995.
- [90] H. Czternastek , and M. Jachimowski ,"Aluminum-Doped ZnO Films Prepared By DC Reactive Magnetron Sputtering", Proc. of 19th Conference of ISHM Poland, Porabka – Kozubnik, vol. 75, p. 78, (1995).
- [91] Sagar, P. A. R. M. O. D., M. A. N. O. J. Kumar, and R. M. Mehra. "Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO: Al thin films." *Materials Science-Poland* 23.3 (2005): 685-696.
- [92] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, Bocaraton, Florida, USA ,7th edition, (1996).

- [93] A. N. Donald, "Semiconductors physics and devices", Mexico University, (1992).
- [94] Abeles, F., "Optical Properties of Solids", North-Holland, Publishing Co, 1972.
- [95] Vijayarajasekaran, J., and K. Vijayakumar. "Spray pyrolytic deposition and characterization of tin disulphide thin films." *International Journal of Thin Film Science and Technology* 4.3 (2015): 13.
- [96] Y. N. Al-Jammal, "Solid state physics", published by Al-Mousul University, Arabic Version, (1990).
- [97] Kasap, S. O., "Principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill, New York, 2002.
- [98] Zeng, Haibo, et al. "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review." *Advanced Functional Materials* 22.7 (2012): 1333-1353.
- [99] T.E.Itina , " On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids " *The Journal of Physical Chemistry* , pp.5044-5048 , (2011).
- [100] Lee, Seung Won, Seong Dae Park, and In Cheol Bang. "Critical heat flux for CuO nanofluid fabricated by pulsed laser ablation differentiating deposition characteristics." *International journal of heat and mass transfer* 55.23-24 (2012): 6908-6915.
- [101] Sasaki, Takeshi, Yoshiki Shimizu, and Naoto Koshizaki. "Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182.3 (2006): 335-341.
- [102] Yang, Li. *Self-assembly and ordering nanomaterials by liquid-phase pulsed laser ablation*. Diss. University of Bristol, 2007.
- [103] P.V. Kazakevich, A.V. Simak, V.V. Voronov and G.A. Shafeev, "Laser Induced Synthesis of Nanoparticles in Liquids", *Applied Surface Science*, Vol.252, pp. 4373–4380, (2006).

[104] W. M. A. Soliman, "Fundamental Studies on the Synthesis Dynamics of Nanoparticles by Laser Ablation in Pressurized Water", PhD thesis, Nagoya University, Japan, pp. 1-10, (2011).

[105] عدي عطا حمادي، "أساسيات الليزر و تقنياته"، 2004.

[106] Milonni, P. W., & Eberly, J. H., " Laser Physics", John Wiley and Sons, 2010.

[107] Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; Van Uitert, L. G. "Laser Oscillations in Nd-doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets". Applied Physics Letters, 1964.

[108] Byrappa, K., and Yoshimura, M., Handbook of hydrothermal technology. William Andrew, 2012.

[109] Liu, B., and Zeng, H. C., Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, No. 15, pp. 4430-4431, 2003.

[110] Yuan, Z. Y., and Su, B. L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 241, No. 1-3, pp. 173-183, 2004.

[111] O'Donoghue, M., A guide to Man-made Gemstones. Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company, 1983.

[112] Zhang, Q., and Gao, L., Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: insights from rutile TiO₂. Langmuir, Vol. 19, No. 3, pp. 967-971, 2003.

[113] Tawfeeq, I. M., & Mohammed, A. J., " Adsorption Ability and Kinetic of (Congo Red, Methyl Green) Dyes on Iraqi Siliceous Rocks", Journal of Global Pharma Technology, Vol. 11, 878-884, 2019.

[114] عطية جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية"، أطروحة دكتوراه، كيمياء تحليلية، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، 2018.

[115] محمد مجدي واصل، "أسس كيمياء السطوح"، الطبعة الأولى، رقم الإيداع 24091/2006 ، القاهرة، مصر، 2007

- [116] Sharma, K.K., Sharma, L.K., "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Van educational books, India, 551-553 , 1986.
- [117] Atkins, P. W., "Physical Chemistry", 6th ed., Oxford University Press, Oxford, p. 857, 1998.
- [118]] Basmadjian, D., "The little Adsorption Book ", London, University, London, pp.366 -372,1996.
- [119] أسراء محمد توفيق، " دراسة قابلية و حركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية"، رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم، جامعة بغداد، 2019.
- [120] Barrow, G. M., "Physical Chemistry ", 3th Ed., Mc. Graw – Hill, Japan, p:738 – 747,1973.
- [121] Benefield, L. D., Judkins ,J. F. Jr., & Weand ,B. L., "Prentice-Hall", Englewood, 191, 1982.
- [122] Janet, A.S., Sheila, F. M., Wiliam, J. D., & Wendell, D.H., "Prediction of Aqueous Diffusion Coefficients for Organic Compounds at 25 C". Chemosphere , Vol:38(10), pp., 2381-2406, 1999.
- [123] Scharmke, J, A., Murphy, S. F., Doucctte, W. J., & Hintze, W. D., "Chemosphere", 38 (10), 2381,1999.
- [124] D. G. Crosby, "Environmental Toxicology and Chemistry", New York, p33, 1998.
- [125] Warren, V., & Hammer, M.J., "Water Supply and Pollution control", 7th edition. Prentice – hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, 2005.
- [126]] Clark, R. M., "Evaluation of BAT for VOCs in Drinking Water", Journal of Environment Engineering,1991.
- [127] Kruyt, H. R., & J.T.G Over Book, "Introduction to Physical Chemistry", Hott, Rinehart and Winston, Inc., 91,1964.
- [128] خالد صالح علي, " استعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الاطيان في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية"، رسالة ماجستير، كلية التربية، جامعة القادسية، 2016.

- [129] Ling, C. C., Fung, S., Beling, C. D., & Huimin, W., "Defect study of Zn-doped p-type gallium antimonide using positron lifetime spectroscopy." *Physical Review B* 64(7): 075201,2001.
- [130]] Yang, Y., & Liu, T., "Fabrication and characterization of graphene oxide /zinc oxide nanorods hybrid" ,*Applied Surface Science* 257 ,8950-8954, 2011 .
- [131] Yang, Tianxi Liu , "Fabrication and characterization of graphene oxide /zinc oxide nanorods hybrid" ,*Applied Surface Science* 257, 8950-8954(2011).
- [132] Sud, Aakanksha, and Ramesh K. Sharma. "STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF ZnS THIN FILM USING SIMULATION SOFTWARE." *International Journal of Applied and Natural Sciences (IJANS)* 5.5: 13-18.
- [133] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York, (1974).
- [134] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam et al., "ZnS nanostructures: from synthesis to applications," *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 2, pp. 175–287, 2011.
- [135] Z. Wang, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, J. Wang, Z. Zheng, H. Cheng, *Cryst. Eng. Comm.*14, 1687 (2012).
- [136] Eric Selorm Agorku Messai Adenew Mamo, "Cobalt-doped ZnS-reduced graphene oxide nanocomposites as an advanced photocatalytic material", *Porous Mater* (2015) 22:47–56.