



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

**تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية
ZnO-Au/MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري**

**رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية في جامعة القادسية
وهي كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم
الكيمياء**

**تقدم بها
الطالب**

قصي عدنان نعمة

بكلوريوس علوم كيمياء 2005م

الجامعة المستنصرية

بإشراف

أ.د. حسن عباس حبيب

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ تَوَدُّ أَنْ يُسَبِّحَ بِحَمْدِكَ لِلْجَنَّةِ وَالنَّارِ اللَّهُمَّ اجْعَلْنَا مِنْ جَنَّاتِنَا

أَنْزِلْ فِيهَا أَنْزِلْنَا فِيهَا مَا نَشَاءُ مِنْ لَدُنْكَ اللَّهُمَّ اجْعَلْنَا مِنْ جَنَّاتِنَا

مِنْ جَنَّاتِنَا اللَّهُمَّ اجْعَلْنَا مِنَ الْعَالَمِ الْعَظِيمِ

(سورة البقرة / ٣٣)

إقرار المشرف على الرسالة

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة (تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO- Au /MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري) قد أشرفت عليها في كلية التربية بجامعة القادسية وهي من متطلبات نيل دراسة الماجستير في الكيمياء - الكيمياء الفيزيائية .

التوقيع:

المشرف : د. حسن عباس حبيب

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية التربية/ جامعة القادسية

التاريخ: 2017 / 3 / 5

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوفرة أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2017 / 3 / 5

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة: (تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO- Au /MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وأصبحت الرسالة بذلك مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بالسلامة اللغوية.

 التوقيع

الاسم: أ.م.د. أصيل محمد كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2017 / /

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة: (تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO- Au /MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري) قد قومت علمياً وهي من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء - الكيمياء الفيزيائية.

التوقيع

الاسم: عامر موسى جودة

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

إقرار لجنة المناقشة

تشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على رسالة الموسومة (تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO- Au /MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري) وناقشنا الطالب (قصي عدنان نعمة) في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 2017 / 7 / 15 وهي جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء - الكيمياء الفيزيائية وبدرجة (امتياز)

التوقيع: 

الاسم: ندى يحيى فيروز

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ: 2017 / 7 / 20

عضواً

التوقيع: 

الاسم: خالد جواد العادلي

اللقب العلمي: أستاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2017 / 7 / 23

رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم: الدكتور حسن عباس حبيب

اللقب العلمي: أستاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2017 / 7 / 23

عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

الاسم: فحطان عدنان يوسف

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية التقانات الاحيائية

التاريخ: 2017 / 7 / 20

عضواً

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع: 

الاسم: الدكتور خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: 2017 / 8 / 16

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الحمد لله الذي قدر كل شيء قدره ، وأظهر لطفه الساري في الجسوم والمعاني وستر ،
وأصلي وأسلم على خير الخلائق محمد الأمين المصطفى على البرية أجمعين وعلى آله و
اتباعه السادة الغرر ما اتصلت عين بنظر ووعت أذن لخبر.

شكر وعرفان

لا يسعني وقد أنهيت إعداد رسالتي إلا أن اشكر الله تعالى الذي أعانني لإتمامها.
وعرفاناً مني بالجميل وإقراراً بمعنى الوفاء أجد لزاماً عليّ أن أتقدم بوافر الشكر وعظيم
الامتنان إلى أستاذي ومشرفي الدكتور حسن عباس حبيب لاقتراحه موضوع البحث ولما
أحاطني به من دعم ورعاية وسعة صدره وصبره طوال مدة انجاز البحث أسأل المولى القدير
أن يمد في عمره ويجزيه عني خير الجزاء وأن يحفظه ذخراً ورافداً للمسيرة العلمية.
و أتقدم بشكري الكبير إلى عمادة كلية التربية في جامعة القادسية وعلى رأسهم والدنا
ومعلمنا الأستاذ الدكتور الفاضل خالد العادلي ورئيس قسم الكيمياء أ.م. ليث سمير المحترم
وأساتذة قسم الكيمياء و منتسبيه لما قدموه من تسهيلات يسرت إنجاز البحث . كما أخص
بالشكر والعرفان الأستاذ الدكتور المساعد قحطان عدنان يوسف عميد كلية التقانات الاحيائية /
جامعة القادسية الذي كان له فضل كبير في إثراء عملنا بتقديمه خبراته ومعلوماته العلمية
القيمة وتوفيره ظروف العمل المناسبة لإنجاز عملنا فله منا كل التقدير والاحترام
وبوافر من الفخر والاعتزاز اخص بهما أبي رحمه الله وأمي الكريمة حفظها الله فهما من
ألهماني الحنان والصبر وزرعاه في نفسي . وان شعوراً لا يوصف بمعاني الأخوة الصادقة
أتقدم به إلى أخواني وأخواتي وأصدقائي الكرام لما أبدوه من عناية لي ورعاية طوال مدة
البحث. و أرجو أن لا أكون قد نسيت أحدا وان كان ذلك فالتمس العذر لمن لم تسعفني الذاكرة
لذكر اسمه .

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
	الفصل الأول / المقدمة	
1	المقدمة	1
1	مقدمة عامة	1-1
2	مركبات الأزو	2-1
4	طرائق تحضير ليكاندات الأزو إמידازول	3-1
5	طرق تناسق ليكاندات الأزو إמידازول	4-1
6	استقرارية المعقدات	5-1
7	مبادئ التحفيز الضوئي غير المتجانس	6-1
10	أكسيد الخارصين	7-1
13	الخصائص الكيميائية	1-7-1
14	الخصائص الفيزيائية	2-7-1
15	الخصائص الالكترونية	3-7-1
16	أشباه الموصلات المترابطة	9-1
17	فلز- شبه موصل المعدل (تعدين سطح أكسيد الزنك)	10-1
18	أكسيد الخارصين كعامل محفز ضوئي في تحطيم الملوثات	11-1
19	أكسيد الخارصين كأوكسيد موصل ناقل	12-1
20	الامتزاز	13-1
21	الامتزاز على سطح العامل المحفز	14-1
21	أنابيب الكربون النانوية	15-1
22	مترابك أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين النانوية	16-1
24	أهداف البحث	
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
26	الجزء العملي	2
26	المواد المستعملة	1-2
27	الأجهزة المستعملة	2-2
30	تحضير الليكاند 7 -[2- (بنزاميدازوليل) أزو]-8-هيدروكسي كوينولين	3-2
32	تحضير المحاليل المنظمة	4-2
32	تحضير محاليل القياس الطيفي	5-2
32	النسبة المولية	6-2
33	تحضير المعقدات الفلزية الصلبة	7-2
33	تحضير معقد الخارصين (II) $[Zn(BIAHQ)_2] \cdot H_2O$	1-7-2
33	تحضير معقد الذهب (III) $[Au(BIAHQ)Cl]Cl \cdot H_2O$	2-7-2
34	تحضير مترابك $[Zn(BIAHQ)_2] \cdot H_2O / [Au(BIAHQ)Cl]Cl \cdot H_2O$	3-7-2
35	تحضير الأكاسيد والفلزات والمترابكات الفلزية الصلبة	8-2
35	تحضير أكسيد الخارصين ZnO	1-8-2
35	تحضير فلز الذهب Au	2-8-2
35	تحضير المترابك أكسيد الخارصين - الذهب	3-8-2
35	تحضير مترابك أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين	4-8-2
36	تحضير مترابك أنابيب الكربون النانوية مع دقائق الذهب	5-8-2
36	تحضير مترابك أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين النانوية المشوب بالذهب	6-8-2

36	تطبيقات المواد النانوية المحضرة	9-2
38	تفكك الصبغة بالموجات فوق الصوتية في الظلام والضوء وبوجود العامل المساعد	1-9-2
41	تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لأزالة اللون عن الصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs	10-2
41	تأثير التغير في تركيز العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs	1-10-2
42	تأثير الدالة الحامضية للمحلول على العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs	2-10-2
43	تأثير التغير في درجة الحرارة	3-10-2
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
44	النتائج والمناقشة	
44	أطياف الأشعة تحت الحمراء	1-3
49	الأطياف الإلكترونية	2-3
51	تحديد نسبة الفلز : الليكاند	3-3
53	الأشكال الهندسية المقترحة للمعدات	4-3
55	دراسة الثبات الحراري للمعدات	5-3
55	التحليل الحراري الوزني TGA	1-5-3
60	حيود الأشعة السينية	6-3
71	قياس فجوة الحزمة للنماذج المحضرة	7-3
73	تحليل مجهر المسح الإلكتروني SEM	8-3
76	مجهر القوة الذرية AFM	9-3
81	المجهر الإلكتروني النافذ TEM	10-3
85	تطبيقات المواد النانوية المحضرة	11-3
85	التجارب في الظلام (تفاعلات الأمتزاز)	1-11-3
85	تفاعلات التحفيز الضوئي	2-11-3
87	تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لأزالة اللون عن الصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود Au-ZnO/MWCNTs	12-3
87	تأثير التغير في تركيز العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs	1-12-3
89	تأثير الدالة الحامضية للمحلول على العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs	2-12-3
90	تأثير التغير في درجة الحرارة	3-12-3
التسلسل		
الصفحة	العنوان	
90	الاستنتاجات	
91	التوصيات	
92	المصادر	

الإشكال

الصفحة	الأشكال	تسلسل
8	دور الكلوروفيل في عملية التحفيز الضوئي وعلى اليسار يوضح دور ثاني أكسيد التيتانيوم في التحفيز الضوئي.	1-1
12	البنية الذرية لا وكسيد الخارصين ZnO	2-1
14	أنواع أكاسيد الخارصين وأشكالها الفراغية	3-1
17	الأثارة الضوئية في أشباه الموصلات الممتزجة	4-1
37	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة Reactive Blue-4 dye	1-2
38	منحنى المعايرة للصبغة Reactive Blue-4 dye	2-2
40	منظومة عمل تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام العوامل المساعدة المختلفة في مختبر الكيمياء الفيزيائية / كلية التربية / جامعة القادسية	3-2
47	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة	1-3
50	الأطياف الإلكترونية لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .	2-3
52	منحنيات النسبة المولية لمعقدات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند BIAHQ	3-3
54	الصيغة الفراغية المقترحة لليكاند BIAHQ	4-3
54	الصيغة الفراغية المقترحة للمعقد $[Zn(BIAHQ)_2].H$	5-3
55	الشكل الهندسي المقترح للمعقد $[Au(BIAHQ)Cl]Cl.H_2O$	6-3
59	التحلل الحراري الوزني لليكند BIAHQ ومعقداته الثلاثة المحضرة قيد الدراسة	7-3
69	طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند $500C^\circ$	8-3
69	طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند $600C^\circ$	9-3
70	طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند $700C^\circ$	10-3
70	طيف حيود الأشعة السينية للمترابكات المحضرة قيد الدراسة عند $600C^\circ$	11-3
73	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لجسيمات النماذج المحضرة قيد الدراسة	12-3
76	صور SEM للمركبات والفلزات المحضرة قيد الدراسة.	13-3
77	صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي ل ZnO	14-3
77	صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي لجسيمات	15-3

	Au المحضرة .	
78	صورة ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي لجسيمات Au-ZnO المحضرة .	16-3
79	صورة ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي لجسيمات MWCNT _s المحضرة .	17-3
80	صورة ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي لجسيمات MWCNT _s / ZNO المحضرة .	18-3
80	صورة ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي لجسيمات MWCNT _s / Au المحضرة .	19-3
82	صورة TEM لجسيمات ZnO النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ.	20-3
83	صورة TEM لجسيمات Au النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ.	21-3
83	صورة TEM لجسيمات Au-ZnO النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ.	22-3
84	صورة TEM لجسيمات MWCNT _s النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ.	23-3
84	صورة TEM لجسيمات Au-ZnO/MWCNT _s النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني	24-3
86	تأثير نوع المتراكب في تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بتركيز 50ppm عند درجة حرارة 298 K ودالة حامضية PH=7 بوجود الضوء.	25-3
86	تأثير نوع المتراكب في تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بتركيز 50ppm عند درجة حرارة 298 K ودالة حامضية PH=7 بغياب الضوء.	26-3
88	كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام تراكيز مختلفة من العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT _s	27-3
89	كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT _s عند دوال حامضية مختلفة للمحلول.	28-3
91	كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام العامل المحفز MWCNT _s / Au-ZnO عند درجات حرارية مختلفة للمحلول.	29-3

الجدول

الصفحة	العنوان	التسلسل
10	فجوات الطاقة لبعض أشباه الموصلات الضوئية .	1-1
18	Work functions لبعض الفلزات .	2-1
26	أسماء المركبات المستخدمة في التجارب مع صيغها التركيبية والشركات المصنعة لها مع درجة نقاوتها .	1-2
34	الخصائص الفيزيائية لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة	2-2
48	ترددات الاشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة.	1-3
50	الانتقالات الألكترونية لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .	2-3
52	الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) للتراكيز المختارة لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند BIAHQ عند $\text{PH}=7.0$.	3-3
57	التحلل الحراري الوزني لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة .	4-3
61	زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للنماذج التي تم أكسدتها عند 500C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ	5-3
62	زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للمعقدات التي تم أكسدتها عند 600C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	6-3
63	زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للمعقدات التي تم أكسدتها عند 700C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	7-3
64	زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للكربون نانوتيوب MWCNT_s , $\text{MWCNT}_s / \text{Au}$, $\text{MWCNT}_s / \text{ZnO}$ و Au-ZnO/MWCNT_s بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	8-3
65	زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للمعقدات التي تم أكسدتها عند 500C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	9-3
66	زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للمعقدات التي تم أكسدتها عند 600C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	10-3
67	زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للمعقدات التي تم أكسدتها عند 700C^0 بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .	11-3
68	زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للـ MWCNT_s .	12-3

	الزوايا 2θ . MWCNT _s / Au ، MWCNT _s / ZnO و Au-ZnO/MWCNT _s بالإضافة الى قيم	
72	فجوة حزمة الطاقة للمواد المحضرة قيد الدراسة .	13-3
81	خصائص الخشونة الاحصائية للمترابكات والاكاسيد المحضرة قيد الدراسة.	14-3
88	جدول (15-3) : يوضح التغير في زمن التشعيع عند تراكيز مختلفة من العامل المساعد Au-ZnO/MWCNT _s	15-3
90	جدول (16-3) : يوضح التغير في زمن التشعيع في دوال حامضية مختلفة عند تراكيز ثابتة من العامل المساعد Au-ZnO/MWCNT _s	16-3
91	جدول (17-3) : يوضح التغير في زمن التشعيع في درجات حرارية مختلفة عند تراكيز ثابتة من العامل المساعد	17-3

المخططات

الصفحة	العنوان	التسلسل
15	الأبعاد التركيبية للمواد النانوية مع الخصائص المتوقعة	1-1
16	بعض طرق تحضير جزيئات أكسيد الخارصين النانوية.	2-1
31	تحضير الليكاند 7-2- (بنزاميدازوليل) أزو]-8- هيدروكسي كوينولين	1-2
39	منظومة عمل تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام العوامل المساعدة	2-2

الرموز والمختصرات

الرمز	التعريف
TGA	تقنية التحلل الحراري الوزني
DSC	تقنية التحلل الحراري المسعري التفاضلي
CB	فجوة التوصيلية
VB	فجوة التكافؤ
PHzpc	طاقة النقطة - صفر
ZnO-NPs	جزيئات أكسيد الخارصين النانوية
AOP _s	عمليات الأكسدة المتقدمة

أوكسيد موصل شفاف	TCOs
أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران	MWCNT _s
الماء المقطر اللاأيوني	DDW
7 - [2 - (بنزاميدازوليل) ازو] - 8 - هيدروكسي كوينولين	BIAHQ
بس 7-2-(بنزاميدازوليل)ازو]-8-هيدروكسي كوينولين خارصين (II)	[Zn(BIAHQ) ₂].H ₂ O
بس 7-2-(بنزاميدازوليل)ازو]-8-هيدروكسي كوينولين ذهب (III)	[Au(BIAHQ)Cl]Cl.H ₂ O
نسبة الفلز : الليكاند	M:L
المجهر الالكتروني الماسح	SEM
مجهر القوة الذرية	AFM
المجهر الالكتروني النافذ	TEM
تقنية قياس حيود الاشعة السينية	XRD
تقنية قياس أطياف امتصاص الاشعة تحت الحمراء	FT-IR
تقنية قياس فجوة حزمة الطاقة	PL
تقنية قياس أمتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية	UV-Vis
عرض القمم عند منتصف الشدة	FWHM
طاقة التنشيط	E _a
ثابت سرعة التفكك الضوئي للعناصر الفلزية	k _d
حزمة امتصاص ضعيفة	w
حزمة امتصاص عريضة	Sh
حزمة امتصاص قوية	S
حزمة امتصاص متوسطة	m
التركيز الابتدائي	C _o
تركيز المادة عند الزمن t عند التشعيع	C _t
شدة الضوء	I _o
زمن التشعيع	t
التواء السطح	Ssk
استواء القمم	Sy
معدل الخشونة	Sa
متوسط الجذر التربيعي	Sq
حزمة عريضة	w.br
حزمة متوسطة	m.br
حزمة حادة	s
حزمة عمودية	v

الخلاصة :

تضمن العمل تحضير ليكاند صبغة أزو غير متجانسة الحلقة وهي ligand (BIAHQ) -8-Hydroxy Quinoline (Benzimidazolyl)azo-7-2- وتحضير معقدات كيليتية صلبة لهذا الليكاند مع الايونات الفلزية (Zn (II) و Au(III) . شخص الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة بوساطة الاشعة فوق البنفسجية - المرئية UV - Vis والاشعة تحت الحمراء FT - IR فضلاً عن التحليل الحراري الوزني TGA والتحليل الحراري المسعري التفاضلي DSC . وقد دلت كافة النتائج على أن الليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة تمتلك استقرارية في مدى من درجات الحرارة وهي غير مستقرة في درجات الحرارة العالية التي قد تصل الى 700°C . تم تعيين نسبة الفلز : الليكاند للمعقدات المحضرة باستعمال طريقة النسبة المولية , إذ وجد أن النسبة المولية هي 1:2 بالنسبة الى المعقد [Zn(BIAHQ)₂]. H₂O و 1:1 بالنسبة الى المعقد [Au(BIAHQ)Cl]. H₂O .

كما تضمن العمل تحضير أكسيد الخارصين ZnO و فلز الذهب Au والمترابك Au-ZnO وذلك من خلال إجراء عملية التفكك الحراري للمعقدات المحضرة . شخصت المواد المحضرة ودرست بوساطة حيود الاشعة السينية XRD ومجهر القوة الذرية AFM والمجهر الإلكتروني الماسح SEM وقياس طاقة فجوة حزمة الطاقة Eg بالإضافة الى المجهر الإلكتروني النافذ TEM , وقد دلت النتائج كافة على تكون أكسيد الخارصين ZnO و فلز الذهب Au والمترابك Au-ZnO .

حضرت مترابكات نانوية من خلال مزج نسب وزنية لكل من أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs مع المعقدات المحضرة وأجريت عملية المعاملة الحرارية لها . درست خصائص المترابكات المحضرة بوساطة حيود الاشعة السينية XRD ومجهر القوة الذرية AFM وقياس فجوة حزمة الطاقة PL بالإضافة الى المجهر الإلكتروني النافذ TEM , دلت النتائج كافة على تكون المترابك الثلاثي لأوكسيد الخارصين المشوب بالذهب -انابيب الكربون النانوية . وتمت دراسة الفعالية الضوئية للمشوبات والمترابكات النانوية المحضرة ووجد أنها مركبات فعالة ضوئياً في المنطقة المرئية من الطيف .

تم دراسة فعالية التحفيز بالموجات فوق الصوتية وكفاءة الامتزاز للدقائق النانوية والمترابكات النانوية المحضرة من حيث التفسير بالموجات فوق الصوتية للمحفز وسعة الامتزاز لصبغة Reactive Blue-4 dye من محلولها المائي . وقد دلت كافة النتائج على أن العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs هو افضل عامل مساعد لتحطيم الصبغة في محلولها المائي. وقد دلت كافة النتائج على أن العامل المحفز Au-ZnO/MWCNTs هو افضل عامل مساعد لتحطيم الصبغة في محلولها المائي. ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن استعمال 0.3 g من Au-ZnO/MWCNTs مع 50ppm من الصبغة

Reactive Blue-4 dye يعطي أعلى فعالية تحفيز ضوئي بسبب قدرة العامل المحفز في هذا التركيز على ألامتزاز العالي وكذلك لسهولة فصل العامل المحفز عن الصبغة عند الرج بجهاز الطرد المركزي ومن ثم الحصول على امتصاصية مثلى. كما اتضح ان الدالة الحامضية 7 هي الدالة المثلى لتحطيم الصبغة. كما تبين ان زيادة درجة حرارة المحلول تزداد درجة تفكك الصبغة Reactive Blue-4 dye عند ثبات ظروف التجربة الاخرى.



الفصل الأوّل
المقدّمة
Introduction

الكيمياء التناسقية هو فرع من فروع الكيمياء والذي يتيح لنا من خلاله معرفة بناء كيمياء المعقدات، فالكيمياء التناسقية تعتبر موضع بحث واهتمام متطور ومستمر منذ اكتشاف المركب $(CoCl_3.6NH_3)$ عام 1789 م ، هذا الاكتشاف حاز على مساحة واسعة من الكيمياء الحديثة ، وذلك نتيجة التطور السريع في الناحية العملية المتمثلة في تحضير عدد من المركبات المعقدة التناسقية Coordination Compounds وأسهامها في معرفة تراكيب هذه المعقدات ، وقد وُضعت عدة نظريات لوصف التآصر في المركبات التناسقية منها نظرية العالم الكيميائي Alfred Werner عام 1890 م ، ونظرية العالمان Lewis عام 1916 م و Sidgwick عام 1919 م حول التآصر الكيميائي وغيرها من النظريات⁽¹⁾.

يمكن تعريف المركبات التناسقية بأنها تلك المركبات التي تحتوي على أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات العضوية أوغير العضوية التي تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتآصر تدعى بالليكاندات⁽²⁾ ، إذ إن لها القابلية على تكوين معقدات موجبة أو سالبة أو متعادلة معتمدة على مجموع الشحنات للذرة الفلزية المركزية والايونات أو الجزيئات المحيطة ، ولا يقتصر تكوين المعقدات الفلزية على العناصر الانتقالية فحسب بل تشمل العناصر الفلزية الممثلة أيضاً⁽³⁾ ، إذ إن الكيمياء التناسقية تم تطبيقها على معقدات العناصر الانتقالية، و كان لها دور واضح في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتآصر ؛ إذ تفسر النظرية التناسقية عملية التناسق على أنها تفاعل (حامض- قاعدة) لويس ؛ حيث يمثل الليكاند الذي يمتلك مزدوجاً إلكترونياً غير

متأصر (قاعدة لويس) قابلة للمشاركة مع الأيون الفلزي الذي يحتوي على أوربيتالات فارغة تستوعب المزدوج الالكتروني لليكاند (حامض- لويس) (4). إن عملية التفاعل هذه تعتمد على كثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب الليكاند العضوي من حيث الذرات المانحة أو مجموعة الذرات الداخلة في تركيبها الكيميائي التي تؤدي الى تكوين الحلقات المخبلية في المعقدات .

يُعدّ العالم ويرنر Werner من أهم العلماء الرواد اللذين وضعوا الركيزة الأساسية في مجال كيمياء المركبات التناسقية Coordination compounds أو المعقدات الفلزية Metal complexes . فمنذ افتراضه لنظريته المعروفة باسم النظرية التناسقية عام 1891م التي مُنح على أثرها جائزة نوبل في علم الكيمياء في العام 1913 م , حظيت المركبات التناسقية بتطور واهتمام العديد من الباحثين لما لها من أثر مهم في شتى مجالات الحياة المختلفة كالصناعة والزراعة والطب والعديد من المجالات المتعددة الاستعمال (5) .

Azo compounds

2-1 :- مركبات الازو

تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستعمالاتها المتعددة (6) ؛ إذ كانت المصادر الطبيعية هي أهم مصادر الحصول على الصبغات ولكن في منتصف القرن التاسع عشر استطاع العالم الكيميائي البريطاني بيركن Perkin وبعمر السابعة عشر من الحصول على صبغات الازو من المصادر الصناعية وبالصدفة وبعد ذلك قام بتطوير عملية تخليق هذه الأصباغ صناعياً (7). وإنَّ الأساس الذي أُعتمد من أجل تحضير مركبات الازو هو من خلال عملية الديازونيوم للأمينات الأروماتية الأولية مع الإزدواج أو الاقتران بواحد أو أكثر من المركبات النيوكولوفيلية مثل الأمين أو الفينول باعتبار أن أيون الديازونيوم هو من المركبات الألكتروليفية (8). وإن مركبات الازو مركبات تتميز بأحوائها على

مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) ذات التهجين SP^2 وفي طرفيها ترتبط مجاميع متشاكلة او مختلفة اليفاتية ومن أمثلتها R-N=N-H أو اروماتية ومن أبسط أمثلتها مركب الازوبنزين Ar-N=N-Ar متجانسة او غير متجانسة الحلقات⁽⁹⁾؛ إذ أمتاز هذا النوع من المركبات باستقراريتها العالية ويعزى السبب إلى الأصرة المزدوجة الرابطة بين ذرتي نيتروجين مجموعة الأزو المذكورة⁽¹⁰⁾. وعلى العموم ليس مركبات الأزو الاروماتية فقط هي التي تكون عالية الاستقرارية وإنما أغلب المعقدات التي تكوّن مع الايونات الفلزية مستقرة ايضا⁽¹¹⁾ ومما يزيد من استقرارية هذه المعقدات هو وجود معوضات حامضية مثل $-SO_3H$, $-OH$, CO_3H , ... أو قاعدية مثل $-OR$, $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$ وغيرها على الحلقات الاروماتية⁽¹²⁾. وتعدّ مجموعة الأزو ليكائداً ضعيفاً عندما تكون هي الموقع الوحيد للتناسق في الجزيئة أما اذا كانت جزءاً من الحلقة التناسقية فانها تكوّن معقدات مخلبية مستقرة؛ إذ تشغل احد مراكز التناسق وتكون أجزاء التناسق الاخرى في الحلقة او الحلقات المخلبية هي المجاميع المعوضة الواهبة والتي تقع في الموقع اورثو نسبة لمجموعة الأزو او قد تكون نيتروجين الحلقة غير المتجانسة والتي تشغل ايضا الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الأزو⁽¹³⁾. ويمكن تصنيف هذه المركبات على وفق تشابه أو تباين المجاميع الواقعة على طرفي المجموعة المذكورة أعلاه⁽¹⁴⁾. وتعدّ مركبات الأزو الاروماتية أكثر شيوعاً واستعمالاً في كثير من المجالات بسبب استقرارها العالي⁽¹⁵⁾ والسبب في ذلك يعود الى الرنين الحاصل للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الأزو أمّا مركبات الأزو الأليفاتية فانها تتميز باستقراريتها الواطئة بسبب تفككها السريع⁽¹⁶⁾. ويمكن تصنيف مركبات الأزو اعتماداً على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الجسرية الى⁽¹⁷⁾ :-

Homocyclic azo Ligand

أ-ليكاندات الأزو متجانسة الحلقة

Heterocyclic Azo Ligand

ب - ليكاندات الأزو غير متجانسة الحلقة

كذلك يمكن تصنيف مركبات الأزو اعتماداً على عدد مجاميع الأزو الداخلة في تركيبها الى

Mono Azo Ligands

أ - ليكاندات أحادية الأزو

Bis Azo Ligands

ب - ليكاندات ثنائية الأزو

Tri Azo Ligands

ج - ليكاندات ثلاثية الأزو

1-3:- طرائق تحضير ليكاندات الأزو إيميدازول

Preparation Method of Azo Imidazole Ligands

يمتلك الإيميدازول كثيراً من الخصائص الأروماتية وذلك لامتلاك ذرة نيتروجين الأزول في الحلقة مزدوجاً إلكترونياً يشترك في تثبيت الحلقة فضلاً عن أضفائه السلوك القاعدي للجزيئة, كما تمتلك جزيئة الإيميدازول بروتوناً حامضياً ؛ لذا فهو يتفاعل لتكوين كثير من الأملاح مع الأيونات الفلزية (18) . ولقد بينت حسابات الكثافة الالكترونية أن الهجوم الألكتروفي على جزيئة الإيميدازول يحدث عند الموقعين 2 و 4 للجزيئة غير المتجانسة وبناءً على ما ورد فقد تم تحضير الكثير من ليكاندات الأزو إيميدازول أو مشتقاته وذلك من أزواج ملح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمينات الأروماتية متجانسة كانت أو غير متجانسة مع جزيئة الإيميدازول أو معوضاتها عند الموقع 4 و 5 بمجاميع مختلفة . لقد بينت الأدبيات أن طريقة التحضير التقليدية لملاح الديازونيوم الناتج من أزوتة الأمين الأروماتي بوجود نترتير الصوديوم في وسط حامضي معدني في الغالب يعقبها إزواج الملح الناتج مع مكونة الإزواج والتي تمثل حلقة الإيميدازول أو مشتقاتها المختلفة في المواقع 4 أو 5 من الحلقة المذكورة في

الوسط القاعدي هي الطريقة الأبسط والأفضل في تحضير ليكاندات الأزوإميدازول⁽¹⁹⁾.

1-4:- طرق تناسق ليكاندات الأزو إيميدازول

Coordination Methods Of Azo Imidazole Ligands

يعبر عن عملية التناسق بأنها تفاعل حامض - قاعدة فتوصف الذرة أو الأيون الفلزي بأنه حامض لويس ؛ ذلك لإحتوائه على أوربيتالات فارغة من خلالها يمكن أن يستقبل المزدوجات الألكترونية من الليكاند الذي يعدّ بدوره قاعدة لويس, وهذا يعتمد على الكثير من العوامل منها مايتعلق بالكاشف العضوي من حيث الذرة المانحة أو مجموعة الذرات الداخلة في تركيبه الكيميائي كذلك طبيعة الأيون الفلزي من خلال الحجم والتكافؤ والكيمياء الفراغية للمعقد الناتج من حيث عدد الحلقات المتكونة⁽²⁰⁾.

فضلاً عن تلك العوامل أنّ النسبة المولية فلز: ليكاند [L:M] لها تأثير كبير في تكوين المعقدات التناسقية كذلك تركيز أيون الهيدروجين (الإس الهيدروجيني pH) ؛ ذلك لمنافسة الأيون الفلزي للحصول على المزدوج الألكتروني غير المشارك للذرة المانحة وتثبيت البروتون أو فقدانه عند أحتواء الليكاند على مجموعة حامضية والتي يمكنها أن تفقد البروتون ومن ثم تكوين أصرة تناسقية تكافئية تعطي للمعقد استقراراً إضافياً وخاصةً إذا كان موقع المجموعة الحامضية في الموقع أورثو نسبةً إلى مجموعة الأزو الجسرية⁽²¹⁾. ففي ليكاندات الأزو إيميدازول فإن عملية التناسق تكون بطرائق مختلفة ؛ وذلك لأختلاف ظروف التفاعل بينها وبين الذرة أو الأيون الفلزي بالاعتماد على نوع المجاميع المعوضة على الحلقة وموقعها تلك التي ترتبط بمجموعة الأزو الجسرية , كذلك لوجود مجموعة الأزو ميثين $N=N-C=N-$ الأثر البالغ في استقرار المعقدات المتكونة بين هذا النوع من الليكاندات والأيونات الفلزية⁽²²⁾.

استناداً إلى ماتم إيضاحه يمكن تصنيف تناسق ليكاندات الآزو إيميدازول على ثلاث أنواع هي⁽²³⁾ :

- أ - ليكاندات الآزو أحادية السن Unidentate Azo Ligand
ب - ليكاندات الآزو ثنائية السن Bidentate Azo Ligands
ج - ليكاندات الآزو ثلاثية السن Terdentata Azo ligands

1-5-: استقرار المعقدات Stability of Complexes

نظراً لما يصاحب ذرة الفلز المركزية والليكاند من متغيرات ناتجة عن المذيبات المختلفة ودرجة الحرارة وظروف الحالة الصلبة للمعقد، فإن موضوع استقرار المعقدات الفلزية يعتبر من المواضيع البالغة الأهمية ؛ لذلك فإن الطريق الأمثل لدراسة استقرارية معقد ما هي بالمحافظة قدر الإمكان على ثباتية المتغيرات. وتعد الاستقرار من الخصائص المهمة في كيمياء المركبات التناسقية لتعاملها مع سلوك هذه المركبات في المحلول. فالمركب التناسقي في حالته الصلبة يمكن خزنه لمدة طويلة تحت ظروف مناسبة أما إذا تمت إذابته في مذيب مناسب فإنه يستطيع العودة إلى مكوناته أو الخضوع إلى تفاعلات مختلفة، وفي بعض الأحيان يحصل استبدال من قبل المذيب مع بعض جزيئات الليكاند، ولكن إذا لم يحدث أي تغير في تركيب المركب التناسقي في المحلول يقال له مستقر⁽²⁴⁾. واستقراره هذه ينظر لها من منظورين :-

1- الاستقرار الترموديناميكي والذي يقود إلى أقل طاقة حرة للنظام ويقصد به مدى تكون صنف معين أو التحول إلى صنف آخر تحت ظروف معينة عندما تصل المنظومة إلى حالة

التوازن. ويتعامل هذا النوع من الاستقرار مع طاقة أصرة فلز- ليكاند ومع المتغيرات الترموديناميكية المختلفة وثابت الاستقرار⁽²⁵⁾.

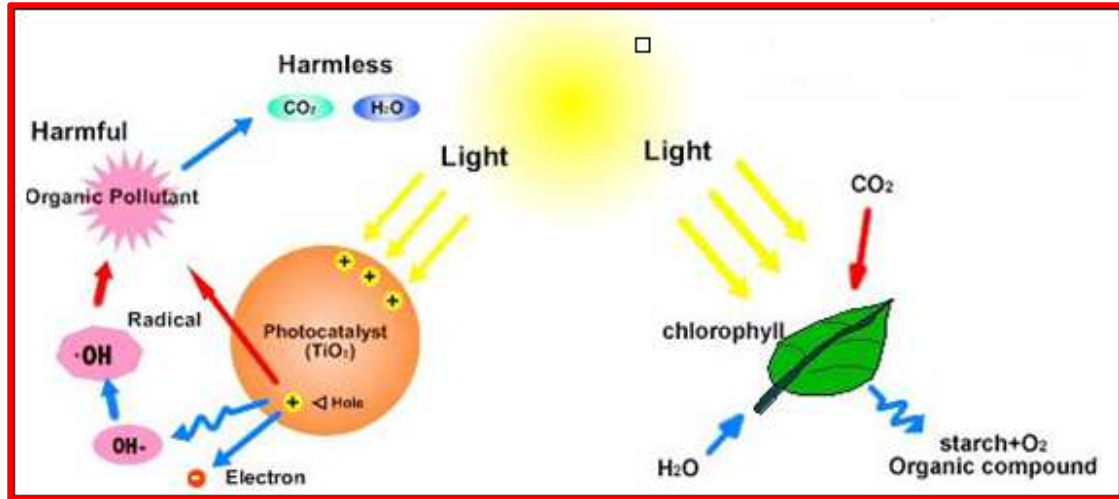
2- الاستقرار الحركي ويتمثل بالسرعة التي تنتقل بها المنظومة إلى حالة التوازن ويتعلق بدراسة سرعة وميكانيكية نوع من تفاعلات المعقد الأيوني مثل تفاعلات التعويض الأيزومري Isomerization Substitution والراسيمي Substitution Racemization وتفاعلات الأنتقال الإلكتروني⁽²⁶⁾.

1-6- مبادئ التحفيز الضوئي غير المتجانس

Principles of Heterogeneous Photocatalysis

كلمة تحفيز ضوئي photocatalysis هي كلمة مركبة من جزأين ؛ هما : الجزء الاول photo وتعني الضوء والجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز. تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة من دون ان تتأثر هذه المادة أو أن تستنزف وتعرف هذه المادة باسم الـ catalyst أي المحفز⁽²⁷⁾. وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له. ومن ثم فان عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستعمل فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي من دون أي أثر في التفاعل نفسه⁽²⁸⁾.

وتوضيحاً للفكرة نأخذ مثلاً من الطبيعة ، إن مادة الكلوروفيل Chlorophyl في النباتات هي محفز ضوئي طبيعي. والفرق بين الكلوروفيل والمحفز الصناعي هو أن الكلوروفيل يقوم بامتصاص ضوء الشمس لتحويل الماء وثاني أكسيد الكربون إلى أوكسجين وكلوكوز، ولكن المحفز الصناعي يعطي مركب مؤكسد قوي جداً يعمل على كسر روابط المواد العضوية السامة والبكتيريا عند تعرضه لضوء الشمس أو الضوء العادي ويحولها إلى ثاني أوكسيد الكربون وماء كما هو موضح في الشكل (1-1)⁽²⁹⁾.



شكل (1-1) :- دور الكلوروفيل في عملية التحفيز الضوئي وعلى اليسار يوضح دور ثاني أوكسيد التيتانيوم في التحفيز الضوئي.

ويمكن استعمال هذا المبدأ أيضاً في معالجة المياه وتنقيتها، وكذلك تحلل أكاسيد النيتروجين السامة في الهواء، وتنقية الهواء في غرف المنازل وأماكن العمل وغيرها من التطبيقات المفيدة. دور المحفز الضوئي واستعمالاته يمكن تقسيمها الى فئات أساسية هي: تنقية المياه ، ومنع التلوث ، ومضاد للبكتيريا للتخلص من الروائح الكريهة ، وتنقية الهواء⁽³⁰⁾. وكل هذه التطبيقات تعتمد على ضوء الشمس أو الأشعة فوق البنفسجية من أي مصدر في وجود مادة التحفيز الضوئي⁽³¹⁾.

لقد وقع الاختيار على أشباه الموصلات semiconductors لتكون محفز ضوئي لأن مواد أشباه الموصلات تمتلك فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل⁽³²⁾. ولكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص مادة شبه الموصل طاقة من أشعة الشمس مثلاً أو من مصدر أشعة فوق بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فيصبح لدينا إلكترون في حزمة التوصيل وفجوة موجبة في حزمة التكافؤ⁽³³⁾. والفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنها أكسدة الجزيئات⁽³⁴⁾. ويمكن تعريف

أشباه الموصلات بأنها مواد صلبة بلورية أو غير متناسقة الاشكال ، وهي تمتلك صفات وسطية تجمع ما بين المعادن والعوازل ومن الممكن تغير صفاتها من خلال التعديل عليها من حيث الشوائب ، ودرجة الحرارة ، والتغير في حجم النقطة الكمية والتشيع بالضوء⁽³⁵⁾. وبصورة عامة من أجل معرفة صفات أشباه الموصلات يجب فهم نظرية الفجوة للتوصيل الكهربائي . وعلى وفق نظرية الفجوة فإن كل مادة صلبة من الممكن تمييزها من خلال فجوتين هما فجوة التكافؤ VB والتي تمتلك طاقة واطئة وتكون ممتلئة بالإلكترونات ، وفجوة التوصيل CB والتي تمتلك طاقة عالية والتي تكون فارغة من الالكترونات، وفرق الطاقة تتراوح من 0.7 ev الى 3.5 ev وهذا ما يسمى بالفجوة الممنوعة forbidden band أو فجوة الطاقة band gap⁽³⁶⁾ والجدول 1-1 يوضح بعض فجوات الطاقة لأشباه موصلات مختلفة⁽³⁷⁾

جدول (1-1) :- فجوات الطاقة لبعض أشباه الموصلات الضوئية .

اشباه الموصلات	Eg (eV)
Si	1.1
Fe ₂ O ₃	2.3
WO ₃	2.8
TiO ₂ (rutile)	3.0
TiO ₂ (anatase)	3.2
ZnO	3.37
SnO ₂	3.5

وبصورة عامة أن قيم فجوات الطاقة لأشباه الموصلات الضوئية تشير الى الوان تلك المعادن⁽³⁸⁾ ، وذلك لأن أشباه الموصلات تمتص الضوء عندما تمتلك طاقة مساوية أو أكبر

من Eg ولهذا فإن امتصاص الضوء يشير الى انتقال الالكترتون من فجوة التكافؤ VB الى فجوة التوصيلية CB , ولهذا تكون طاقة الضوء المرئي الكاذبة تقع في المنطقة ما بين المنطقة الحمراء (1.5 eV) والمنطقة البنفسجية 3.0 eV⁽³⁹⁾ , لذا فإن خلاصة عملية التحفيز الضوئي هي عملية فيزيائية كيميائية لها تطبيقات مفيدة سوف تظهر أثارها على حياتنا في أن يحظى كل منا بهواء نظيف خالي من الجراثيم والبكتيريا ونشرب ماء نقي وصحي ونحظى بنوافذ لا تتسخ وقد نحصل في المستقبل القريب من هذه التقنية على مصدر طاقة غير ضار من الهيدروجين المستخلص من الماء⁽⁴⁰⁾.

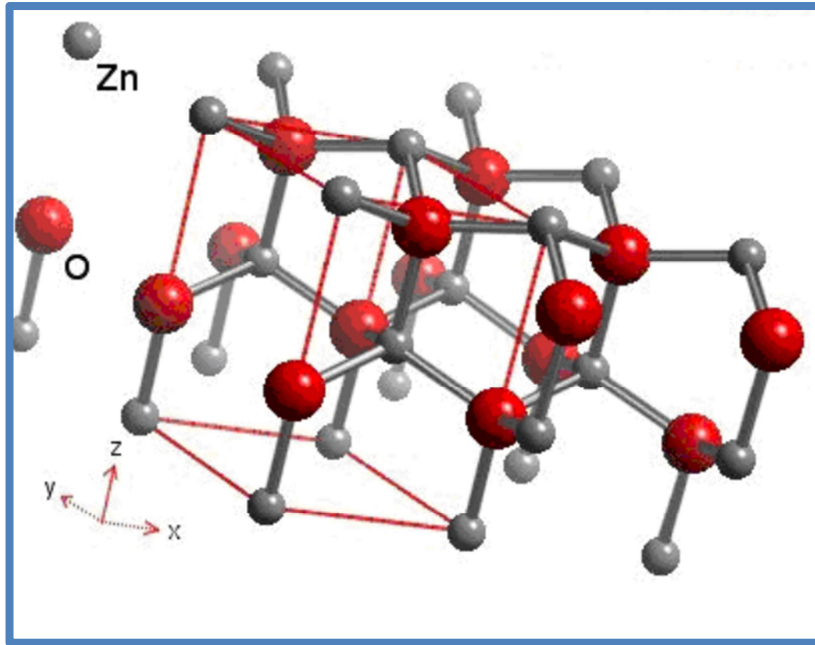
Zinc Oxide

7-1: -- أوكسيد الخارصين

هو مركب لاعضوي ذو الصيغة الكيماوية ZnO وهو مادة غير سامة ويتواجد في الطبيعة بشكل وافر وغير متبلور, عديم الرائحة, ناعم جداً وخالي من الجزيئات الرملية الخشنة⁽⁴¹⁾ . وهو عبارة عن بودة بيضاء أو بيضاء مائلة للصفار, غير متبلورة , يمتص بشكل تدريجي غاز CO₂ من الهواء⁽⁴²⁾. و له توصيلية حرارية عالية وهو يشتمت الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمجال المرئي ومجال المنطقة تحت الحمراء وهو عديم الانحلال في الماء أو الكحول, ومنحل في الحموض المخففة⁽⁴³⁾. يتوفر أوكسيد الخارصين في القشرة الأرضية كفلز الخارصينيت وهو أوكسيد الخارصين الأحمر , لذا فإن معظم أوكسيد الخارصين المستعمل تجارياً يصنع تركيبياً⁽⁴⁴⁾ . في علم المعادن غالباً ما يسمى أوكسيد الخارصين ب IV-II ذلك أن الخارصين والاكسجين يقعان في المجموعة الثانية والسادسة في الجدول الدوري⁽⁴⁵⁾ . وأن أوكسيد الخارصين يلعب دوراً مهماً في الكثير من الصناعات التطبيقية وكذلك يستعمل في الصناعات الالكترونية , والصناعات الكيماوية⁽⁴⁶⁾ . يستعمل هذا الأوكسيد على نحو واسع كمادة مضافة إلى العديد من المواد و في كثير من الصناعات

بما فيها صناعة اللدائن⁽⁴⁷⁾ , صناعة السيراميك, صناعة الزجاج, صناعة الأسمت, صناعة المطاط (إطارات السيارات), صناعة الطلاء, , صناعة الأغذية (كمصدر للتغذية بعنصر الخارصين), صناعة البطاريات الكهربائية, صناعة مخمدات الحريق, صناعة مستحضرات التجميل, صناعة الأدوية صناعة البلاستيك, صناعة أحبار الطباعة, صناعة الصابون, وايضاً لظلي الحلي⁽⁴⁸⁾ , وصناعة فلاتر السجائر⁽⁴⁹⁾. أما من الناحية الطبية فيعمل أكسيد الخارصين على حماية الجلد , وكمزيل للروائح , ومضاد للجراثيم , وله مفعول مضاد لقرحة الرأس , ويستعمل في معالجة جفاف الجلد وتشققه الشديد ويستعمل في معالجة تهيج الجلد وطفح الجلد والحروق البسيطة ويستخدم لآلتهاب الحفاض للأطفال والاكزيما والالتهابات الناتجة عنها⁽⁵⁰⁾. وبما أن أكسيد الخارصين لا يمتصه الجلد لذا فهو غير مهيج ولا محسس⁽⁵¹⁾. الوزن الجزيئي لأوكسيد الخارصين : 81.3794 g/mol. والكثافة النسبية : $kg.m^{-3}$ 5600 . وكتلته المولية 81.408 g/mol, ودرجة تبخره $^{\circ}C$ 2248 , ودرجة أنصهاره $^{\circ}C$ 1975 ويغلي عند $^{\circ}C$ 2360 و له ناقلية حرارية عالية وهو يشتت الضوء في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي والأشعة تحت الحمراء⁽⁵²⁾ . أما بنيته البلورية فأبعادها $a = 3.249 A^0$, $b = 5.205 A^0$.

كما موضحة في الشكل 1-2 : -



شكل (2-1) :- البنية الذرية لأكسيد الزنك ZnO

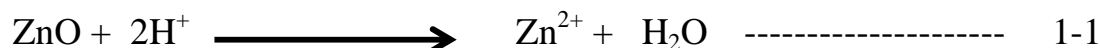
وفي اوكسيد الزنك هنالك العديد من العيوب البنيوية , لكن هناك نوعين من العيوب الاساسية وهي وجود ذرة Zn اضافة في فراغ الشبكة على خلاف الترتيب البلوري وشواغر الاوكسجين وكلاهما يحظى باهتمام خاص⁽⁵³⁾. أما العيوب الاساسية في اوكسيد الزنك التي تعمل كأخذات للإلكترون فهي فراغات الزنك ووجود ذرة اوكسجين في فراغ الشبكة على خلاف الترتيب البلوري⁽⁵⁴⁾. يعتبر اوكسيد الزنك شفافاً في منطقة المجال المرئي من الطيف وقرينة أنكساره كبيرة نسبياً⁽⁵⁵⁾ وله ثابت كهروأجهادي كبير⁽⁵⁶⁾ , كما يمتلك ثابت عزل نسبي 8.5⁽⁵⁷⁾ كما يسمح المجال المحظور العريض لأوكسيد الزنك باستعمالاته في العديد من التطبيقات في المجالين الازرق والبنفسجي من الطيف⁽⁵⁸⁾. أن لأوكسيد الزنك الكثير من الخصائص الجيدة التي تجعل منه مادة شبه موصلة ضوئية جيدة مثل فجوة طاقة واسعة 3.37 eV ، وشفافية جيدة⁽⁵⁹⁾ ، وناقل الكتروني جيد ، واستقرارية حرارية عالية⁽⁶⁰⁾ ، وغير سام ، ومنخفض التكلفة⁽⁶¹⁾ ، كما يعدّ اوكسيد الزنك ذو فعالية عالية كمحفز ضوئي موازنة بأوكسيد التيتانيوم TiO₂ في عملية إزالة الألوان للملوثات العضوية في المحاليل المائية⁽⁶²⁾.

Chemical properties

1-7-1- الخصائص الكيميائية

يعدّ أكسيد الخارصين أكسيد أمفوتيري لذا فهو يتفاعل اعتماداً على الدالة الحامضية pH للوسط , نوع المواد الممتزة على السطح, أشباه الموصلات مثل جزيئة المذيب , الركيزة (الملوثات) وأشكال الجذور المشحونة ومن ثمّ فإنّ القوة الكهروستاتيكية هي المسيطرة على الامتزاز بين الملوثات واشباه الموصلات⁽⁶³⁾ . بصورة عامة فإنّ سطح أكسيد الخارصين هو سطح صافي وشحنته تساوي صفر . وهذا المصطلح يسمى طاقة النقطة - صفر PHzpc . و طاقة النقطة - صفر لأوكسيد الخارصين تساوي 9.0 ومن ثمّ فعند درجة حموضة أقل من PHzpc فإنّ السطح سيصبح ذو شحنة موجبة . بينما عند درجة حموضة أعلى من PHzpc سيصبح السطح ذو شحنة سالبة⁽⁶⁴⁾ . في الوسط الحامضي ممكن أن يعاني أكسيد الخارصين من التآكل الضوئي عن طريق الألكسدة الذاتية على وفق المعادلة التالية⁽⁶⁵⁾ :

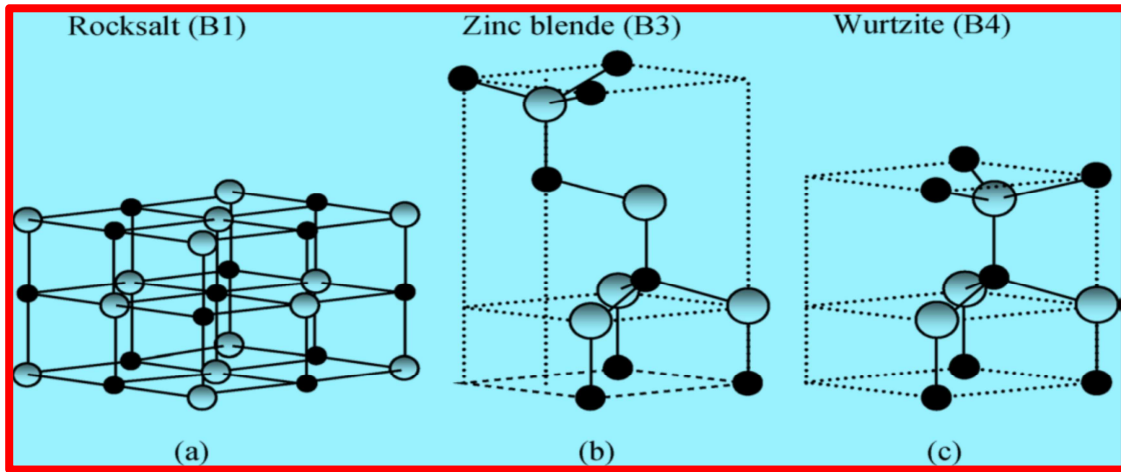
في الوسط الحامضي



Physical properties

1-7-2- الخصائص الفيزيائية

أكسيد الخارصين له ثلاثة أشكال رئيسة هي : الملح الصخري المكعب ، الشكل السداسي المتراص وخليط الخارصين المكعب ؛ إذ يكون الايون السالب محاطاً بأربع أيونات موجبة في زوايا رباعي السطوح⁽⁶⁶⁾ . هذا التناقص الرباعي السطوح يكون مثالي للاواصر الايونية في التهجين من نوع SP^3 والذي يمكن مشاهدته في الشكل 3-1



شكل (3-1) :- أنواع أكاسيد الخارصين وأشكالها الفراغية

الشكل السداسي المتراص هو الأكثر ثباتية والأكثر شيوعاً⁽⁶⁷⁾ . خليط الخارصين المكعب يكون أكثر ثباتية بوساطة نمو أكسيد الخارصين على الركائز ذات التركيب الشبكي المكعب . ومراكز أكسيد الخارصين رباعية السطوح في الأشكال b و c . وفضلاً عن ذلك ، إن خليط الخارصين المكعب والشكل السداسي المتراص تكون متعددة الأشكال⁽⁶⁸⁾ . في الضغوط العالية نسبياً يمكن لأوكسيد الخارصين أن يتحول إلى الشكل البلوري في حالة الملح الصخري المكعب . وتكون الأواصر قطبية في أكسيد الخارصين بسبب امتلاك كلاً من الأوكسجين والخارصين على شحنات كهربائية (موجبة وسالبة على التوالي)⁽⁶⁹⁾ .

Electronic properties

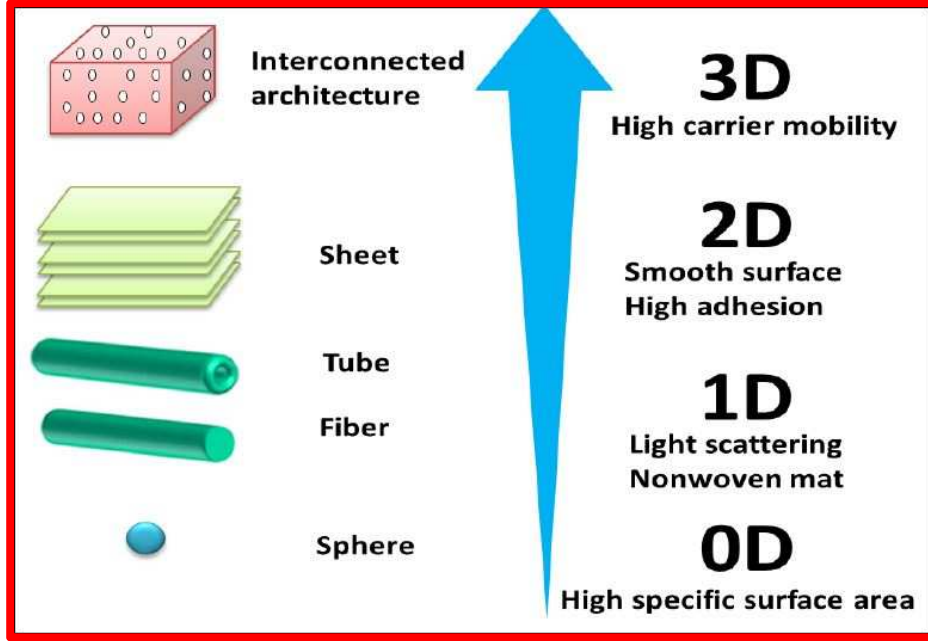
3-7-1 :- الخصائص الالكترونية

في درجة حرارة الغرفة ، يمتلك أكسيد الخارصين على فجوة طاقة مساوية إلى 3.37 eV ؛ لذلك فإن أكسيد الخارصين النقي عديم اللون وشفاف⁽⁷⁰⁾ . معظم أنواع أكسيد الخارصين له خصائص من نوع n-type⁽⁷¹⁾ . حركة الإلكترونات في أكسيد الخارصين تتغير بقوة مع درجة الحرارة والمساوية إلى $\sim 80 \text{ K}$ at $\sim 2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. بينما حركة الفجوة تكون نادرة مع القيم ضمن المدى $5-30 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ⁽⁷²⁾ .

ZnO Nanoparticles

8-1: - دقائق أكسيد الخارصين النانوية

يظهر تركيب أكسيد الخارصين النانوي أن أكسيد الخارصين من الممكن تصنيفه الى تركيب ذو بعد واحد ⁽⁷³⁾, اثنين وثلاثة أبعاد وأن الفرق بين التركيب ذات الابعاد المختلفة يمكن مشاهدتها في المخطط 1-1 ⁽⁷⁴⁾



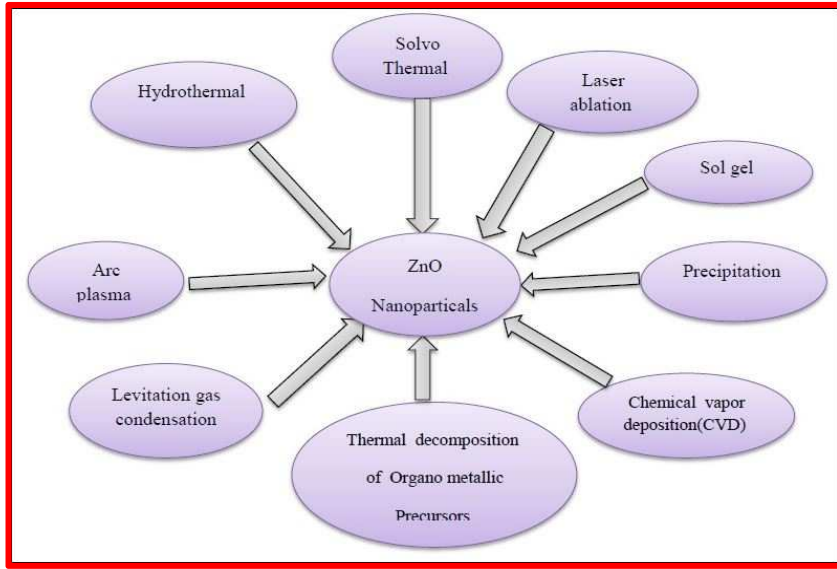
مخطط (1-1) :- الأبعاد التركيبية للمواد النانوية مع الخصائص المتوقعة

والتركيب ذو البعد الاحادي يشكل أكبر مجموعة. وجزيئات أكسيد الخارصين النانوية

ZnO-NPs من الممكن تحضيرها بعدة طرائق تحضيرية , طرق التحضير المختلفة سوف

تنتج أنواع مختلفة وغير متكافأة في الحجم والخصائص . ومن الممكن مشاهدة طرائق

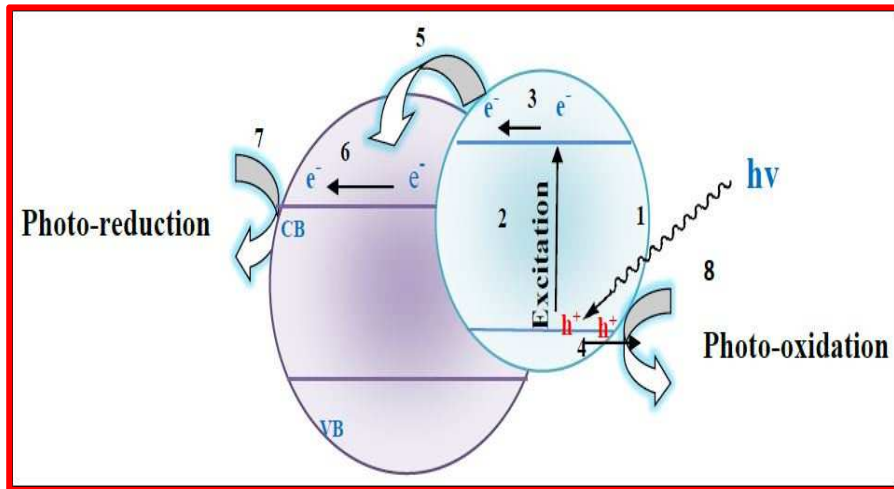
تحضير جزيئات أكسيد الخارصين النانوية ⁽⁷⁵⁾ كما في المخطط 1- 2



مخطط (2-1) :- بعض طرق تحضير جزيئات أكسيد الخارصين النانوية.

9-1- أشباه الموصلات المترابطة Composite Semiconductor

هذه الطريقة تستعمل عندما تكون طاقة ضوء التشعيع غير كافية لأثارة بعض أشباه الموصلات التي تمتلك فجوة طاقة عالية ⁽⁷⁶⁾. ولكن هنالك بعض أشباه الموصلات التي تمتلك فجوة طاقة صغيرة، لذا فعند مزج شبه موصلين مع بعضهما سوف يرفع من كفاءتهما عند أستعمالها في منطقة الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية القريبة أو عند أستعمال أشعة الشمس ⁽⁷⁷⁾ كما موضح في الشكل 4-1



شكل (4-1) :- الأثارة الضوئية في أشباه الموصلات الممتزجة.

1-10:- فلز - شبه موصل المعدل (تعدين سطح أكسيد الخارصين)

Metal-Semiconductor Modification (Metalized ZnOSurfaces)

يتم بذل جهود كبيرة من أجل تعديل دقائق أكسيد الخارصين النانوية وجعلها ذات كفاءة عالية وتحفيز كبير عند أستعمالها في المنطقة المرئية من الطيف⁽⁷⁸⁾. أن الفائدة من هذه التعديلات هي⁽⁷⁹⁾ :-

1- إعاقة تهجين فجوة - الكترون - electron - hole .

2- زيادة طيف الأمتصاص .

3- تسهيل حدوث بعض التفاعلات الخاصة على سطح العامل المحفز .

4- تحسين الثباتية الضوئية .

ومن الممكن أن يترسب المعدن على سطح أشباه الموصلات ومن ثمّ يعمل على زيادة الانتقائية وكفاءة التفاعلات الضوئية , وهذا يعود الى أستعمال المعدن كماسك للالكترونات ؛ لذا أن عمر فجوة الضوء سوف تزداد أيضاً⁽⁸⁰⁾ . وان أغلب المعادن الموجودة في الجدول الدوري يمكن ان تترسب على أشباه الموصلات مثل Al , Cr , Li , Au والتي يمكن تحميلها على سطح أكسيد الخارصين , وبالطبع فأن هذه العمل يعتمد على كلاً من المعدن وشبه الموصل⁽⁸¹⁾ ويمكن مشاهدة ذلك في الجدول 1 - 2 :-

جدول (2-1) -: Work functions لبعض الفلزات .

المعدن	السطح	Work functions(eV)
Pt	fcc(111)	5.93
Pd	fcc(111)	5.6
Au	fcc(111)	5.31
Co	fcc(111)	5.0
Ag	fcc(111)	4.74
Zn	fcc(111)	4.22

11-1- - أوكسيد الخارصين كعامل محفز ضوئي في تحطيم الملوثات

ZnO as photocatalyst in Degradation of pollutants

في السنوات الأخيرة تم استعمال تقنية جديدة تسمى تقنية AOP_s أو ما تعرف بعمليات الأكسدة المتقدمة advanced oxidation processes⁽⁸²⁾. تعتمد هذه التقنية على توليد أصناف فعالة جداً مثل جذور الهيدروكسيل الحرة hydroxyl radicals والتي لها القابلية على أكسدة مجموعة واسعة من الملوثات العضوية بسرعة وبطريقة غير انتقائية⁽⁸³⁾. تقنية AOP_s تتضمن نظام التحلل الضوئي مثل الجمع بين أشباه الموصلات مثل أوكسيد الخارصين ZnO وأوكسيد التيتانيوم TiO₂ الخ والأشعة فوق البنفسجية وذلك بسبب سرعة انتقال الإلكترون الى جزيئة الأوكسجين⁽⁸⁴⁾. ويعتبر أوكسيد الخارصين بديل جيد عن أوكسيد التيتانيوم , وإنَّ ميكانيكية التحطيم الضوئي بأستعمال أوكسيد الخارصين هي مشابهة لميكانيكية التحطيم الضوئي بأستعمال أوكسيد التيتانيوم ولكنها تكون في بعض الأحيان أكثر كفاءة منها وخاصة عند أستعمالها في تقنية إزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي⁽⁸⁵⁾.

1-12: - أوكسيد الخارصين كأوكسيد موصل ناقل

Zinc oxide as transparent conductive oxides (TCO)

يعتبر أوكسيد الخارصين واحد من أهم الأوكاسيد المستعملة في تقنية تصنيع الخلايا الفولتية (PV technology) حيث يستخدم كأوكسيد موصل شفاف transparent (TCOs) oxides conducting إذ يستعمل كطبقة رقيقة ذات مقاومة مقدارها 2.4 (86) $\Omega \times 4 - 10 \Omega \text{cm}$.

وعلى الرغم من أن استعمال أوكسيد الخارصين كأوكسيد موصل شفاف ليس بالكفاءة العالية إلا أنه يستخدم بكثرة بسبب تكلفة انتاجه الواطئة بالنسبة الى بقية النظم الاخرى وأيضاً بسبب ثباتيته الكيميائية واستقراره الحراري العالي (87). وعلى كل حال يمكن رفع كفاءة أوكسيد الخارصين كموصل شفاف من خلال تطعيمه ببعض المعادن مثل Al , In , Ga (88). وفي الوقت الحاضر يستعمل الالمنيوم بكثرة مع أوكسيد الخارصين من أجل رفع كفاءة الأوكسيد , إلا أن هذا النظام يحتاج الى درجة عالية من السيطرة بسبب وجود الأوكسجين ؛ إذ يتفاعل الأوكسجين مع الالمنيوم مكوناً أوكسيد الالمنيوم (89).

Adsorption

1-13: - الأمتزاز

يمكن تعريف الامتزاز بأنه عملية ارتباط الجزيئات (في كلا الطورين السائل أو البخاري) على سطح جزيئات أخرى (في الغالب تكون صلبة) ويسمى النظام سائل - صلب أو بخار - صلب بالماز بينما تسمى العملية العكسية للأمتزاز بال Desorption) أي عملية التحول من حالة التكثف على السطح الى الحالة السائلة أو الغازية (90) . وتعتبر عملية الامتزاز عملية مهمة جداً في معالجة مياه النفايات , ذلك أن هذه الطريقة تمتاز بكونها ذات كفاءة عالية وفعالية كبيرة واقتصادية لأزالة النفايات من الماء (91). تعتبر عملية الامتزاز

واحدة من أهم العمليات التي تؤثر على عملية ازالة الالوان في التفاعلات الضوئية والتي بدورها تؤثر على عملية ألكسدة في تفاعلات التحفيز الضوئي .

وهناك فوائد وعيوب لعملية الامتزاز , ومن فوائد هذه العملية⁽⁹²⁾ :

1- تمتلك قابلية عالية على ازالة المركبات العضوية السامة من ماء النفايات.

2- إيجاد أنواع عديدة من المحفزات .

ومن عيوب هذه العملية⁽⁹³⁾ : -

1- يفقد العامل المحفز فعاليته خطوة بعد خطوة .

2- المجاميع الفعالة في العامل المساعد ستفقد بمرور الوقت خاصة عند وجود كميات كبيرة

من الجزيئات المايكروية مثل الصبغات Dyes في المحلول .

3- بعض المواد المحفزة تكون غالية جداً.

14-1:-الامتزاز على سطح العامل المحفز

Adsorption on Catalyst Surface

يحدث الامتزاز عندما يحصل تماس بين الجزيئات مع سطح العامل المحفز , وهذا

يعتمد على قوة التجاذب والتنافر التي تحدث بين الجزيئة والسطح في مسافة صغيرة جداً⁽⁹⁴⁾.

ومن الممكن أن تنشأ أواصر أخرى جديدة مثل قوى فاندرفالز (الامتزاز الفيزيائي) والاصرة

الكيميائية (أمتزاز كيميائي) وهذا يعتمد على فعالية كلاً من الجزيئات والسطح⁽⁹⁵⁾ .

وبصورة عامة عندما يحدث التفاعل على سطح العامل المحفز سيحصل تفاعل قوي (أواصر

كيميائية) مع وجود مركبات وسطية , والتي بدورها ستتفاعل لتعطي النواتج , وبعد نهاية

التفاعل تحصل عملية فصل Desorption بين النواتج وسطح العامل المحفز⁽⁹⁶⁾ . وبصورة

عامة تزداد فعالية التفاعلات الضوئية لإزالة الألوان بزيادة الامتزاز للملوثات العضوية على

سطح العامل المحفز⁽⁹⁷⁾.

أنابيب الكربون النانوية هي تقنية شديدة التطور ، وهى عبارة عن أسطوانات فارغة على شكل أنابيب بحجم النانومتر وتتكون من مجموعة ضخمة من هياكل سداسية التي تتكون من ذرات الكربون⁽⁹⁸⁾. والكربون نانوتيوب ظاهرة فيزيائية تم رصدها أول مرة عام 1991م في شركة NEC للصناعات الإلكترونية في اليابان بواسطة العالم سوميو ليجيما Sumio Lijima حينما كان يدرس الرماد الناتج عن عملية التفريغ الكهربائي بين قطبين من الكربون بأستعمال ميكروسكوب إلكتروني عالي الكفاءة وكان مجمل ما توصل إليه سوميو ليجيما هو أن:

1- جزيئات الكربون تأخذ ترتيباً يشبه الأنابيب.

2- أنابيب الكربون الناتجة غير متساوية فى الحجم.

3 - تنتج أنابيب متعددة الطبقات بمعنى أنها مجموعة من الأنابيب المتداخلة Multi-Wall ومختلفة في اللون والخصائص⁽⁹⁹⁾.

وعند دراسة الخواص الفيزيائية لأنابيب الكربون النانوية كانت النتائج مفرحة للغاية ؛ فقد وجد أنها أقوى من الحديد بمقدار 100 مرة، وأخف منه في الوزن بمقدار 6 مرات ، ولها خواص فيزيائية وميكانيكية فريدة فهى يمكن أن تكون موصلاً جيداً جداً للكهرباء، ويمكن أن تكون شبه موصل Semi-conductor ، وهذا يعتمد على طريقة تصنيعها ، وعلى ترتيب الذرات داخل الهيكل الذري⁽¹⁰⁰⁾. وعند قياس درجة التوصيل للكهرباء وجد أنها أعلى من النحاس في درجة حرارة الغرفة⁽¹⁰¹⁾، أما توصيلها للحرارة فهو أعلى من درجة توصيل الماس⁽¹⁰²⁾. ويمكن دمج مواد أخرى (نحاس ، كوارتز،...الخ) داخل أنابيب الكربون بهدف الحصول على خواص إضافية، أى تصنيع أنبوب واحد ذو وظائف متعددة⁽¹⁰³⁾.

16-1- متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين

CNTs/ZnO nanocomposites

النانوية

جزيئات أكسيد الخارصين النانوية شبه الموصلة تمثل واحدة من أهم المواد الواعدة في مجال الاستعمالات البيئية والطبية والصناعية بسبب الخصائص الاستثنائية مثل الثباتية الحرارية , غير سامة , الثباتية الكيميائية والكيوموضئية⁽¹⁰⁴⁾. وهي تمتلك مساحة سطحية كبيرة نوعاً ما وفعالية كهروكيميائية⁽¹⁰⁵⁾. ان استعمال أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران multi-wallwd carbon nano tube MWCNTs مع أكسيد الخارصين يزيد من ثباتية أكسيد الخارصين , وكذلك يضمن مساحة سطحية كبيرة جداً⁽¹⁰⁶⁾. وبسبب الخصائص الفريدة لجزيئات الذهب مثل التوصيلية , القابلية الجيدة على التحفيز الالكتروني والتوافق البايولوجي لذا تم في هذا البحث استخدام دقائق الذهب من خلال تطعيم سطح أكسيد الخارصين بها وأجراء الفحوصات عليها حيث أن الكثير من الباحثين كرسوا جهودهم لدراسة المتحسسات الكيوموضئية والبايوموضئية⁽¹⁰⁷⁾ , إذ يمكن استعمال دقائق الذهب من خلال وضعه ونشره على مختلف السطوح مثل أكسيد الخارصين , قطب الكربون اللين والطبقة الأحادية المتجمعة ذاتياً⁽¹⁰⁸⁾.

أهداف البحث

أن الهدف من دراستنا يمكن تلخيصه في الآتي :

1. تحضير معقدات الخارصين والذهب مع ليكاند صبغة الازو غير متجانسة الحلقة [2]-7- (بنزاميدازوليل) أزو]-8- هيدروكسي كوينولين ودراسة خصائصها الطيفية والحرارية.

2. تشخيص تركيب الليكاند [2]-7- (بنزاميدازوليل) أزو]-8- هيدروكسي كوينولين المحضر ومعقداته الفلزية بالطرق التحليلية والتشخيصية وحساب نسبة الفلز في معقده , دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis وأطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR. و دراسة الثبات الحراري لكل من الليكاند ومعقداته بأستعمال تقنية التحلل الحراري الوزني TGA والتحلل التفاضلي المسعري DSC .

3. تحضير وتشخيص أوكسيد الخارصين ZnO و فلز الذهب Au ومتراكب أوكسيد الخارصين - الذهب Au-ZnO وأنابيب الكربون النانوية MWCNTs ومتراكباته Au-MWCNTs / ZnO , ZnO/MWCNTs ودراسة خصائص وهيئة السطح وحجم الدقائق النانوية وتوزيع البلورات وكذلك التجمعات فيما بينها باستعمال تقنية مجهر المسح الإلكتروني SEM. واستخدمت تقنية الأشعة السينية XRD لدراسة التركيب البلوري والغير بلوري وبعض الخصائص التركيبية مثل الطور البلوري , حجم البلورات وحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing . كقيم فجوة حزمة الطاقة PL للمواد المحضرة قيد الدراسة . ودراسة الهيئة الخارجية morphology وخصائص السطح ومدى توزيع وتجانس جسيماتها ومعدل الحجم الحبيبي باستعمال تقنية مجهر القوة الذرية AFM . واستخدام المجهر الإلكتروني النافذ TEM لدراسة التركيب البلوري وهيأة السطح وشكل وحجم الدقائق وتوزيع البلورات للنماذج المحضرة قيد الدراسة.

4. تشخيص ومعرفة الفعالية الضوئية للعوامل المحفزة المحضرة قيد الدراسة من خلال إجراء تجارب ضوئية باستعمال مصدر لإنتاج الأشعة فوق البنفسجية وإيجاد أفضل العوامل المحفزة الأكثر فعالية .



الفصل الثاني
الجزء العملي
Experimental
Part

Experimental Part

2: - الجزء العملي

لقد تم إجراء التجارب وتحضير المحاليل المختلفة وغسل جميع الأدوات

الزجاجية باستعمال الماء المقطر Distilled Water والإيثانول وجففت بالفرن عند درجة

حرارية 70°C .

Using Material

2-1: - المواد المستعملة

أستعملت مواد كيميائية مختلفة وعلى درجة عالية من النقاوة ومن شركات عديدة

ويوضح الجدول التالي أهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات

المصنعة لها.

الجدول (2-1) :- أسماء المركبات المستخدمة في التجارب مع صيغها التركيبية والشركات المصنعة لها

مع درجة نقاوتها .

الرقم	أسم المركب	الصيغة التركيبية	الشركة	النقاوة %
1	Ammonium acetate	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	FLUKA	99
2	Sodium hydroxid	NaOH	B.D.H	98
3	Sodium nitrite	NaNO_2	B.D.H	98
4	Zinc chloride	ZnCl_2	MERCK	99
5	Hydrochloric acid	HCl	B.D.H	35
6	Ethanol absolute	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	J.T.BAKER	99.9
7	hydrogentetrachloroaurate(III)	$\text{H}[\text{AuCl}_4].4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99
8	2-Amino benzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$	Sigma-Aldrich	99

9	distilled water	H ₂ O	Lab.	99
10	8-hydroxy quinoline	C ₉ H ₇ NO	Sigma-Aldrich	99
11	multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs)	C	Chiaptube	99
12	reactive blue - 4	C ₂₃ H ₁₄ C ₁₂ N ₆ O ₈ S ₂	Sigma-Aldrich	99

Instruments

2-2:- الأجهزة المستعملة

استعملت الأجهزة التالية لاجراء القياسات التحليلية والطيفية والحرارية والفيزيائية للمواد قيد

الدراسة

1- جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis.Spectrophotometer

تم قياس اطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل الليكاند

BIAHQ ومعقداته الفلزية الصلبة المحضرة باستعمال الجهاز T80-PG-

. Spectrophotometer

2- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectra

Spectrophotometer

تم قياس اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية المحضرة في

حالتها الصلبة ومزجها مع بروميد البوتاسيوم على شكل اقراص باستعمال الجهاز

Shimadzu FT-IR 8400S Spectrophotometer في قسم الكيمياء/ كلية التربية/

جامعة القادسية.

3- الميزان الكهربائي

Electrical Balance

تم ضبط الأوزان المطلوبة من الليكاند BIAHQ واملاح الأيونات الفلزية والمواد الأخرى المستعملة بواسطة استخدام ميزان كهربائي حساس ذي مراتب عشرية اربعة من نوع GMBH لشركة Sartorius الألمانية في قسم الكيمياء/ كلية التربية / جامعة القادسية.

4- المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي Hot Plate with Magnetic

Stirrer أستعمل جهاز المسخن الكهربائي ذو المحرك المغناطيسي لتحضير الليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية الصلبة وهو من نوع **LabTech** كوري المنشأ في قسم الكيمياء/ كلية التربية / جامعة القادسية .

5-الفرن الكهربائي

Oven

تم تجفيف الليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية المحضرة بأستعمال فرن من نوع Lab Tech كوري المنشأ في قسم الكيمياء/ كلية التربية / جامعة القادسية .

6-التحليل الحراري الوزني Thermogravity Analysis Derivate

Thermogravity

أستعمل جهاز التحليل الحراري الوزني (TGA) لبيان مدى أستقرار المعقدات المحضرة بدرجات حرارة عالية نسبياً بمدى $^{\circ}\text{C}$ (20 - 650) بالأعتماد على خاصية فقدان الحراري الوزني وكذلك يوضح سرع فقدان الوزني للمواد بدلالة الزمن بأستعمال الجهاز Linseis, والمنتج من قبل شركة Shimadzu ومنشأ الجهاز Japan حيث تم القياس في جامعة بغداد / كلية التربية ابن الهيثم .

Scanning Electron Microscopy (SEM)

7- مجهر المسح الإلكتروني

أستعمل جهاز مجهر المسح الإلكتروني (SEM) لأخذ صورة مكبرة جداً للعينات المحضرة قيد الدراسة بأستعمال حزمة الكترونية مسلطة على سطح المادة , حيث يمكن من خلالها رؤية أبعاد نانوية للجسيمات قيد الدراسة. وتم أستعمال هذا القياس في جامعة أصفهان / الجمهورية الإسلامية الإيرانية بأستعمال الجهاز ZEISS EM3200 ومنشأ الجهاز . Japan

X-Ray Diffraction

8- جهاز حيود الأشعة السينية

من أجل معرفة الطبيعة البلورية للمعقدات الفلزية المحضرة قيد الدراسة فإن تقنية الانحراف للأشعة السينية بزوايا محددة تتيح معرفة خواصها وأشكالها البلورية الهندسية والمسافات بين الذرات , كذلك قياس الحجم البلوري بأستخدام معادلة شيرر (schirrer) . وقد تم استعمال هذا القياس في جامعة بغداد / كلية التربية أبن الهيثم / المختبر الخدمي بأستعمال جهاز من نوع XRD-6000 والمنتج من قبل شركة Shimadzu والمنشأ . Japan

Atomic force microscopy (AFM)

9- مجهر القوة الذرية

درست خصائص التركيب الخارجي للسطح topography والسمك (البعد Z) والحجم الحبيبي ومعاملات الخشونة الإحصائية للمواد المحضرة قيد الدراسة بأستخدام مجهر القوة الذرية من خلال استخدام طريقة نمط النقر Tapping mode، حيث التقطت صور AFM للعينات عند ابعاد للطول والعرض ($3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$). وقد تم القياس في جامعة اصفهان /

الجمهورية الإسلامية الإيرانية باستعمال جهاز من نوع AA3000 والمنتج من قبل شركة
Angstrom advanced Inc والمنشأ USA .

10- المجهر الالكتروني النافذ (TEM) Transmission electron microscopy

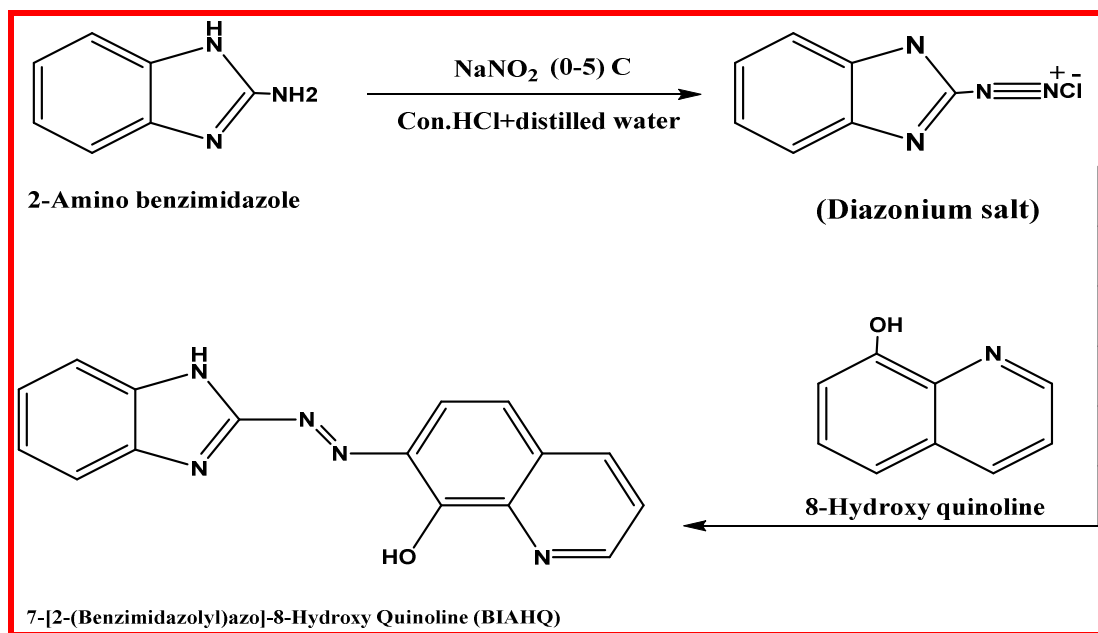
باستخدام المجهر الالكتروني النافذ، درست خصائص الهيئة الخارجية والطور البلوري
ومعدل حجم الدقائق لجسيمات المواد المحضرة قيد الدراسة باستخدام مدفع الانبعاث المجالي
Field Emission Gun (FEG) كمصدر للحزمة الالكترونية electron beam
وبتجيل فولتية 200kv. وقد تم القياس في جامعة اصفهان / الجمهورية الإسلامية الإيرانية
باستعمال جهاز من نوع Tem Philips 120cm والمنتج من قبل شركة Philips والمنشأ
Italia .

3-2 :- تحضير الليكاند 7-[2-(بنزاميدازوليل) أزو]-8- هيدروكسي كوينولين

Preparation of Ligand 7-[2-(Benzimidazolyl)azo]- 8- Hydroxy Quinoline (BIAHQ)

صبغة ليكاند أزو غير متجانس الحلقة BIAHQ تم تحضيرها بواسطة عملية
الازوتة diazotization والأزدواج Coupling باستعمال طريقة shibat والعادلي مع
أجراء بعض التحويلات عليها⁽¹⁰⁹⁾ وذلك من خلال أذابة (0.01 mole, 1.33 g) من
المادة 2-Amino benzimidazole مع خليط مكون من (30 ml ماء مقطر , 5
ml حامض الهيدروكلوريك المركز و 20 ml أيثانول) . بعد ذلك تمت عملية أزوتة
المحلول بدرجة حرارة تتراوح بين $^{\circ}\text{C}$ (0-5) مع (0.01mol , 0.75 g) من نترت
الصوديوم الذائبة في 25 ml ماء مقطر لا أيوني ووضع المزيج في بيكر يحتوي على
محرك مغناطيسي . بعدها يتم إضافة محلول كلوريد الديازونيوم الناتج قطرة قطرة والتبريد في

حمام ثلجي بدرجة حرارة تتراوح بين $0-5^{\circ}\text{C}$ الى محلول قاعدي من 8-hydroxy
 quinolone (0.01 mol , 1.45 g) والذائب في محلول مكون من (150 ml ايثانول
 مطلق مع 30 ml من 8% محلول هيدروكسيد الصوديوم) مع التحريك المستمر لمدة ساعة
 واحدة مع مراعاة تاضافة الامونيا الى المزيج لجعل الوسط قاعدي بحيث يصبح الوسط تقريباً
 $\text{pH} = 6$, ثم يترك المزيج ليرسب طوال الليل . ثم تتم عملية تصفية الراسب وغسله عدة
 مرات بالماء المقطر البارد الحاوي على 10 ml من الأيثانول المطلق لأزالة المكونات الغير
 متفاعلة. تمت إعادة بلورة البلورات الحمراء الداكنة والنااتجة من التفاعل بواسطة الأيثانول
 الحار وتجفيفها بوضعها في الفرن عند 60°C لعدة ساعات⁽¹¹⁰⁾ . حيث يكون التفاعل
 بالشكل الآتي :



مخطط (1-2) : - تحضير الليكاند 7-2- (بنزاميدازوليل) أزو-8- هيدروكسي كوينولين⁽¹¹²⁾

يتميز المركب المحضر بقابلية ذوبانه العالية والحيدة في المذيبات العضوية مثل الكحول
 وألأثير ورابع كلوريد الكربون والكلوروفورم وعدم قابليته على الذوبان في الماء⁽¹¹¹⁾ . كما
 تتميز المحاليل الكحولية لهذا المركب خاصةً في الايثانول بأستقرار عالٍ نسبةً الى محاليلها
 مع المذيبات الاخرى . ولهذا فقد تمت دراسة محاليل المعقدات الفلزية لهذا الليكاند بأختيار
 الايثانول كمذيب وتم حفظ المحاليل الكحولية لهذا المركب بعيداً عن الضوء خلال العمل

وذلك بسبب الحساسية العالية لهذه المحاليل تجاه الضوء⁽¹¹³⁾ . تم تشخيص الليكاند العضوي المحضر BIAHQ من خلال أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء فضلاً عن التحليل الحراري الوزني TGA والتحليل الحراري المسعري التفاضلي DSC وحيود الأشعة السينية XRD. أما المعقدات الفلزية لهذا المركب فقد تم تعيين نسبة الفلز : الليكاند للمعقدات المحضرة باستعمال طريقة النسبة المولية. وسيتم ادراج هذه المحاليل مع نتائج تحاليل معقداتها الفلزية لاحقاً لغرض الموازنة .

4-2: - تحضير المحاليل المنظمة Preparation of Buffer Solutions

حضرت المحاليل المنظمة بتركيز 0.01M من إذابة 0.7708g من خلات الأمونيوم في 1L من الماء المقطر اللاأيوني DDW وتم الحصول على الدالة الحامضية pH المطلوبة⁽¹¹⁴⁾.

5-2: - تحضير محاليل القياس الطيفي Preparation of Standard

Solutions

لغرض إجراء القياس الطيفي لمحاليل أيونات الفلزات مع الليكاند BIAHQ قيد الدراسة تم مزج محلول ملح كل فلز من الفلزات قيد الدراسة مع ما يقابله من الحجم والتركيز نفسه من محلول الليكاند المذاب في الإيثانول المطلق عند الدالة الحامضية pH = 7.0 .

6-2: - النسبة المولية Mole Ratio

لغرض إيجاد الصيغة التركيبية المحتملة للمعقدات غالباً ما تستخدم الطرائق الطيفية ولا سيما عندما تكون محاليل هذه المعقدات ملونة⁽¹¹⁵⁾ . حيث تستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لهذا الغرض وذلك لأن هذه الطريقة تظهر قمم امتصاص واضحة⁽¹¹⁶⁾ . وهناك العديد من الطرق الأخرى المستعملة لتحديد نسبة الفلز : الليكاند أو ما تعرف بالنسبة المولية مثل طريقة النسبة المولية Mole - Ration Method والمقدمة من قبل العالم Jones Yoe⁽¹¹⁷⁾ . وتتلخص هذه الطريقة بقياس الأمتصاصية المولارية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من إحدى المكونتين وهي تركيز الليكاند مع

مراعاة ثبوت المكونة الأخرى من المعقد والذي يمثل تركيز الأيون الفلزي عند الطول الموجي
الاعظم λ_{max} والمعين سلفاً مع مراعاة عدم ظهور أي حزمة أمتصاص لكلتا المكونتين في
تلك المنطقة . وعند رسم العلاقة بين الأمتصاص على المحور الصادي ونسبة تركيز الفلز :
الليكاند لمحاليل المزج على المحور السيني ثم رسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع عندئذ
نجد أن نقطة التقاطع للخطوط المستقيمة تمثل النسبة المولية المطلوب تعيينها لكل أيون فلزي
في معقده⁽¹¹⁸⁾ .

7-2: تحضير المعقدات الفلزية الصلبة Preparation of Metal Solid Complexes

حضرت المعقدات الفلزية الصلبة اعتماداً على الظروف المثلى التي تم
التوصل إليها من تركيز ودالة حامضية pH ونسبة مولية . ويبين الجدول (2-3) بعضاً من
الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداته المحضرة قيد الدراسة والتي سوف تذكر لاحقاً.

7-2-1: تحضير معقد الخارصين Preparation of [Zn(BIAHQ)₂].H₂O complex

حضّر معقد الخارصين (II) بنسبة مولية 2:1 ، [L: M] ذلك من إضافة
(0.2890g , 100 ml) من الليكاند في 50ml من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع
التحريك المستمر الى (0.1355 g , 0.0005ml) من كلوريد الخارصين (II) المذاب في
20 ml في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية pH = 7.0 وقد تغير اللون عند لحظة
المزج إلى الأحمر الغامق (الأرجواني) بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة عند
درجة حرارة 60⁰C بعدها تكون راسب أرجواني، رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء
اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة، ثم أعيدت
بلورته بالإيثانول⁽¹¹⁹⁾ .

2-7-2: تحضير معقد الذهب $[\text{Au}(\text{BIAHQ})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex

حضّر معقد الذهب (III) بنسبة مولية 1:1، [L: M] وذلك من إضافة (0.363g , 0.002ml) من الليكاند في 50ml من الإيثانول المطلق بصورة تدريجية مع التحريك المستمر إلى (0.363 g , 0.0002ml) من كلوريد الذهب (III) المائي المذاب في 50ml في المحلول المنظم عند الدالة الحامضية $\text{pH} = 7.0$ حيث تغير اللون عند لحظة المزج إلى اللون الأصفر الترابي. بعد ذلك سخن مزيج التفاعل لمدة 30min عند درجة حرارة 60°C بعدها تكون راسب أصفر ترابي، رشح الراسب وغسل مرات عدة بالماء اللاأيوني ثم بكمية قليلة من الإيثانول وذلك لإزالة المواد العضوية غير المتفاعلة، ثم أعيدت بلورته بالإيثانول المطلق⁽¹²⁰⁾.

2-7-3: تحضير متراكب $[\text{Zn}(\text{BIAHQ})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Au}(\text{BIAHQ})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Preparation of $[\text{Au}(\text{BIAHQ})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Zn}(\text{BIAHQ})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ doping

حضّر المتراكب $[\text{Au}(\text{BIAHQ})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Zn}(\text{BIAHQ})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ بنسبة وزنية 0.97% من $[\text{Zn}(\text{BIAHQ})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ مع 0.03% من $[\text{Au}(\text{BIAHQ})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ وذلك بوضع المعقدين في جهاز Ultrasonic bath لمدة ساعة كاملة لنحصل بعد ذلك على متراكب ممزوج بصورة تامة⁽¹²¹⁾. والجدول (2 - 2) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة عند النسبة المولية 2:1، [L:M] للزنك (II) و 1:1، [L:M] للذهب (III) والدالة الحامضية $\text{pH} = 7.0$.

الجدول (2-2) :- الخصائص الفيزيائية للبيكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة

الصيغة الجزيئية	اللون	النسبة المئوية %
Ligand=(BIAHQ)	أحمر غامق	78
[Zn(BIAHQ) ₂].H ₂ O	أرجواني	76
[Au(BIAHQ)Cl]Cl .H ₂ O	اصفر ترابي	62

8-2:- تحضير الأكاسيد والفلزات والمترابكات الفلزية الصلبة : -

Preparation of oxides, Metals and Imbricated metal Solid

1-8-2 :- تحضير أكسيد الخارصين (II) Preparation of ZnO

تم تحضير أكسيد الخارصين من خلال إجراء عملية الكلسنة لمعقد الخارصين [Zn(BIAHQ)₂].H₂O بدرجة حرارة 600 °C ولمدة ساعتين ؛ إذ تحول اللون من أرجواني محمر الى اللون الأبيض⁽¹²²⁾.

2-8-2 :- تحضير فلز الذهب Preparation of gold metal

تم تحضير فلز الذهب من خلال إجراء عملية الكلسنة لمعقد الذهب [Au(BIAHQ)Cl]Cl .H₂O بدرجة حرارة 600 °C ولمدة ساعتين ؛ إذ تحول اللون من أصفر مخضر الى اللون الأصفر البراق⁽¹²³⁾.

3-8-2 :- تحضير المترابك أكسيد الخارصين-الذهب Au-ZnO doping

تم تحضير المترابك Au - ZnO من خلال مزج النسب الوزنية (0.97g من معقد الخارصين (II) مع 0.03g من معقد الذهب (III)) ثم إجراء الكلسنة للمترابك وبدرجة حرارة 600 °C ولمدة ساعتين ؛ إذ تحول المزيج الى اللون الأبيض المائل الى الصفار⁽¹²⁴⁾.

2-8-4:- تحضير متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين النانوية

Preparation of MW CNTs/ ZnO nano composites

تم تحضير المتراكب وذلك بأخذ 0.997g من معقد الخارصين (II) المحضر ومزجه مع 0.003g من MW CNTs ثم عمل كلسنة للمزيج بدرجة حرارة 600°C ولمدة ساعتين ؛ ومن ثمَّ الحصول على متراكب ذو لون رمادي من أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين⁽¹²⁵⁾.

2-8-5:- تحضير متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق الذهب

Preparation of MW CNTs/ Au nano composites

تم تحضير المتراكب وذلك بأخذ 0.997g من معقد الذهب المحضر (III) ومزجه مع 0.003 g من MW CNTs ثم عمل كلسنة للمزيج بدرجة حرارة 600°C ولمدة ساعتين ؛ ومن ثمَّ الحصول على متراكب ذو لون أصفر مع سواد قليل من متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق الذهب⁽¹²⁶⁾.

2-8-6:- تحضير متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق أكسيد الخارصين النانوية

Preparation of Au-ZnO/MWCNTS nano composit المشوب بالذهب

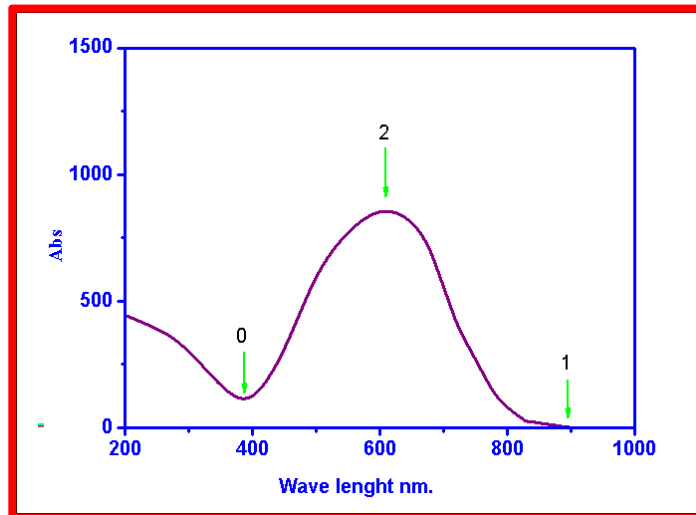
تم تحضير المتراكب وذلك بأخذ 0.997g من معقد الخارصين (II) المشوب بالذهب ومزجه مع 0.003 g من MWCNTs ثم عمل كلسنة للمزيج بدرجة حرارة 600°C ولمدة ساعتين ؛ ومن ثمَّ الحصول على متراكب أنابيب الكربون النانوية مع دقائق الخارصين المطعم بالذهب⁽¹²⁷⁾.

9-2 - تطبيقات المواد النانوية المحضرة

Applications of prepared nanomaterials

حضر محلول قياسي لصبغة Reactive Blue-4 dye وبتركيز $1 \times 10^{-3} M$ وذلك بأذابة (0.0717 g) من الصبغة في كمية من الماء المقطر مع التحريك المستمر ثم أكمل الحجم الى 1L. كذلك حضرت محاليل مخففة من الصبغة Reactive Blue-4 dye بعد إجراء التخفيف اللازم من المحلول القياسي وبحسب ما تتطلبه التجربة⁽¹²⁸⁾.

ومن أجل تحديد الطول الموجي الأعظم لصبغة Reactive Blue-4 dye فقد تم تسجيل طيف الأمتصاص للأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الصبغة بتركيز $1 \times 10^{-5} M$ ضمن مدى أطوال موجية 200 - 800 nm حيث حدد الطول الموجي الأعظم لمحلول صبغة Reactive Blue-4 dye من أعلى أمتصاصية لها في طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية⁽¹²⁹⁾ , حيث وجد أن الطول الموجي الأعظم للصبغة ($\lambda_{max} = 590nm$) كما موضح في الشكل (1-2) .



شكل (1-2): طيف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لصبغة Reactive Blue-4 dye

$$(1 \times 10^{-5} M)$$

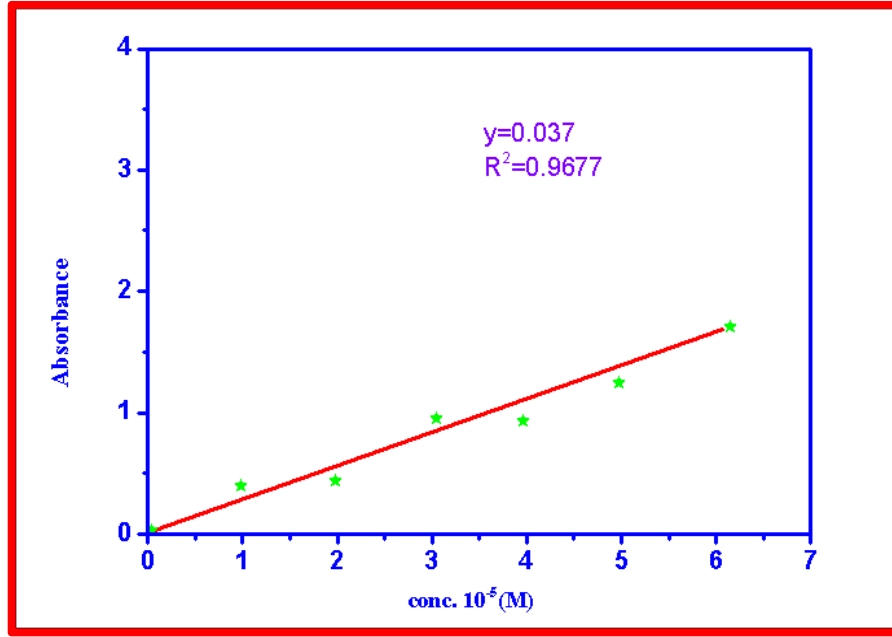
ومن أجل تعيين منحنى المعايرة للصبغة Reactive Blue-4 dye فقد حضرت

سلسلة من المحاليل بالتخفيف المتعاقب للصبغة بمدى تراكيز يتراوح بين (1×10^{-6} - 6×10^{-6})

$5M$). ثم سجلت أمتصاصية هذه المحاليل عند الطول الموجي الأعظم للصبغة ($\lambda_{max} =$

$490nm$)⁽¹³⁰⁾. تم تعيين منحنى المعايرة برسم العلاقة بين الأمتصاصية والتركيز كما

موضح في الشكل (2-2)



شكل(2-2) : مخطط منحنى المعايرة للصبغة Reactive Blue-4 dye

1-9-2 :- تفكك الصبغة بالموجات فوق الصوتية في الظلام والضوء وبوجود

العامل المساعد

Ultrasound degradation of dye in dark and light and the present of catalyst

تم إجراء سبعة تجارب متسلسلة لتفكك الصبغة بالموجات فوق الصوتية بوجود

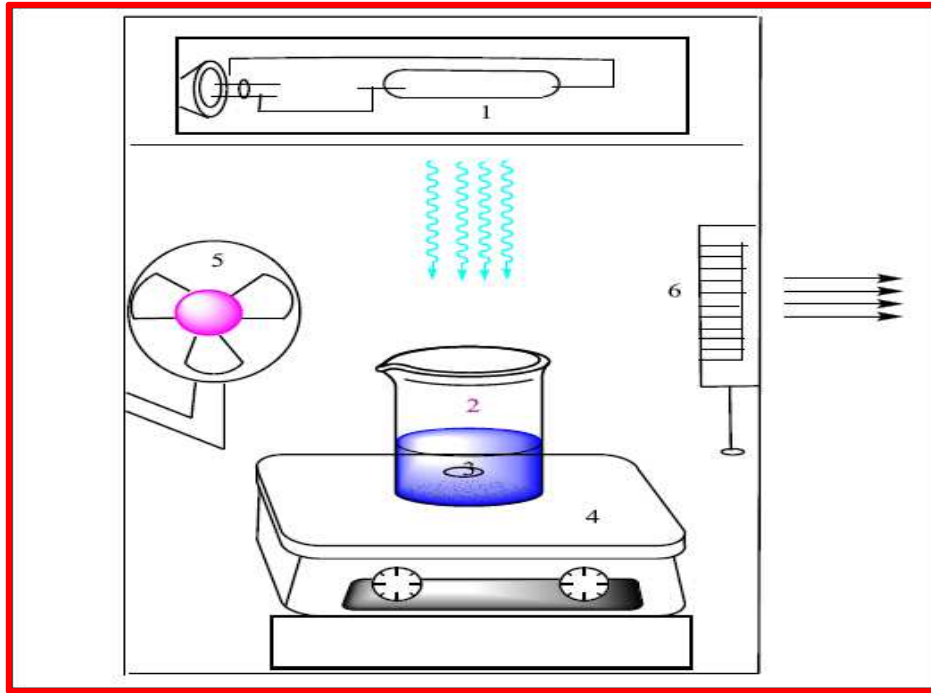
الأشعة فوق البنفسجية وفي الظلام وبوجود العوامل المساعدة المحضرة قيد الدراسة (ZnO ,

Au-ZnO , MWCNT_s , MWCNT_s/ZnO , MWCNT_s/Au , Au,

Reactive Blue-4 dye بتركيز $1 \times 10^{-5}M$ من خلال أخذ 50 ml من محلول الصبغة

(0.4 g)

(50 ml / لمحلول الصبغة ثم رجت بأستخدام الحمام المائي الهزاز عند درجة حرارة 25°C ولمدة 60 دقيقة للوصول الى حالة الأتزان ما بين الصبغة والعامل المساعد⁽¹³¹⁾ . تم إجراء التجارب من خلال أستخدام منظومة صنعت لغرض اجراء عمليات التحفيز الضوئي بأستخدام عوامل مساعدة مختلفة⁽¹³²⁾ . كما في المخطط (2-2) :



مخطط (2-2) : منظومة عمل تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بأستخدام العوامل المساعدة

حيث :-

1- مصباح زئبقي منخفض الضغط بشدة 400 Watt

2- بيكر زجاجي

3- محرك مغناطيسي

4- Hott Plate

5- مروحة

6- ساحبة هواء



شكل (2-3) : منظومة عمل تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بأستخدام العوامل المساعدة

المختلفة في مختبر الكيمياء الفيزيائية / كلية التربية / جامعة القادسية

بعدها تم إجراء التجارب ولأزمنة مختلفة عند درجة حرارة 25°C . ثم سحبت عينات بعد مرور زمن (5، 10، 15، 25، 40، 60، 90، 120) دقيقة، ثم فصلت العينات بجهاز الطرد المركزي وبسرعة 6000rpm لمدة 15 دقيقة من أجل التخلص من العامل المساعد ، ثم قيست طيفياً⁽¹³³⁾. تم حساب نسبة أزالة الصبغة بأستخدام المعادلة التالية⁽¹³⁴⁾

:

$$\text{degradation ratio (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \dots \dots \dots (9-9)$$

حيث ان C_t تمثل تركيز الصبغة عند زمن مقداره t .

و C_0 تمثل التركيز الأبتدائي للصبغة .

بينت النتائج التي تم الحصول عليها عدم حصول تفاعل في غياب الأشعة فوق

البنفسجية. في حين وجد أن العامل المساعد Au-ZnO/MWCNTs هو أكثر عامل مساعد

محلل للصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود الأشعة فوق البنفسجية وكما سيتم توضيحه في الفصل الثالث .

2-10:- تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لأزالة اللون

عن الصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود العامل المحفز Au-

ZnO/MWCNT_s

Effect of Different Parameters on Photocatalytic Decolourization of Reactive Blue-4 dye in presence of Au-ZnO/MWCNTS

2-10-1:- تأثير التغير في تركيز العامل المحفز MW CNT_s / Au-ZnO

Effect of concentration change of Au-ZnO/MWCNTS

تم إجراء هذه التجارب باستخدام تراكيز مختلفة من العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT_s مع الصبغة Reactive Blue-4 dye بمدى تراكيز تتراوح بين ($6 \times 10^{-5} \text{M}$ - $1 \times 10^{-5} \text{M}$). حيث أضيفت نسب مختلفة من العامل المساعد (0.3 , 0.4 g ، 0.2 ، 0.1) لكل 50ml من صبغة Reactive Blue-4 dye حيث تم تثبيت ظروف التجربة الأخرى من (ضوء شدته 400 Watt ، تركيز الصبغة 50 ppm ، الدالة الحامضية PH =7 ودرجة حرارة 298 K). رجت المحاليل لمدة 60 دقيقة بسرعة 120 rpm للوصول الى حالة الاتزان بين الصبغة والعامل المساعد ، تم فصل المحلول الرائق عن العامل المساعد Au-ZnO/MWCNT_s وتم تقدير تركيز الصبغة المتبقي طيفياً⁽¹³⁵⁾ . ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن استخدام 0.3 g من Au-ZnO/MWCNT_s مع 50ppm من الصبغة Reactive Blue-4 dye يعطي أعلى فعالية تحفيز ضوئي بسبب قدرة العامل المحفز في هذا التركيز على الأمتزاز العالي وكذلك

لسهولة فصل العامل المحفز عن الصبغة عند الرج بجهاز الطرد المركزي وبالتالي الحصول على أمتصاصية مثلى كما سيتم توضيحه في الفصل الثالث

2-10-2-: تأثير الدالة الحامضية للمحلول على العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT_s

Effect of Initial pH Solution for Au-ZnO/MWCNT_s.

في هذه التجارب المتسلسلة قمنا بأستخدام المتراكب Au-ZnO/MWCNT_s كعامل محفز من أجل إزالة الصبغة Reactive Blue-4 dye بثبات ظروف التجربة الاخرى (ضوء شدته 400 Watt, تركيز الصبغة 50 ppm , تركيز العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT_s 0.4 g/50 ml ودرجة حرارة 298 K). حضرت أربع محاليل مختلفة الدالة الحامضية (3 , 5 , 7 , 9) ورجت المحاليل لمدة 60 دقيقة وبسرعة 120 rpm للوصول الى حالة الاتزان بين الصبغة والعامل المساعد. تم تشيع كل محلول عند درجة حرارة 25°C وسحبت عينات من النماذج ضمن فترات زمنية مختلفة (5، 10، 15، 25، 40، 60، 90، 120 دقيقة)، ثم فصل العامل المساعد من العينات وقيست لها الامتصاصية باستخدام جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية -المرئية عند الطول الموجي الاعظم⁽¹³⁶⁾. ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن الدالة الحامضية 7 هي الدالة المثلى لتحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye تليها الدالة الحامضية 9 ثم 5 ثم 3 والسبب أن الصبغة Reactive Blue-4 dye لها أعلى فعالية في الوسط المتعادل ثم في الوسط الحامضي وبدرجة أقل في الوسط القاعدي كما سيأتي ذكره في الفصل الثالث.

2-10-3-: تأثير التغير في درجة الحرارة Effect of Temperature

في هذه التجارب المتسلسلة قمنا بأستخدام المتراكب Au-ZnO/MWCNT_s كعامل مساعد من أجل تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود وغياب تام للأشعة فوق البنفسجية وبأستخدام درجات حرارية مختلفة (20,25,30,35 °C) وبثبات ظروف التجربة

الآخري (ضوء شدته 400 Watt, تركيز الصبغة 50 ppm , تركيز العامل المحفز
0.4 g/50 ml MWCNT_s/Au-ZnO ودالة حامضية PH =7). ثم سحبت العينات
بعد مرور أزمان (5، 10، 15، 25، 40، 60، 90، 120 دقيقة) وفصلت بجهاز الطرد
المركزي وسجلت الأمتصاصية بأستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئي⁽¹³⁷⁾. ومن
خلال النتائج التي تم التوصل إليها تبين انه بزيادة درجة حرارة المحلول تزداد درجة تفكك
الصبغة Reactive Blue-4 dye عند ثبات ظروف التجربة الآخري كما سيتم توضيحه
في الفصل الثالث.-



الفصل الثالث
النتائج والمناقشة
Results & Discussion

النتائج والمناقشة

Infrared Spectra

3-1: - أطيف الأشعة تحت الحمراء

تكمُن صعوبة تفسير أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات الأزو وعلى وجه الخصوص غير متجانسة الحلقة منها على التداخلات الكثيرة ولاسيما ضمن المدى $1700-400 \text{ cm}^{-1}$ من الطيف وذلك لأحتواء هذه المنطقة على أغلب الحزم العائدة للمجاميع الفعالة التي تدخل في تركيب هذه المركبات كونها تضم حلقات غير متجانسة⁽¹³⁸⁾ , فضلاً عن أنواع المعوضات المرتبطة على الجهة الثانية من مجموعة الأزو الجسرية⁽¹³⁹⁾. لذا تقتقر الكثير من الأدبيات للتفسير الدقيق لأطيف هذه الأنواع من المركبات العضوية. وقد إعتمدت في تشخيص مواقع الحزم في أطيف المعقدات على ما توفر في الأدبيات حول مواقع حزم كل من الإמידازول ومجموعة الأزو الجسرية ، ويلاحظ في الشكل (3-1) أنّ الحزم في أطيف المعقدات قد عانت بعض التغيرات إذا ما تقابلت مع حزم الليكاند الحر فضلاً عن حدوث إزاحات صغيرة أو كبيرة لأغلب هذه الحزم . إن هذه التغيرات الحاصلة دليل واضح على حدوث عملية التناسق وتكوّن المعقدات الجديدة. ولغرض تبسيط الأمر ومتابعة التغيرات الحاصلة في الحزم الظاهرة لهذه الأطيف فقد تم تقسيم الأطيف على منطقتين طيفيتين ؛ هما : المنطقة المحصورة بين $1700-4000 \text{ cm}^{-1}$ و المنطقة المحصورة بين $400-1700 \text{ cm}^{-1}$.

1: - منطقة الطيف المحصورة بين $1700-4000 \text{ cm}^{-1}$:-

أظهر طيف الليكاند الحر حزمة أمتصاص عند التردد 3170 cm^{-1} تعزى إلى الاهتزازات الامتطاطية للأصرة (N-H) ν لحلقة الإמידازول . فضلاً عن ذلك تظهر بعض المعقدات حزمة ضعيفة وعريضة ضمن المدى $3350-3317 \text{ cm}^{-1}$ تعود للأصرة (O-H) ν لجزيئات الماء في هذه المعقدات كما يتضح في معقدات (III) Au و (II) Zn . وأظهر ، أيضاً ،

طيف الليكاند الحر إشارة ضعيفة عند التردد 3047.32 cm^{-1} تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة C-H الأروماتية. وعند مقارنتها مع طيفي معقدي الخارصين (II) والذهب (III) لم يلاحظ إي تغيير يُذكر في هذه الإشارة، خلال عملية التناسق وذلك لبعدها عن مواقع التناسق⁽¹⁴⁰⁾.

2- منطقة الطيف المحصورة بين $400-1700 \text{ cm}^{-1}$:-

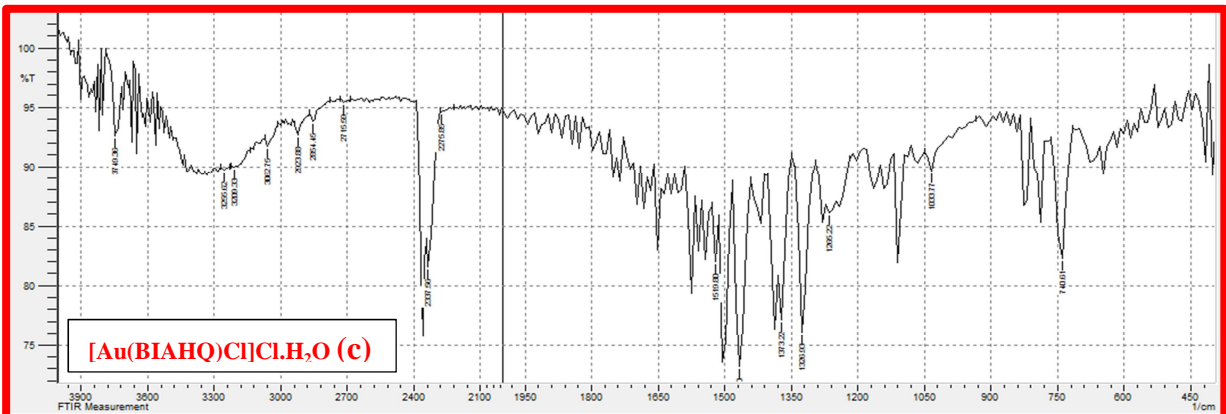
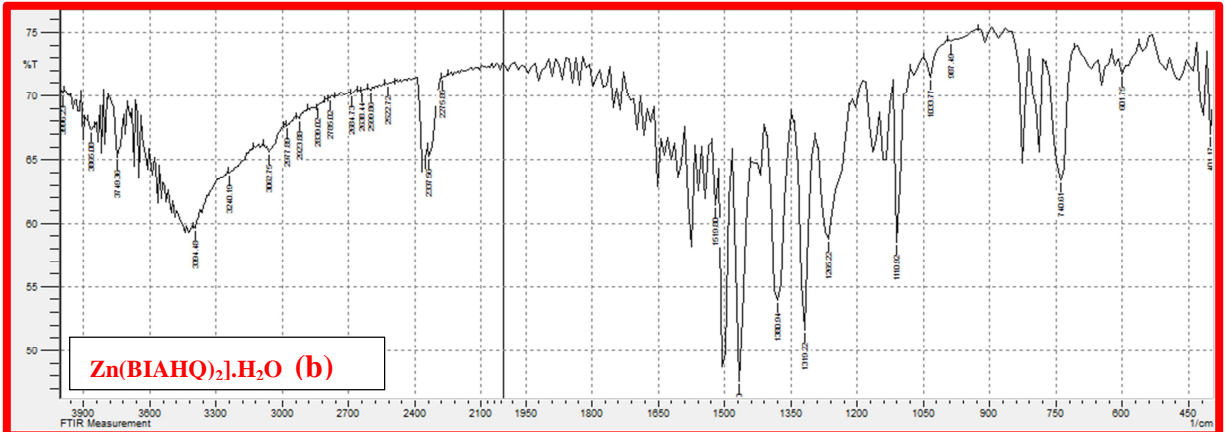
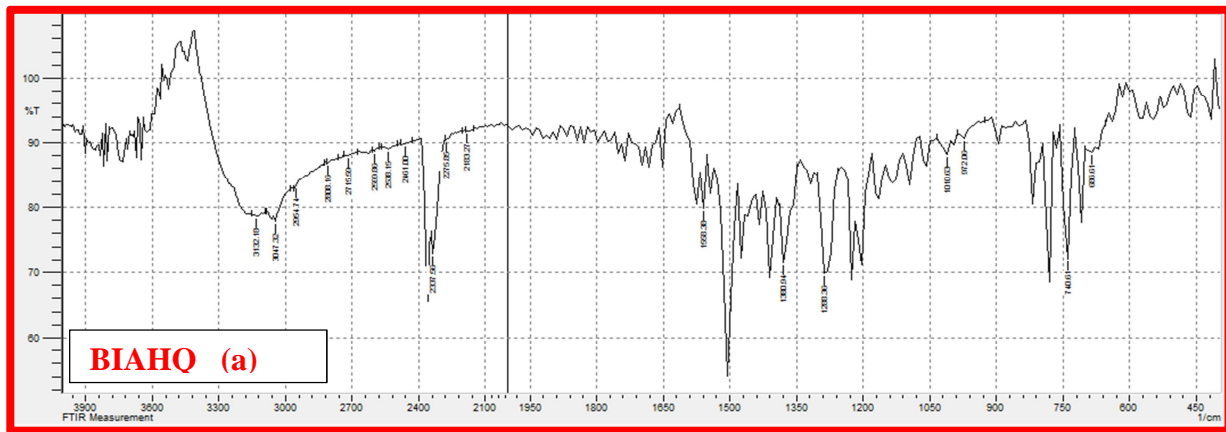
تعد هذه المنطقة أهم من سابقتها كونها تضم أغلب حزم الأمتصاص العائدة للمجاميع الفعالة في كل من أطيف الليكاند ومعقداته وعلى حد سواء ومنها مجاميع الـ $N=N$ ، $C=N$ ، $C=C$ ، و $C-N=N-C$ مضافاً إلى ذلك اهتزازات فلز- نيتروجين وغيرها من المجاميع⁽¹⁴¹⁾.

لقد أظهر طيف الليكاند الحر حزمة أمتصاص متوسطة الشدة عند التردد-1504 cm^{-1} تعود إلى التردد الامتطاطي للأصرة (C=N) ν لحلقة الاميدازول ، وقد أوضحت أطيف المعقدات الفلزية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة ، ويعزى سبب هذا الاختلاف إلى مشاركة المزدوج الالكتروني غير التآصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول N_3 في عملية التناسق مع الأيونات الفلزية⁽¹⁴²⁾.

وأظهر طيف الليكاند حزمتي أمتصاص عند التردد 1380 cm^{-1} و 1473 cm^{-1} تعزيان إلى الأصرة $C=C$ ومجموعة الأزو الجسرية $N=N$ على التوالي. وقد أظهر طيف الليكاند الحر حزم امتصاص عند التردد 1288.36 cm^{-1} تعود إلى تردد المط للأصرة $C-N=N-C$ ، وقد عانت هذه الحزم تغيرات في الموقع والشدة والشكل ويعزى سبب الإزاحة الحمراء لهذه الحزم إلى عملية التناسق الحاصلة بين الأيون الفلزي وذرة النيتروجين لمجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإמידازول. أما الحزم الواقعة عند المدى $894-640 \text{ cm}^{-1}$ فهي تعود إلى تشوه حلقة

الإميدازول وقد عانت هذه الحزم من تغيرات في الشدة والشكل والموقع وقد أزيحت نحو ترددات أوطأ أو أعلى بحدود $10-20 \text{ cm}^{-1}$ في أطيايف المعقدات الفلزية وهذه تؤكد تأثيرها نتيجةً لارتباط الأيون الفلزي بالليكاند⁽¹⁴³⁾.

إن الحزم الخاصة بأواصر فلز- ليكاند لا تظهر عادة في طيف الليكاند الحر وإنما تظهر على شكل حزم جديدة في طيف المعقد الكيليتي ويتميز هذا النوع من التآصر بضعف الحزم الدالة عليه وأن هذه الحزم قد لا تظهر أحياناً بسبب احتمالية التداخل مع الامتصاصات المجاورة في الطيف خصوصاً في المركبات التي تحتوي على حلقات أروماتية ؛ إذ تتداخل أواصر فلز- نيتروجين مع الامتصاصات التي تحدث نتيجة التشوهات خارج مستوى الحلقات وداخلها مما ينتج تغيراً في عزم ثنائي القطب⁽¹⁴⁴⁾. ولقد أظهرت أطيايف معقدات الليكاند BIAHQ مع الأيونات الفلزية قيد الدراسة حُزماً متعددة ضمن منطقة الترددات $416-540 \text{ cm}^{-1}$ تراوحت شدتها ما بين المتوسطة والضعيفة⁽¹⁴⁵⁾. إن هذه الاهتزازات قد تعود إلى أواصر فلز - نيتروجين الخاصة بتناسق الأيون الفلزي مع نيتروجين مجموعة الأزو الجسرية البعيدة عن حلقة الإميدازول ونيتروجين حلقة الإميدازول⁽¹⁴⁶⁾. وقد شخّصت مواقع هذه الحزم من خلال موازنتها مع ما ورد في الأدبيات⁽¹⁴⁷⁾. وإنَّ التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (3-1) دليلاً يضاف إلى ما سبق من أدلة حصول عملية التناسق بين الليكاند والأيونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية.



شكل (1-3) : طيف أشعة تحت الحمراء للبيكند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة (a) BIAHQ (b) Zn(BIAHQ)₂·H₂O (c) [Au(BIAHQ)Cl]Cl·H₂O (d) [Au(BIAHQ)Cl]Cl·H₂O / [Zn(BIAHQ)₂]·H₂O

جدول (1-3): ترددات الاشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة

Assignment	BIAHQ	[Au(L)Cl]Cl. H ₂ O	[Zn(L) ₂].H ₂ O
$\nu(\text{O-H})$	3301 w.br.	3350 m.br.	3317.34 w.br.
$\nu(\text{N-H})$ Imidazole	3170 m.br	3255m.br	3271 w.
$\nu(\text{C-O})$	1573 m.	1629 m.	1563 s.
$\nu(\text{C=N})$ Imidazole Hydroxyl	1620 m. 1504 s.	1605 w. 1577 s.	1604 m. 1515 s.
$\nu(\text{N=N})$	1473m. 1380 s.	1465v.s. 1419 m	1465s. 1419 w.
$\nu(\text{C=C})$	1380s.	1373s.	1390 v.s
$\nu(\text{C-N=N-C})$	1288 s.br	1280 s.	1326.93 s.
$\nu(\text{C-N})$ imidazole $\nu(\text{C-N})$ quinol	1226 s. 779 s.	1242 w 1110 s.	1280.65 s. 1220 s.
$\nu(\text{M-O})$	—	570 w.	602 w.

Electronic Spectra

3-2- الأطياف الإلكترونية

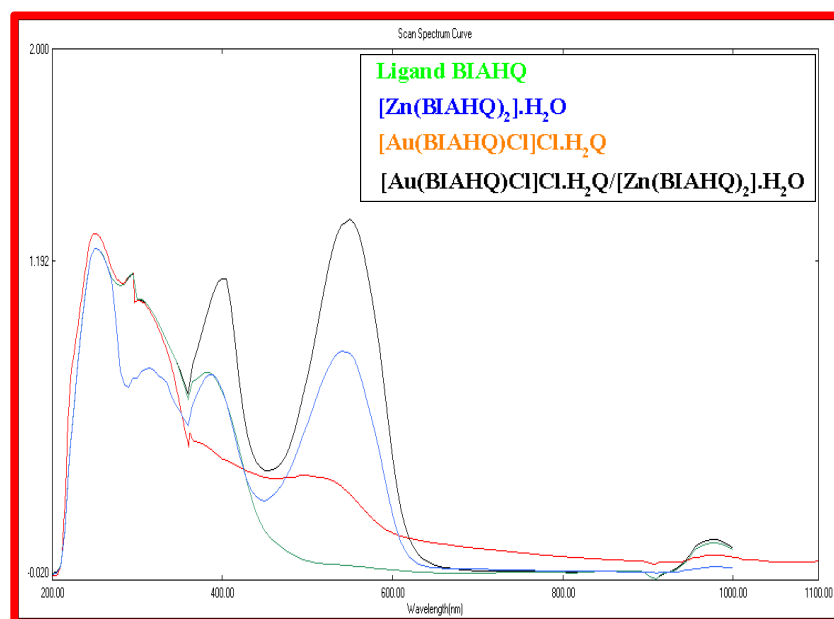
تمت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند BIAHQ ومعقداته

المحضرة قيد الدراسة باستعمال مذيب الأيثانول بتركيز $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ؛⁽¹⁴⁸⁾ إذ أظهرت الأطياف

الالكترونية لليكاند BIAHQ ثلاث حزم رئيسية ؛ إذ ظهرت الحزمة الأولى عند الطول الموجي 517nm (19342cm^{-1}) تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع $n \rightarrow \pi^*$ لمجموعة الازو $\text{N}=\text{N}$ ⁽¹⁴⁹⁾. أما الحزمة الثانية عند الطول الموجي 275nm (30363cm^{-1}) فهي تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ والتي تعود لمجموعة $\text{C}=\text{C}$ لحلقة الاميدازول وحلقة الهيدروكسي كوينولين⁽¹⁵⁰⁾. بينما ظهرت الحزمة الثالثة عند الطول الموجي 241nm (41493cm^{-1}) تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ لمجموعة $\text{C}=\text{N}$ التي تعود الى تركيب الليكاند⁽¹⁵¹⁾.

عند مطابقة طيف الليكاند الحر مع أطيف مزج محاليل الليكاند مع الأيونات الفلزية Zn(II) و Au(III) والمحضرة في الفقرة 2-7 من الجزء العملي فقد أظهرت هذه المحاليل حدوث تغير لوني- طيفي وصاحبه حدوث إزاحة حمراء للحزمة 517 nm ضمن المدى (385-550) nm⁽¹⁵²⁾.

ويوضح الشكل (2-3) الأطياف الالكترونية لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة. بينما يوضح الجدول (2-3) الأنتقالات الألكترونية لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .



الشكل (2-3) : الأطياف الإلكترونية للبيكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .

الجدول (2-3) : الانتقالات الإلكترونية للبيكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .

Compounds	λ_{max} (nm)	Absorption bands ν (cm^{-1})	Transitions	Geometry	Hybridization
Ligand BIAHQ	517	19342	$\pi \rightarrow \pi^*$	-----	-----
	275	63633			
	241	41494			
[Au(L)Cl]Cl.H ₂ O	385	25974	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	Square Planer	dsp ²
	295	33898			
	250	40000			
[Zn(L) ₂].H ₂ O	550	17985	M→L,CT	Octahedral (Regular)	sp ³ d ²
	400	25000			
	295	33898			
[Au(L)Cl]Cl.H ₂ O O/ [Zn(L) ₂].H ₂ O	550	18181	M→L,CT $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	-----	-----
	380	26315			
	315	31746			

Metal: Ligand ratio

3-3- تحديد نسبة الفلز : الليكاند

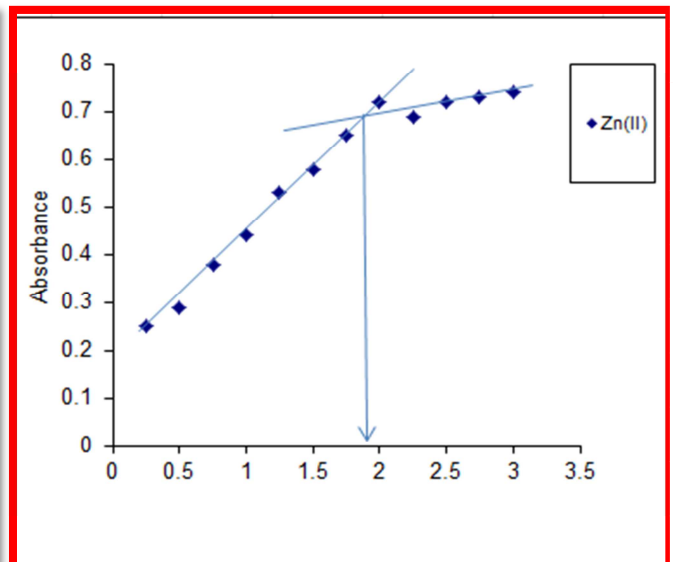
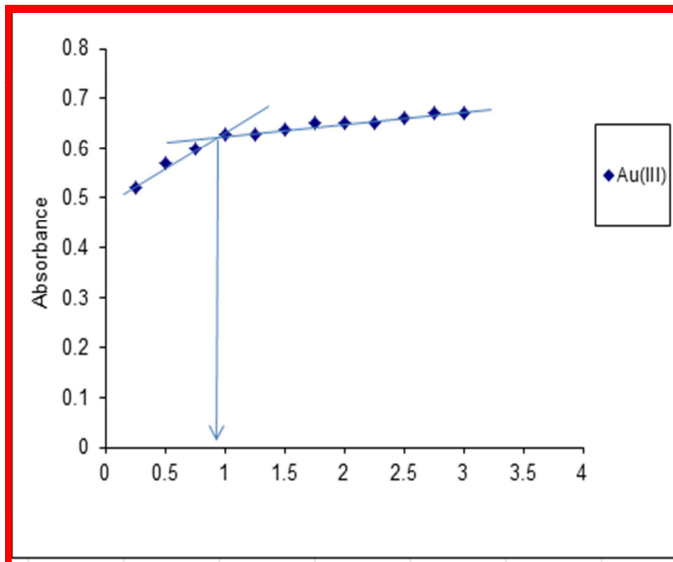
determination

يوضح الشكل 3-3 المنحنيات البيانية التي تم الحصول عليها لمحاليل أيونات كلاً من Zn(II) و Au(III) على التوالي مع الليكاند BIAHQ . بينما تمثل نقاط تقاطع الخطوط المستقيمة نسبة الفلز : الليكاند الداخلة في تركيب المعقد⁽¹⁵³⁾. ويبين الجدول 3-3 قيم الامتصاصية المستحصلة لهذه المحاليل. ويلاحظ من النتائج المستحصلة ان النسبة المولية هي 2:1 بالنسبة الى المعقد Zn (II) [فلز : ليكاند] بينما معقد الذهب تكون نسبته المولية 1:1 [فلز : ليكاند] .

جدول(3-3): الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) تساوي 590nm للتركيز المختارة

لمحاليل مزج الأيونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند BIAHQ عند PH=7.0.

M : L	Absorbance of complexes	
	Zn(II)	Au(III)
1 : 0.25	0.250	0.521
1 : 0.5	0.290	0.570
1 : 0.75	0.380	0.600
1 : 1.00	0.440	0.630
1 : 1.25	0.530	0.630
1 : 1.5	0.580	0.640
1 : 1.75	0.650	0.650
1 : 2.00	0.720	0.650
1 : 2.25	0.690	0.651
1 : 2.5	0.720	0.660
1 : 2.75	0.730	0.670
1 : 3.00	0.740	0.670



شكل (3-3): منحنيات النسبة المولية لمعدقات الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند BIAHQ

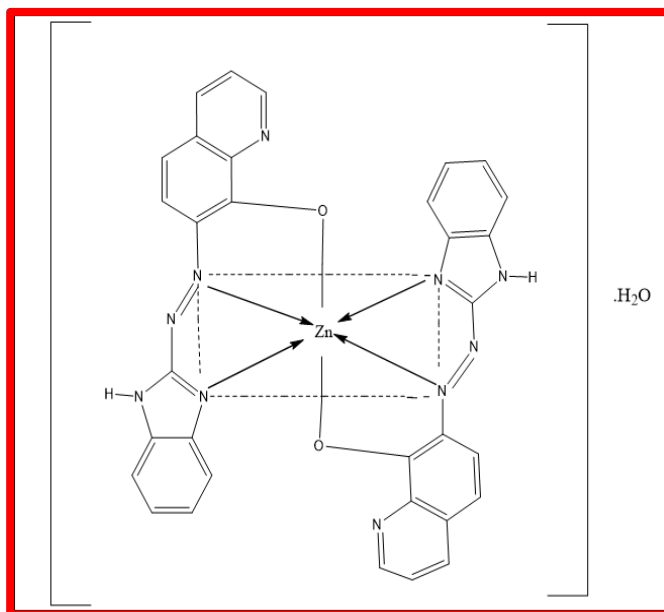
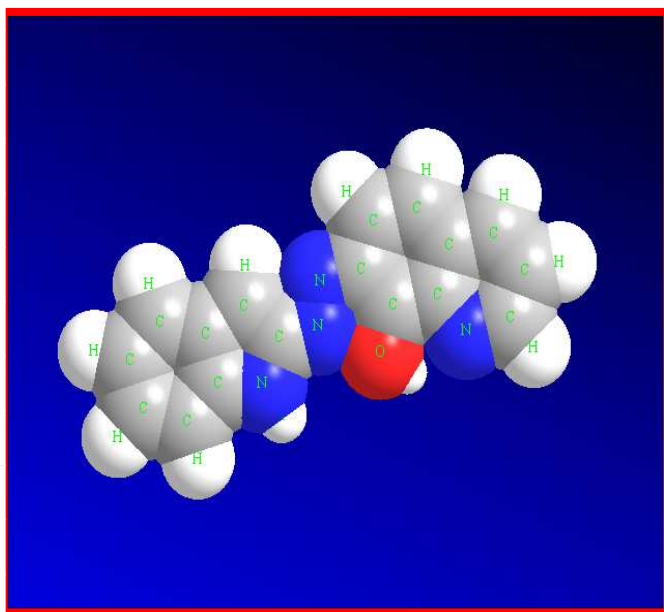
3-4: الأشكال الهندسية المقترحة للمعدقات

The geometry of Complexes

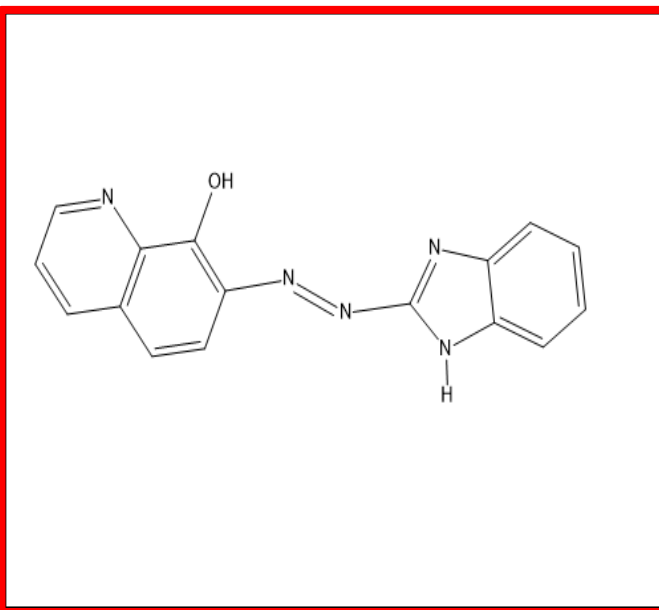
لقد حظيت الكيمياء الفراغية لمعدقات الازو بصورة عامة باهتمام كبير ولسنين طويلة , ولقد أجرى الباحثون العديد من البحوث حولها⁽¹⁵⁴⁾ . وبصورة عامة فقد تم اقتراح العديد من الاشكال الفراغية التي تمّ التحقق منها باستعمال تقنية حيود الاشعة السينية X-RD ؛ إذ تبين أن الاشكال الاكثر شيوعاً هي ثماني السطوح , المربع المستوي , رباعي السطوح والهرم رباعي القاعدة .

لقد كان للأشكال الثلاثة مساحة واسعة جداً من بين أشكال المعقدات الكيليتية المحضرة لهذا النوع من الليكاندات . وأستناداً الى القياسات التشخيصية أنفة الذكر المتيسرة للمعدقات المحضرة وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطها مع مختلف الايونات الفلزية وكذلك من خلال النتائج التحليلية والطيفية التي تم التوصل اليها فإنه من المتوقع أن يكون سلوك جزيئة الليكاند BIAHQ ثلاثي السن وأحادي

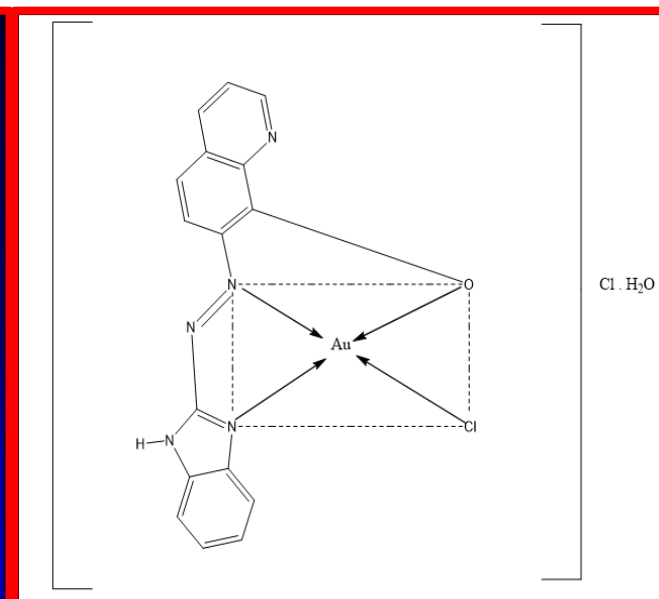
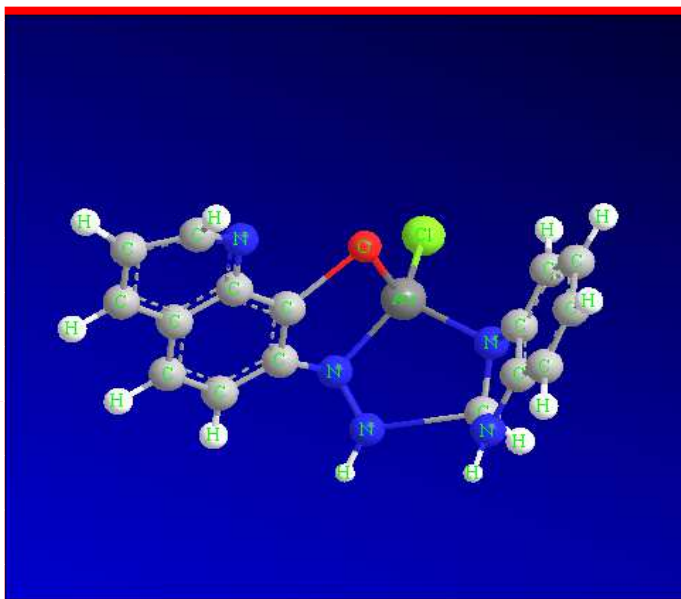
الشحنة السالبة نتيجة فقدان ذرة الهيدروجين مع جميع الايونات الفلزية⁽¹⁵⁶⁾. ومن خلال النتائج التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة فقد تبين أن العدد التناسقي لأيون الزنك (II) في معقده التناسقي مساوٍ الى 6 ؛ لذا سيكون الشكل الفراغي المقترح لهذا المعقد ثماني السطوح حيث يرتبط فلز الزنك مع جزيئتين من الليكاند BIAHQ . كما موضح في الشكل (3-4) ، في حين سيكون الشكل الفراغي المقترح للمعقد $[Au(BIAHQ)Cl]Cl \cdot H_2O$ هو مربع مستوي كما موضح في الشكل (3-6) ، حيث يرتبط فلز الذهب مع الليكاند الثلاثي السن من جهة ومع أيون الكلوريد الموجود داخل الكرة التناسقية من جهة أخرى .



شكل(3-4) الصيغة الفراغية المقترحة لليكاند BIAHQ



شكل (3-5) الصيغة الفراغية المقترحة للمعقد $[Zn(BIAHQ)_2] \cdot H_2O$



شكل (3-6) الشكل الهندسي المقترح للمعقد $[Au(BIAHQ)Cl]Cl \cdot H_2O$

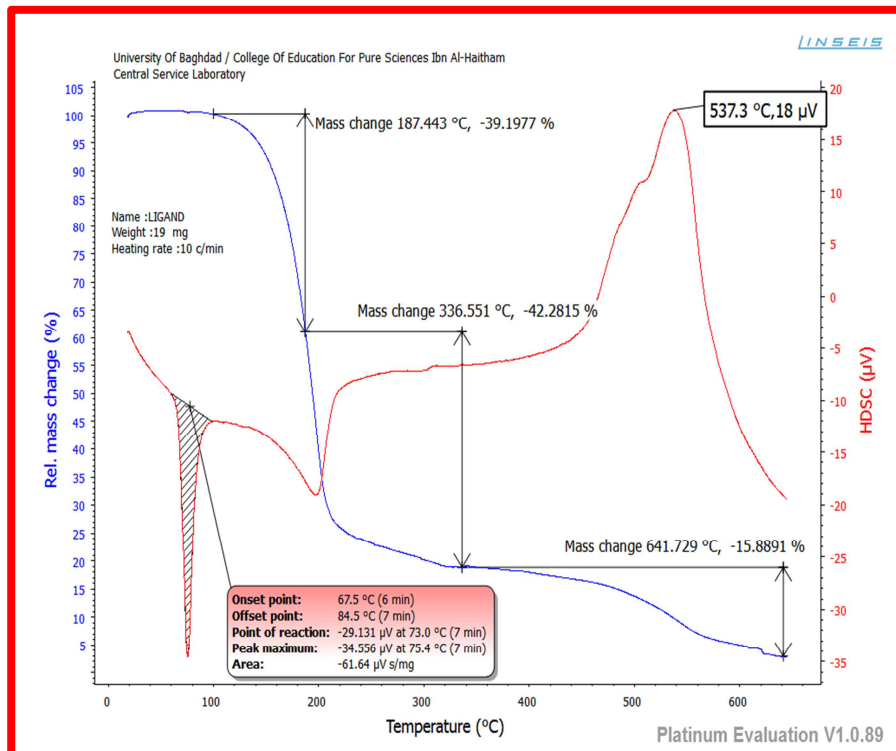
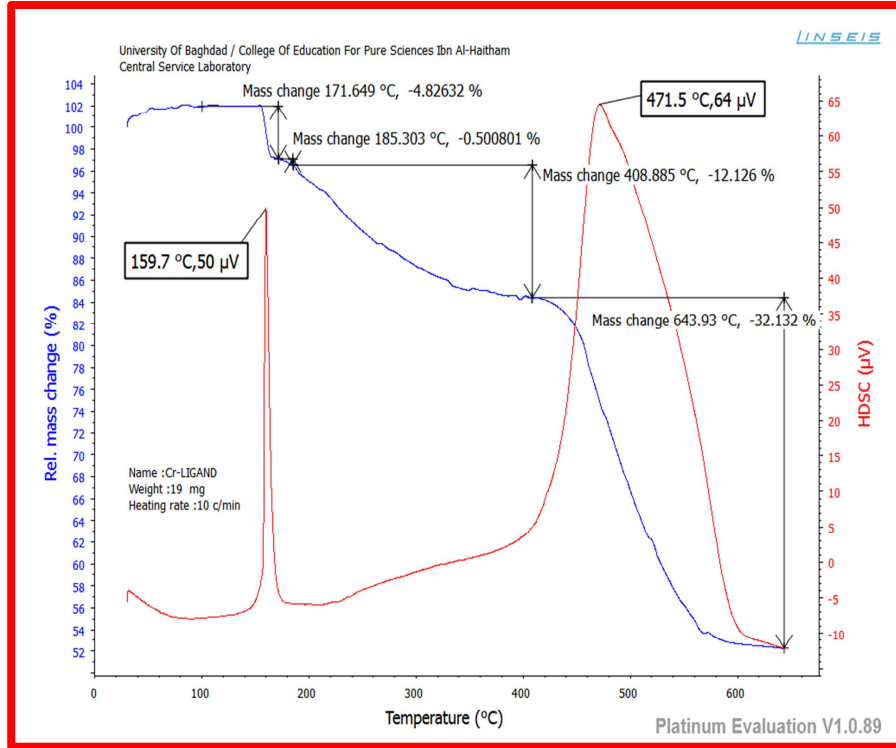
3-5: دراسة الثبات الحراري للمعقدات: Study the thermal stability of the complex

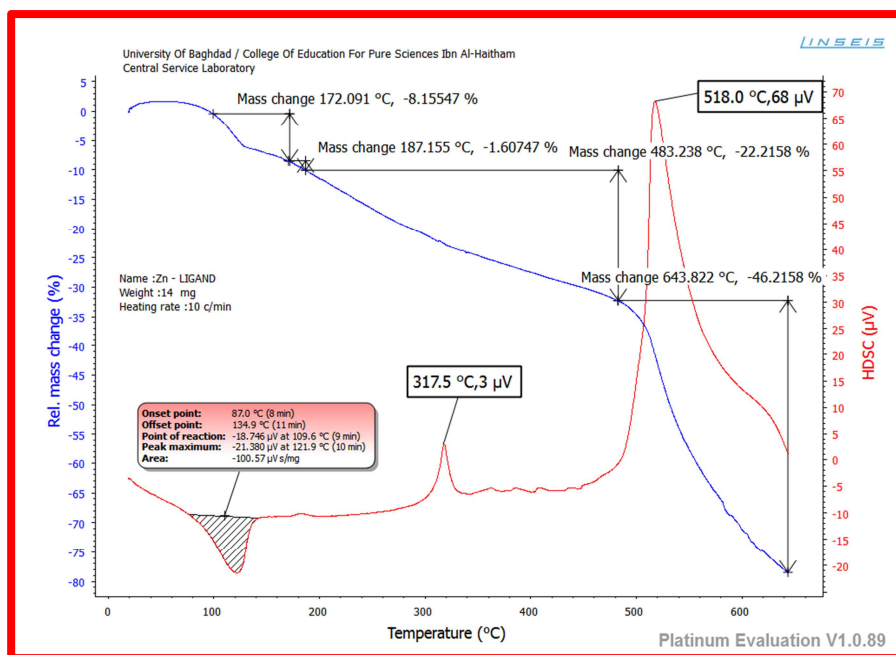
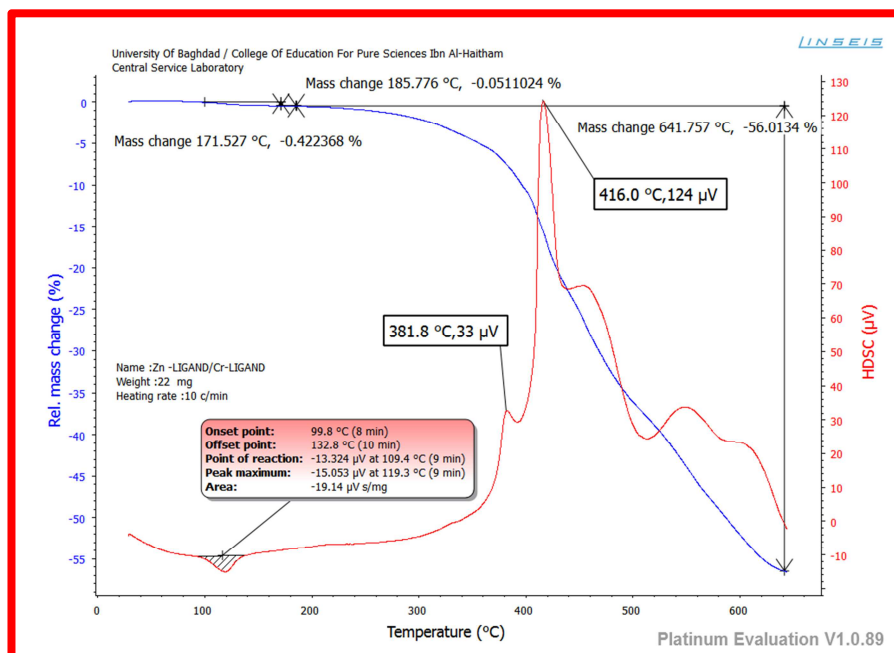
3-5-1: التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermogravimetric analysis (TGA)

درست المعقدات حرارياً وقد لوحظ استقرارها الحراري الجيد واتسمت المعقدات الفلزية الصلبة بعدم تأثرها بالهواء والرطوبة مما يدل على الثباتية الحرارية والنقاوة العاليتين⁽¹⁵⁷⁾ , مضافاً لذلك درجات انصهارها العالية التي تعطي دليلاً آخرأ على استقرارية المعقدات الفلزية المحضرة لذلك تم دراسة الثبات الحراري لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية الصلبة بأستعمال تقنية التحلل الحراري الوزني TGA والتحلل الحراري التفاضلي المسعري DSC ابتداءً بدرجات الحرارة الاعتيادية الى درجة 644°C بجو خامل من غاز النيتروجين و بمعدل درجة حرارة 10°C وكما موضح في الشكل (3 - 7) .

وأظهر منحنى TGA لليكاند ذو الصيغة العامة $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$ ومعقداته مرحلتين لفقدان الوزن، المرحلة الاولى ، تكون ضمن المدى الحراري $100 - 395^{\circ}\text{C}$ ؛ إذ يفقد من وزنه % 41.04 وهذه الخطوة معززة بحزمة ماصة في منحنى DSC عند 180°C وتتم خلال هذه المرحلة عملية فقدان الماء الممتز والمواد الطيارة كالغازات مثل CO_2 والرطوبة⁽¹⁵⁸⁾ ، إما المرحلة الثانية ، فتكون عند مدى من درجات الحرارة تتراوح بين $300 - 644^{\circ}\text{C}$ ؛ إذ وجد خلال هذه المرحلة أعلى مقدار فقدان بالوزن ، ويعود السبب في هذا الفقدان الى التفكك الحراري لليكاند وفقدان المجاميع الوظيفية⁽¹⁵⁹⁾ . ويلاحظ في منحنى DSC وجود قمم ماصة للحرارة $\Delta H+$ ؛ لذا فإن المواد المتبقية المحتملة التكوين بعد إتمام التحليل الحراري الوزني للمعقدات تكون عبارة عن أكاسيد الفلزات⁽¹⁶⁰⁾ . والجدول (3-4) يوضح التفكك الحراري لليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية المحضرة قيد الدراسة .

Compound	TGA Reang °C	الكتلة المفقودة %	المفقود	Formation	Pe ak	DSC properties
(BIAHQ) C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O	30-113	8.24941	مواد متطايرة ورطوبة		180	ماص للحرارة (+)
	113-395	25.6352	فقدان مجموعة البنزاميدازول	تحرر غازات وفقدان مواد صلبة	210	ماص للحرارة (+)
		46.2158	فقدان مجموعة الأزو			ماص للحرارة (+)
	-644-395		وتحرر غاز N ₂ O و CH ₄		537	
[Zn (C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O) ₂].H ₂ O	30-193	8.15547	مواد متطايرة ورطوبة		122	ماص للحرارة (+)
	193-643	46.2158	فقدان جزيئي ليكاند وتكوين ZnO	ZnO	520	ماص للحرارة (+)
[Au(C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O)Cl]Cl.H ₂ O	30-172	4.82	مواد متطايرة		100	ماص للحرارة (+)
					210	
	172-408	12.126	فقدان جزيئة ليكاند واحدة وتكوين Au	Au	530	ماص للحرارة (+)
	408-643	32.132				
[Au (C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O)Cl]Cl.H ₂ O / [Zn C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O) ₂].H ₂ O	643.551	56.0134	مواد متطايرة وفقدان جزيئات الليكاند وتكوين المترابك Au - ZnO	Au-ZnO	330	ماص للحرارة (+) ماص للحرارة (+)
					420	





الشكل (3-7) :- التحلل الحراري الوزني لليكاند BIAHQ ومعقداته المحضرة قيد الدراسة .

تمت دراسة التراكيب البلورية للنماذج قيد الدراسة في حالتها الصلبة باستعمال حيود الأشعة السينية ضمن المدى الزاوي $(20^\circ-80^\circ)$ 2θ ، لمعرفة بعض خصائصها التركيبية مثل التركيب البلوري والحجم البلوري كما يمكن أيضا معرفة مدى نقاوتها. وكما هو معروف أن هنالك قمم حيود يمكن من خلالها معرفة عدة أمور، وهنالك أربعة أمور أساسية عند دراسة حيود الأشعة السينية وهي الشد الدقيق micro-strains مثل عدم تكون الشبكة البلورية lattice deformation والتصدع البلوري faulting نتيجة لحصول تشوهات للبلورة، ومجال حجم البلورة domain size of the crystal وتوزيع حجم المجال distribution of domain size (161).

وعند النظر الى أطراف حيود الأشعة السينية للنماذج قيد الدراسة نلاحظ وجود قمم حادة وهي دلالة على وجود مستويات بلورية وتراكيب بلورية (162) crystalline nature أو شبه بلورية نتيجة وجود الشد الدقيق micro-strains والتصدع البلوري faulting. وتعتمد هذه القمم على الترتيب البلوري وخصائص الشبكة البلورية والمستويات البلورية (163). ولحساب التباعد بين المستويات البلورية d-spacing فقد تم تطبيق قانون براغ Bragg's law (164)

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

حيث :-

d تمثل التباعد بين المستويات البلورية

n يمثل عدد صحيح (1,2,3...).

λ يمثل الطول الموجي للأشعة السينية والذي تكون قيمته 1.540598 \AA ، CuK_α

0.1540598

Θ تمثل زاوية الانحراف

الجدول (3-5) يوضح زوايا الحيود وقيم d -spacing والشدة النسبية للنماذج التي تم كلستها عند

500°C بالإضافة الى قيم الزوايا 2Θ

Compound	2Θ degree) (d- spacing(\AA)	Intensity (I/I_0) %	Θ (degree)
Au	38.2753	2.34963	%100	19.13765
	77.5992	1.22934	%61	38.7996
	44.4670	2.03577	%47	22.2335
ZnO	36.4235	2.46473	%100	18.21175
	43.9799	2.05718	%59	21.98995
	63.0100	1.47405	%57	31.505
Au - ZnO	77.4752	1.23099	%100	38.7376
	43.9791	2.05722	%78	21.98955
	64.3832	1.44589	%72	32.1916

الجدول (3-6) :- زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للنماذج التي تم كلستها عند

600°C بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .

Compound	2 θ degree) (d-spacing(A°)	Intensity (I/I ₀) %	θ (degree)
Au	38.4274	2.34068	%100	19.2137
	77.7791	1.22694	%72	38.88955
	64.7919	1.43775	%52	32.39595
ZnO	35.9568	2.49564	%100	17.9784
	31.5086	2.83707	%57	15.7543
	34.1322	2.62476	%50	17.0661
Au - ZnO	16.6812	5.31031	%100	8.3406
	43.9709	2.05758	%66	21.98545
	64.3301	1.44695	%48	32.16505

الجدول (7-3) :- زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية للنماذج التي تم كلستها عند

700°C بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .

Compound	(2θ degree)	d-spacing(A°)	Intensity (I/I ₀) %	θ(degree)
Au	38.2318	2.35220	%100	19.1159
	77.6030	1.22929	%77	38.8015
	64.6116	1.44133	%58	32.3058
ZnO	36.2354	2.47709	%100	18.1177
	31.7546	2.81565	%55	15.8773
	56.5874	1.62513	%51	28.2937
Au - ZnO	38.0176	2.36496	%100	19.0088
	36.0906	2.48669	%55	18.0453
	44.2262	2.04630	%52	22.1131

الجدول (3-8) :- زوايا الحيود وقيم d-spacing والشدة النسبية لأنابيب الكربون النانوية C.N.T والمترابكات C.N.T / ZnO , C.N.T / Au و Au-ZnO/MWCNTs بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .

Compound	(2 θ degree)	d- spacing(A°)	Intensity (I/I $^\circ$) %	Θ (degree)
CNT _s	25.8845	3.43932	100	12.94225
	24.5519	3.62289	27	12.27595
	27.8463	3.20131	18	13.92315
CNT _s /ZnO	36.3544	2.46925	100	18.1772
	31.8722	2.80553	63	15.9361
	56.6888	1.62247	50	28.3444
CNT _s /Au	36.4302	2.46429	100	18.2151
	31.9467	2.79915	55	15.97335
	44.6067	2.02972	48	22.30335
Au-ZnO/MWCNT _s	44.5934	2.03030	100	22.2967
	38.3362	2.34604	53	19.1681
	64.8904	1.43581	51	32.4452

ولحساب الحجم البلوري للنماذج قيد الدراسة نظراً لوجود مستوى بلوري وشبكة بلورية crystalline nature فقد تم تطبيق معادلة ديبياي - شيرر Debye-Scherer (165)

وكما يأتي :-

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

حيث :-

D تمثل معدل الحجم البلوري

k يمثل عامل الشكل shape factor والذي تكون قيمته عادة حوالي 0.9 أو 1

λ تمثل الطول الموجي للأشعة السينية والذي تكون قيمته $\text{CuK}_\alpha = 0.154059\text{nm}$

β تمثل العرض الكلي لنصف الارتفاع الاعظم FWHM

Θ تمثل زاوية الانحراف

الجدول (9-3) :- زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للنماذج التي تم

كلسنتها عند 500°C بالاضافة الى قيم الزوايا 2Θ .

Compound	Pos. [2Θ]	FWHM [$^\circ 2\Theta$.]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain	(degree) Θ
Au	38.2753	0.21050	39.98	0.0054	19.13765
	77.5992	0.29680	29.65	0.0037	38.7996
	44.4670	0.25860	32.71	0.0057	22.2335
ZnO	36.4235	0.40950	20.53	0.0111	18.21175
	43.9799	0.25920	32.63	0.0058	21.98995
	63.0100	0.35350	24.4	0.0055	31.505
Au - ZnO	77.4752	0.41080	21.41	0.0051	38.7376
	43.9791	0.32830	25.76	0.0074	21.98955
	64.3832	0.41930	20.61	0.0063	32.1916

الجدول (10-3) -: زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للنماذج التي

تم كلستها عند 600°C بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ .

Compound	Pos. [2θ]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain	(degree) θ
Au	38.4274	0.29790	28.26	0.0077	19.2137
	77.7791	0.28580	30.8	0.0035	38.88955
	64.7919	0.30710	28.15	0.0046	32.39595
ZnO	35.9568	0.40620	20.69	0.0112	17.9784
	31.5086	0.31150	26.9	0.0098	15.7543
	34.1322	0.40300	20.830	0.0117	17.0661
Au - ZnO	16.6812	1.23240	6.75	0.0737	8.3406
	43.9709	0.56410	14.99	0.0127	21.98545
	64.3301	0.56730	15.23	0.0086	32.16505

الجدول (3-11) :- زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة للنماذج التي تم

كلسنتها عند 700°C بالاضافة الى قيم الزوايا 2θ .

Compound	Pos. [2θ]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain	(degree) θ
Au	38.2318	0.17970	46.85	0.0047	19.1159
	77.6030	0.20770	42.37	0.0026	38.8015
	64.6116	0.20180	42.83	0.0030	32.3058
ZnO	36.2354	0.26630	31.57	0.0073	18.1177
	31.7546	0.24600	34.07	0.0077	15.8773
	56.5874	0.26230	32.64	0.0045	28.2937
Au - ZnO	38.0176	0.35050	24.009	0.0091	19.0088
	36.0906	0.34260	24.53	0.0094	18.0453
	44.2262	0.36000	23.5	0.0080	22.1131

الجدول (3-12) :- زوايا الحيود وقيم الحجم البلوري واعراض القمم عند منتصف الشدة لأنابيب

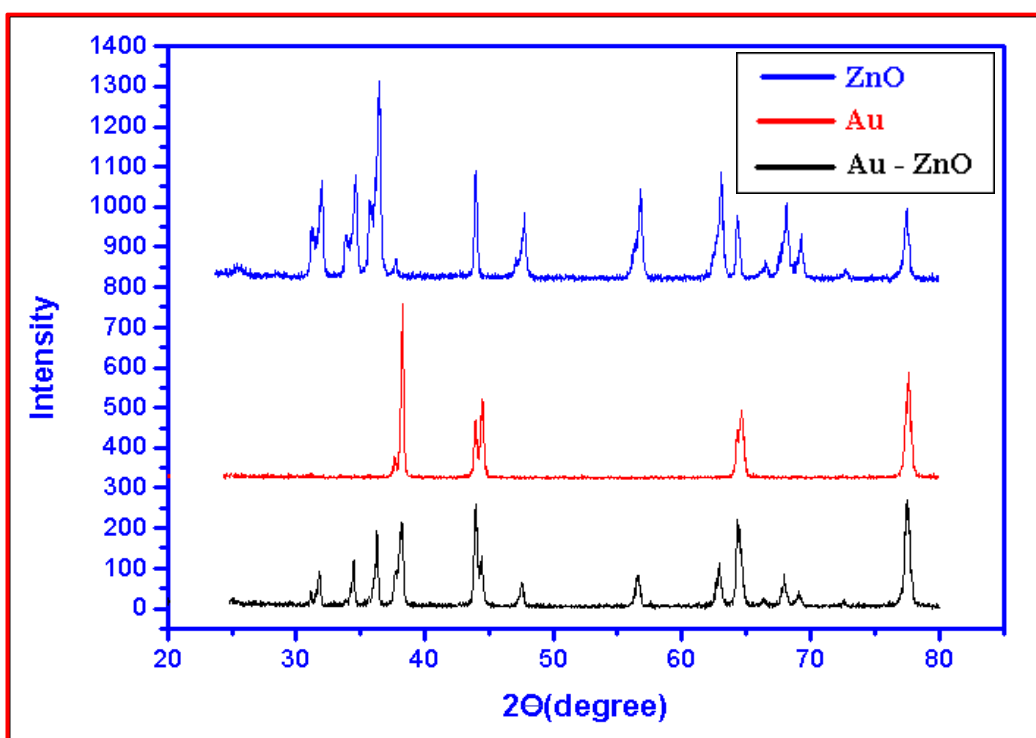
الكاربون النانوية MWCNT_s والمترابكات MWCNT_s / Au ، MWCNT_s / ZnO و Au-

ZnO/MWCNT_s بالإضافة الى قيم الزوايا 2θ

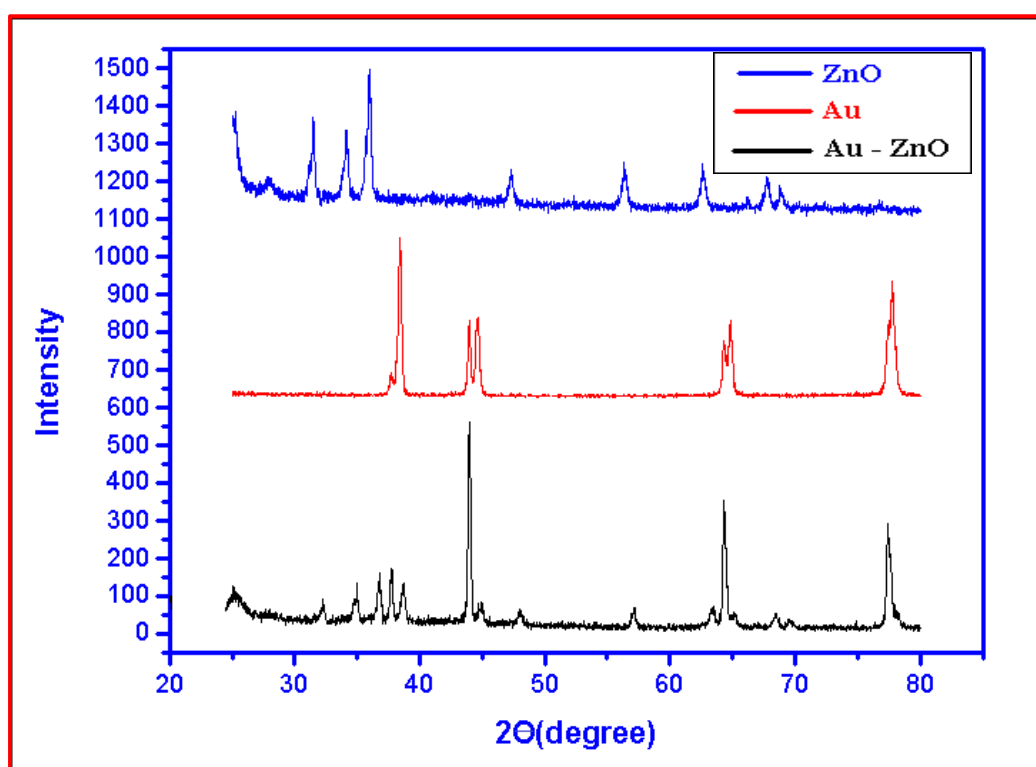
Compound	Pos. [2θ]	FWHM [°2Th.]	Crystallite Size D(nm)	Lattice Strain	(degree) θ
MWCNT _s	25.8845	1.57000	5.32	0.0604	12.94225
	24.5519	0.92000	9.08	0.0373	12.27595
	27.8463	1.08000	7.74	0.0386	13.92315
MWCNT _s / ZnO	36.3544	0.22780	36.9	0.0062	18.1772
	31.8722	0.21570	38.86	0.0067	15.9361
	56.6888	0.20130	42.53	0.0035	28.3444
MWCNT _s / Au	36.4302	0.36910	22.78	0.0100	18.2151
	31.9467	0.36640	22.880	0.0114	15.97335
	44.6067	0.25200	33.58	0.0056	22.30335
Au- ZnO/MWCNT _s	44.5934	0.24780	34.14	0.0055	22.2967
	38.3362	0.30220	27.86	0.0078	19.1681
	64.8904	0.28030	30.8399	0.0042	32.4452

يظهر طيف حيود الاشعة السينية X-RD للنماذج قيد الدراسة قمم تشخيصية تدل على

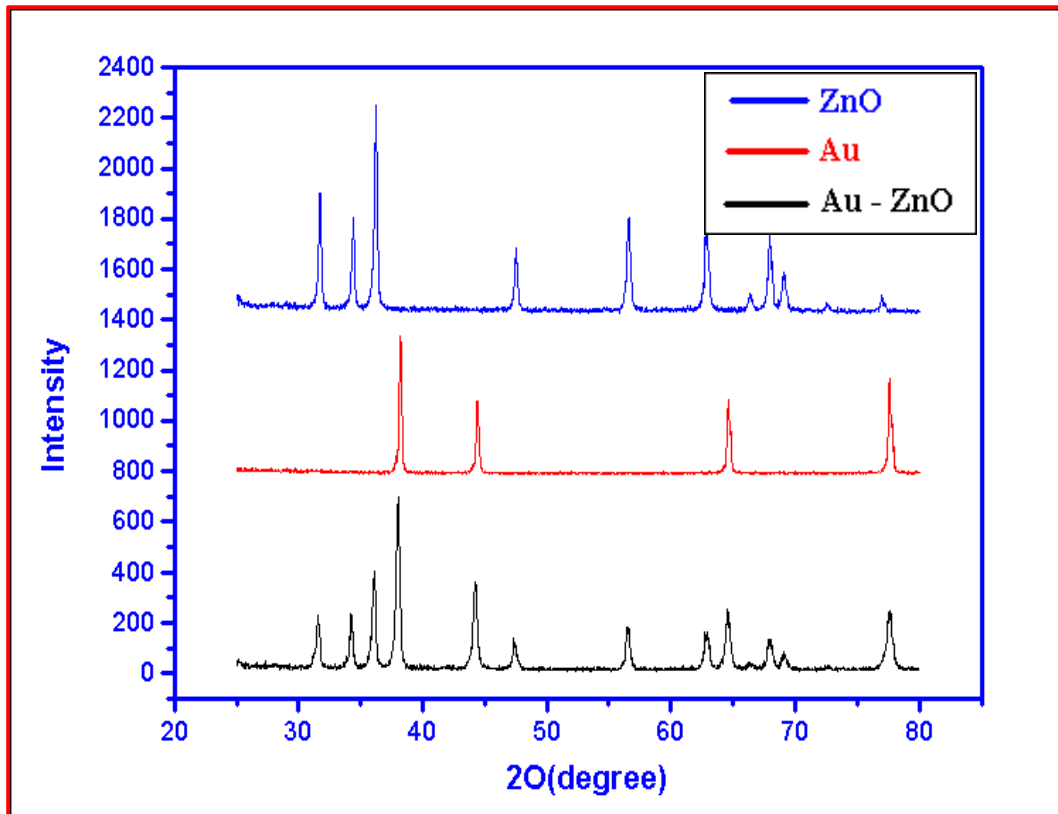
التراكيب البلورية للنماذج كما هو موضح في الاشكال الآتية :



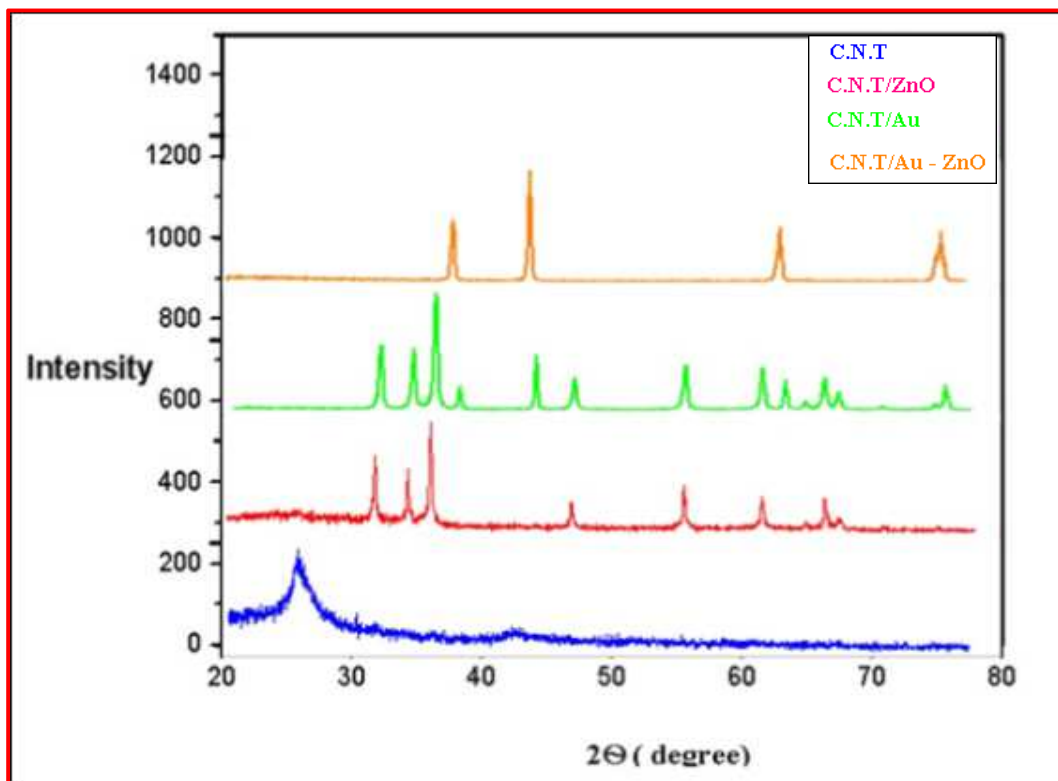
شكل (8-3) :- طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند 500⁰C



شكل (9-3) :- طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند 600⁰C



شكل (3-10) :- طيف حيود الأشعة السينية للنماذج المحضرة قيد الدراسة عند 700°C



شكل (3-11) :- طيف حيود الأشعة السينية للمترابكات المحضرة قيد الدراسة عند 600°C

3-7- - قياس فجوة الحزمة للنماذج المحضرة

Measure the bandgap of the models prepared

الشكل (3- 12) يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لجسيمات المواد المحضرة قيد الدراسة ضمن مدى أطوال موجية 200 - 800 n.m. الجدول (3 - 13) يوضح ظهور حزم أمتصاص للمواد المحضرة قيد الدراسة في المنطقة فوق البنفسجية عند أطوال موجية مختلفة تعود الى انتقال الشحنة من حزم التكافؤ الى حزم التكافؤ لأوربتالات d للمواد المحضرة قيد الدراسة , هذا يدل على أن المواد قيد الدراسة تكون فعالة في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف ولا يلاحظ وجود حزم أمتصاص في المنطقة المرئية .
يمكن قياس فجوة حزمة للمواد قيد الدراسة بأستعمال الطول الموجي على وفق المعادلة الآتية⁽¹⁶⁷⁾

------(3)

$$E_g = \frac{1240(eV.nm)}{\lambda}$$

حيث : -

E_g : فجوة حزمة الطاقة .

λ : الطول الموجي عند أمتداد حافة حزمة الأمتصاص.

ويمكن حساب فجوة حزمة الطاقة من خلال طريقة منحنى توك Tauc plot من خلال

العلاقة بين $h\nu$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وبتطبيق المعادلة التالية⁽¹⁶⁸⁾

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

α : معامل الأمتصاص .

h : ثابت بلانك .

ν : تردد الضوء .

$n=1/2$ لفجوة حزمة الطاقة المباشرة .

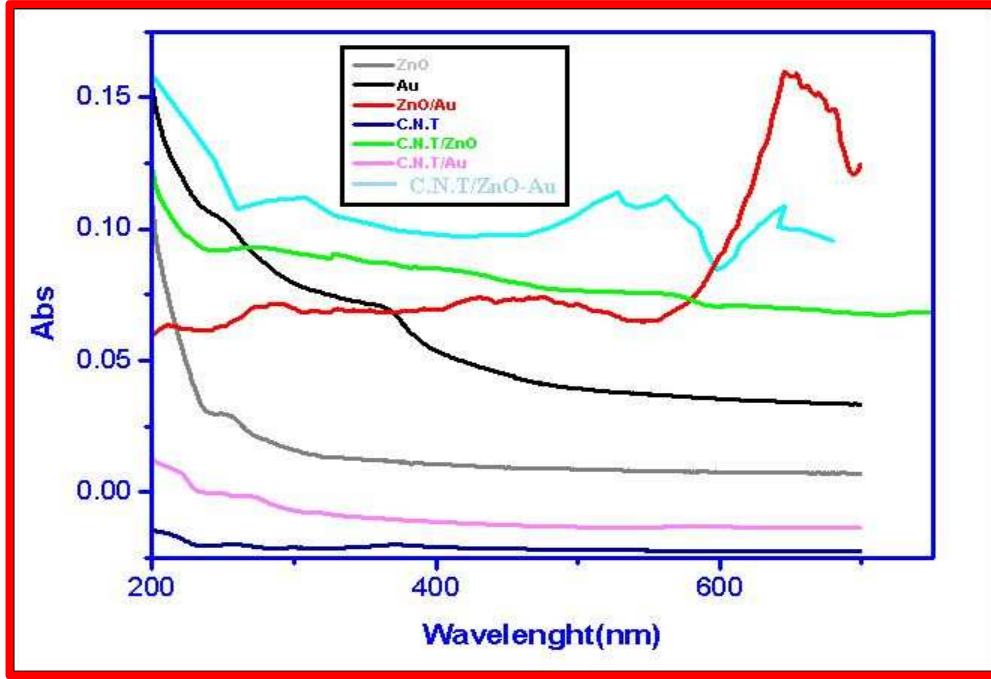
$n=2$ لفجوة حزمة الطاقة غير المباشرة .

C : ثابت التناسب .

E_g : فجوة حزمة الطاقة .

جدول (3-13) :- فجوة حزمة الطاقة للمواد المحضرة قيد الدراسة .

التسلسل	المركب	فجوة حزمة الطاقة E_g
1	ZnO	3.36
2	Au	0.941
3	Au-ZnO	3.163
4	CNT _s	1.26
5	MWCNT _s / ZnO	3.141
6	MWCNT _s / Au	0.866
7	Au-ZnO/MWCNT _s	3.129

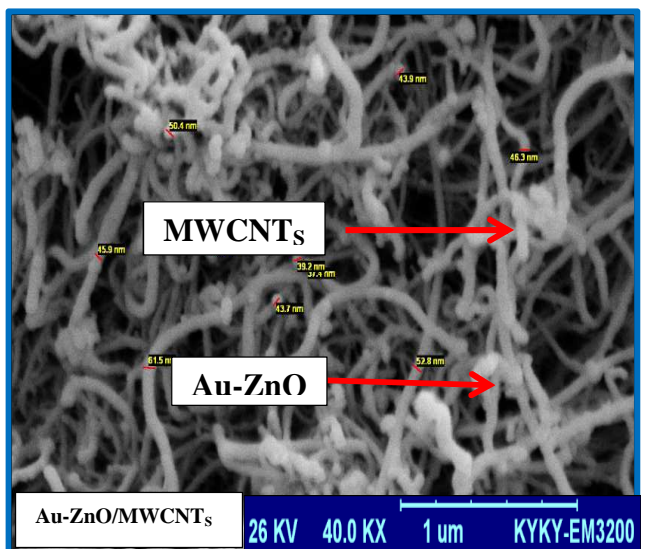
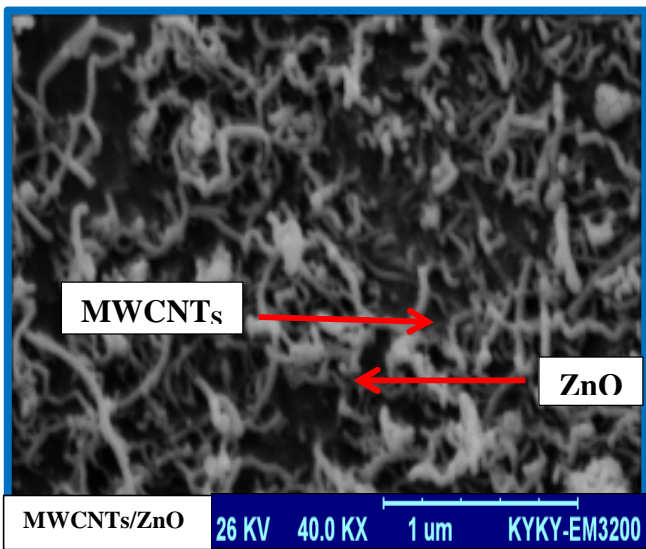
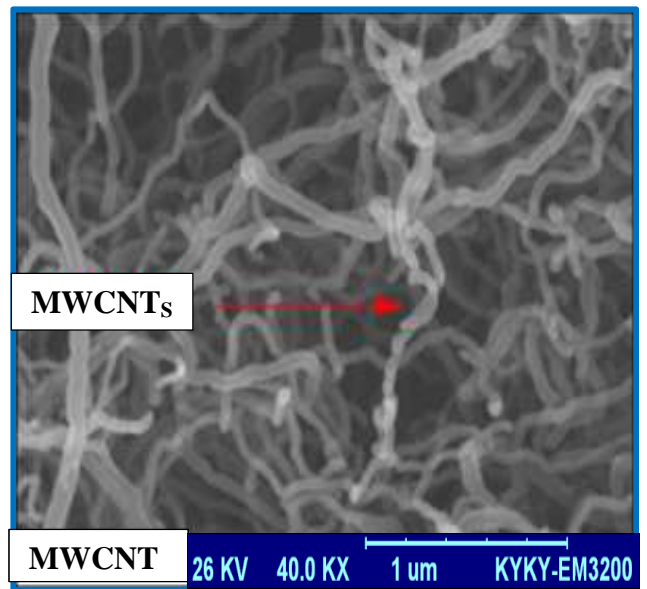
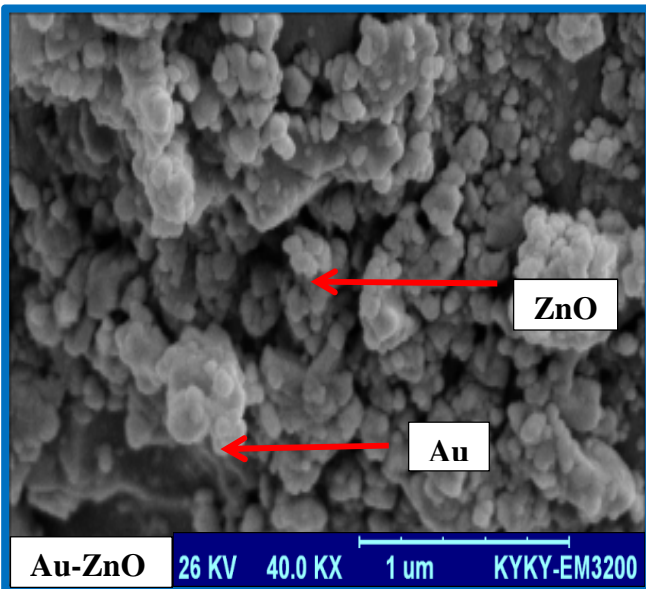
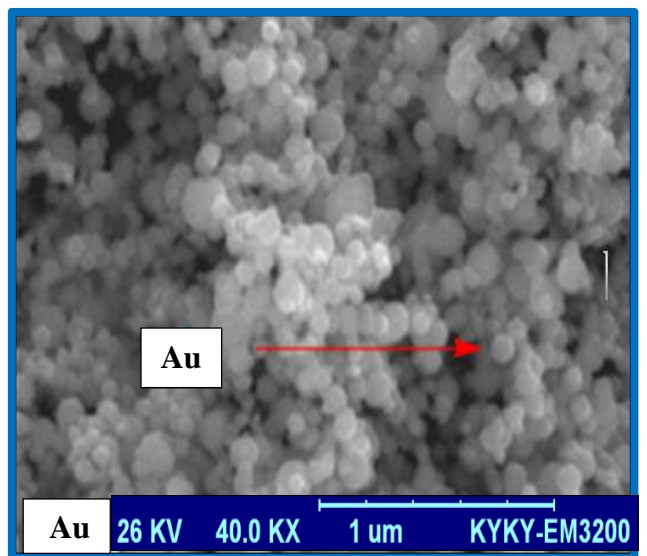
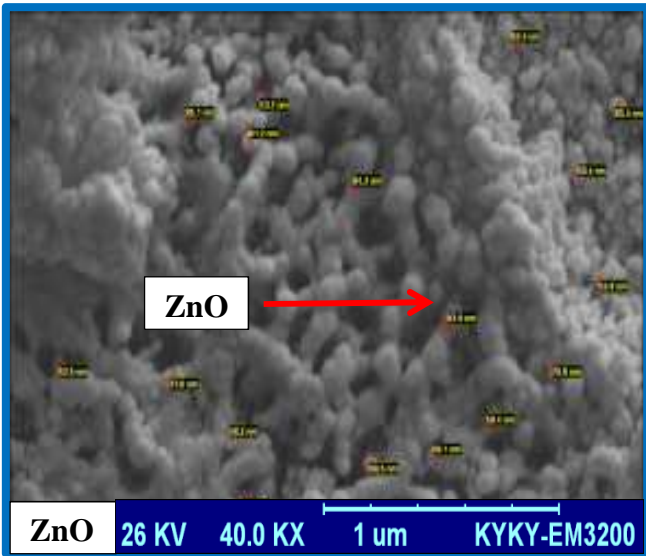


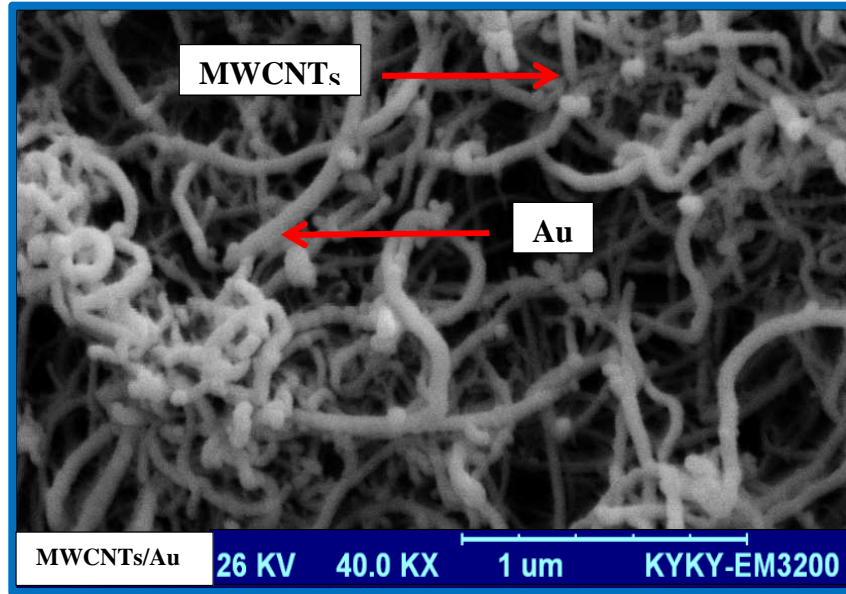
شكل (3-12): طيف أمتصاص الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لجسيمات النماذج المحضرة قيد الدراسة

3-8:-- تحليل مجهر المسح الإلكتروني Scanning Electron Microscopy

يستعمل مجهر المسح الإلكتروني SEM لدراسة التراكيب البلورية ، هيئة السطح ، شكل وحجم الدقائق وتوزيع البلورات⁽¹⁶⁹⁾ ؛ إذ تستعمل هذه التقنية لألتقاط صورة لسطح بلورات المواد قيد الدراسة والتي أظهرت أختلافاً واضحاً في التركيب البلوري وتجانس السطح . وقد تم الاعتماد في تقنية مجهر المسح الضوئي على مسافة مقطع عرضي $1\mu\text{m}$ وقوة تكبير K Mag = 40.00 X كما موضح في الشكل (3 - 13) ؛ إذ تمت دراسة خصائص السطح Morphology لكل المواد قيد الدراسة من حيث الحجم والشكل للجسيمات والتجمعات فيما بينها Aggregations ، إضافة لتوزيع هذه الجسيمات من خلال أستعمال تقنية مجهر المسح الإلكتروني SEM ؛ إذ تعتمد خصائص وفعالية المواد قيد الدراسة على طبيعة وهيأة سطوحها⁽¹⁷⁰⁾ .

تبين صورة تحليل ال SEM لأوكسيد الزنك أن له شكل كروي Spherical shape
وبمعدل حجم دقائق يتراوح بين 43.7 nm – 85.1 nm مع نسبة أقل من التجمعات .
أن وجود بعض التجمعات يعود الى تأثير الموجات فوق الصوتية التي تعمل على تشتيت هذه
الدقائق النانوية الصغيرة ومنعها من التجمع أو التكتل بصورة كبيرة . وان وجود بعض
التجمعات يعود الى عملية الكلسنة , والتي لها تأثير كبير في تجمع الجسيمات الاولية ؛ إذ
أنه من الصعب تفادي هذه الظاهرة وذلك بسبب أستعمال درجات الحرارة والتي قد تصل الى
500°C لأجل أكمال عملية أنماء بلورات المواد قيد الدراسة⁽¹⁷¹⁾. وتبين صورة تحليل فلز
الذهب Au أن له شكل جسيمات ذات قطع صغيرة الحجم غير متجانسة السطح ويبلغ
معدل حجم الجسيمات بين 31.0 – 58.1 nm . وتبين صورة تحليل ال
SEM للمترابك Au – ZnO أن له شكل جسيمات كروية ذات قطع صغيرة الحجم
وبمعدل حجم دقائق يتراوح بين 39.2 – 54.3 nm . بينما تبين صورة تحليل ال
SEM لأنابيب الكربون النانوية MWC.N.Ts أن له شكل أنابيب ملتوية غير متجانسة
الشكل وبمعدل حجم دقائق يتراوح بين 30.9 – 49.9 nm . أما صورة تحليل ال
SEM للمترابك MWCNT_s / ZnO فتبين أن له شكل أنابيب ملتوية غير متجانسة الشكل
مع دقائق كروية ذات قطع صغيرة الحجم وبمعدل حجم دقائق يتراوح بين 41.6 –
55.3nm . أما صورة تحليل ال SEM للمترابك Au-ZnO/ MWCNT_s فتبين أن له
شكل أنابيب ملتوية غير متجانسة الشكل مع جسيمات كروية ذات قطع صغيرة الحجم
وبمعدل حجم دقائق يتراوح بين 39.2-61.5nm . أما صورة تحليل ال
SEM للمترابك MWCNT_s / Au فبينت أن له شكل دقائق غير متجانسة الحجم وبمعدل
حجم دقائق يتراوح بين 36.2 – 60.4nm .

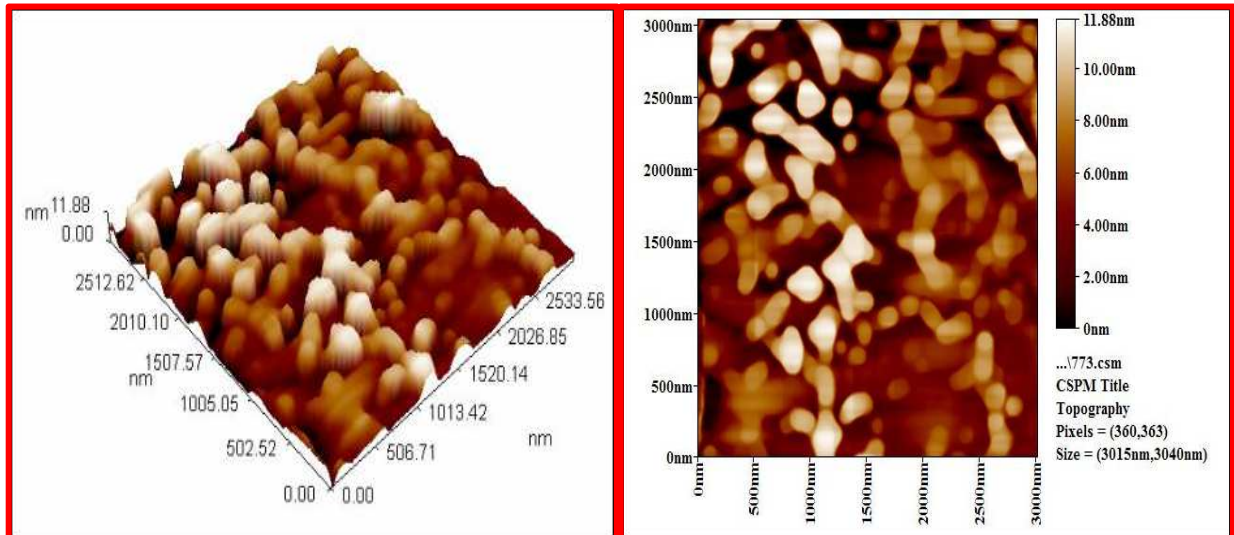


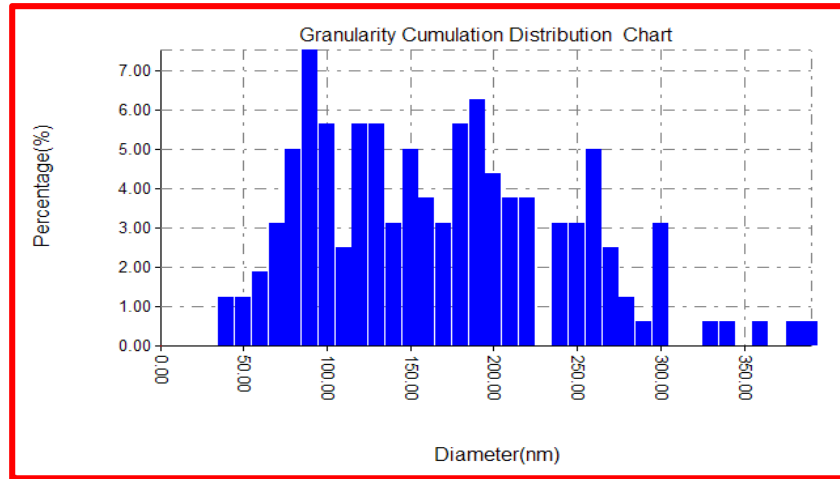


شكل (3-13):- صور SEM للمركبات والفلزات المحضرة قيد الدراسة.

3-9:- مجهر القوة الذرية Atomic force microscopy (AFM)

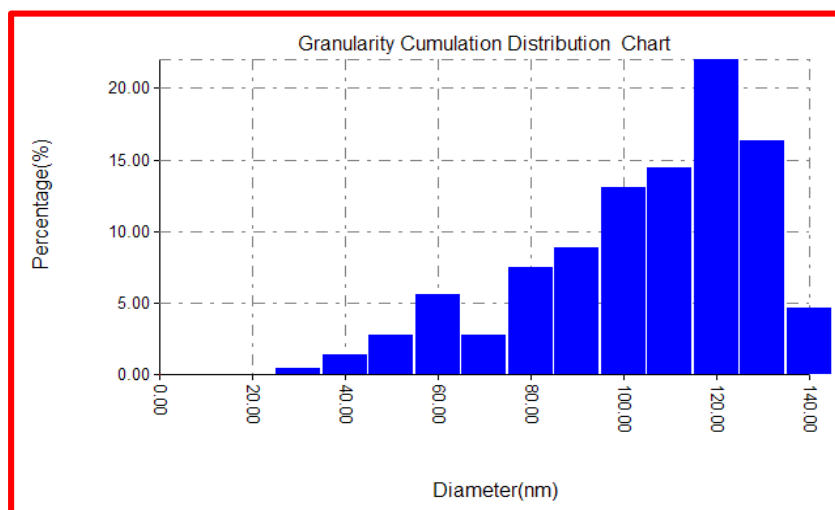
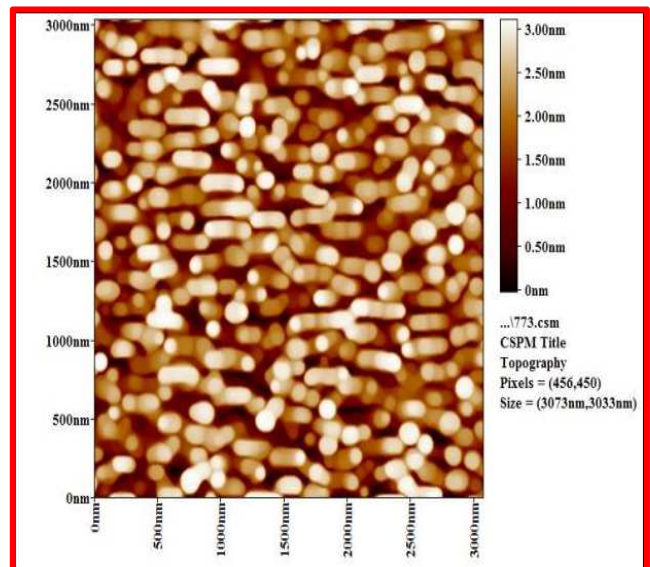
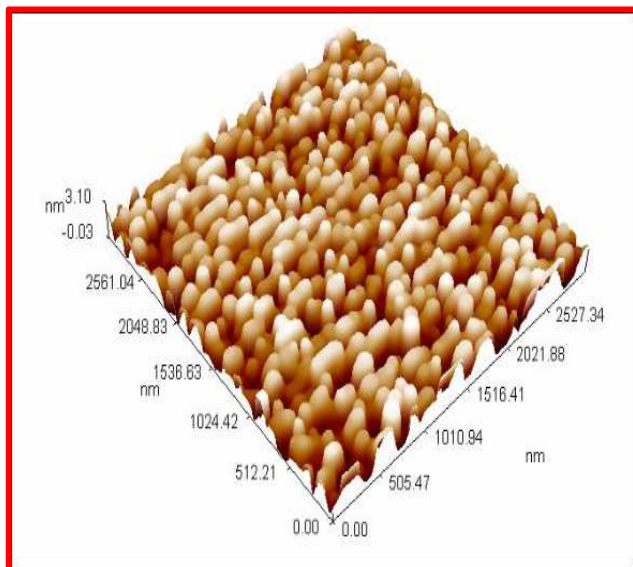
تمّ دراسة الهيئة الخارجية morphology وخصائص السطح للنماذج المحضرة قيد الدراسة بأستعمال تقنية مجهر القوة الذرية AFM . يستفاد من هذه التقنية في معرفة معلومات تخص الهيئة الخارجية لأسطح النماذج المحضرة , ومدى توزيع وتجانس دقائقها , ومعدل الحجم الحبيبي لهذه النماذج⁽¹⁷²⁾. الأشكال الآتية توضح الصور الثلاثية الابعاد ومعدل توزيع الحجم الحبيبي للنماذج المحضرة قيد الدراسة .





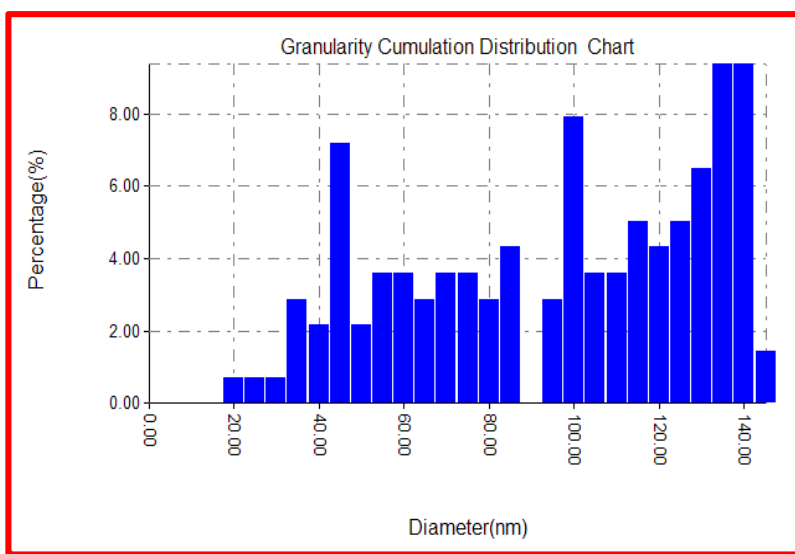
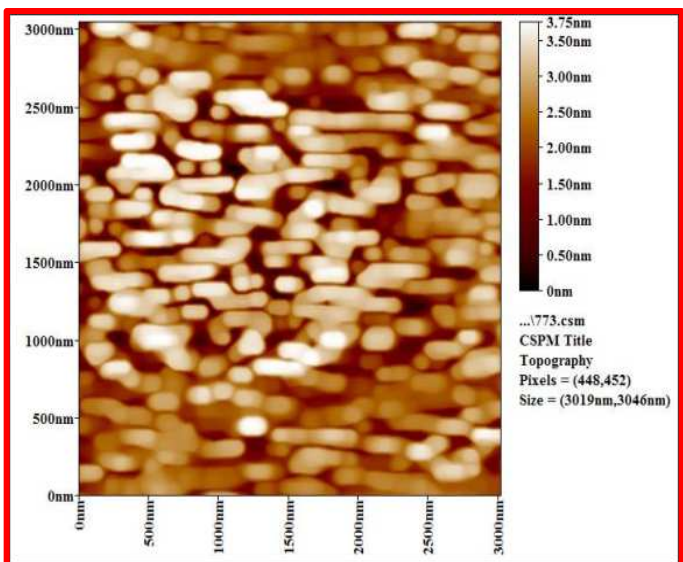
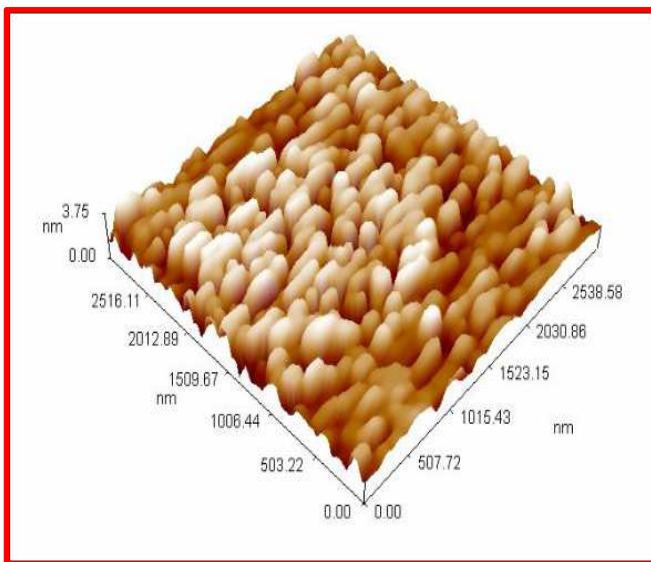
الشكل (3 - 14) :صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي

لجسيمات ZnO



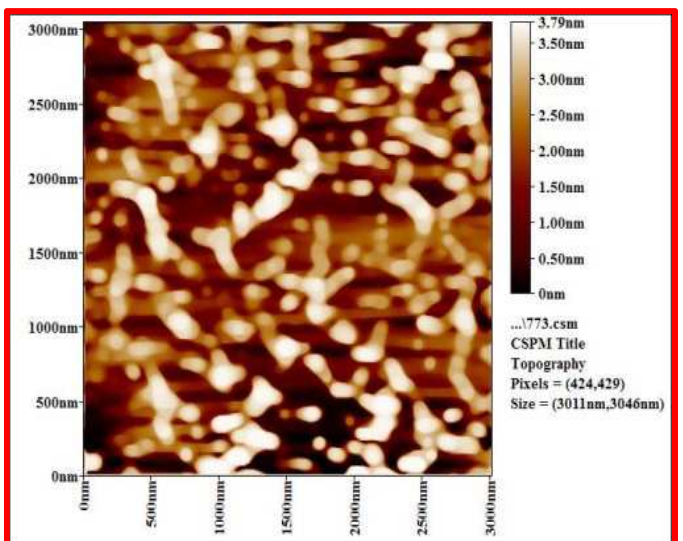
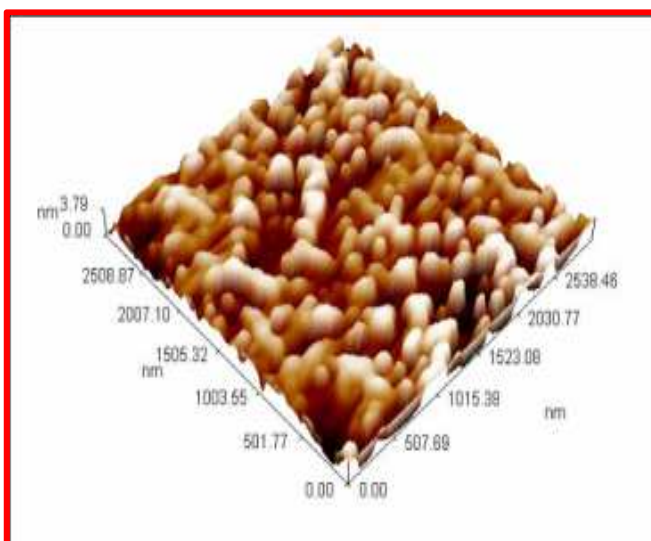
الشكل (3 - 15) :صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي

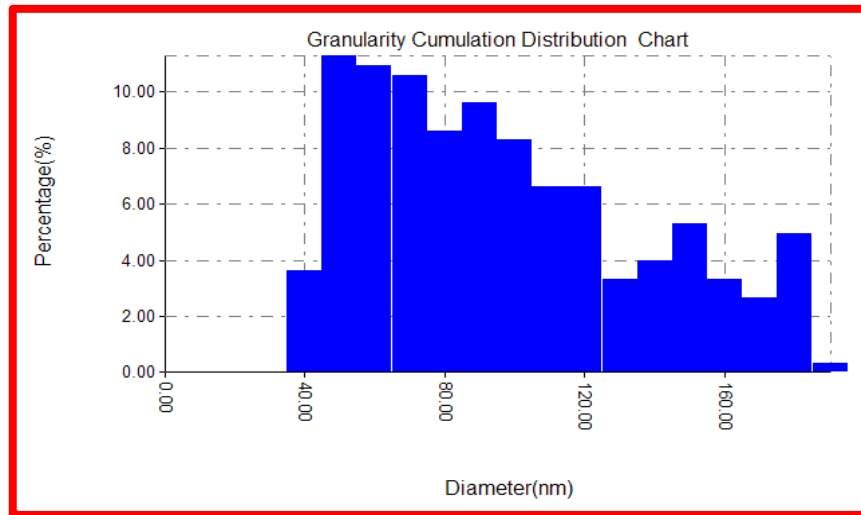
لجسيمات Au المحضرة .



الشكل (3 - 16) : صورة ثلاثية الأبعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم

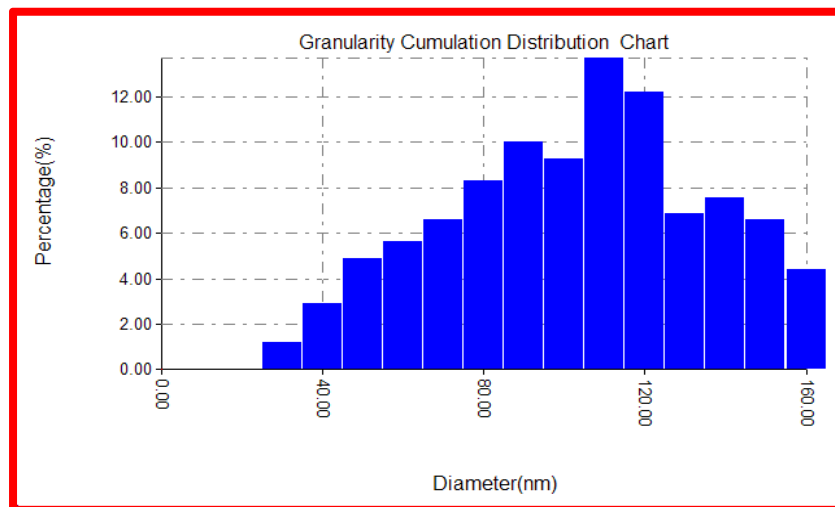
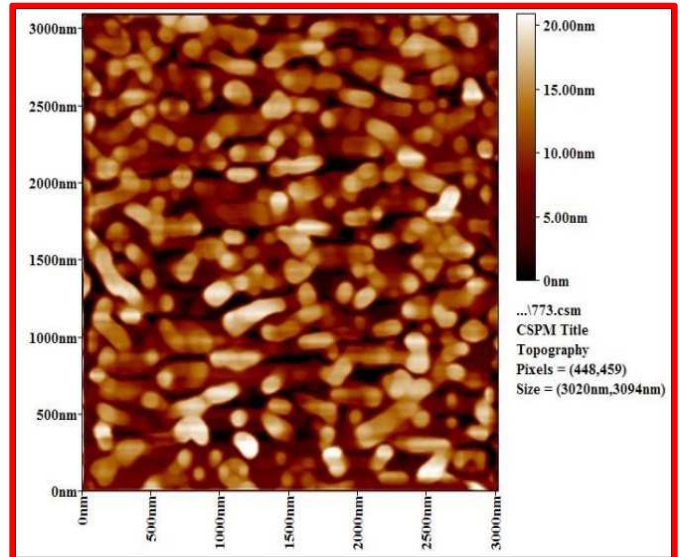
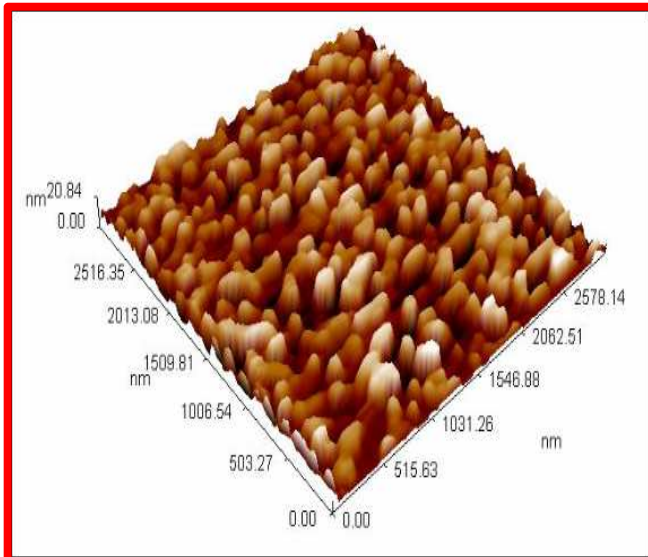
الحبيبي لجسيمات Au-ZnO المحضرة .





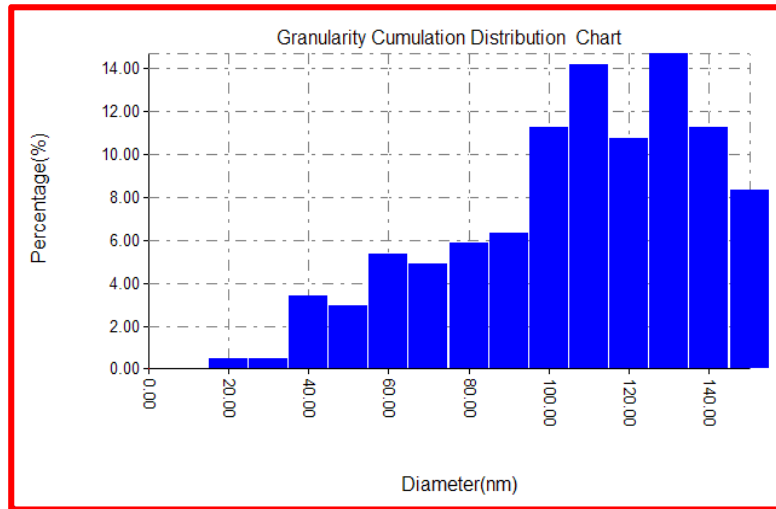
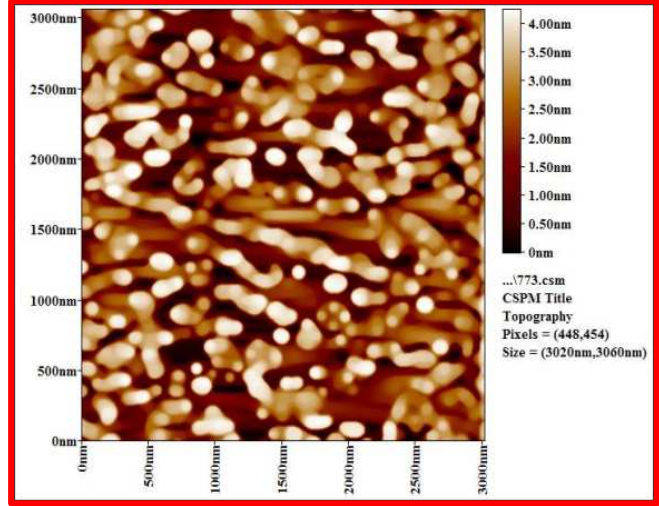
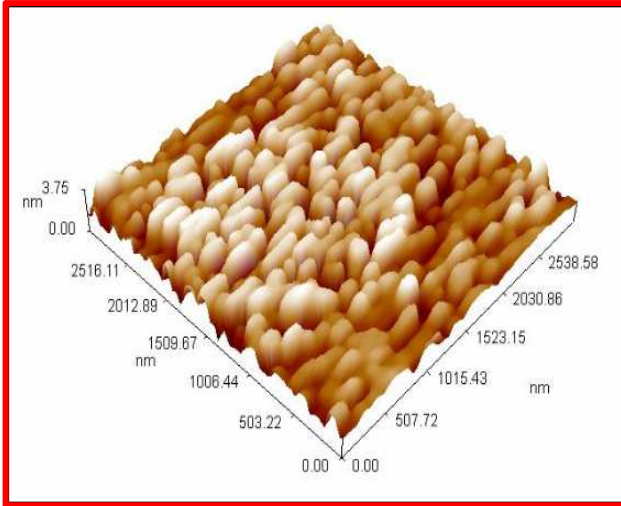
الشكل (3 - 17) : صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي

لجسيمات MWCNT_s المحضرة .



الشكل (3 - 18) : صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي

لجسيمات MWCNT_s / ZNO المحضرة .



الشكل (3 - 19) : صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية AFM مع مخطط توزيع الحجم الحبيبي

لجسيمات Au / MWCNT_s المحضرة .

يتبين من خلال الأشكال والجدول المذكور آنفاً لنا أنه كلما كانت قيمة التواء السطح

SSk مساوية الى الصفر فإن توزيع الارتفاعات والانخفاضات يكون متماثلاً . وعندما تكون

القيمة سالبة فأنها تدل على أن الانخفاضات أكثر من القمم في السطح . أما إذا كانت قيمة

SSK موجبة فهذا يعني أن توزيع القمم يكون أكثر من الانخفاضات في السطح⁽¹⁷³⁾ .وعليه

فأن أغلب النماذج المحضرة قيد الدراسة متماثلة تقريباً والانخفاضات فيها أكثر من القمم في

السطح. أما بالنسبة الى أستواء القمم Sy فعندما تكون قيمة Sy < 3 فهذا يعني أن

السطح ذو طبيعة وعرة , أما اذا كانت $Sy > 3$ فهذا يعني أن السطح شائك . ولهذا فأن أغلب النماذج المحضرة قيد الدراسة ذات سطوح غير وعرة ولكنها سطوح شائكة .

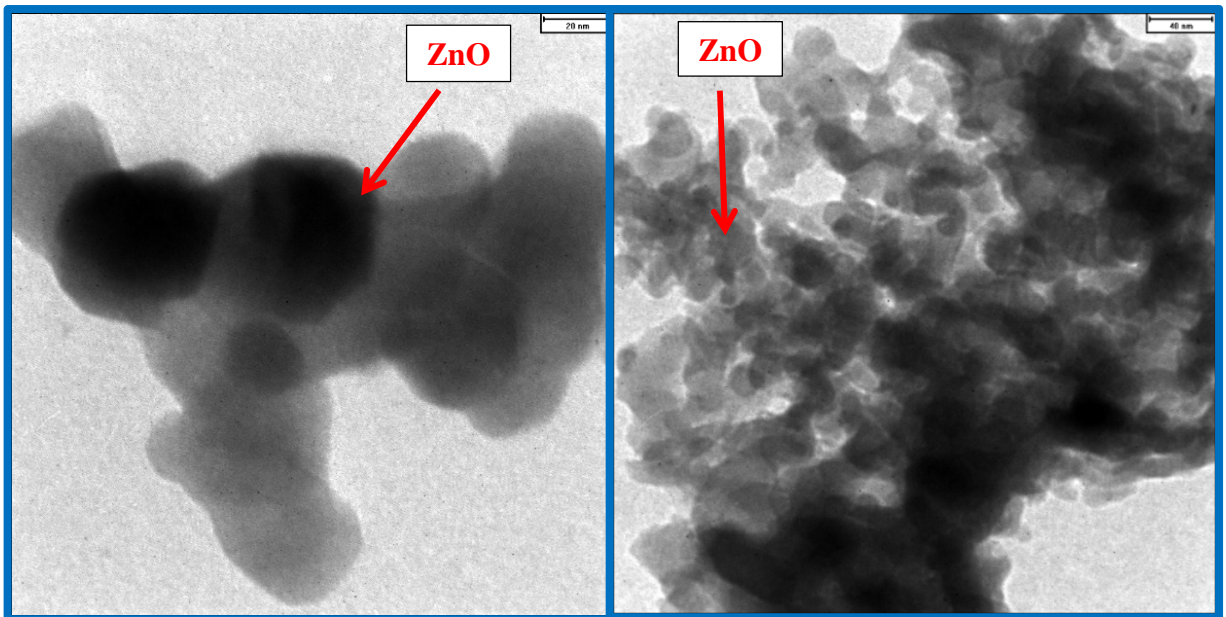
الجدول (3 - 14) : - خصائص الخشونة الاحصائية للمترابكات والاكاسيد المحضرة قيد الدراسة.

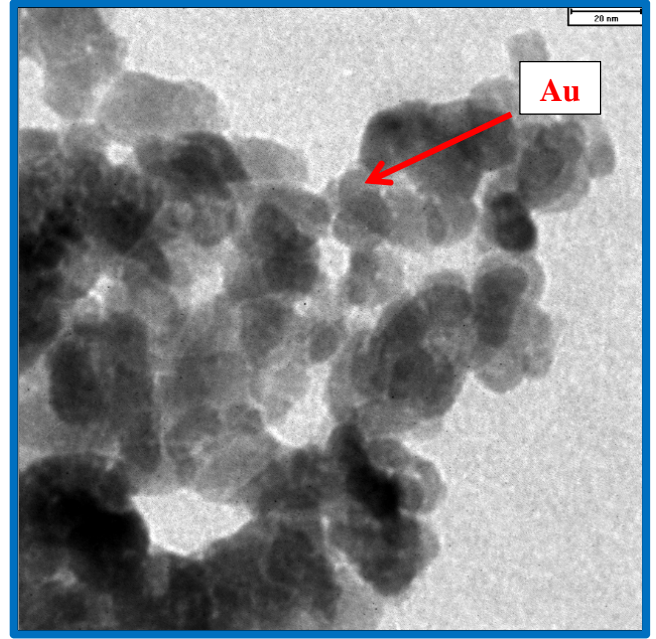
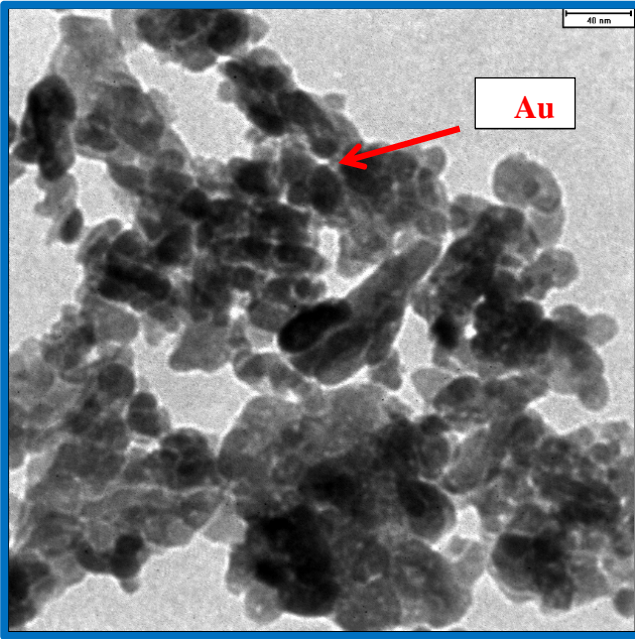
ت	المترابكات المحضرة	معدل الخشونة Sa (nm)	متوسط الجذر التربيعي Sq (nm)	التواء السطح Ssk	أستواء القمم Sy (nm)	توزيع الحجم الحبيبي
1	ZnO	2.56	3.03	0.147	11.9	40-390
2	Au	0.612	0.73	- 0.424	3.06	30-140
3	Au-ZnO	0.586	0.722	- 0.448	3.66	20-145
4	MWCNT _s	0.901	1.05	- 0.197	3.78	40-190
5	MWCNT _s / ZnO	3.03	4.82	- 0.02	20.8	30-160
6	MWCNT _s / Au	0.96	1.12	- 0.217	4.21	20-150

3-10:- المجهر الالكتروني النافذ : (TEM) Transmission electron microscopy

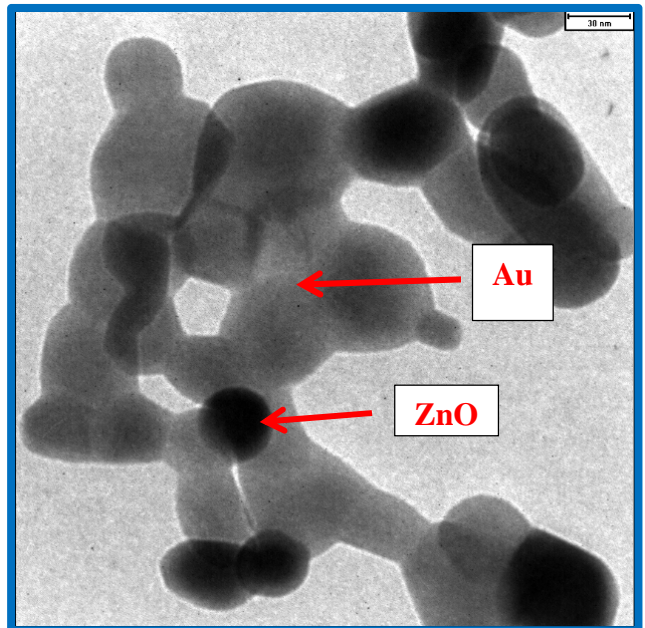
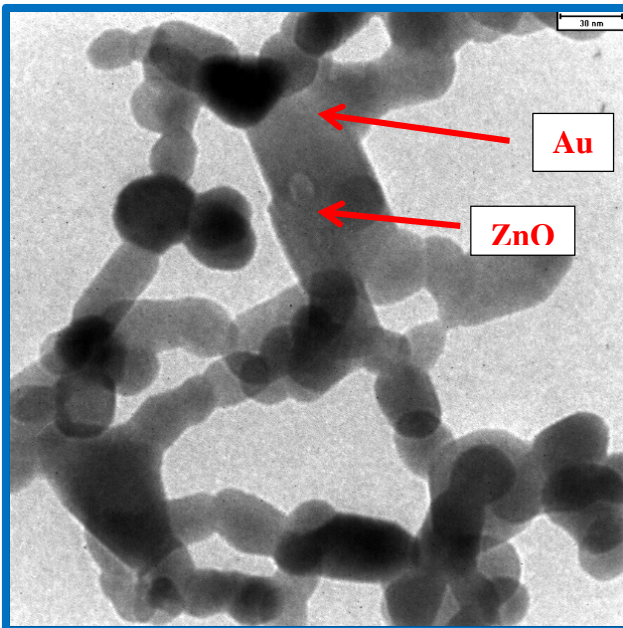
يستخدم المجهر الالكتروني النافذ (TEM) لدراسة التركيب البلوري وهيئة السطح وشكل وحجم الدقائق وتوزيع البلورات⁽¹⁷⁴⁻¹⁷⁵⁾. الشكل (3-20) بين صورة دقيقة لجسيمات اوكسيد الزنك المحضرة قيد الدراسة بأستخدام المجهر الالكتروني النافذ. تظهر قوة التكبير العالية لصورة TEM تفاصيل أكثر عن شكل دقائق النماذج المحضرة والذي يكون محيطي تقريباً بالنسبة الى دقائق أوكسيد الزنك المحضرة . وهنا يبرز تأثير الموجات فوق الصوتية في تكوين جسيمات نانوية بشكل محيطي، ووفقا للادبيات فان الموجات فوق الصوتية تكون مسؤولة عن تقليص حجم الجسيمات النانوية، كما انها مسؤولة عن تكوين جسيمات نانوية

بأشكال محيطية⁽¹⁷⁶⁾ . يلاحظ ظهور بعض التجمعات بين جسيمات اوكسيد الزنك كسلوك متوقع لهذه الجسيمات عند درجات الحرارة العالية. اما الشكل (3-21) فيوضح شكل جسيمات الذهب المحضرة , حيث تبدو كجسيمات كروية وبعضها غير منتظم الشكل إضافة الى وجود بعض الجزيئات المتكتلة . أما الشكل (3-22) فيوضح شكل جسيمات Au-ZnO حيث يلاحظ وجود جسيمات الذهب على سطح اوكسيد الزنك وتبدو بوضوح عملية تطعيم الزنك او تشويبه بجسيمات الذهب . الشكل (3-23) يوضح شكل جسيمات MWCNTs حيث تبدو على شكل انابيب ملتوية وطويلة وغير منتظمة الشكل . بينما يوضح الشكل (3-24) جسيمات المترابك Au-ZnO/MWCNTs النانوية المحضرة , حيث يلاحظ وجود جسيمات الزنك المشوبة بالذهب على سطح جسيمات الكربون نانوتيوب بوضوح.

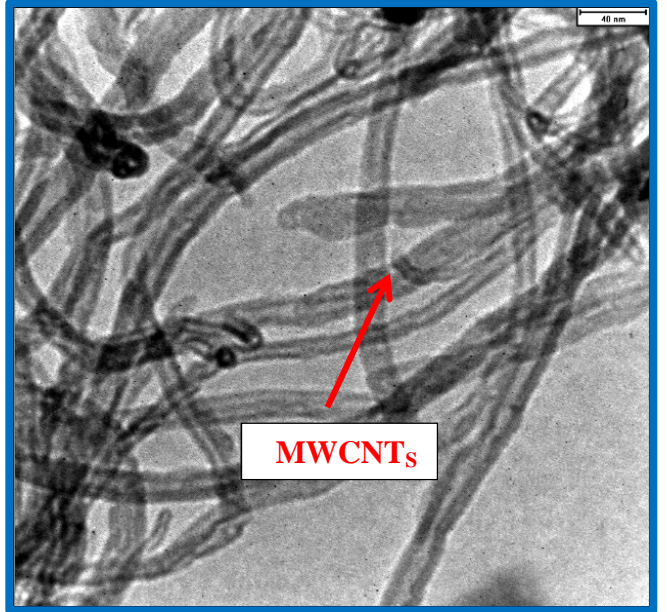
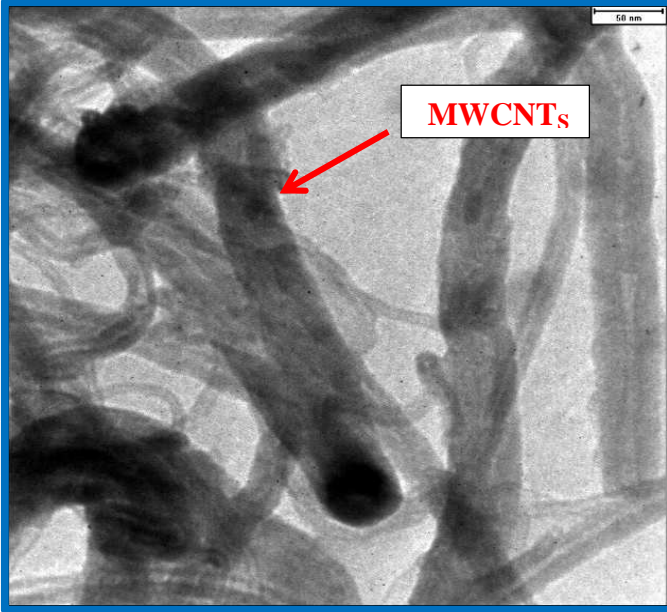




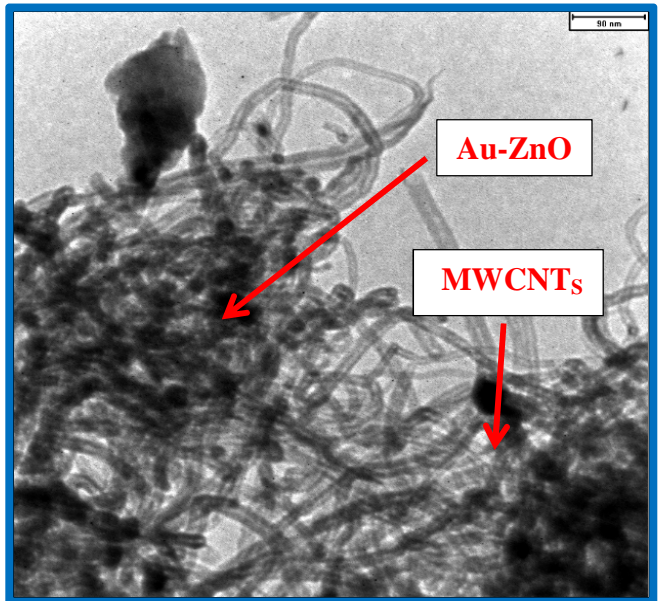
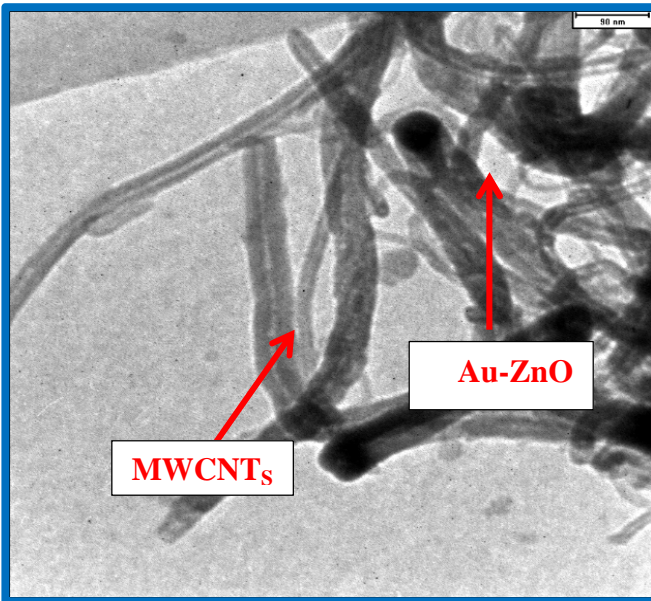
شكل (3-21): صورة TEM لجسيمات Au النانوية باستخدام المجهر الالكتروني النافذ.



شكل (3-22): صورة TEM لجسيمات Au-ZnO النانوية باستخدام المجهر الالكتروني النافذ.



شكل (3-23): صورة TEM لجسيمات MWCNTs النانوية باستخدام المجهر الالكتروني النافذ.



شكل (3-24): صورة TEM لجسيمات Au-ZnO/MWCNTs النانوية باستخدام المجهر الالكتروني

النافذ.

3-11:- تطبيقات المواد النانوية المحضرة

Applications of prepared nanomaterials

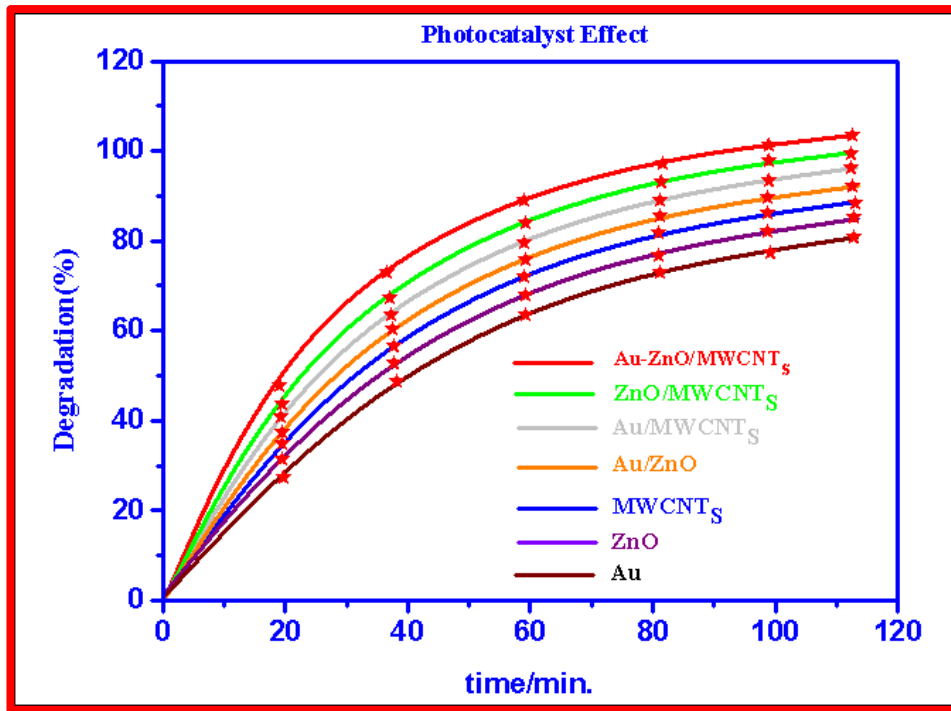
تم إجراء التجارب المتسلسلة الآتية بأستعمال ضوء شدته 400 Watt .

3-11-1:التجارب في الظلام (تفاعلات الأمتزاز (Adsorption Dark Reaction Reaction)

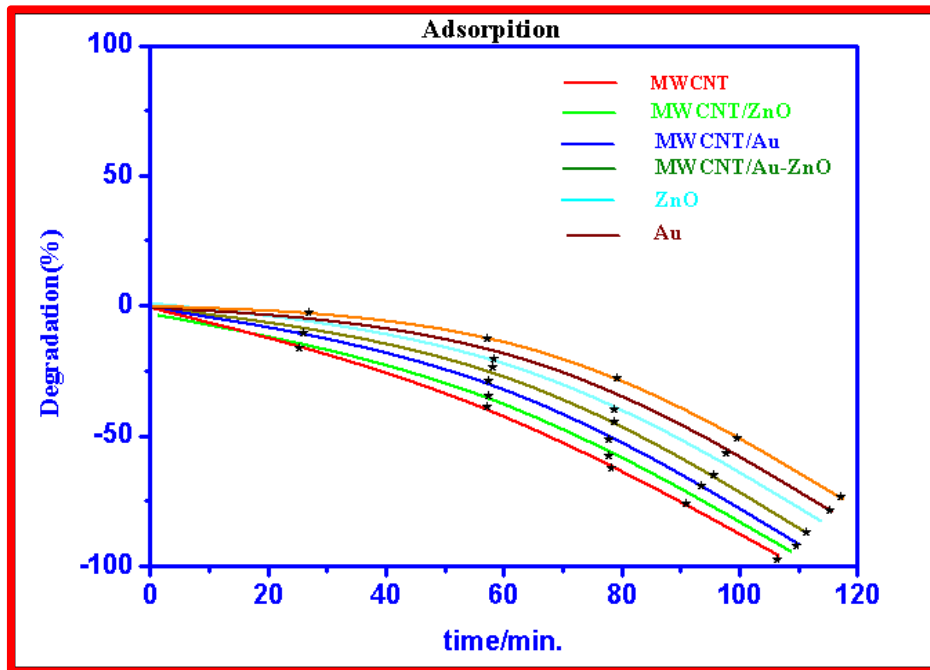
تم إجراء هذه التجارب في غياب تام للأشعة فوق البنفسجية⁽¹⁷⁷⁾, وذلك بأستعمال (50 ppm من صبغة 4 - Reactive Blue مع 0.4 g من النماذج المحضرة قيد الدراسة في كل تجربة) . الشكل (3-25) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها ؛ إذ تبين عدم حصول تفاعل في غياب الأشعة فوق البنفسجية⁽¹⁷⁸⁾.

3-11-2:- تفاعلات التحفيز الضوئي Photolysis Reaction

تم إجراء التجارب على النماذج المحضرة قيد الدراسة بوجود الأشعة فوق البنفسجية وذلك بأستعمال (50ml من Reactive Blue-4 dye مع 0.4 g من كل نموذج محضر قيد الدراسة في التجربة الواحدة) . الشكل (3-26) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها في حالة وجود الضوء نلاحظ أن النموذج $Au-ZnO/MWCNT_s$ هو أكثر مادة محللة للصبغة بوجود الأشعة فوق البنفسجية⁽¹⁷⁹⁾ . وعليه سنقوم بإجراء سلسلة من التجارب عليه لبيان تأثير التغير في تركيز العامل المحفز $MWCNT_s / Au-ZnO$ والذالة الحامضية pH ودرجة الحرارة على تفكك الصبغة Reactive Blue - 4 dye .



الشكل (3-25) :- تأثير نوع المتراكب في تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بتركيز 50ppm عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية PH=7 بوجود الضوء.



الشكل (3-26) :- تأثير نوع المتراكب في تحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye بتركيز 50ppm عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية PH=7 بعدم وجود الضوء.

3-12:- تأثير مختلف المتغيرات على تفاعلات التحفيز الضوئي لأزالة اللون

عن الصبغة Reactive Blue-4 dye بوجود العامل المحفز Au-

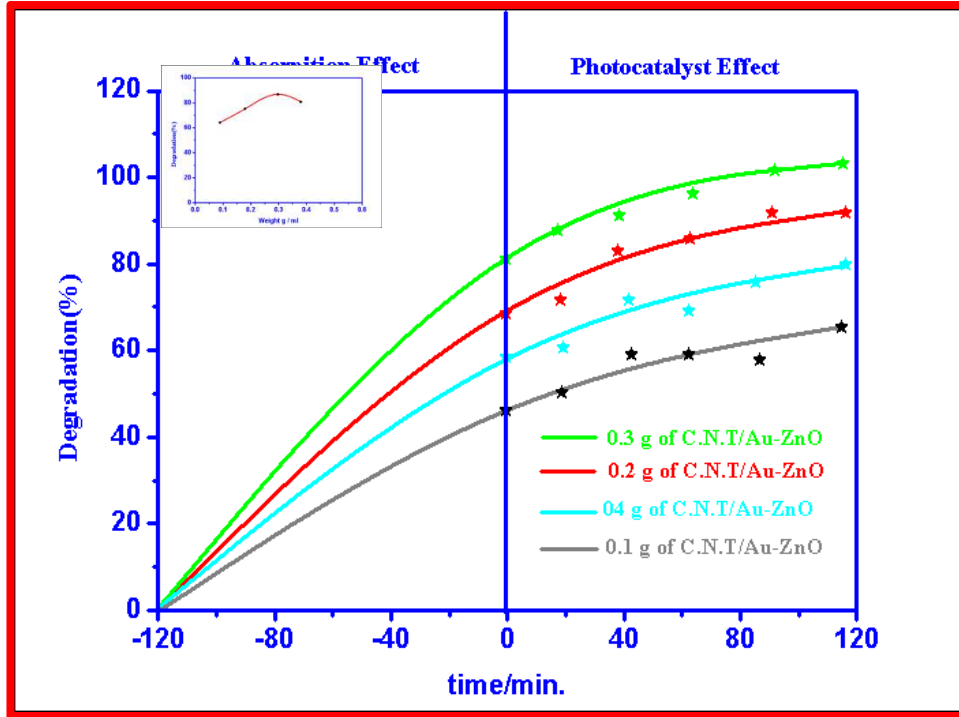
ZnO/MWCNT_s

Effect of Different Parameters on Photocatalytic Decolourization of Reactive Blue-4 dye in presence of Au- ZnO/MWCNT_s

3-12-1:- تأثير التغير في تركيز العامل المحفز Au-ZnO/MWCNT_s

Effect of concentration change of Au-ZnO/MWCNT_s

تم إجراء هذه التجارب بأستعمال تراكيز مختلفة من العامل المحفز Au- ZnO/MWCNT_s مع الصبغة Reactive Blue-4 dye ؛ إذ تم تثبيت ظروف التجربة الأخرى من (ضوء شدته 400 Watt , تركيز الصبغة 50 ppm , الدالة الحامضية PH =7 ودرجة حرارة 298 K). ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن استعمال 0.3 g من Au-ZnO/MWCNT_s مع 50ppm من الصبغة Reactive Blue-4 dye يعطي أعلى فعالية تحفيز ضوئي بسبب قدرة العامل المحفز في هذا التركيز على الأمتزاز العالي وكذلك لسهولة فصل العامل المحفز عن الصبغة عند الرج بجهاز الطرد المركزي ومن ثم الحصول على امتصاصية مثلى⁽¹⁸⁰⁾ كما موضح في الشكل (3-27)



الشكل (3-27) :- كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye بأستخدام تراكيز مختلفة من

Au-ZnO/MWCNT_s العامل المحفز

جدول(3-15) : يوضح التغير في زمن التشيع عند تراكيز مختلفة من العامل المساعد Au-

ZnO/MWCNT_s

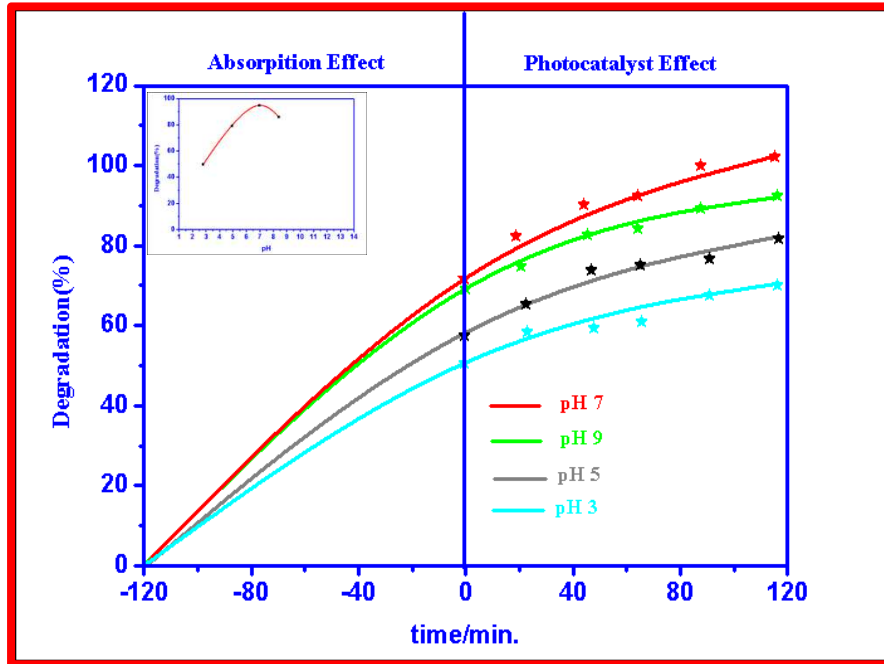
C _t at different dosage				زمن التشيع
0.1	0.2	0.3	0.4	
1.95	1.078	2.657	4.289	0
1.53	1.052	2.394	4.263	10
1.03	1.026	2.368	4.21	20
1.007	1.022	2.236	4.078	30
0.84	0.947	2.184	3.947	40
0.79	0.921	2.078	3.763	50
0.76	0.894	2.01	3.684	60
0.76	0.868	1.973	3.657	70
0.75	0.868	1.866	3.631	80
1.052	1.263	1.289	1.368	90
1.74	0.842	0.868	0.973	100
1.42	1.45	1.5	1.53	110
1.37	1.61	1.63	1.66	120

2-12-3 :- تأثير الدالة الحامضية للمحلول على العامل المحفز Au-

ZnO/MWCNT_s

Effect of Initial pH Solution for Au-ZnO/MWCNT_s.

تمّ تحضير هذه - التجارب المتسلسلة - باستعمال المتراكب Au-ZnO/MWCNT_s كعامل محفز من أجل إزالة الصبغة Reactive Blue-4 dye بثبات ظروف التجربة الأخرى (ضوء شدته 400 Watt, تركيز الصبغة 50 ppm , تركيز العامل المحفز Au- 0.4 g/200 ml ZnO/MWCNT_s ودرجة حرارة 298 K). تم أستعمال مدى دالة حامضية يتراوح بين 3 - 9 . الشكل (3-28) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها والتي تبين أن الدالة الحامضية 7 هي الدالة المثلى لتحطيم الصبغة Reactive Blue-4 dye تليها الدالة الحامضية 9 ثم 5 ثم 3 والسبب أن الصبغة Reactive Blue-4 dye تكون أعلى فعالية لها في الوسط المتعادل ثم في الوسط الحامضي وبدرجة أقل في الوسط القاعدي (181) .



الشكل (3-28) :- كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye بأستخدام العامل المحفز

Au-ZnO/MWCNT_s عند دوال حامضية مختلفة للمحلول.

جدول (3-16) : يوضح التغير في زمن التشعيع في دوال حامضية مختلفة عند تراكيز ثابتة من العامل

المساعد Au-ZnO/MWCNT_s

C _t at different pH				زمن التشعيع
9	7	5	3	
29.605	32.184	26.236	24.631	0
30.41	33.815	26.131	24.973	10
31.552	34.236	27.947	25.894	20
31.394	34.131	28.315	25.236	30
32.5	35.026	29.973	26.763	40
32.631	36.157	29.078	26.789	50
33.552	37.315	30.21	27.289	60
33.342	37.894	31.868	28.921	70
34.842	38.921	31.5	28.605	80
35.552	39.868	32.5	29.578	90
35.947	40.21	32.447	30.236	100
36.236	41.5	33.394	30.184	110
37.164	43.606	34.506	31.517	120

Effect of Temperature

3-12-3 :- تأثير التغير في درجة الحرارة

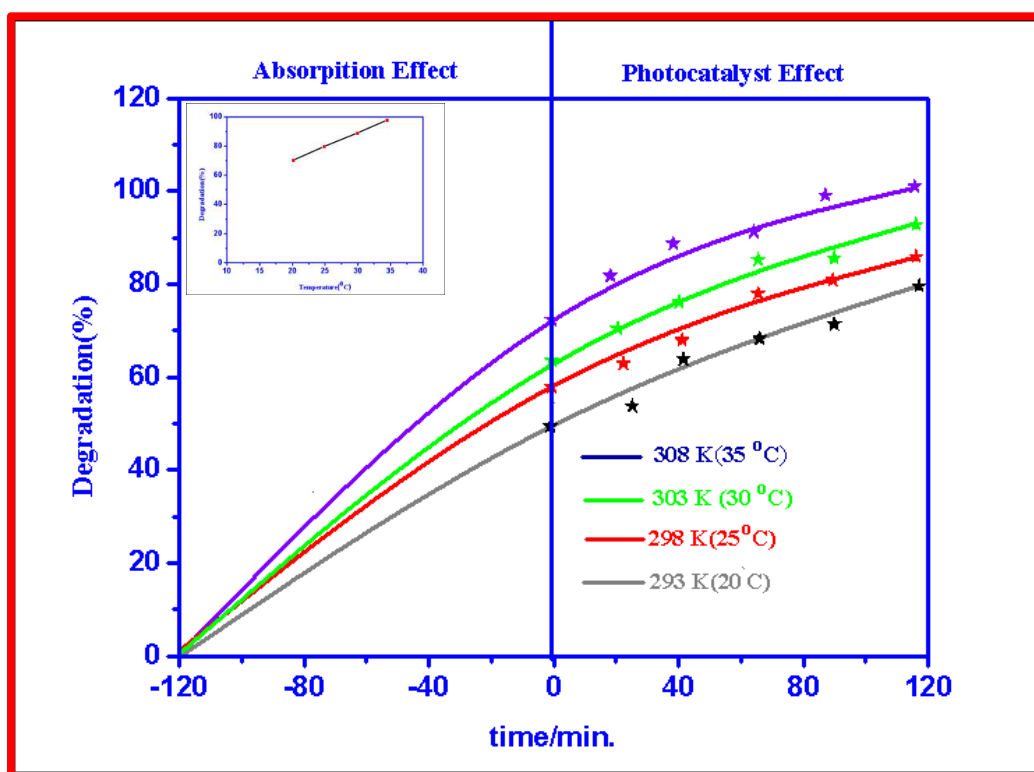
تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً في عملية التحفيز الضوئي⁽¹⁸²⁾. الشكل (3-29)

يوضح عند زيادة درجة حرارة المحلول تزداد درجة تفكك الصبغة Reactive Blue-4 dye

عند ثبات ظروف التجربة الأخرى (ضوء شدته 400 Watt , تركيز الصبغة 50,

ppm تركيز العامل المحفز ml /Au-ZnO /MWCNT_s /200 4.0 g ودالة حامضية

. (PH = 7



الشكل (3-29):-- كفاءة التحطيم لصبغة Reactive Blue-4 dye باستخدام العامل المحفز

Au-ZnO/MWCNT_s عند درجات حرارية مختلفة للمحلول.

جدول(3-17) : يوضح التغير في زمن التشعيع في درجات حرارية مختلفة عند تراكيز ثابتة من العامل

المساعد

C _i at different temperature /K				زمن التشعيع
308	303	298	293	
8.578	8.184	34.289	22.736	0
4.921	4.71	17.236	11.236	10
3.526	3.21	8.657	5.631	20
2.078	2.263	3.947	2.868	30
1.421	2	2.026	1.868	40
0.921	1.289	1.105	1.263	50
0.763	0.842	0.763	1.105	60
0.578	0.789	0.555	0.552	70
0.5	0.578	0.687	0.894	80
0.704	0.889	0.935	1.376	90
1.417	1.285	2.161	2.07	100
1.797	2.828	2.498	2.89	110
2.419	2.695	2.842	2.112	120

الاستنتاجات

Conclusions

بناءً على ما تم التوصل اليه من نتائج تشخيصية وطيفية وتحليلية لليكاند صبغة الأزو غير متجانس الحلقة BIAHQ المحضر ومعقداته الفلزية وتحضير المتراكبات النانوية نستنتج ما يأتي :

1- تم تحضير ليكاند صبغة الأزو BIAHQ بطريقة الأزوتة التقليدية مع إجراء بعض التحويرات عليها في ظروف جو مبسطة ونلاحظ سهولة تحضير مركبات الأزو بعد تثبيت ظروف التجربة المثلى من درجة حرارة ونسبة مولية ودالة حامضية وتركيز . كما تبين الصيغة التركيبية للمعقدات المحضرة أن الليكاند BIAHQ ثلاثي السن عند تناسقه مع الايونات الفلزية وكما بينت نتائج الدراسة . كما اتسمت المعقدات الفلزية الصلبة المحضرة باستقراريتها العالية من خلال عدم تأثرها بالحرارة والضوء والرطوبة فضلاً عن درجة انصهارها العالية . و من خلال النتائج تبين إنَّ النسبة المولية (فلز : ليكاند) هي [1;2] بالنسبة الى معقد الخارصين Zn(II) و [1;1] بالنسبة الى معقد الذهب Au(III) .

2- أثبت التحليل الحراري (TGA , DSC) استقراراً حرارياً كبيراً لليكاند ومعقداته وعدم تأثره بالظروف المحيطة . وقد كانت نتائج التحلل الحراري للمعقدات هي أوكسيد الزنك Zn(II) وفلز الذهب Au(III) .

3- أتمت المتراكبات المحضرة بأستقرارية عالية من خلال عدم تأثرها بالحرارة والضوء

4- أوضحت دراسة XRD أن المعقدات والمتراكبات المحضرة تمتلك نظاماً بلورياً .

5- صور SEM للمتراكبات المحضرة بينت تجانس بعض سطوحها . في حين بينت صور

ال FAM للمتراكبات المحضرة أن أغلب المتراكبات المحضرة قيد الدراسة متماثلة تقريباً

والانخفاضات فيها أكثر من القمم في السطح . أما تجارب التحفيز الضوئي فبينت أن

الأكاسيد والمتراكبات المحضرة فعالة ضوئياً .

بناءً على ما تقدم من دراسة يمكن اقتراح التوصيات الآتية :-

1. استعمال الليكاند BIAHQ في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي أو يمكن استخدامه لأستخلاص ايونات العناصر قيد الدراسة أو الأيونات الفلزية الأخرى , وذلك بسبب قدرتها العالية على تكوين معقدات كيليتية ملونة مع الليكاند قيد الدراسة , حيث يتم الأستفادة منها في مجال التقدير الطيفي في المجالات الطبية والصناعية.
2. أمكانية دراسة أستعمال الليكاند BIAHQ ومعقداته الفلزية قيد الدراسة في المجالات الصناعية المختلفة لما لها من أستقرارية عالية تجاه الضوء والحرارة والرطوبة .
3. أمكانية أستخدام المتراكبات لأوكسيد الزنك المشوب بالذهب والناجح عن عملية التفكك الحراري لمعقدات الليكاند BIAHQ مع أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران كعوامل مساعدة في عمليات التحفيز الضوئي وكذلك كأشباه موصلات في مجالات صناعية أخرى .
4. أستثمار الدراسات الحرارية TGA , XRD و SEM في المجالات الطبية والصناعية من خلال الكشف عن الصفات الفيزيائية والكيميائية لهذه الأطياف.

المصادر
References



1. HEGG, E. L. & BURSTYN, J. N. 1998. Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 173, 133-165.
2. POWELL, C. E. & HUMPHREY, M. G. 2004. Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives. *Coordination chemistry reviews*, 248, 725-756.
3. CHOPPIN, G. R. & PETERMAN, D. R. 1998. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 174, 283-299.
4. LEITNER, W. 1996. The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey. *Coordination chemistry reviews*, 153, 257-284.
5. CARLUCCI, L., CIANI, G. & PROSERPIO, D. M. 2003. Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 246, 247-289.
6. RAU, H. 1973. Spectroscopic properties of organic azo compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 12, 224-235.
7. PATAI, S. 1975. chemistry of the hydrazo, azo, and azoxy groups, Wiley.
8. ZIMMERMANN, T., KULLA, H. G. & LEISINGER, T. 1982. Properties of purified Orange II azoreductase, the

- enzyme initiating azo dye degradation by *Pseudomonas* KF46. *The FEBS Journal*, 129, 197-203.
9. PARRA, M., ALDERETE, J., ZUNÑIGA, C., GALLARDO, H., HIDALGO, P., VERGARA, J. & HERNANDEZ, S. 2001. Azo compounds and Schiff's bases derived from 5-(4-pyridyl)-2-amino-1, 3, 4-thiadiazole: synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations. *Liquid Crystals*, 28, 1659-1666.
10. GRIRRANE, A., CORMA, A. & GARCÍA, H. 2008. Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics. *Science*, 322, 1661-1664.
11. PARRA, M., SAAVEDRA, C., HIDALGO, P. & ELGUETA, E. 2008. Novel chiral liquid crystals based on amides and azo compounds derived from 2-amino-1, 3, 4-thiadiazoles: synthesis and mesomorphic properties. *Liquid Crystals*, 35, 55-64.
12. PRUCKER, O. & RÜHE, J. 1998. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, 31, 602-613.
13. BELMAR, J. 1999. New liquid crystals containing the benzothiazol unit: amides and azo compounds. *Liquid crystals*, 26, 389-396.
14. REGITZ, M. 2012. *Diazo compounds: properties and synthesis*, Elsevier.

15. BUSHUYEV, O. S., SINGLETON, T. A. & BARRETT, C. J. 2013. Fast, reversible, and general photomechanical motion in single crystals of various azo compounds using visible light. *Advanced Materials*, 25, 1796-1800.
16. SAMANTA, S., BEHARRY, A. A., SADOVSKI, O., MCCORMICK, T. M., BABALHAVAEJI, A., TROPEPE, V. & WOOLLEY, G. A. 2013. Photoswitching azo compounds in vivo with red light. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 9777-9784.
17. COREY, E., NICOLAOU, K., MACHIDA, Y., MALMSTEN, C. L. & SAMUELSSON, B. 1975. Synthesis and biological properties of a 9, 11-azo-prostanoid: highly active biochemical mimic of prostaglandin endoperoxides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 72, 3355-3358.
18. JAKLI, A., PRASAD, V., RAO, D. S., LIAO, G. & JÁNOSSY, I. 2005. Light-induced changes of optical and electrical properties in bent-core azo compounds. *Physical Review E*, 71, 021709.
19. THOTTEMPUDI, V., GAO, H. & SHREEVE, J. N. M. 2011. Trinitromethyl-substituted 5-nitro-or 3-azo-1, 2, 4-triazoles: synthesis, characterization, and energetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 6464-6471.
20. SHEIKHSHOAIE, I. & FABIAN, W. M. 2009. Theoretical insights into material properties of Schiff bases and related azo compounds. *Current Organic Chemistry*, 13, 149-171.

21. PRASAD, V. 2001. Liquid crystalline compounds with V-shaped molecular structures: synthesis and characterization of new azo compounds. *Liquid Crystals*, 28, 145-150.
22. RAGEH, N. M. 2004. Electronic spectra, solvatochromic behavior and acid–base properties of some azo cinnoline compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 103-109.
23. CHAVEZ, D., HILL, L., HISKEY, M. & KINKEAD, S. 2000. Preparation and explosive properties of azo-and azoxy-furazans. *Journal of Energetic Materials*, 18, 219-236.
24. ZHAO, Y. & IKEDA, T. 2009. Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals, John Wiley & Sons.
25. MASOUD, M. & KHALIL, E. 1991. SPECTRAL PROPERTIES OF AZO-COMPOUNDS 5-(4-SUBSTITUTED PHENYL AZO) BARBITURIC ACID. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN*, 13, 161-165.
26. YAMAMOTO, H. & KAWASAKI, M. 2007. Nitroso and azo compounds in modern organic synthesis: late blooming but very rich. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80, 595-607.

27. TONG, H., OUYANG, S., BI, Y., UMEZAWA, N., OSHIKIRI, M. & YE, J. 2012. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advanced materials*, 24, 229-251.
28. PAREEK, V., COX, S., BRUNGS, M., YOUNG, B. & ADESINA, A. 2003. Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 58, 859-865.
29. SEH, Z. W., LIU, S., LOW, M., ZHANG, S. Y., LIU, Z., MLAYAH, A. & HAN, M. Y. 2012. Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. *Advanced Materials*, 24, 2310-2314.
30. CHANG, H. T., WU, N.-M. & ZHU, F. 2000. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Research*, 34, 407-416.
31. LIU, Z., HOU, W., PAVASKAR, P., AYKOL, M. & CRONIN, S. B. 2011. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano letters*, 11, 1111-1116.
32. GUTHMULLER, J. & GONZÁLEZ, L. 2010. Simulation of the resonance Raman intensities of a ruthenium–palladium photocatalyst by time dependent density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 14812-14821.

33. SEGALL, M., LINDAN, P. J., PROBERT, M. A., PICKARD, C., HASNIP, P. J., CLARK, S. & PAYNE, M. 2002. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2717.
34. HOU, W., HUNG, W. H., PAVASKAR, P., GOEPPERT, A., AYKOL, M. & CRONIN, S. B. 2011. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *Acs Catalysis*, 1, 929-936.
35. DE TACCONI, N. R., CHENTHAMARAKSHAN, C., RAJESHWAR, K. & TACCONI, E. J. 2005. Selenium-modified titanium dioxide photochemical diode/electrolyte junctions: Photocatalytic and electrochemical preparation, characterization, and model simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11953-11960.
36. GAO, H., LIU, C., JEONG, H. E. & YANG, P. 2011. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of iron oxide on gold nanopillars. *ACS nano*, 6, 234-240.
37. LI, J., CUSHING, S. K., BRIGHT, J., MENG, F., SENTY, T. R., ZHENG, P., BRISTOW, A. D. & WU, N. 2012. Ag@ Cu₂O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts. *Acs Catalysis*, 3, 47-51.
38. CHANGRANI, R. & RAUPP, G. B. 1999. Monte Carlo simulation of the radiation field in a reticulated foam photocatalytic reactor. *AIChE journal*, 45, 1085-1094.

39. CARRIER, M., GUILLARD, C., BESSON, M., BORDES, C. & CHERMETTE, H. 2009. Photocatalytic degradation of diuron: experimental analyses and simulation of HO radical attacks by density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 6365-6374.
40. BEEK, W. J., WIENK, M. M. & JANSSEN, R. A. 2004. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Advanced Materials*, 16, 1009-1013.
41. XIA, T., KOVOCHICH, M., LIONG, M., MÄDLER, L., GILBERT, B., SHI, H., YEH, J. I., ZINK, J. I. & NEL, A. E. 2008. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS nano*, 2, 2121-2134.
42. HAU, S. K., YIP, H.-L., BAEK, N. S., ZOU, J., O'MALLEY, K. & JEN, A. K.-Y. 2008. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Applied Physics Letters*, 92, 225.
43. RAJALAKSHMI, M., ARORA, A. K., BENDRE, B. & MAHAMUNI, S. 2000. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 87, 2445-2448.
44. BECHERI, A., DÜRR, M., NOSTRO, P. L. & BAGLIONI, P. 2008. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 679-689.

45. XIE, Y., HE, Y., IRWIN, P. L., JIN, T. & SHI, X. 2011. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Applied and environmental microbiology*, 77, 2325-2331.
46. SHARMA, V., SHUKLA, R. K., SAXENA, N., PARMAR, D., DAS, M. & DHAWAN, A. 2009. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology letters*, 185, 211-218.
47. YADAV, A., PRASAD, V., KATHE, A., RAJ, S., YADAV, D., SUNDARAMOORTHY, C. & VIGNESHWARAN, N. 2006. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29, 641-645.
48. LIU, Y., HE, L., MUSTAPHA, A., LI, H., HU, Z. & LIN, M. 2009. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157: H7. *Journal of applied microbiology*, 107, 1193-1201.
49. RAGHUPATHI, K. R., KOODALI, R. T. & MANNA, A. C. 2011. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27, 4020-4028.
50. BAI, W., ZHANG, Z., TIAN, W., HE, X., MA, Y., ZHAO, Y. & CHAI, Z. 2010. Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1645-1654.

51. ISCHENKO, V., POLARZ, S., GROTE, D., STAVARACHE, V., FINK, K. & DRIESS, M. 2005. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Advanced functional materials*, 15, 1945-1954.
52. SHARMA, V., ANDERSON, D. & DHAWAN, A. 2012. Zinc oxide nanoparticles induce oxidative DNA damage and ROS-triggered mitochondria mediated apoptosis in human liver cells (HepG2). *Apoptosis*, 17, 852-870.
53. GUO, L., YANG, S., YANG, C., YU, P., WANG, J., GE, W. & WONG, G. K. 2000. Synthesis and characterization of poly (vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 12, 2268-2274.
54. JONCHKER, G. & KOCH, M. 2006. Zinc Oxide Nanoparticles. Google Patents.
55. HE, L., LIU, Y., MUSTAPHA, A. & LIN, M. 2011. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. *Microbiological research*, 166, 207-215.
56. HINGORANI, S., PILLAI, V., KUMAR, P., MULTANI, M. & SHAH, D. 1993. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. *Materials Research Bulletin*, 28, 1303-1310.
57. AKHTAR, M. J., AHAMED, M., KUMAR, S., KHAN, M. M., AHMAD, J. & ALROKAYAN, S. A. 2012. Zinc

oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species. *International journal of nanomedicine*, 7, 845.

58. BECHERI, A., DÜRR, M., NOSTRO, P. L. & BAGLIONI, P. 2008. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 679-689.

59. ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. D. F. F., DOS REIS COIMBRA, J. S., DE ANDRADE, N. J., CRUZ, R. S. & MEDEIROS, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1447-1464.

60. GUO, L., YANG, S., YANG, C., YU, P., WANG, J., GE, W. & WONG, G. K. 2000. Synthesis and characterization of poly (vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 12, 2268-2274.

61. HINGORANI, S., PILLAI, V., KUMAR, P., MULTANI, M. & SHAH, D. 1993. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies. *Materials Research Bulletin*, 28, 1303-1310.

62. SANGEETHA, G., RAJESHWARI, S. & VENCKATESH, R. 2011. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46, 2560-2566.

63. WANG, L. & MUHAMMED, M. 1999. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2871-2878.
64. KUMAR, S. S., VENKATESWARLU, P., RAO, V. R. & RAO, G. N. 2013. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 3, 30.
65. XIONG, H. M., SHCHUKIN, D. G., MÖHWALD, H., XU, Y. & XIA, Y. Y. 2009. Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium (II). *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 2727-2731.
66. XIA, T., KOVOCHICH, M., LIONG, M., MÄDLER, L., GILBERT, B., SHI, H., YEH, J. I., ZINK, J. I. & NEL, A. E. 2008. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS nano*, 2, 2121-2134.
67. NYFFENEGGER, R. M., CRAFT, B., SHAABAN, M., GORER, S., ERLEY, G. & PENNER, R. M. 1998. A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and optically intrinsic thin films. *Chemistry of materials*, 10, 1120-1129.
68. POLARZ, S., ROY, A., MERZ, M., HALM, S., SCHRÖDER, D., SCHNEIDER, L., BACHER, G., KRUIS, F. E. & DRIESS, M. 2005. Chemical Vapor Synthesis of Size-Selected Zinc Oxide Nanoparticles. *Small*, 1, 540-552.

69. GUPTA, A. K. & GUPTA, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, 3995-4021.
70. ZAK, A. K., RAZALI, R., MAJID, W. A. & DARROUDI, M. 2011. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, 6, 1399.
71. HERNÁNDEZ-SIERRA, J. F., RUIZ, F., PENA, D. C. C., MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ, F., MARTÍNEZ, A. E., GUILLÉN, A. D. J. P., TAPIA-PÉREZ, H. & CASTAÑÓN, G. M. 2008. The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 4, 237-240.
72. RATABOUL, F., NAYRAL, C., CASANOVE, M.-J., MAISONNAT, A. & CHAUDRET, B. 2002. Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor [Zn (C₆H₁₁)₂]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 643, 307-312.
73. SUE, K., MURATA, K., KIMURA, K. & ARAI, K. 2003. Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water. *Green Chemistry*, 5, 659-662.
74. DO KIM, K., CHOI, D. W., CHOA, Y.-H. & KIM, H. T. 2007. Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 311, 170-173.

75. RAGHUPATHI, K. R., KOODALI, R. T. & MANNA, A. C. 2011. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27, 4020-4028.
76. YU, J. & YU, X. 2008. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environ. Sci. Technol*, 42, 4902-4907.
77. STROYUK, A., SHVALAGIN, V. & KUCHMII, S. Y. 2005. Photochemical synthesis and optical properties of binary and ternary metal–semiconductor composites based on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 185-194.
78. GORDON, T., PERLSTEIN, B., HOUBARA, O., FELNER, I., BANIN, E. & MARGEL, S. 2011. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374, 1-8.
79. SAMAT, N. A. & NOR, R. M. 2013. Sol–gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus aurantifolia* extracts. *Ceramics International*, 39, S545-S548.
80. SABIR, S., ARSHAD, M. & CHAUDHARI, S. K. 2014. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications. *The Scientific World Journal*, 2014.

81. YADAV, A., PRASAD, V., KATHE, A., RAJ, S., YADAV, D., SUNDARAMOORTHY, C. & VIGNESHWARAN, N. 2006. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 29, 641-645.
82. VIGNESHWARAN, N., KUMAR, S., KATHE, A., VARADARAJAN, P. & PRASAD, V. 2006. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 17, 5087.
83. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A. & JESIONOWSKI, T. 2014. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7, 2833-2881.
84. KAHN, M. L., MONGE, M., COLLIÈRE, V., SENOCQ, F., MAISONNAT, A. & CHAUDRET, B. 2005. Size-and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Advanced Functional Materials*, 15, 458-468.
85. LIU, Y., HE, L., MUSTAPHA, A., LI, H., HU, Z. & LIN, M. 2009. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157: H7. *Journal of applied microbiology*, 107, 1193-1201.
86. SCHRAUBEN, J. N., HAYOUN, R., VALDEZ, C. N., BRATEN, M., FRIDLEY, L. & MAYER, J. M. 2012. Titanium and zinc oxide nanoparticles are proton-coupled electron transfer agents. *Science*, 336, 1298-1301.

87. SINGH, R. P., SHUKLA, V. K., YADAV, R. S., SHARMA, P. K., SINGH, P. K. & PANDEY, A. C. 2011. Biological approach of zinc oxide nanoparticles formation and its characterization. *Adv. Mater. Lett*, 2, 313-317.
88. SALAM, H. A., SIVARAJ, R. & VENCKATESH, R. 2014. Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles from *Ocimum basilicum* L. var. *purpurascens* Benth.-Lamiaceae leaf extract. *Materials Letters*, 131, 16-18.
89. SRIVASTAVA, V., GUSAIN, D. & SHARMA, Y. C. 2013. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International*, 39, 9803-9808.
90. GREGG, S. J., SING, K. S. W. & SALZBERG, H. 1967. Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114, 279C-279C.
91. WEBER, W. J. & MORRIS, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-60.
92. BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60, 309-319.
93. LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40, 1361-1403.

94. DREISBACH, F., STAUDT, R. & KELLER, J. 1999. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. *Adsorption*, 5, 215-227.
95. ÖZACAR, M. 2003. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*, 9, 125-132.
96. HUTSON, N. D. & YANG, R. T. 1997. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (DR) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 3, 189-195.
97. ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., MAURIN, G. & SING, K. S. 2013. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press.
98. AJAYAN, P. M. & ZHOU, O. Z. 2001. *Applications of carbon nanotubes*. Carbon nanotubes. Springer.
99. IJIMA, S. & ICHIHASHI, T. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, 603-605.
100. BETHUNE, D., KLANG, C., DE VRIES, M., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J. & BEYERS, R. 1993. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363, 605-607.
101. TREACY, M. J., EBBESEN, T. & GIBSON, J. 1996. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381, 678.

102. ENDO, M., STRANO, M. S. & AJAYAN, P. M. 2007. Potential applications of carbon nanotubes. Carbon nanotubes. Springer.
103. YAKOBSON, B. I. & AVOURIS, P. 2001. Mechanical properties of carbon nanotubes. Carbon nanotubes. Springer.
104. BAUGHMAN, R. H., ZAKHIDOV, A. A. & DE HEER, W. A. 2002. Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297, 787-792.
105. DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. & RAO, A. 2000. Carbon nanotubes. The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials. Springer.
106. THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y. H., KIM, S. G. & RINZLER, A. G. 1996. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 483-487.
107. DILLON, A. C., JONES, K., BEKKEDAHL, T. & KIANG, C. 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386, 377.
108. EBBESEN, T., LEZEC, H., HIURA, H., BENNETT, J., GHAEMI, H. & THIO, T. 1996. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382, 54-56.
109. KRÖCHER, O., KÖPPEL, R. A., FRÖBA, M. & BAIKER, A. 1998. Silica Hybrid Gel Catalysts Containing Group (VIII) Transition Metal Complexes: Preparation,

Structural, and Catalytic Properties in the Synthesis of N, N-Dimethylformamide and Methyl Formate from Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis*, 178, 284-298.

110. HARTLEY, F. R. & ROBINSON, P. L. 1973. The chemistry of platinum and palladium.

111. TAYIM, H., BOULDOUKIAN, A. & AWAD, F. 1970. Reactions of metal salts with melted ligands: A convenient method for the preparation of complexes with some group VA donors. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32, 3799-3803.

112. ALLEN, A. & STEVENS, J. 1967.

113. Nitrogenpentammineosmium (II) complexes. *Chemical Communications (London)*, 1147-1147.

114. YANAGISAWA, T., SHIMIZU, T., KURODA, K. & KATO, C. 1990. The preparation of alkyltriethylammonium-kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63, 988-992.

115. CARUSO, R. A. & ANTONIETTI, M. 2001. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of materials*, 13, 3272-3282.

116. MEYER JR, A. S. & AYRES, G. H. 1957. The Mole Ratio Method for Spectrophotometric Determination of Complexes in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 79, 49-53.

117. CHRISWELL, C. & SCHILT, A. 1975. New and improved techniques for applying the mole ratio method to the identification of weak complexes in solution. *Analytical Chemistry*, 47, 1623-1629.

118. AGUIAR, J., CARPENA, P., MOLINA-BOLIVAR, J. & RUIZ, C. C. 2003. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1: 3 ratio method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, 116-122.

119. STERNBERGER, L. A., HARDY JR, P. H., CUCULIS, J. J. & MEYER, H. G. 1970. The unlabeled antibody enzyme method of immunohistochemistry preparation and properties of soluble antigen-antibody complex (horseradish peroxidase-antihorseradish peroxidase) and its use in identification of spirochetes. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 18, 315-333.

120. KIRCHNER, C. & KREBS, B. 1987. Pentacoordinate zinc complexes of imidazole nitrogen donors as structural models for the active site in enzymes: preparation and crystal structures of (μ -2, 2'-biimidazole) tetrakis (2, 2'-biimidazole) dizinc (II) tetraperchlorate trihydrate and bis (2, 2'-biimidazole)(formato) zinc (II) perchlorate. *Inorganic Chemistry*, 26, 3569-3576.

121. ROTH, J. 1982. The preparation of protein A-gold complexes with 3 nm and 15 nm gold particles and their use in labelling multiple antigens on ultra-thin sections. *The Histochemical Journal*, 14, 791-801.

122. SANTIAGO, F., MUCIENTES, A. E., OSORIO, M. & RIVERA, C. 2007. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly (sodium

acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour. *European Polymer Journal*, 43, 1-9.

123. ISHIKAWA, Y., SHIMIZU, Y., SASAKI, T. & KOSHIZAKI, N. 2006. Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature. *Journal of colloid and interface science*, 300, 612-615.

124. ESUMI, K., SUZUKI, A., AIHARA, N., USUI, K. & TORIGOE, K. 1998. Preparation of gold colloids with UV irradiation using dendrimers as stabilizer. *Langmuir*, 14, 3157-3159.

125. RODRIGUEZ, J. A., LIU, P., HRBEK, J., EVANS, J. & PEREZ, M. 2007. Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO₂ (111) and ZnO (000 $\bar{1}$): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1329-1332.

126. SAMEERA, I., BHATIA, R. & PRASAD, V. 2010.

127. Preparation, characterization and electrical conductivity studies of MWCNT/ZnO nanoparticles hybrid. *Physica B: Condensed Matter*, 405, 1709-1714.

128. GÖBEL, G. & LISDAT, F. 2008. Organic interlayers for oxygen reducing electrodes based on bilirubin oxidase and MWCNT modified gold. *Electrochemistry communications*, 10, 1691-1694.

129. CHAUHAN, N. & PUNDIR, C. S. 2011. An amperometric biosensor based on acetylcholinesterase immobilized onto iron oxide nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes modified gold electrode for measurement of organophosphorus insecticides. *Analytica chimica acta*, 701, 66-74.

130. CHEN, X. & MAO, S. S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev*, 107, 2891-2959.

131. LIU, J., SON, Y.-C., CAI, J., SHEN, X., SUIB, S. L. & AINDOW, M. 2004. Size control, metal substitution, and catalytic application of cryptomelane nanomaterials prepared using cross-linking reagents. *Chemistry of materials*, 16, 276-285.

132. EDELSTEIN, A. S. & CAMMARATRA, R. 1998. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, CRC press.

133. CAO, G. 2004. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*, World Scientific.

134. LI, C., BAI, H. & SHI, G. 2009. *Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications*. *Chemical Society Reviews*, 38, 2397-2409.

135. WEST, J. L. & HALAS, N. J. 2003. Engineered nanomaterials for biophotonics applications: improving sensing, imaging, and therapeutics. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 5, 285-292.

136.HSU, P.-C., SHIH, Z.-Y., LEE, C.-H. & CHANG, H.-T. 2012. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry*, 14, 917-920.

137.JAYAKUMAR, R., MENON, D., MANZOOR, K., NAIR, S. & TAMURA, H. 2010. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review. *Carbohydrate Polymers*, 82, 227-232.

138.YOON, H., CHANG, M. & JANG, J. 2007. Formation of 1D poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors. *Advanced Functional Materials*, 17, 431-436.

139.LU, X., WANG, C. & WEI, Y. 2009. One-Dimensional Composite Nanomaterials: Synthesis by Electrospinning and Their Applications. *Small*, 5, 2349-2370.

140.LIPPINCOTT, E. R. 1963. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3532-3532.

141.EGGERS JR, D. F. 1959. Infrared spectra of complex molecules. ACS Publications.

142.ALLERHAND, A., DODDRELL, D. & KOMOROSKI, R. 1971. Natural Abundance Carbon-13 Partially Relaxed Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Complex Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 55, 189-198.

- 143.SUSI, H. & BYLER, D. M. 1986. [13] Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy of enzymes. *Methods in enzymology*, 130, 290-311.
- 144.TANG, J., JING, X., WANG, B. & WANG, F. 1988. Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic Metals*, 24, 231-238.
- 145.COATES, J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*.
- 146.SIANO, D. B. & METZLER, D. E. 1969. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 51, 1856-1861.
- 147.HEMMER, M. C., STEINHAUER, V. & GASTEIGER, J. 1999. Deriving the 3D structure of organic molecules from their infrared spectra. *Vibrational spectroscopy*, 19, 151-164.
- 148.SUSI, H. & BYLER, D. M. 1983. Protein structure by Fourier transform infrared spectroscopy: second derivative spectra. *Biochemical and biophysical research communications*, 115, 391-397.
- 149.SMITH, A. L. 1960. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica acta*, 16, 87-105.
- 150.PARISER, R. & PARR, R. G. 1953. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I. *The Journal of Chemical Physics*, 21, 466-471.

151. PARISER, R. & PARR, R. G. 1953. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II. The Journal of Chemical Physics, 21, 767-776.

152. BOSNICH, B. 1968. An interpretation of the circular dichroism and electronic spectra of salicylaldimine complexes of square-coplanar diamagnetic nickel (II). Journal of the American Chemical Society, 90, 627-632.

153. LEVER, A. 1968. Electronic spectra of some transition metal complexes: Derivation of Dq and B. J. chem. Educ, 45, 711.

154. MISKOWSKI, V. M. & HOULDING, V. H. 1989. Electronic spectra and photophysics of platinum (II) complexes with α -diimine ligands. Solid-state effects. 1. Monomers and ligand. π -dimers. Inorganic Chemistry, 28, 1529-1533.

155. SIANO, D. B. & METZLER, D. E. 1969. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules. The Journal of Chemical Physics, 51, 1856-1861.

156. CUKROWSKI, I. 1996. A polarographic method of speciation for labile metal-ligand systems based on mass-balance equations. A differential pulse polarographic study at fixed ligand to metal ratio and varied pH. Analytica chimica acta, 336, 23-36.

- 157.SAXENA, A. & TANDON, J. 1984. Structural features of some organotin (IV) complexes of semi-and thio-semicarbazones. *Polyhedron*, 3, 681-688.
- 158.ROSSENAAR, B. D., KLEVERLAAN, C. J., VAN DE VEN, M. C., STUFKENS, D. J., OSKAM, A., FRAANJE, J. & GOUBITZ, K. 1995. Synthesis and spectroscopic properties of Re (R)(CO) 3 (α -diimine)(R' alkyl; α -diimine R'-pyCa, R'-DAB) complexes. Crystal structure of Re (Me)(CO) 3 (i Pr-DAB).
- 159.*Journal of organometallic chemistry*, 493, 153-162.
- 160.PRIME, R. B., BAIR, H. E., VYAZOVKIN, S., GALLAGHER, P. K. & RIGA, A. 2009. Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.
- 161.IDRIS, S. S., RAHMAN, N. A., ISMAIL, K., ALIAS, A. B., RASHID, Z. A. & ARIS, M. J. 2010. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource technology*, 101, 4584-4592.
- 162.DAMARTZIS, T., VAMVUKA, D., SFAKIOTAKIS, S. & ZABANIOTOU, A. 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource technology*, 102, 6230-6238.

163. BROIDO, A. 1969. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 7, 1761-1773.

164. MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford university press Oxford.

165. COURTNEY, I. A. & DAHN, J. 1997. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 144, 2045-2052.

166. EBERL, D. 2003. User guide to RockJock-A program for determining quantitative mineralogy from X-ray diffraction data. US Geological Survey.

167. XI, Y., DING, Z., HE, H. & FROST, R. L. 2004. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of colloid and interface science*, 277, 116-120.

168. ROTH, A. P., WEBB, J. B. & WILLIAMS, D. F. 1982. Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO. *Physical Review B*, 25, 7836.

169. NATION, J. L. 1983. A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft insect tissues for scanning electron microscopy. *Stain technology*, 58, 347-351.

170. DENK, W. & HORSTMANN, H. 2004. Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure. *PLoS biology*, 2, e329.

171. INOUÉ, T. & OSATAKE, H. 1988. A new drying method of biological specimens for scanning electron microscopy: the t-butyl alcohol freeze-drying method. *Archives of histology and cytology*, 51, 53-59.
172. ZHONG, Q., INNIS, D., KJOLLER, K. & ELINGS, V. 1993. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface science*, 290, L688-L692.
173. BUTT, H.-J., CAPPELLA, B. & KAPPL, M. 2005. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface science reports*, 59, 1-152.
174. PARK, K., KITTELSON, D. B. & MCMURRY, P. H. 2004. Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): Relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Science and Technology*, 38, 881-889.
175. JACKSON, C. L., CHANZY, H. D., BOOY, F. P., DRAKE, B. J., TOMALIA, D. A., BAUER, B. J. & AMIS, E. J. 1998. Visualization of dendrimer molecules by transmission electron microscopy (TEM): Staining methods and cryo-TEM of vitrified solutions. *Macromolecules*, 31, 6259-6265.
176. TAKAYANAGI, K., TANISHIRO, Y., TAKAHASHI, M. & TAKAHASHI, S. 1985. Structural analysis of Si (111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and

microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3, 1502-1506.

177.SAKAMAKI, F., HATAKEYAMA, S. & AKIMOTO, H. 1983. Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber. *International Journal of Chemical Kinetics*, 15, 1013-1029.

178.MASEL, R. I. 1996. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley & Sons.

179.CHUNG, K.-H. & PARK, D.-C. 1996. Water photolysis reaction on cerium oxide photocatalysts. *Catalysis today*, 30, 157-162.

180.WOOD, J., KENNEDY, F. S. & WOLFE, R. 1968. Reaction of multihalogenated hydrocarbons with free and bound reduced vitamin B12. *Biochemistry*, 7, 1707-1713.

181.WOIKI, D. & ROTH, P. 1995. Oxidation of S and SO by O₂ in high-temperature pyrolysis and photolysis reaction systems. *International journal of chemical kinetics*, 27, 59-71.

182.AVILA, L. A., MASSEY, J. H., SENSEMAN, S. A., ARMBRUST, K. L., LANCASTER, S. R., MCCAULEY, G. N. & CHANDLER, J. M. 2006. Imazethapyr aqueous photolysis, reaction quantum yield, and hydroxyl radical rate constant. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54, 2635-2639.

Abstract

This study included use heterocyclic Azo benzimidazolyl azo dye ligand 7-[2-(Benzimidazolyl)azo]-8-Hydroxy Quinoline (BIAHQ) as a source for the preparation of gold and zinc chelate complexes. The synthesized complexes were investigated using UV-Vis spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results indicated that synthesized complexes have acceptable stability in a range of temperatures. Also, the work involved synthesis of ZnO and gold metal and gold doped ZnO via thermal treatment of complexes. The synthesized oxide and metal were investigated using X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), and band gap energy measurement (E_g). Also, the work included synthesis of Multi-walled Carbon nanotubes-gold doped zinc oxide (MWCNTs/Au-ZnO) via thermal decomposition of complexes in the presence of MWCNTs. The synthesized composites were investigated under XRD, TEM, SEM, AFM, and UV-Vis spectroscopy techniques which indicated the formation of composite. The photocatalytic activity of synthesized composites was performed under visible light. The results showed that those composites have a good photocatalytic activity to degradation of organic dye in aqueous solution under visible light irradiation. The efficacy of ultrasonic stimulation, adsorption efficiency of nanoparticles and nanoparticles prepared in terms of the ultrasonic cracking of the catalyst and the adsorption capacity of Reactive Blue-4 dye were studied from their water solution. All the results showed that the catalyst factor Au-ZnO/MWCNTs is the best catalyst to dissolve the dye in its water solution. All the results showed that the catalyst factor Au-ZnO/MWCNTs is the best catalyst to dissolve the dye in its water solution. The results obtained show that the use of 0.3 g of Au-ZnO / MWCNTs with 50ppm of Reactive Blue-4 dye yields the highest

photodetectivity due to the catalyst's ability in this concentration to high adsorption, as well as the easy separation of the catalyst from the dye at Centrifuge and then obtain optimal absorption. It turns out that $pH=7$ is the optimal function to break the dye. It was also found that increasing the temperature of the solution increases the degree of disintegration of the dye Reactive Blue-4 dye when the stability of other experimental conditions.

Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Qadisiyah



**Preparation and study of the photovoltaic activity
of the ZnO–Au / MWCNT nano composite using
heat dissociation technique**

A Thesis Submitted
to the Council of the College of Education / University of
Al–Qadisiyah

*in Partial Fulfillment of the Requirements of the M.Sc.
Degree in Chemistry*

by

Qusay A. Neama

B.SC Chemistry 2005

University of Al–Mustansiriya

Supervised by

Prof. Dr

Hassan A.Habeeb

1438A.H

2017 A.D