

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي  
في الكيمياء .  
التخصص: كيمياء تحليلية  
من إعداد: بوكلبة روميضاء ، هباز راوية  
بعنوان

دراسة نظرية حول تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي ثاني أكسيد  
التيتانيوم  $TiO_2$  بإضافة المتحسسات الضوئية

نوقشت علنا يوم: 2021/06/17 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر. أ	د. بالفار محمد الأخضر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر. ب	د. زروقي حياة
مقررا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر. أ	د. علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية : 2021 / 2020

# الإهداء

لك الحمد ربي على فضلك وكثير عطائك، أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع.

إلى حكمتي .....وعلمي

إلى أدبي .....وحلمي

إلى طريقي .....المستقيم

إلى طريق .....الهداية

إلى سندي .....قوتي

وملاذي بعد الله

إلى من علمني كيف أمسك بالقلم وكيف أخط الكلمات بلا ندم

إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل إلى رمز العطف والحنان بعد الله ورسوله

**" والدي رحمهم الله "**

إلى من بهم يشتد ساعدي.....وتعلى هامتي

إلى من أثروني على أنفسهم إلى نجوم سمائي المتلألئة

هم سندي وركائز نجاحي إخوتي :

**" يونس، عبد النور، شفاء، كريمة "**

أهدي فرحتي إلى القلوب الطاهرة والنفوس البريئة من تحلو الحياة بهم إلى براعم وجيل المستقبل أبناء

وبنات إخوتي:

**" غفران، يعقوب،.....إلخ "**

كما لا يفوتنا أن نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى عائلة **" هباز و مامانو "**

و إلى من جعلهم الله إخوتي وأحببتهم في الله :

**" بوكلبة روميضاء، محبوب أسماء "**

و إلى جميع طلاب قسم الكيمياء بجامعة ورقلة

إلى من أتمنى أن أذكرهم.....إذا ذكروني

إلى من أتمنى أن تبقى صورهم.....في عيوني

**" هباز راوية "**

# الإهداء

قال تعالى (وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ) التوبة الآية 105

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك...

ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك

الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ..... و نصح الأمة..... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى مصدر قوتي وإلهامي إلى من علمني العطاء دون انتظار , وإلى من أحمل اسمه بكل افتخار

**أبي العزيز** حفظه الله وأطال في عمره

إلى ملاكي في هذه الحياة... إلى معنى الحب والحنان إلى بسملة الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى الحبايب

**"أمي الحبيبة"**

إلى سندي في هذه الحياة..... أخواتي **" شريف، عبد الحي "**

وإلى توأم روحي وحببيتي..... أختي **" أمجاد "**

إلى أحبتي وإخوتي التي لم تلههم أمي والذين تقاسمت معهم أحزاني وأفراحي

**" هباز راوية، محبوب أسماء "**

إلى منارة العلم والعلماء..... جامعة قاصدي مرياح ورقلة

إلى الذين حملوا أقدس رسالة هذه الحياة..... الأساتذة الأفاضل لهم كل الشكر والامتنان.

**" بوكلبة روميصاء "**

# الشكر والتقدير

الحمد لله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله وصحبه أجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى أستاذنا المشرف " **علاوي عبد الفتاح** " لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه ولم يدخر معنا جهدا أو عملاً طيلة مدة البحث.

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة الأستاذ الفاضل **الدكتور بالفار محمد الأخضر** و الأستاذة الفاضلة **الدكتورة زروقي حياة** لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة من أساتذة و الطلبة .

كما لا ننسى شكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة، كل من دعمنا ودعا لنا

"راوية ، وروميضاء"

# القائمة الأشكال

الصفحة	التسمية	الشكل
6	الأمواج الكهرومغناطيسية	1.I
7	الأشعة الكهرومغناطيسية	2.I
12	عملية التحفيز الضوئي الطبيعي (الكلوروفيل) والتحفيز الصناعي $TiO_2$ (ثاني أكسيد التيتانيوم)	3.I
23	أكسيد الزنك	1.II
25	كبريتيد الكاديوم	2.II
26	أكسيد الزركونيوم	3.II
27	أكسيد القصدير	4.II
29	طور Rutile الروتيل لثاني أكسيد التيتانيوم	5.II
30	طور البروكيت لثاني أكسيد التيتانيوم	6.II
30	طور الأناتاز anatase لثاني أكسيد التيتانيوم	7.II
31	مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم	8.II
32	يوضح آلية الحفز الضوئي على سطح نصف الناقل ثاني أكسيد التيتانيوم $TiO_2$	9.II
38	تعديل $TiO_2$ بـ Eg لـ $TiO_2$ بمتحسس ضوئي (PS) ومشعع بالضوء المرئي	1.III

41	طيف الامتصاص لمحلول $(Ru(bpy)_3^{+2})$ وطيف التفاعل الضوئي لنظام ( EDTA / $Ru(bpy)_3^{+2}$ / $TiO_2$ / Pt )	2. III
42	العلاقة بين كمية $H_2$ المتطورة و تركيز $(Ru.(bpy)_3^{+2})$	3.III
43	تأثير الأس الهيدروجيني PH على تطور إنتاج $H_2$	4.III
44	العلاقة بين تطور $H_2$ ومقدار Pt	5.III
45	طيف الامتصاص ل TCPP في DMF في وجود $TiO_2$ بتركيز مختلفة	6.III
46	طيف الامتصاص ل TPP في DMF في وجود $TiO_2$ بتركيز مختلفة	7.III
47	التفاعل بين TCPP مع $TiO_2$ الغروي	8.III
48	مخطط الطاقة للنظام $WO_3/TiO_2$	9.III
49	مخططات الطاقة ل $Bi_2S_3 / TiO_2$	10.III

# القائمة الجداول

الصفحة	تسمية	الجدول
20	قيمة فجوة الطاقة لبعض المحفزات الضوئية	1.II
22	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب ZnO	2.II
24	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS	3.II
25	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز الضوئي $ZrO_2$	4.II
27	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز الضوئي $SnO_2$	5.II
28	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $TiO_2$	6.II
40	نتائج التجربة المتعلقة بإنتاج الهيدروجين من الماء بالضوء المرئي باستخدام نظام تعليق $TiO_2/Pt$	1 . III

# قائمة الرموز

الرمز	دلالتة
UV	الأشعة فوق البنفسجية
DCO	الطلب الكيميائي للأكسجين
Eg	فجوة الطاقة
SC	أشباه الموصلات
BC	حزمة التوصيل
h <sup>+</sup>	فجوة فراغ موجبة
BV	حزمة التكافؤ
E	شدة المجال الكهربائي
B	شدة المجال المغناطيسي
PS	متحسس ضوئي



# الفهرس

الصفحة	العنوان	الرقم
1	مقدمة	
	الفصل الأول : عموميات حول الكيمياء الضوئية	I
5	تمهيد	1.I
5	الضوء	2.I
6	الفوتون	1.2.I
6	إمتصاص الضوء	2.2.I
7	المنابع الضوئية	3.2.I
8	قوانين الكيمياء الضوئية	4.2.I
9	تطبيقات الكيمياء الضوئية	5.2.I
9	طرق الأكسدة المتقدمة	3.I
10	مزايا وإيجابيات الأكسدة المتقدمة	1.3.I
12	التحفيز الضوئي	4.I
12	أنواع التحفيز الضوئي	1.4.I
14	مبدأ التحفيز الضوئي غير المتجانس	2.4.I
15	العوامل المؤثرة على التحفيز الضوئي غير متجانس	3.4.I
15	تطبيقات واستخدامات التحفيز الضوئي	4.4.I
	المراجع	
	الفصل الثاني : المحفزات الضوئية	II
19	تمهيد	1.II
19	تعريف المحفزات الضوئية	2.II
21	أشباه الموصلات	1.2.II
21	خصائص المحفزات الضوئية الجيدة	3.II

22	أكسيد الزنك ZnO	1.3. II
23	كبريتيد الكاديوم CdS	2.3.II
25	أكسيد الزركونيوم ZrO <sub>2</sub>	3.3.II
26	أكسيد القصدير SnO <sub>2</sub>	4.3.II
28	ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub>	5.3.II
29	الروتيل Rutile	1.5.3.II
29	البروكيت Brookite	2.5.3.II
30	الأناتاز anatase	3.5.3.II
31	آلية التحفيز الضوئي	4.II
	المراجع	
	الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ TiO <sub>2</sub> بالمتحسسات الضوئية	III
37	تمهيد	1.III
38	فجوة الطاقة	2.III
38	المتحسسات الضوئية	3.III
39	إضافة متحسس ضوئي للمحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub>	4.III
39	طريقة عمل المتحسسات الضوئية على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub>	1.4.III
40	دراسة تطبيقات المتحسسات الضوئية في تعزيز كفاءة المحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub>	5. III
40	تحسس جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم TiO <sub>2</sub> بواسطة الأصباغ لتحقيق تطور H <sub>2</sub> بالضوء المرئي	1.5. III
46	تأثير مجموعة التثبيت على التحسس الضوئي لجسيمات TiO <sub>2</sub> النانوية الغروية مع البورفيرينات	2.5. III
49	التحسس الضوئي لـ TiO <sub>2</sub> بواسطة جزيئات M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> النانوية لتطبيقات التحفيز الضوئي غير المتجانسة	3.5. III
50	التحسس الضوئي لـ TiO <sub>2</sub> بواسطة جزيئات M <sub>x</sub> S <sub>y</sub> النانوية	4.5. III
55	خلاصة عامة	6. III
	المراجع	

## مقدمة عامة

### مقدمة عامة:

يعد التلوث البيئي أحد أهم التهديدات التي يواجهها العالم في هذا العصر، حيث يعتبر التلوث قضية عالمية و شائعة في جميع البلدان.

يحدث التلوث البيئي نتيجة تدخلات الأنشطة البشرية، مما يؤدي إلى تعطيل العمليات الروتينية الحيوية في البيئة، فيسبب تغيرات كارثية بها. [1]

ونظرا لتطور الاقتصادي وكذا رواج العرض والطلب وظهور العديد من الصناعات الحديثة التي تواجهها دول العالم خلال السنوات الأخيرة التي عرفت بها من خلال تطور الصناعات التي ساهمت في زيادة نسبة التلوث البيئي الذي نذكر من ظواهره على سبيل المثال:

✓ تلوث المياه بسبب مخلفات المصانع والمناجم .

✓ تلوث الهواء بأكسيد الكبريت والنتروجين وكذا المركبات العضوية التي تدخل في تركيب أاث

المنازل والتي تسبب أمراض في الجهاز التنفسي .

✓ تلوث المواد المستهلكة بالملوثات الصناعية. [2]

لإزالة الملوثات التي أكدت عليها الدراسات الحديثة والآثار السلبية الناتجة عن هذه المركبات ومدى خطورتها على كل المخلوقات الحية و للتصدي لهذه التحديات و إيجاد حلول لهذه المشاكل البيئية اتجهت الأبحاث إلى إيجاد تقنيات حديثة لإزالة هذه الملوثات والتخلص من آثارها السيئة، من بين هذه الطرق الحديثة التي أثبتت جدارتها تقنية التحفيز الضوئي الذي يعتبر عملية فيزيائية وكيميائية وهو عبارة عن

## مقدمة عامة

تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة بدون أن تتأثر هذه المادة أو تستنزف وتعرف هذه المادة بالمحفز الضوئي، [3] حيث تم اكتشاف العديد من المحفزات الضوئية من بينها أشباه الموصلات ( $ZnO, CdS, Fe_2O_3, TiO_2$ ) ومن بين المحفزات الضوئية الأكثر كفاءة  $TiO_2$  الذي يعتبر شبه موصل مثالي إلا أنه لا يمتص في الضوء المرئي وكفاءته ضعيفة جدا مما يحد من استعماله في ضوء الشمس، ولتعزيز كفاءة المحفز الضوئي  $TiO_2$  تم استخدام المتحسسات الضوئية. [4]

نظرا لأهمية هذا الموضوع اخترنا أن يكون موضوع دراسة نظرية يتضمن دراسة تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي  $TiO_2$  بالمتحسسات الضوئية، حيث قسمنا موضوع مذكرتنا إلى ثلاثة فصول، يندرج الفصل الأول تحت عنوان عموميات الكيمياء الضوئية تم التطرق فيه إلى المبادئ الأولية للكيمياء الضوئية وطرق الأكسدة المتقدمة والتحفيز الضوئي.

الفصل الثاني تناولنا فيه موضوع المحفزات الضوئية والتي شمل تعريفها وخصائصها وآلية التحفيز الضوئي وأمثلة عن بعض خصائص المحفزات الجيدة من بينها  $TiO_2$  الذي يعتبر من أشباه الموصلات .

الفصل الثالث الذي يعتبر لب الموضوع وهو تعديل فجوة الطاقة لـ  $TiO_2$  بالمتحسسات الضوئية قمنا فيه بمناقشة وتحليل نتائج بعض الدراسات السابقة التي تناولت هذا الموضوع وفي الختام تم تجميع أهم النقاط التي وردت في المذكرة في خلاصة عامة.

### مراجع:

[2]. لمياء رواء، سارة عزيزي (2018). ترسيب طبقات رقيقة من ZnO على مساند خزفية تأثير درجة حرارة تلييد المساند، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي.

[1]. <https://almoso3a.com>

[3]. [www.hazemsakeek.net](http://www.hazemsakeek.net)

[4]. Hirano, K., Suzuki, E., Ishikawa, A., Moroi, T., Shiroishi, H., & Kaneko, M. (2000). Sensitization of TiO<sub>2</sub> particles by dyes to achieve H<sub>2</sub> evolution by visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136(3), 157-161.

# الفصل الأول:

عموميات حول الكيمياء الضوئية

# الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

## 1.I. تمهيد

الكيمياء الضوئية هي فرع من فروع علم الكيمياء، حيث تهتم بدراسة التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تعتبر إحدى البنى الأساسية لهذا العالم الذي نعيش فيه، باعتبار أن الشمس هو المصدر الأهم للطاقة. التفاعلات الكيميائية الضوئية تعتبر أحد أصناف التفاعلات الكيميائية التي تشمل دراسة تأثير الضوء أو الإشعاع الكهرومغناطيسي على المادة [1].

## 2.I. الضوء :

الضوء عنصر أساسي في التفاعلات الكيميائية الضوئية، لذلك لابد من تعريفه والإطلاع على النظريات التي فسرت طبيعته وانتشاره في الفراغ أو في وسط مادي.

عرف الضوء من قبل العالم نيوتن (1727/03/20\_1642/12/25) بأنه عبارة عن جسيمات صغيرة تنتقل في خطوط مستقيمة تعاني الانعكاس و الانكسار و الحيود.

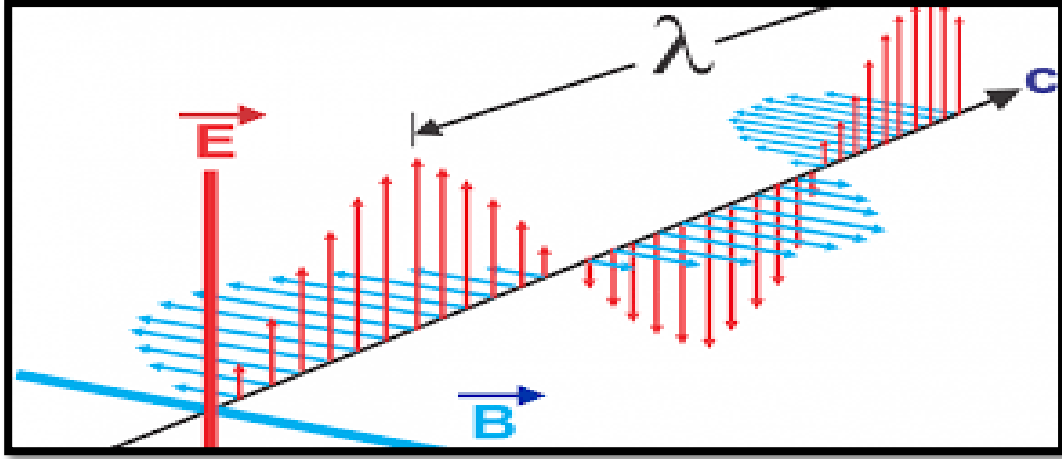
بناء على نظرية بلانك أن الأمواج الكهرومغناطيسية الشكل (I.I) تنتشر في الفراغ بسرعة 300 مليون متر/ ثانية وهي السرعة الحدية القصوى للأجسام المادية في الكون.

ثم جاء هوبغنز (2018/03/14\_1942/01/08) الذي عرف الضوء بأنه أمواج تنتشر في الفضاء بحيث كل نقطة صادرة من الموجه تكون عبارة عن منبع لموجة أخرى.

و الضوء في أي موجة له طول موجي وتردد حيث أنه يتكون من وحدات أساسية أولية وهي عبارة عن

كماتة من الطاقة تسمى فوتونات مفردتها فوتون.[2]

## الفصل الأول: عموميات حول الكيمياء الضوئية



الشكل (1. I): الأمواج الكهرومغناطيسية. [3]

### 2.1. الفوتون:

هو عبارة عن كم من الطاقة وهو أصغر جزء في الضوء يحمل خصائص الضوء ونستطيع بواسطته

تفسير الطبيعة الجسيمية للضوء. [2]

### 2.2.1. امتصاص الضوء:

امتصاص شعاع كهرومغناطيسي الشكل (2. I) هي عملية يتم فيها امتصاص طاقة الفوتون من قبل

المادة، ينتقل الإلكترون من حالته الأساسية إلى الحالة المثارة، وتحدث هذه الإثارة عندما تكون طاقة

الفوتون الممتص مساوية للفرق بين طاقة المدار الأعلى المشبع HOMO وطاقة المدار الأدنى

الشاعر LUMO للجزيء. [4]

إذ يمكن التعبير عن طاقة الكم الإشعاعي من خلال علاقة بلانك [4]:

$$E=h\nu$$

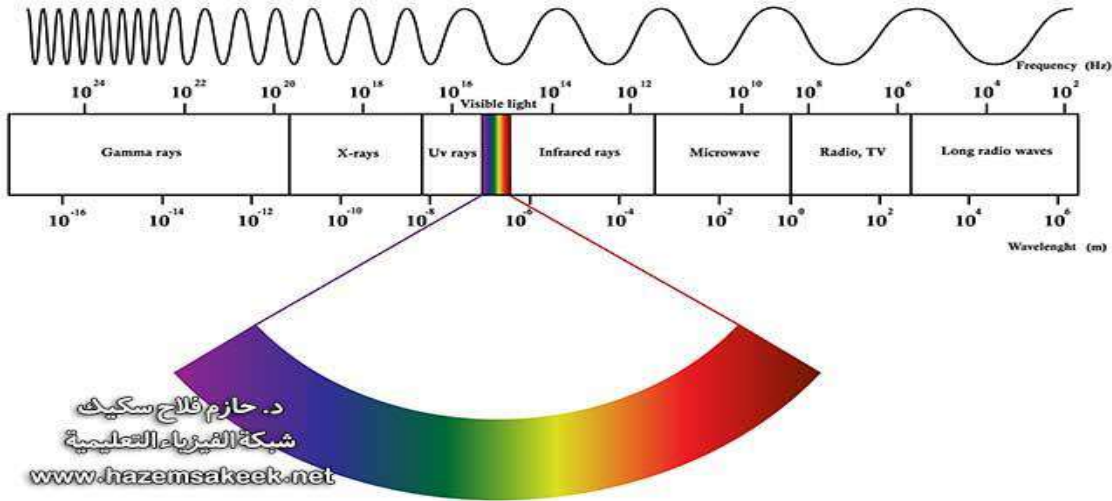
$$E=hc/\lambda$$



## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

أي أن الشعاع الضوئي يمكن أن يعرف بإحدى المقادير التالية:

- الطاقة  $E$  بوحدة الجول (J) أو أي وحدة من وحدات الطاقة.
- التردد أو التواتر  $\nu$  بوحدة الهرتز (أو  $S^{-1}$ ).
- طول الموجة  $\lambda$  بوحدة (m أو nm).



الشكل (I. 2): الأشعة الكهرومغناطيسية. [5]

### 3.2.I.3.2.I. المصادر الضوئية:

هي مصادر الضوء التي صنعها الإنسان وهي في تطور دائم حيث اعتمد الإنسان في بداية اكتشافه على الفتيلة والزيت ثم تطور الأمر إلى استخدام المصابيح الكهربائية، والتي تعتمد على عملية تسخين جسم سائل أو صلب لإنتاج الضوء فنتشر الضوء وتضيء الأجسام المقابلة له حيث تتعدد المصادر الضوئية نذكر منها: [6]

1. المصباح المتوهج :عبارة عن مصباح كهربائي يصدر ضوء ساطع ناتج عن توهج الفتيل وهو عبارة

عن سلك معدني من التنغستن يتم تمرير تيار كهربائي فيه لتسخينه ليتوهج عند درجة حرارة عالية. [7]

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

2.مصباح الفلوريسنت: هو مصباح يعتمد في إضاءته على التفريغ التألقي حيث يعمل ببخار الزئبق عندما يمر به تيار كهربائي يطلق أشعة فوق بنفسجية تصطدم بالمادة الفلورية التي تغطي السطح الداخلي للمصباح فيضاء بلون أبيض.[7]

3.المصباح القوسي:وهو عبارة عن مصباح كهربائي شديد التوهج وشديد الإضاءة، يطلق الضوء بفعل القوس الكهربائي ويتكون المصباح من قطبين يصنعان عادة من تنغستن ويفصل بينهما غاز، عادة يسمى نوع المصباح بحسب نوع الغاز المستخدم ومنها غاز النيون، الأرجون، زينون، كرببتون، صوديوم وزئبق.[7]

4.مصباح الليزر:هي عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية أحادية الطول الموجي، ولها فوتونات متساوية في التردد مما يجعل لهذه الأشعة طاقة عالية، و زاوية انفراج صغيرة جداً.[7]

5.مصباح بخار الزئبق: هو مصباح تفريغ غازي يحتوي على فلز الزئبق في حالة مهيجة بحيث يساهم في إصدار الضوء، يستخدم فلز الزئبق السائل في الإضاءة، حيث يتحول الزئبق إلى بخار الزئبق، ثم يتحول تحت تأثير درجة الحرارة وفرق الجهد من زئبق بحالته العادية إلى زئبق بحالته المثارة، ومن ثم يعود إلى الحالة الأولى منتجاً الفوتون الذي يصطدم بالفسفور محدثاً الضوء، وهناك ثلاثة أنواع من مصابيح بخار الزئبق : الضغط المرتفع , الضغط المتوسط والضغط المنخفض.[7]

### 4.2.I. قوانين الكيمياء الضوئية:

من المعلوم أن الضوء هو أحد أشكال الطاقة التي يمكن أن تفسر خواصه بدلالة الميكانيك الموجي والنظرية الكمية ومن هنا نجد قانونان أساسيان في الكيمياء الضوئية هما:

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

القانون الأول: ينص القانون الأول في الكيمياء الضوئية لـ (Draper\_Grotthuss) (في بداية القرن

19 ) على أن المادة الكيميائية يجب أن تمتص الضوء لحدوث تفاعل كيميائي ضوئي. [1\_8]

القانون الثاني: قانون ستارك اينشتاين سنة 1908 م (1912-Stark.Einstein 1908) والذي

ينص على أن كل فوتون ضوئي يمتص من قبل نضام كيميائي ينشط جزيء واحد في تفاعل

كيميائي ضوئي , جاء هذا باسم قانون التكافؤ لـ Einstein في الوقت الذي وضعت فيه نظرية الكم

للضوء من قبل الفيزيائي الألماني Plank [8].



### I.2.5. تطبيقات الكيمياء الضوئية:

توجد العديد من العمليات التي تشمل تطبيقات كيميائية ضوئية:

1. تستعمل التفاعلات الكيميائية الضوئية في التخليق العضوي. [9]
2. يستعمل في التحضير الصناعي لأحادي الجزيء للنايلون. [1]
3. تحضير الكربون (carbon) المسامي الذي يستعمل كمضاد حيوي للفيروسات. [1]
4. الكيمياء الضوئية تستعمل في تحضير المنظفات الصناعية والمبيدات الحشرية والمركبات الحلقية الهالوجينية. [1]

### I.3. طرق الأكسدة المتقدمة:

هي عبارة عن تفاعلات معالجة كيميائية هدفها إزالة الملوثات العضوية وأحيانا الغير عضوية في المياه والمياه الملوثة (العادمة) وذلك عن طريق الأكسدة. من خلال التفاعلات مع شقوق الهيدروكسيل (OH·)، حيث يتم إنتاج جذور الهيدروكسيل (OH·) من المؤكسدات الأولية (بيروكسيد الهيدروجين H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>،

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

الأوزون  $O_3$  و الأوكسجين ( $O_2$ ) أو من مصادر الطاقة (الأشعة فوق البنفسجية UV) أو من المحفزات الصناعية ( $TiO_2$ ).

تعتمد طرق الأوكسدة المتقدمة على الهيدروكسيل ( $\cdot OH$ ) الناتج و هو عبارة عن مؤكسدات قوية ذات نشاط كيميائي عالي جدا وفعالية أكسدة عالية، هذه المؤكسدات يمكنها أكسدة أي مركب موجود في الماء بحيث يتفاعل جذر ( $\cdot OH$ ) بشكل غير انتقائي مع جميع الملوثات بمجرد تشكيله مما يؤدي إلى تفكيك الملوثات وتحويلها إلى جزيئات غير عضوية صغيرة وبالتالي يقل تركيز الملوثات من عدة مئات جزء في المليون إلى أقل من 5 جزء من البليون في المياه والمياه العادمة، ومنه تنخفض نسبة الطلب الكيميائي للأوكسجين DCO.

يمكن معالجة مياه الصرف الصحي عن طريق الأوكسدة المتقدمة والتي من خلالها يتم تحويل الملوثات إلى ماء وثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  هذه العملية تسمى عملية المعدنة أو التمدن هدفها إزالة الملوثات الكيميائية والمواد السامة. [10]

### 1.3.I. مزايا وإيجابيات الأوكسدة المتقدمة:

- تعتبر عمليات الأوكسدة المتقدمة ذات أهمية كبيرة وذلك لامتلاكها مزايا عديدة في مجال تنقية المياه منها:
- يمكن التخلص من المركبات العضوية بشكل فعال في المرحلة المائية.
- ويمكنها أيضا إزالة بعض الفلزات أو المعادن الثقيلة بشكل راسب  $M(OH)$ .
- تحويل الملوثات القابلة للصهر إلى منتجات قابلة للتحلل والتي يمكن معالجتها لاحقا بطرق علاجات بيولوجية أقل تكلفة .

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

- يتفاعل جذر الهيدروكسيل ( $\cdot\text{OH}$ ) بشكل غير انتقائي مع كل الملوثات المائية يجعلها قابلة للتطبيق في العديد من مجالات تنقية المياه وإزالة الملوثات. [10]

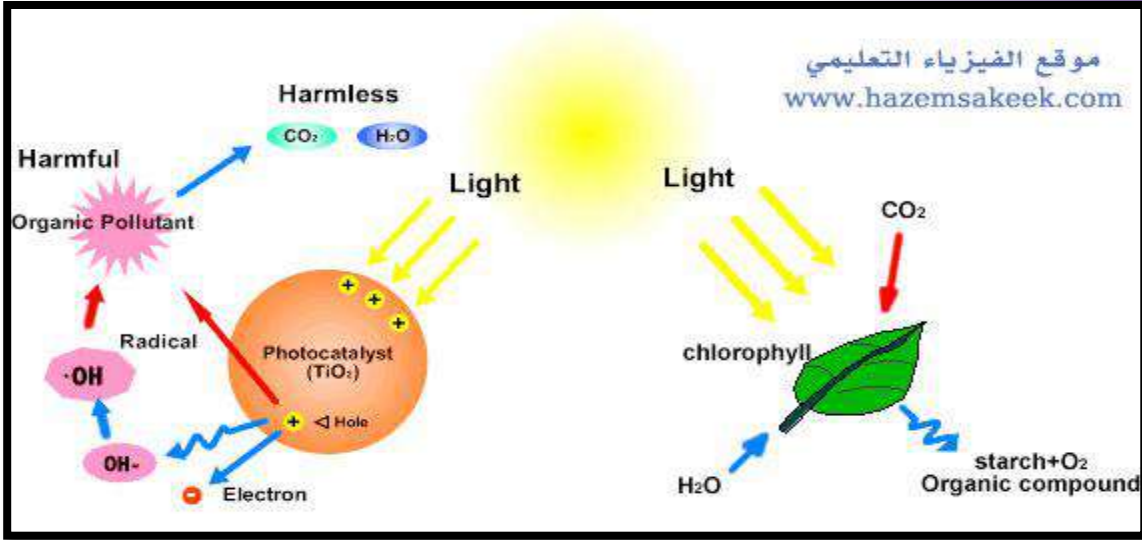
### 4.I.التحفيز الضوئي:

كلمة تحفيز ضوئي photo catalysis هي كلمة مركبة من جزأين أساسيين وهما:الجزء الأول photo وتعني الضوء و الجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز .

تعتمد عملية التحفيز الضوئي على مادة هذه المادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة بدون أن تتأثر، وتعتبر هذه المادة هي المحفز catalyst حيث تقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له، وبالتالي فإن عملية الحفز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة المحفزة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي بدون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه.

نجد في الطبيعة مثلا مادة الكلوروفيل في النباتات هي محفز ضوئي طبيعي، ويكمن الفرق بين الكلوروفيل والمحفز الصناعي الشكل (3.I)، في أن الكلوروفيل يقوم بامتصاص ضوء الشمس لتحويل الماء  $\text{H}_2\text{O}$  وثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  إلى أكسجين  $\text{O}_2$  وجلوكوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ، أما المحفز الصناعي يعطي مؤكسد قوي جدا يعمل على كسر الروابط الموجودة في المواد العضوية السامة والبكتيريا عند تعرضه لضوء الشمس أو الضوء العادي ويحولها إلى ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  والماء  $\text{H}_2\text{O}$  كمرحلة نهائية. [4]

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية



الشكل(3.I):عملية التحفيز الضوئي الطبيعي(الكلوروفيل) والتحفيز الصناعي (TiO<sub>2</sub>).[5]

### 1.4.I.أنواع التفكك الكيميائي الضوئي:

#### (a) التفكك الكيميائي الضوئي المباشر:

المركب أو أحد المتفاعلات يمتص الضوء ويعمل على إنتاج مؤكسدات قوية .[12]

في التفكك الضوئي المباشر يتم فصل الملوثات العضوية عن طريق الإثارة بالأشعة فوق البنفسجية المباشرة بحيث يجب أن تكون الملوثات ذات امتصاص قوي للضوء بكمية كافية لحدوث إثارة .



التفاعل(2) المركب يمتص طاقة ضوئية فتحدث له إثارة.

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

التفاعل(3)المركب المؤكسد من الإثارة الأولى يتفاعل مع الأوكسجين المذاب في الماء قبل تحويله إلى منتجات ثانوية في التفاعل (4).

وعند تشيع جزئ في مجال طيف امتصاص معين يرافقه تحولات وانتقالات إلكترونية بين المدارات الجزيئية من نوع [11]



### (b) التفكك الكيميائي الضوئي غير المباشر ( التفكك الضوئي المحفز):

تمتص بعض المواد، مثل بعض معادن السيليكات، كمية قليلة من الأشعة الشمسية، ولكنها تشارك في التفاعلات التي يحركها الضوء بآليات أخرى غير النقل المباشر للطاقة إلى المواد المتفاعلة.[12] وينقسم التحفيز الضوئي غير المباشر إلى قسمين : التحفيز الضوئي المتجانس والتحفيز الضوئي غير المتجانس

#### • التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس:

التفكك الضوئي المحفز المتجانس هو تفكك ضوئي محفز يكون فيه المحفز الضوئي قابل للدوبان في وسط التفاعل .

في الحفز الكيميائي المتجانس يتم تكوين نواتج ثانوية غير مستقرة بين المحفز والمواد المتفاعلة والتي يحدث عندها التفكك ويعاد استرجاع المحفز مرة ثانية، ومن العوامل المؤثرة على سرعة

تفاعل عمليات التحفيز المتجانس هي تركيز المواد المتفاعلة وتركيز المحفز و درجة الحرارة والضغط. [7]

## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

### • التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس:

التحفيز الضوئي غير المتجانس عبارة عن تفاعلات تحفيزية ضوئية تحدث على سطح العامل الحافز, والذي هو عبارة عن أشباه موصلات ومن بين هذه المواد التي يمكن استخدامها كمحفز ضوئي, ثاني أكسيد التيتانيوم لأنه يمتلك فجوة طاقة 3.2 هذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي يساوي 388 ويقع هذا الفوتون في مدى الأشعة فوق البنفسجية كما يعتبر الأنسب كمحفز ضوئي لعدّة مزايا منها أنه مقاوم للتآكل وخامل كيميائيا ويحتاج إلى معالجة أقل من غيره من أشباه الموصلات .[4]

### 2.4.I. مبدأ التحفيز الضوئي غير المتجانس :

تعتمد عملية التحفيز الضوئي على إثارة أشباه الموصلات ( $ZnO, Fe_2O_3, TiO_2, \dots$  إلخ) بإشعاع ضوئي بطول موجة أقل من 385 نانومتر أي طاقة الفوتونات أكبر من طاقة فجوة النطاق الخاصة بها، تُمتصُّ هذه الفوتونات ويمر الإلكترون من منطقة التكافؤ إلى منطقة التوصيل تاركا بذلك فجوة فراغ موجبة  $h^+$  أي إنشاء موقع الأكسدة عند منطقة التكافؤ وموقع إرجاع  $e^-$  عند منطقة التوصيل .

تتفاعل  $h^+$  مع الجزيئات المانحة للإلكترون مثل ( $H_2O$  و الأنيونات و  $OH^-$  والمنتجات العضوية R (الممتصة على أسطح أشباه الموصلات مشكلة بذلك جذور  $OH\cdot$  و  $R\cdot$  .

وتتفاعل  $e^-$  الإلكترونات الحرة مع الجزيئات المستقبلة مثل  $O_2$  مشكلة جذور فائقة الأكسدة (Super Oxid)  $O_2^-$  ومن ثم  $H_2O_2$  . [13]

### 3.4.I.العوامل المؤثرة في التحفيز الضوئي غير المتجانس: [13]



## الفصل الأول :عموميات حول الكيمياء الضوئية

- تأثير تركيز المادة المحفزة .
- درجة الأس الهيدروجيني .
- تأثير الهيكل أو الشكل البلوري للجسيمات .
- التدفق الضوئي .
- تأثير مساحة السطح المحدد وحجم الجسيمات .
- الأكسجين المذاب .
- درجة الحرارة .
- تأثير تركيز الملوث .

### 4.4.I. تطبيقات واستخدامات التحفيز الضوئي :

- تنقية المياه ومعالجتها. [4]
- تحليل أكاسيد النتروجين السامة في الهواء. [4]
- منع التلوث. [4]
- تنقية الهواء والتخلص من الروائح الكريهة. [4]
- يستخدم في طلاء الأسطح ذاتية التنظيف **Self-cleaning surfaces** (زجاج ,معادن ,  
خرسانة والإسمنت). [13]
- إزالة أكاسيد النيتروجين من الغلاف الجوي والتي تسبب في الأمطار الحامضية. [13]

# المراجع

## المراجع I :

- [1]. عبد العليم سليمان . كتاب أساسيات الكيمياء الضوئية , دار الفجر للنشر والتوزيع ,صفحة.
- [2].م.م. عبد الوهاب.محاضرات الكيمياء الضوئية المرحلة الثالثة ,2016,صفحة2\_7\_9
- [4]. د. محمد مجدي واصل , مبادئ الكيمياء الضوئية,دار النشر للجامعات 2009.الطبعة الأولى  
1جانفي 2014,صفحة 11\_77.
- [7].رضوان علي كاطع صالح السعيد ,زهراء خيرى شمران عبد العمري.(2018). التفكك الضوئي  
لبعض الملوثات باستخدام أشباه الموصلات النانوية , جمهورية العراق جامعة القادسية 2018 م صفحة  
26\_40.
- [8]. الدكتور أحمد كلحي , موسوعة الكيمياء : الكيمياء الضوئية ,سنة النشر 26أفريل 2012 صفحة 1
- [9].فؤاد صالح الكيمياء الضوئية \_الموسوعة العربية\_ ( Retrieved 2012/09/01 )
- [10].م.م . أحمد صلاح فاهم كلية المستقبل الجامعة تاريخ النشر 2021/01/31.
- [3].WWW.e3arabi.Com.
- [5].www.hazemsakeek.net.
- [6] بحث\_حول\_مصادر\_الضوء\_الطبيعية\_والاصطناعية/mawdoo3.com .
- [11]. Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) ,page23.
- [12]. <https://wikiarabi.org/wiki/Photocatalytic> .site:wikiarabi.org\_

## المراجع

---

[13]. Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard–Lyon I) ,page32,pag 37 ,pag 38.

# الفصل الثاني:

## المحفزات الضوئية

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

### 1.II. تمهيد :

قدم كل من العالمين Honda و Fujishima أول مرة سنة 1972 تفسيراً حول كيفية فصل جزيئات الماء إلى أكسجين  $O_2$  وهيدروجين  $H_2$ ، وذلك بتسليط الأشعة فوق البنفسجية على ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  النانوي باستخدامه كعامل حفاز بحيث أجريت عليه الكثير من الأبحاث لتعدد تطبيقاته، فأصبح التحفيز الضوئي موضوعاً مهماً في العديد من مجالات البحث، وتم اكتشاف العديد من المحفزات الضوئية الأكثر كفاءة في السنوات الماضية، من بينها أشباه الموصلات مثل: ( $TiO_2$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $ZnS$ ،  $CdS$ ،  $ZnO$ )، ومن المحفزات الضوئية الأكثر شيوعاً ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ ، والتي تم استخدامه في التفكيك

الضوئي للعديد من الملوثات . [1]

### 2.II. تعريف المحفزات الضوئية :

عبارة عن مادة لها القدرة على تحفيز تفاعل كيميائي ضوئي أو التغيير من معدله دون أن يحدث تغيير في بنيته خلال التفاعل الكيميائي الضوئي وهذا من خلال امتصاص فوتونات الضوء ولكي يعمل المحفز الضوئي بشكل جيد لا بد من توفر مميزات معينة هي فجوة طاقة كبيرة، مساحة سطح كبيرة استقرار وقابلية إعادة الاستخدام [2].

ونجد أنه معظم المحفزات الضوئية عبارة عن أشباه موصلات بحكم البنية الإلكترونية التي تمتلكها أشباه الموصلات والتي تتكون من حزمة توصيل فارغة وحزمة تكافؤ مملوءة .

الفرق في الطاقة بين حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ تسمى فجوة الطاقة للمحفز الضوئي، والجدول

(1.II) يوضح قيم فجوة الطاقة لبعض المحفزات الضوئية .

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

الجدول (1.II): قيمة فجوة الطاقة لبعض المحفزات الضوئية [3]

المحفز الضوئي	الصيغة الكيميائية	فجوة الطاقة (ev)
فاندات البوزموت	$\text{BiVO}_4$	2.4
أكسيد السيريوم الرباعي	$\text{CeO}_2$	3.8_3.4
أكسيد القصدير	$\text{SnO}_2$	3.8
ثالث أكسيد الموليبدنيوم	$\text{MoO}_3$	3
ثالث أكسيد التنغستن	$\text{WO}_3$	2.81_2.6
السيليكون	Si	1.1
أكسيد النحاس الأحادي	$\text{Cu}_2\text{O}$	2.1
أكسيد الحديد الثلاثي	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2
بزموت التنغستان	$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	2.62
أكسيد الزنك	ZnO	3.2
كبريتيد الزنك	ZnS	3.6
كبريتيد الكاديوم	CdS	2.4
ثاني أكسيد التيتانيوم	$\text{TiO}_2$	3.2

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

### II . 2 . 1 . أشباه الموصلات :

هي عبارة عن مواد تشبه المواد العازلة من حيث بناء وتركيب حزمة الطاقة، إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين التكافؤ والتوصيل صغيرة .

ومن خلال عملية التحفيز الضوئي تمتص المادة شبه الموصلة طاقة من أشعة الشمس أو من مصدر أشعة فوق البنفسجية مساوية أو أكبر لفجوة الطاقة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزم التوصيل فيصبح لدينا إلكترون عند حزمة التوصيل وفجوة موجبة  $h^+$  عند حزمة التكافؤ .

الفجوة الموجبة  $h^+$  : عبارة عن مؤكسد قوي يمكنه أكسدة الجزيئات.

ومن أمثلة ذلك السيلكون والتصدير وتدعى هذه المواد بأشباه الموصلات الداخلية ويزداد التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات عند تسخينها لدرجة حرارة عالية، تستخدم هذه الظاهرة في تحويل المواد

العازلة إلى مواد موصلة عند صناعة بعض الأجهزة الإلكترونية . [4]

### II . 3 . خصائص المحفزات الضوئية الجيدة:

- نشط ضوئيا
- خامل بيولوجيا وكيميائيا
- مستقر ضوئيا وحراريا
- سريع التأثير في وجود الأشعة فوق البنفسجية UV
- غير مكلف وغير سام . [3]

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

أمثلة لبعض المحفزات الضوئية :

### II . 3 . 1 . أكسيد الزنك (أكسيد الخارصين) ZnO:

هو مركب غير عضوي ذو الصيغة الكيميائية ZnO، وهو عبارة عن بودة بيضاء أو بيضاء مائلة للاصفرار غير متبلور موضح في الشكل (1.II)، عديم الرائحة وناعم جدا و غير سام .

ينتمي إلى المجموعة (II\_VI) من الجدول الدوري من أنصاف النواقل الثنائية، لأن الخارصين والأكسجين يقعان في المجموعة الثانية والسادسة من الجدول الدوري والجدول (2.II) يوضح بعض الخصائص

الفيزيائية والكيميائية لمركب ZnO. [5]

الجدول (2.II): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب ZnO. [5]

ZnO	المحفز الضوئي
بودرة(مسحوق) بيضاء أو بيضاء تميل إلى الأصفر	الحالة الفيزيائية والمظهر واللون
81.3794	الوزن الجزيئي g/mol
81.408	الكتلة المولية g/mol
غير قابل لذوبان في الماء أو الكحول فهو ينحل في الحوامض المخففة	الذوبان
2360	درجة الغليان °C
1975	درجة الإنصهار °C
5600	الكثافة kg/m <sup>3</sup>



## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية



الشكل (1.II): أكسيد الزنك. [7]

### II. 3. 2. كبريتيد الكاديوم CdS :

كبريتيد الكاديوم (Cadmium sulphide) هو مركب كيميائي ذو الصيغة الكيميائية CdS الذي يعتبر من أنصاف النواقل الثنائية، حيث أنه ينتمي إلى المجموعة (II\_VI) من الجدول الدوري، نتيجة إتحاد الكاتيون الموجود في العمود الثاني (II) وهو  $Cd^{2+}$  ، و الأنيون الموجود في العمود السادس (VI) وهو  $S^{-2}$ ، الشكل (II. 2) يوضح مسحوق كبريتيد الكاديوم والجدول (3.II) يوضح بعض الخصائص

الفيزيائية والكيميائية ل CdS. [6]

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

الجدول (3.II): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS [6].

CdS	المحفز الضوئي
صلب (مسحوق صلب)	الحالة الفيزيائية والمظهر
أصفر فاتح، بلورات بنية أو أصفر مائل للبي	اللون
4.82	الكتلة الحجمية $\text{g/cm}^3$
144.46	الكتلة المولية $\text{g/mol}$
غير قابل لذوبان في الماء الساخن أو البارد	الذوبان
1750	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
980	درجة الإنصهار $^{\circ}\text{C}$
2.51	معامل الإنكسار

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية



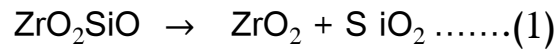
الشكل (2.II): كبريتيد الكاديوم. [9]

### 3.3.II. أكسيد الزركونيوم $ZrO_2$ :

أكسيد الزركونيوم أو الزيركونيا فهو يتواجد في الطبيعة بنسبة ضئيلة، صغته الكيميائية  $ZrO_2$  عند المعالجة

الحرارية لسيليكات الزركونيوم  $ZrSiO_4$  نحصل على الزركونيوم وفق المعادلة (1) والجدول

(II. 4) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز الضوئي  $ZrO_2$ . [7]



الجدول (II. 4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز الضوئي  $ZrO_2$ . [7]

$ZrO_2$	المحفز الضوئي
123.218	الكتلة المولية g/mol
6090_5560	الكتلة الحجمية النظرية $Kg/m^3$
5.68	الكثافة $g/cm^3$
2715	درجة الانصهار $C^\circ$

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

4300	درجة التبخير °C
لا يذوب في الماء ولكن يذوب في $H_2SO_4$ ، HCl، HF، $HNO_3$	الذوبان
2.13	درجة الحرارة °C



الشكل (3.II): أكسيد الزركونيوم [7]

### II . 3 . 4. أكسيد القصدير $SnO_2$ :

أكسيد القصدير هو عبارة عن حجر قصدير معدني موضح في الشكل (4.II)، ذو صيغة كيميائية  $SnO_2$  ويكون متغير اللون من الأصفر إلى الأسود، فهو يتصف باللمعان قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا وثقيلًا صعب التشقق والانكسار، ومقاوم للانصهار حتى الدرجة  $1620^\circ C$  والجدول (5.II)

يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ  $SnO_2$ . [8]

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

الجدول (5.II) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز الضوئي  $\text{SnO}_2$ . [8]

$\text{SnO}_2$	المحفز الضوئي
صلب بلوري	المظهر
أبيض أو رمادي	اللون
150.69	الكتلة المولية g/mol
1630_1500	درجة الإنصهار $^{\circ}\text{C}$
1800_1900	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
6.90	الكثافة $\text{g /Cm}^3$
غير قابل لذوبان في الماء ولكن يذوب في حمض الكبريت المركز	الذوبان



الشكل (4.II): أكسيد القصدير. [9]

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

### II. 3. 5. ثاني أكسيد التيتانيوم $TiO_2$ :

هو أكسيد يتكون طبيعياً من التيتانيوم صيغته الكيميائية  $TiO_2$ ، وهو عبارة عن مسحوق أبيض الشكل (8.II) عندما يستخدم كخضاب فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض أو الصابغ الأبيض، حُظي ثاني أكسيد التيتانيوم باهتمام كبير لدى مخابر البحوث العلمية وذلك لامتيازه بخصائص عديدة منها :

- ذات خصائص ميكانيكية قوية
- مستقر كيميائياً
- شبه موصل مثالي
- غير سام وغير مكلف. [10]

ثاني أكسيد التيتانيوم عبارة عن نصف ناقل من نوع n ذات مقاومة نوعية تقدر ب  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  عند درجة حرارة 25 درجة مئوية، وله شفافية عالية في المجال المرئي والجدول (II. 6) يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل  $TiO_2$ . [10]

الجدول (II. 6): الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل  $TiO_2$ . [10]

المحفز الضوئي	ثاني أكسيد التيتانيوم
الصيغة الكيميائية	$TiO_2$
الحالة والمظهر	مسحوق أبيض صلب
الكثافة ( $g/cm^3$ )	4.23
درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	1870
درجة الغليان ( $^{\circ}C$ )	2972
ثابت العزل الكهربائي	126.56

## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

0.24	الناقلية الحرارية ( $W, Cm^{-1}, C^{-1}$ )
Rutile 2.73 للطور	معامل الإنكسار
387	الطول الموجي nm
3.2 Rutile للطور	فجوة الطاقة eV
8.16	السعة الحرارية $cal/mol * K$

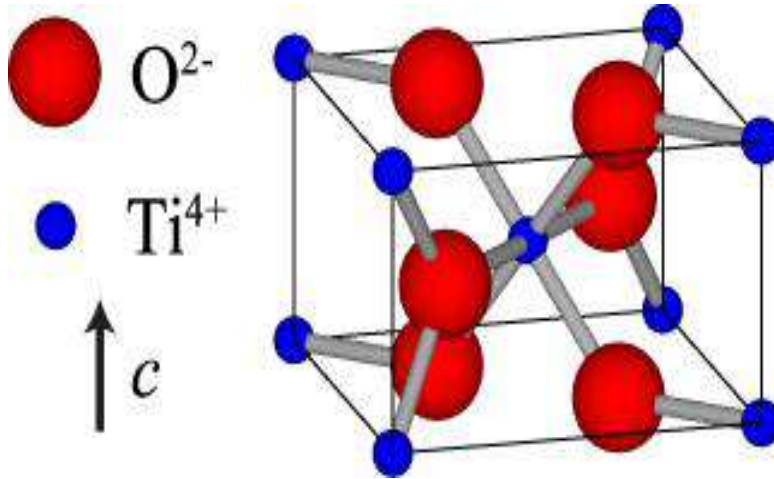
يتواجد ثاني أكسيد التيتانيوم تحت أشكال بلورية مختلفة الأنازاز, البروكيت والروتيل في الشروط النظامية

درجة الحرارة والضغط. [11]

**1.5.3.II. الروتيل Rutile** : هو النوع الأكثر تواجداً و الأكثر استقرارا حيث يمكن

الحصول عليه في درجات حرارة أقل من  $1870\text{ }^{\circ}\text{C}$  ذو بنية رباعية الأضلاع موضحة في

الشكل (5.II). [11]

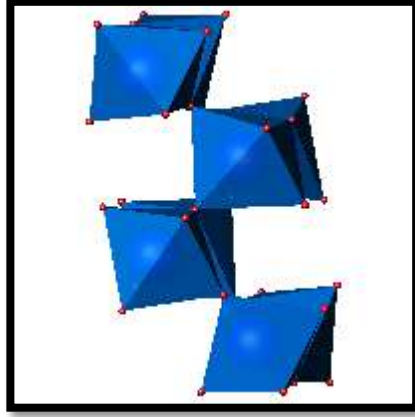


الشكل (5.II): طور Rutile الروتيل لثاني أكسيد التيتانيوم. [12]

**2.5.3.II. البروكيت Brookite**: له حجم اكبر من الروتيل وكثافة أقل منه شكله البلوي معين

قائم موضح في الشكل (6.II). [10]

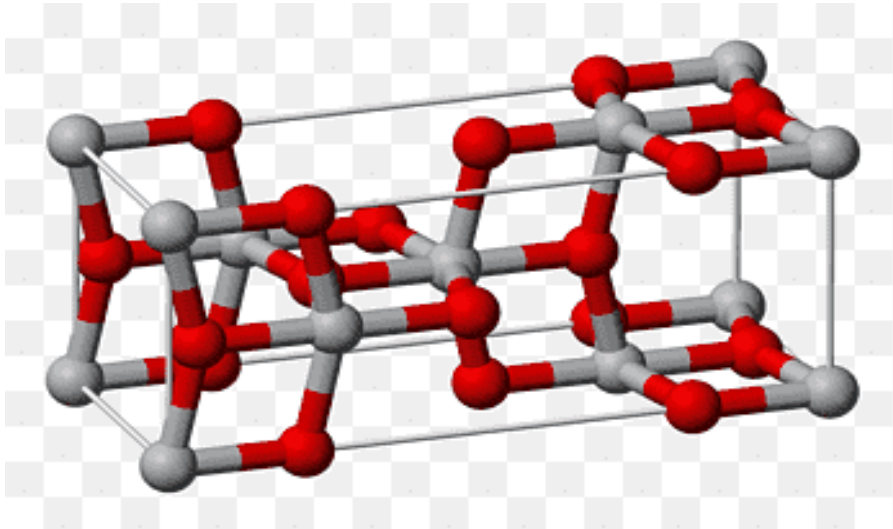
## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية



الشكل (6.II): طور البروكيت لثاني أكسيد التيتانيوم. [10]

3.5.3.II. الأناز **anatase** : له بنية رباعية الأضلاع طويلة في المحور C موضحة في الشكل

(7.II). [11]



الشكل (7.II): طور الأناز **anatase** لثاني أكسيد التيتانيوم. [12]



## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

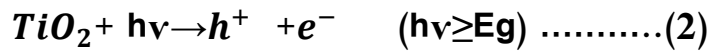


الشكل (8.II): مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم. [13]

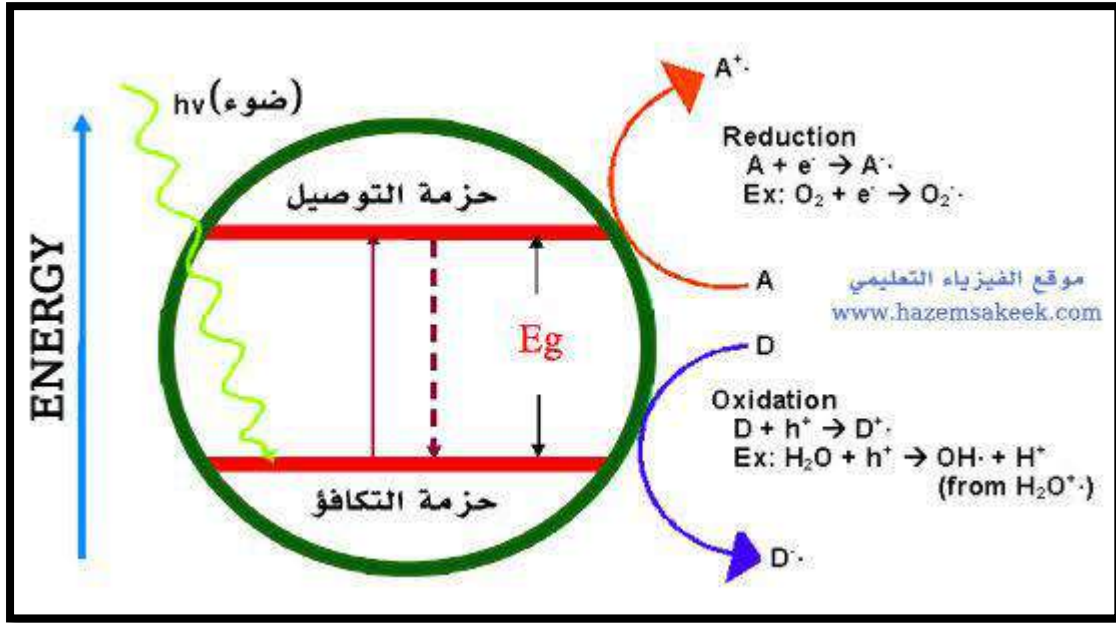
### II. 4. آلية التحفيز الضوئي:

عند إسقاط ضوء الشمس أو أشعة فوق البنفسجية على نصف الناقل ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  يتم امتصاص ضوء ذو طول موجي مناسب من قبل المحفز الضوئي فيتولد زوج إلكتروني سالب  $e^-$  في حزمة التوصيل (BC) و ينشأ ثقب أو فجوة فراغ موجبة ( $h^+$ ) في حزمة التكافؤ (BV) الآلية موضحة في الشكل (9.II)، ويصبح إلكترون حزمة التكافؤ في ثاني أكسيد التيتانيوم مثارا عند امتصاصه لأشعة فوق

البنفسجية حسب المعادلة (2). [14]



## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

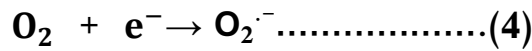


الشكل (9.II): آلية الحفز الضوئي على سطح نصف الناقل ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ . [13].  
 يمكن أن يحدث إعادة تجميع أو تركيب للشحنات فيما بينها داخل المادة ، حيث يؤدي إعادة التجميع إلى حدوث عمليات إشعاعية مصاحبة لتحرير طاقة و انخفاض في نشاط التحفيز الضوئي حسب المعادلة

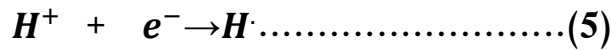
[14].(3)



يتفاعل الإلكترون مع جزيء الأوكسجين والذي بدوره يعتبر من الأنواع الأكثر شهرة التي تعمل كمستقبلات للإلكترونات ويعطي جذر أو أنيون فائق الأوكسدة (Super Oxid) حسب المعادلة (4).



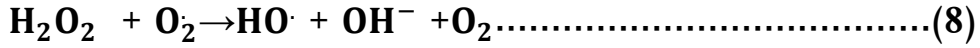
عند انخفاض درجة الحموضة في الوسط المائي تتنافس البروتونات لالتقاط الإلكترونات المتولدة ضوئياً مما يحد من دور الأوكسجين كمستقبل للإلكترونات حسب المعادلة (5).



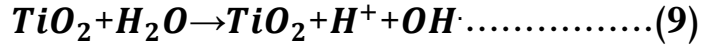
## الفصل الثاني: المحفزات الضوئية

الفجوة الموجبة في المحفز الضوئي  $TiO_2$  تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين و جذور

الهيدروكسيل بشكل سريع :



تستمر عملية إنتاج الهيدروكسيل والهيدروجين طالما هناك توفر للضوء حسب المعادلة (9). [14].



## المراجع

### المراجع II:

- [1]. صبتي نجاح .(2010).تحضير الأنابيب لأكسيد التيتانيوم وتوظيفها، جامعة منتوري قسنطينة قسم الفيزياء الصفحة 4.
- [2].وسام نزيه عبد القادر.(2014).تقييم عملية فصم الرابطة O\_H القوية والضعيفة وبوجود محفز بالإثارة الليزرية لتأمين الطاقة الهيدروجينية، الجمهورية العربية السورية جامعة دمشق المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته قسم الفيزياء و تقانة الليزر , صفحة 73.
- [4].محمد مجدي واصل , كيمياء الحفز والسطوح , دار النشر للجامعات , الطبعة الأولى 2004 م صفحة 56.
- [5].قصي عدنان نعمة.(2005). تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO\_Au/MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري،جامعة القادسية الصفحة10\_11.
- [6].وردة بن علي، صبرين بوشمال.(2018/2017).تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS)المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)،جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي الصفحة 15.
- [7].أونيسي هبة، وذويب إيمان.(2019).استعمال مساحيق خزفية في تصفية المياه بالتحفيز الضوئي:تأثير نسبة إضافة أكسيد الزركونيوم، جامعة العربي بن مهدي ( أم البواقي ) الصفحة8.
- [8]. سقيني ليلي، (2016). تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) المطعم بالحديد (Fe)،جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي الصفحة 29,32.
- [10].سعد قيس حسين، علي عبد حسين طه.(2018). دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني أكسيد التيتانيوم. جامعة القادسية كلية العلوم قسم البيئة .صفحة 1,4,5,6.

## المراجع

---

[11].(2015).دراسة البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم: تطبيق الكهروكيميائية الضوئية, جامعة الأخوة

منتوري قسنطينة، صفحة 16.

[3]. Bazine, A., & Ferah, M. S. (2017). Elaboration par sol-gel et caracterisation d'oxyde metallique (type:  $\alpha$ -fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>) aux propres photocatalytiques (Doctoral dissertation, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة , page 25 ,26.

[9].www.wikipedia.com

[12].<http://induced.info/?s=Rutile+TiO2++RRUFF>

[13].www.hazemsakeek.net

[14] .Tafer, R. (2007). Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) , page46.

# الفصل الثالث:

تعديل فجوة الطاقة لـ

$\text{TiO}_2$  بالمتحسسات الضوئية

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

### 1.III. تمهيد :

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  من أكثر أشباه الموصلات شيوعاً في التحفيز الضوئي غير المتجانس. عند التشعيع، يتم إثارة الإلكترونات إلى حزمة التوصيل مخلفة وراءها ثقب موجبة ( $h^+$ ) في حزمة التكافؤ، منتجة مؤكسداً ذا فعالية أكسدة عالية  $(super\ Oxid)O_2^-$ ، يتفاعل هذا الأخير مع جزيئات الملوث مؤدية إلى أكسدته، كما تتفاعل جزيئات الماء  $H_2O$  مع الثقب الموجبة ( $h^+$ ) منتجة جذور الهيدروكسيل ( $\cdot OH$ ) التي تدخل في تفاعلات أكسدة مع جزيئات الملوث.

إن إعادة التركيب السريع الذي يحدث بين الإلكترونات والثقب الموجبة ( $h^+$ ) الناتجة عن الضوء في  $TiO_2$  يقلل بشكل كبير من كفاءة تفاعل التحفيز الضوئي.

يمكن لعملية الأكسدة أن تستمر حتى تؤدي إلى معدنة الملوث بالكامل أي تحويله إلى  $CO_2$  و  $H_2O$  وبعض الشوارد المعدنية.

ولتعزيز كفاءة التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات أُقترح في عام 1995 عملية نقل الإلكترونات من جزيئات أخرى عن طريق اقتران اثنين من أشباه الموصلات بمستويات طاقة مختلفة، لزيادة فصل الشحنة في حزمتي التوصيل و التكافؤ أجريت عدة دراسات من أجل تحسين كفاءة ثاني أكسيد التيتانيوم من خلال تعديل فجوة طاقته وذلك باقترانه بأشباه موصلات أخرى مثل  $CdS$  و  $SnO_2$  و  $WO_3$  و

[1].  $Bi_2S_3$

من أجل الاستفادة من الضوء المرئي وتعزيز كفاءة تحويل الطاقة أثناء تفاعلات التحفيز الضوئي ركزت الجهود حول اكتشاف طرق جديدة لتعديل فجوة الطاقة لـ  $TiO_2$  بالمتحسسات الضوئية التي تمتص الطاقة الضوئية وتحولها إلى طاقة كيميائية عن طريق التحسس الضوئي، فيمكن امتصاص المتحسسات

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

الضوئية على سطح  $TiO_2$  من خلال تفاعل إلكتروستاتيكي أو كيميائي يقوم عند الإثارة بإمداد حزمة التوصيل (BC) بالإلكترونات. [2]

### 2.III. فجوة الطاقة :

هي الطاقة اللازمة لإثارة إلكترون بحيث ينتقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وهي فراغ يقع بين الحزمتين أو عبارة عن مكان خالي تقريبا من مستويات الطاقة ولا تستقر فيها الإلكترونات بحيث تتواجد لفترة زمنية قصيرة جدا، هذا يحدث في أشباه الموصلات النقية أما في أشباه الموصلات المشوبة الفجوة تحدّد نوع المادة الصلبة. [3]

فجوة الطاقة عبارة عن ثابت من الثوابت البصرية المهمة بحيث تتعلق بدرجة الحرارة ، حيث تتغير قيمة فجوة الطاقة تغيرا بسيطا مع تغير درجة الحرارة. حيث تزداد قيمة الفجوة في بعض أشباه الموصلات وتقل في البعض الآخر. [4]

### 3.III. المتحسسات الضوئية:

المتحسس الضوئي (PS) هو الجزيئات أو المركبات التي تتمتع بالكفاءة في امتصاص الضوء بأطوال موجية محددة ونقل الطاقة من الضوء الساقط إلى جزيء آخر قريب، غالبا ما يكون الضوء الساقط ضمن الطيف المرئي، وعند امتصاص فوتونات الإشعاع من الضوء الساقط تكون المتحسسات الضوئية قادرة على نقل الإلكترون من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة. [5]



## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

4.III. إضافة متحسس ضوئي للمحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ :

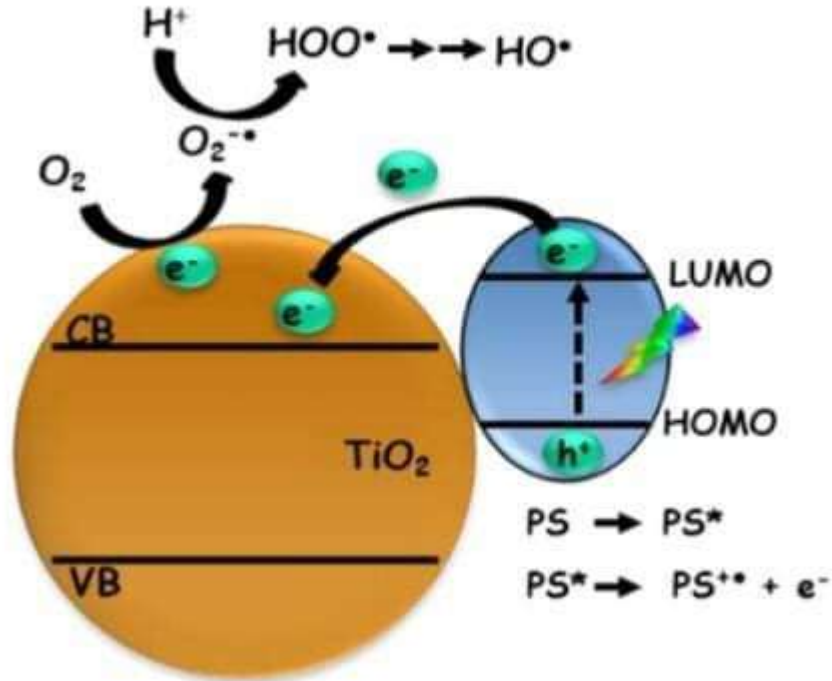
4.III.1. طريقة عمل المتحسسات الضوئية على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ :

يعتبر تحسس الصبغة تقنية مستخدمة في مجالات واسعة هدفها تنشيط  $TiO_2$  في الضوء المرئي أي تعزيز كفاءة التحفيز الضوئي .

في هذه العملية تعتبر عملية نقل الإلكترونات هي الأساسية في الأنظمة الحساسة، حيث يوضح الشكل

(1.III) عملية انتقال الإلكترونات من المتحسس الضوئي (PS) إلى حزمة التوصيل لشبه الموصل ثاني

أكسيد التيتانيوم .



الشكل (1.III): تعديل  $E_g$  لـ  $TiO_2$  بمتحسس ضوئي (PS) مشعع بالضوء المرئي. [5]

حيث تمتص الصبغة أو المتحسس الضوئي (PS) الضوء المرئي فتحدث له إثارة ثم يتم تحويله إلى

جذر موجب حسب المعادلتين (1) و(2).

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية



يحدث انتقال الإلكترون من مدار (homo) المشغول للمتحمس إلى حزمة التوصيل (CB) لشبه الموصل ثاني أكسيد التيتانيوم، انتقال الإلكترونات يكون سريع جدا في غضون ثانية من الزمن، ويؤدي انتقال الإلكترون إلى فصل الشحن وزيادة عمر الشحنات المولدة ضوئيا

يعمل الأكسجين الممتص سابقا على تنظيف سطح المحفز الضوئي من الإلكترونات المحقونة وبالتالي يولد جذور  $O_2^-$ ،  $OH^\cdot$  و  $[5].H_2O_2$

**III 5. دراسة تطبيقات المتحسسات الضوئية في تحسين كفاءة المحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم**  
**:  $TiO_2$**

**III 1.5. تحسس جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  بواسطة الأصباغ لتحقيق تطور  $H_2$  بالضوء المرئي :**

قام الباحث Masao Kaneko وآخرون بإجراء بحث تحت عنوان تحسس جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم بواسطة الأصباغ لإنتاج غاز الهيدروجين  $H_2$  بواسطة الضوء المرئي .

تم إجراء تفاعل تحفيزي ضوئي من خلال وضع معلق ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  محمل بـ البلاتين Pt في وسط مائي يحتوي على المركبات  $(Ru(bpy)_3)^{2+}$  و porphines و  $(Ru(bpy)_3)$

tris(bipirimidine)Ru(II) للحث على إنتاج الهيدروجين بالضوء المرئي، في وجود EDTA الذي يعتبر كمانح للإلكترونات.

تم استخدام مصباح الزينون القوسي (Xnon) بقدرة 500 W كمصدر للضوء، مع وجود مرشح للأشعة فوق البنفسجية (Tochiba glass,  $\lambda < 420$  nm) [6].

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

مرشح للأشعة فوق البنفسجية هو مرشح يتكون من عدسة واحدة أو عدة عدسات لمنع نفاذ الأشعة فوق البنفسجية. [7]

فكانت نتائج التجارب كما يلي :

نتائج محاولة الحصول على غاز الهيدروجين من الماء بالضوء المرئي باستخدام نظام التعليق  $TiO_2$  المحمل بالبلاطين ملخصة في الجدول (1.III) حيث يتضح من خلال الجدول أن إنتاج الهيدروجين في وجود المعقد  $Ru(bpy)_3^{+2}$  مع نظام  $TiO_2 (P-25)/Pt$  ووجود مرشح القطع, أدى إلى إنتاج كمية كبيرة من الهيدروجين مقارنة بحالة غياب المتحسس.

نلاحظ أنه عندما تم تشيع النظام ( $Pt\_loaded TiO_2=Ru(bpy)_3^{+2} / EDTA$ ) بدون وجود متحسس وغياب للمرشح إنتاج كمية هائلة من الهيدروجين يرجع إنتاج الهيدروجين بكمية كبيرة جدا إلى أنه حدثت إثارة مباشرة لثاني أكسيد التيتانيوم بالأشعة فوق البنفسجية .

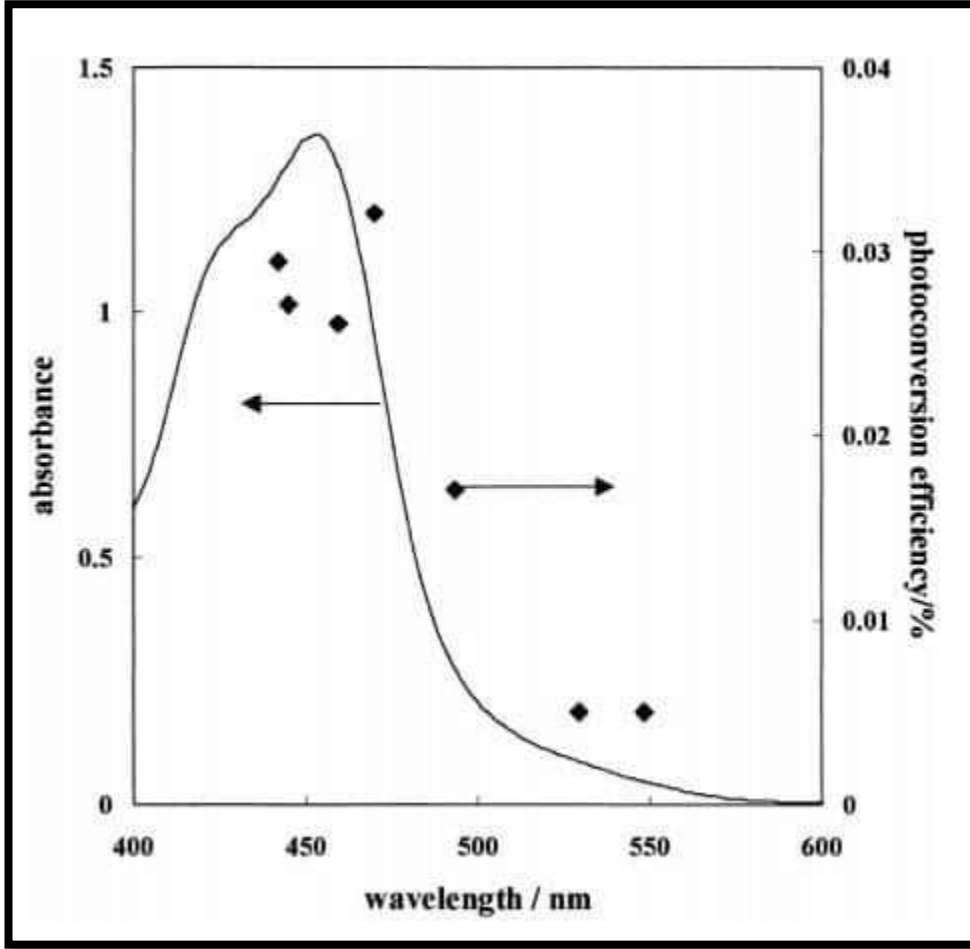
الجدول (1.III): نتائج التجربة المتعلقة بإنتاج الهيدروجين من الماء بالضوء المرئي باستخدام نظام

تعليق  $TiO_2/Pt$ . [6].

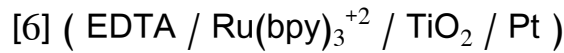
$Ru (bpy)_3^{+2}$ Concentration(mM)	$TiO_2 (p\_25)/Pt(g)^b$	Filter	$H_2$ evolution ( $\mu L$ )
0.1	0.05	L_42	687.7
–	0.05	L_42	32.8
0.1	–	L_42	2.7
–	0.05	–	2696.4
–	–	L_42	0.0

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $\text{TiO}_2$ بالمتحسسات الضوئية

تم تقدير كفاءة التحويل الضوئي من كمية الهيدروجين المتشكلة الموضحة في الشكل (2.III)



الشكل (2. III): طيف الامتصاص لمحلول  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2})$  وطيف التفاعل الضوئي لنظام



نلاحظ في المنطقة من 400 nm إلى 500 nm نلاحظ زيادة تدريجية للامتصاص ثم عند 450 nm

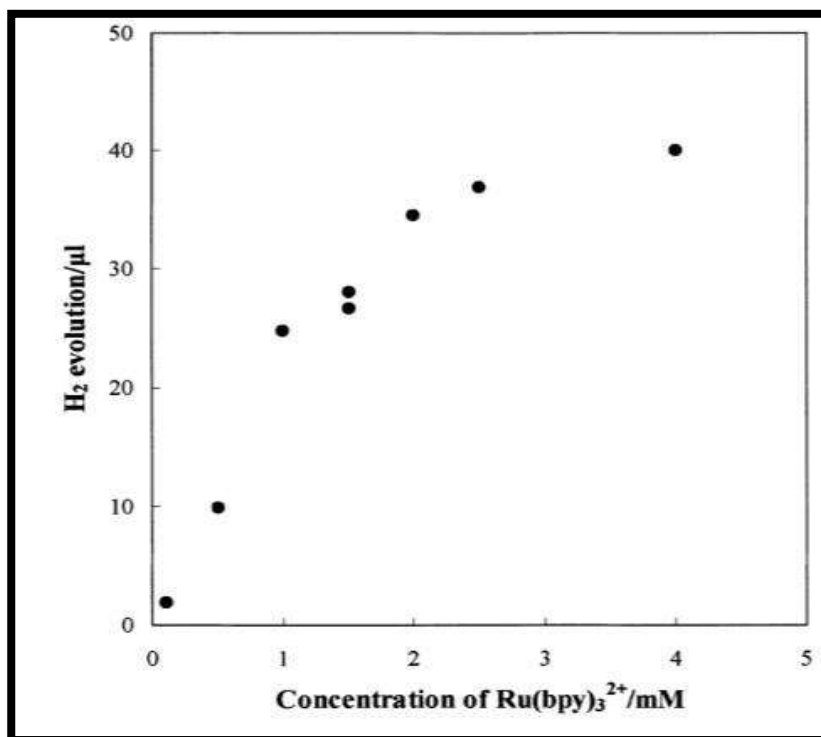
نلاحظ أعلى قمة أي ذروة الامتصاص ثم يليها انخفاض في الامتصاص بعد القيمة 450 nm.

يتضح من خلال تحليل الطيف أن المركب له أقصى شدة امتصاص عند 450 nm وتعتبر قيمة مثالية

لإنتاج أكبر كمية من الهيدروجين.

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $\text{TiO}_2$ بالمتحسسات الضوئية

تمت دراسة علاقة تطور تشكل الهيدروجين  $\text{H}_2$  بتركيز المتحسس  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2})$ ، النتائج موضحة في الشكل (3.III).



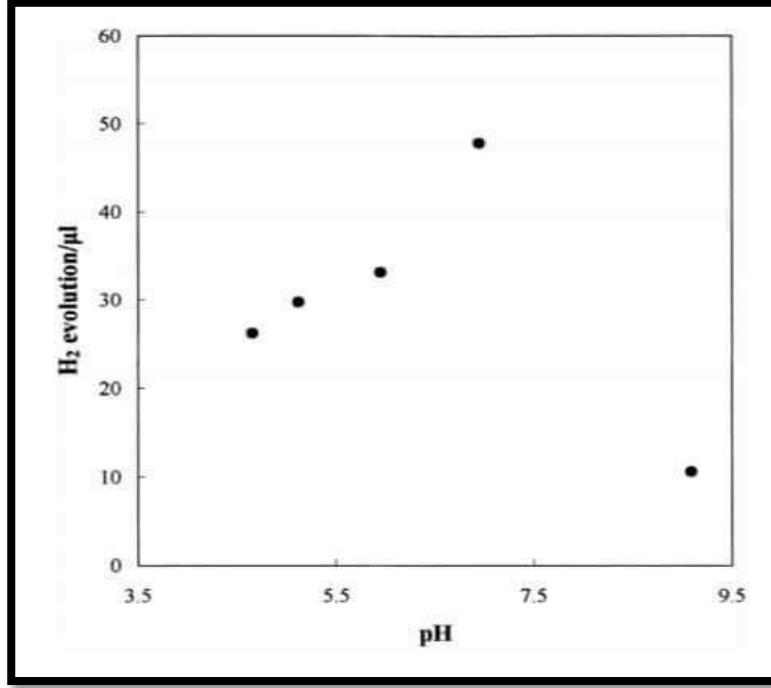
الشكل (3.III): العلاقة بين كمية  $\text{H}_2$  المتطورة و تركيز  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2})$ . [6]

نلاحظ كلما زاد تركيز المتحسس زاد تطور  $\text{H}_2$  هذا يدل على أن تشكل  $\text{H}_2$  بكمية كبيرة يكون في التراكيز العالية .

تفسر هذه النتيجة بأن التراكيز العالية من المتحسس تزيد من امتصاص الجزيء عن طريق التحسس بالجزيئات الممتزة على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم.

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $\text{TiO}_2$ بالمتحسسات الضوئية

دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على تطور إنتاج الهيدروجين  $\text{H}_2$  وذلك من خلال تغيير درجة حموضة الوسط في كل مرة فكانت النتائج موضحة في الشكل (4.III) .



الشكل (4.III): تأثير الأس الهيدروجيني pH على تطور إنتاج  $\text{H}_2$ . [6]

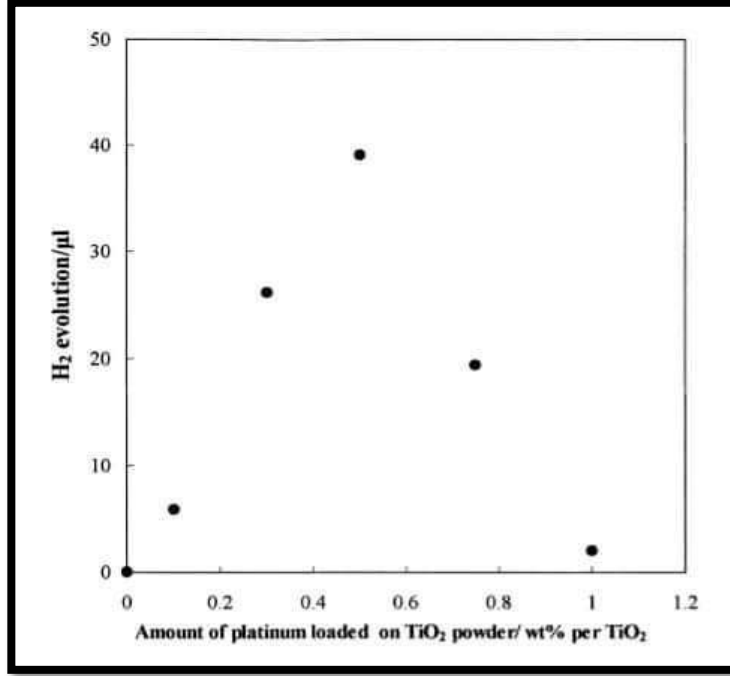
نلاحظ أنه عند درجة  $\text{pH}=7$  تكون أعلى قمة لإنتاج الهيدروجين إذن تعتبر هذه القيمة نقطة مثالية لتطور  $\text{H}_2$  بكميات كبيرة .

نلاحظ عند الابتعاد عن القيمة المثالية بالزيادة أو بالنقصان انخفاض في كمية الهيدروجين المتشكلة. يمكن تفسير هذه الملاحظة أنّ في حالة  $\text{pH}$  المرتفع يكون حقن الإلكترونات من المتحسس أمرا صعب لأن نطاق التوصيل الخاص بـ  $\text{TiO}_2$  ينتقل إلى مستوى أعلى مع زيادة الـ  $\text{pH}$  .  
قدرة الـ EDTA على منح الإلكترونات تكون نسبتها قليلة وهذا بسبب ارتفاع نسبة البروتونات عند انخفاض الـ  $\text{pH}$  .

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $\text{TiO}_2$ بالمتحسسات الضوئية

دراسة تأثير إضافة البلاتين Pt بكميات مختلفة على تطور تشكل الهيدروجين  $\text{H}_2$  النتائج موضحة في

الشكل ( 5.III ).



الشكل (5.III): العلاقة بين تطور تشكل  $\text{H}_2$  ومقدار الـ Pt. [6]

من الشكل (5.III) نلاحظ الزيادة التدريجية لتشكيل  $\text{H}_2$  إلى غاية الوصول إلى قيمة أعظمية مقابلة لقيمة تعتبر مثالية (0.5%Wt) لكمية Pt المضافة .

تفسر هذه النتيجة بأن سطح  $\text{TiO}_2$  عند النقطة المثلى وصل إلى درجة التشبع وبالتالي التغطية الزائدة للسطح بواسطة Pt يؤدي إلى انخفاض السطح الفعال الذي سيتم استخدامه من طرف المتحسس .

خلاصة:

من خلال النتائج وجد أنّ  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2})$  عبارة عن متحسس فعال لإنتاج الهيدروجين  $\text{H}_2$ , ووجد أن التركيز المرتفع لـ  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2})$  مطلوباً لتحقيق التحسس الضوئي مما يشير إلى إمتزاز المتحسس على

سطح ثاني أكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$ . [6]

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

وأظهر تطور  $H_2$  نقطة مثالية عند درجة حموضة  $pH=7$ .

### III. 2.5. تأثير مجموعة التثبيت على التحسس الضوئي لجسيمات $TiO_2$ النانوية الغروية مع

البورفيرينات.

قام الباحث R.Renganathan و آخرون بإجراء بحث تحت عنوان تأثير مجموعة التثبيت على

التحسس الضوئي لجسيمات  $TiO_2$  النانوية الغروية مع البورفيرينات Porphyrins.

تم تفاعل البورفيرينات من نوع (TCPP, TSPP, TMeOPP, TPP) مع الجسيمات النانوية لـ  $TiO_2$

في وجود الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية و الأشعة المرئية، مع استخدام مذبذبات

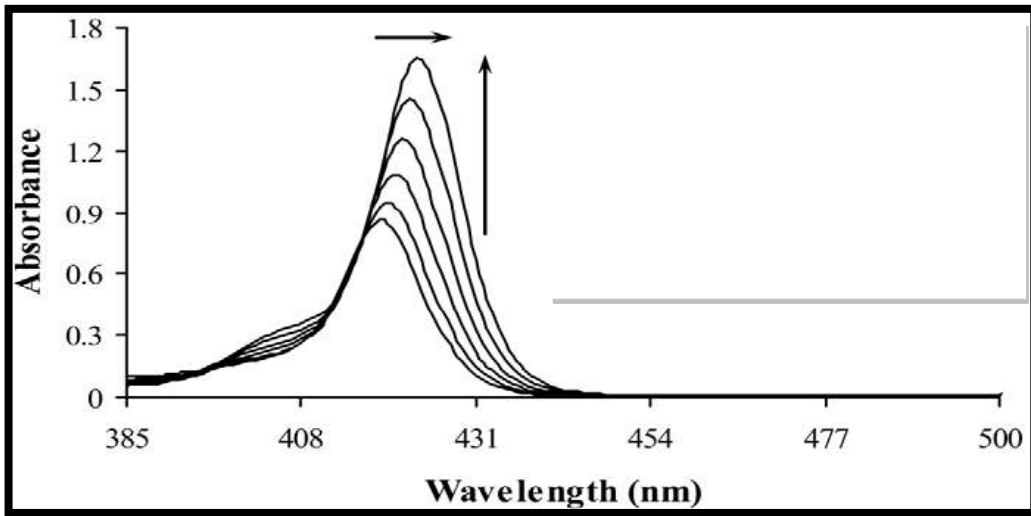
(DMF)(N,N,dimethyl formamide) و 2-propanol تم إجراء التفاعل في درجة حرارة

الغرفة.[9]

فكانت النتائج التجريبية كما يلي :

تم الحصول على طيف امتصاص الشكل (III.6). لـ TCPP في DMF في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم

$TiO_2$  بتركيز مختلفة .



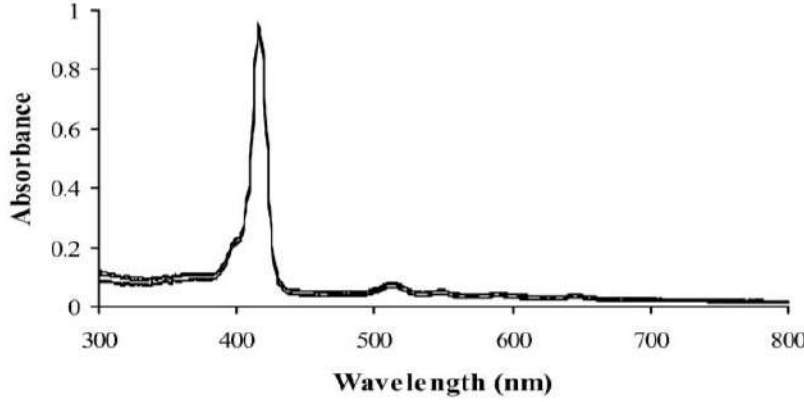
الشكل (III.6): طيف الامتصاص لـ TCPP في DMF في وجود  $TiO_2$  بتركيز مختلفة.[9]



## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

نلاحظ من خلال الطيف أنه كلما زاد تركيز  $TiO_2$  تزداد الكثافة الضوئية من 400nm إلى 420nm تقريباً مع إزاحة حوالي 5nm .

يرجع هذا إلى امتزاز TCPD على سطح  $TiO_2$  الغروي وذلك من خلال تثبيت TCPD على سطح  $TiO_2$  مما يدل على وجود مجموعة تثبيت كربوكسيل ( $-COO^-$ ) بحيث يتم تشكل معقد بينهما . أعطت البروفيرينات الأخرى أيضاً نوعاً مشابهاً من سلوك الإمتزاز . (النتائج غير موضحة في الطيف)، بخلاف البروفيرينات من نوع TPP حيث لا يظهر أي تغير في طيف الامتصاص الشكل (7.III). يرجع ذلك لغياب مجموعات التثبيت عند TPP.



الشكل (7.III): طيف الامتصاص لـ TPP في DMF في وجود  $TiO_2$  بتراكيز مختلفة. [9]

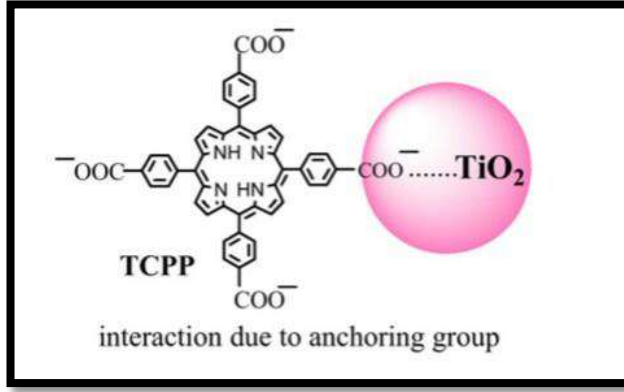
أظهرت دراسات أخرى أن TCPD له أكبر قيمة Kapp مقارنة بالبروفيرينات الأخرى وهذا نظراً للطبيعة الكهربية لمجموعة ( $-COO^-$ ) ومنه يعتبر مانح جيد للإلكترونات وذلك من خلال تأثير الرنين الإلكتروني بين ذرتي الأكسجين لمجموعة الكربوكسيل ( $-COO^-$ ) .

عدم وجود ذروة امتصاص في المنطقة 375nm في التراكيز العالية لـ  $TiO_2$  يظهر أن تحسس  $TiO_2$  بواسطة البروفيرينات يحدث من خلال تكوين المعقد بين ( $TiO_2$  و TCPD) وحقن الإلكترونات من الحالة المثارة للبروفيرين إلى نطاق التوصيل لـ  $TiO_2$  .

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

تم إثبات وجود مجموعة تثبيت في TCP P من خلال التحليل بـ FT\_IR (تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء) حيث ظهر طيف عند  $1629\text{cm}^{-1}$  لمجموعة الكربونيل الكربوكسيلية.

هذه النتيجة تبين أن وجود مجموعة الكربونيل الكربوكسيلية تسمح هذه الأخيرة بتشكيل معقد بين TCP P و  $TiO_2$ ، والشكل (8.III) يوضح تشكل المعقد من خلال مجموعة التثبيت. [9]



الشكل (8.III): التفاعل بين TCP P مع  $TiO_2$  الغروي وتشكل معقد بينهما. [9]

### خلاصة:

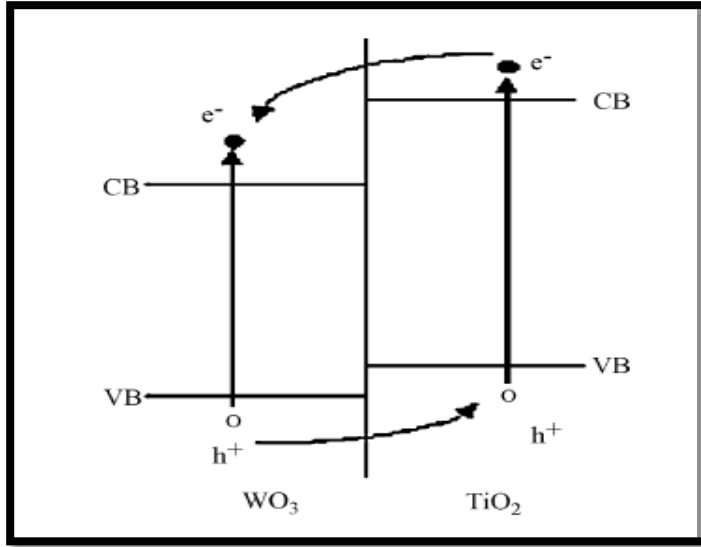
من خلال هذه الدراسة ثبت أن TCP P متحسس مثالي وذلك من عملية امتزاز بورفيرينات على سطح  $TiO_2$  الغروي وتثبت TCP P بواسطة مجموعات التثبيت ( $-COO^-$ ) وتم تأكيده كذلك من خلال التغيرات الطيفية للامتصاص وقياسات FT\_IR ، من خلال هذه الدراسة نلاحظ أن الباحث تطرق لطريقة مختلفة في عملية التحسس الضوئي وذلك من خلال تشكل معقد بين المتحسس والمحفز الضوئي ومن ثم نقل الإلكترونات من الحالة المثارة للمتحسس الضوئي إلى نطاق التوصيل للمحفز الضوئي  $TiO_2$ . [9]

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

### III. 3.5. التحسس الضوئي لـ $TiO_2$ بواسطة جزيئات $M_xO_y$ النانوية لتطبيقات التحفيز الضوئي

غير المتجانس.

قام الباحث Didier Robert بإجراء دراسة حول نظام  $WO_3/TiO_2$  في تحسين كفاءة التحفيز الضوئي لـ  $TiO_2$  بواسطة  $WO_3$  حيث يمتلك  $WO_3$  فجوة طاقة  $2.8\text{ eV}$  أقل من فجوة الطاقة لـ  $TiO_2$  وبالتالي يمكن إثارة  $WO_3$  بالضوء المرئي حيث يمكن نقل الإلكترون المتولد ضوئياً من  $WO_3$  إلى حزمة التوصيل لثاني أكسيد التيتانيوم. كما هو موضح في الشكل (9.III).



الشكل (9.III): مخطط الطاقة للنظام  $WO_3/TiO_2$ . [10]

حضر الباحث (لي li) وآخرون عينات من  $TiO_2$  ..  $WO_3$  بطريقة الـ Sol-gel وكانت النتيجة أن  $WO_3$  المضاف إلى  $TiO_2$  يمكن أن يحول نطاق امتصاص الأشعة فوق البنفسجية إلى الضوء المرئي ويمكن أن يعيق إعادة تركيب الإلكترونات /الثقوب المثارة.

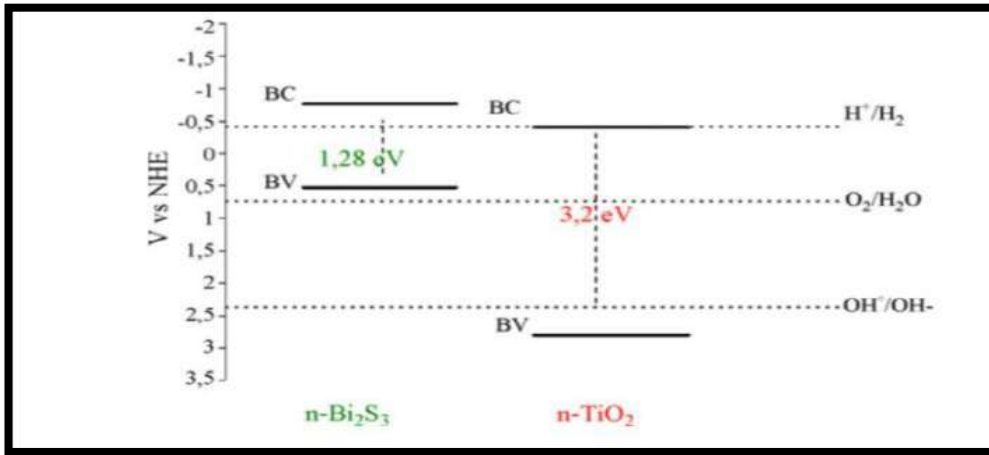
## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

تهدف هذه الدراسة بشكل أساسي إلى الحد من ظاهرة إعادة تركيب الشحنة ؛ تمديد الاستجابة للضوء للمحفز الضوئي في المنطقة المرئية، لتحسين كفاءة تحفيز المحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم من خلال تحسنه بشبه الموصل  $WO_3$  . [10]

### III. 4.5. التحسس الضوئي لـ $TiO_2$ بواسطة جزيئات $M_xS_y$ النانوية

قام الباحث Bessekhoud وأخرون بدراسة تقاطع  $Bi_2S_3 / TiO_2$  المحضر عن طريق ترسيب  $Bi_2S_3$  على  $TiO_2$  بتراكيز مختلفة.

إن جسيمات  $Bi_2S_3$  النانوية مادة مرشحة جيدة، لديها فجوة نطاق مباشرة تبلغ 1.3 فولت، يكون نطاق التوصيل الخاص بها أقل أنودية من النطاق المقابل لـ  $TiO_2$  ونطاق التكافؤ لهذا المتحسس أكثر كاثودية من نطاق التكافؤ لـ  $TiO_2$  (الشكل. III.10). يوضح مخططات الطاقة لـ  $Bi_2S_3 / TiO_2$ . [10].



الشكل (III.10): مخططات الطاقة لـ  $Bi_2S_3 / TiO_2$ . [10].

فكانت النتائج كما يلي :

ظهر من خلال أطياف الانعكاس المنتشر UV-vis أن  $Bi_2S_3$  لوحده يمتص جزءًا كبيرًا من الضوء المرئي.

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

وعندما يحتوي التقاطع  $TiO_2 / Bi_2S_3$  على 10% من  $Bi_2S_3$  يبدأ الامتصاص عند 800 نانومتر. في هذه

الدراسة، تم توضيح عمليات نقل الإلكترون بين الجسيمات التي تحدث عند تقاطع

$TiO_2 / Bi_2S_3$  عن طريق إجراء اختبارات التحفيز الضوئي تحت الضوء المرئي (مع البنزاميد وحمض

4-هيدروكسي بنزويك وملوثات)

### الخلاصة:

يمكن استخدام أشباه الموصلات الكبريتيدية للتحسس الضوئي لـ  $TiO_2$  النانوي من خلال هذه الدراسة أثبت

أن  $Bi_2S_3$  يمكن أن يعتبر متحسس جيد لتحسس ثاني أكسيد التيتانيوم [10].

## الفصل الثالث: تعديل فجوة الطاقة لـ $TiO_2$ بالمتحسسات الضوئية

خلاصة عامة:

يهدف هذا العمل إلى تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي  $TiO_2$  بالمتحسسات الضوئية، حيث تم تحليل

ومناقشة بعض الدراسات السابقة فكانت النتائج كما يلي:

✓ وجد أنّ  $(Ru(bpy)_3^{+2})$  عبارة عن متحسس فعال لإنتاج الهيدروجين  $H_2$ .

✓ التركيز المرتفع لـ  $(Ru(bpy)_3^{+2})$  يحفز إنتاج كمية كبيرة من  $H_2$  وذلك من خلال إمتزاز

المتحسس على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ .

✓ وأظهر تطور  $H_2$  نقطة مثالية عند درجة حموضة  $pH=7$

✓ أشباه الموصلات من نوع  $M_xO_y$  و  $M_xS_y$  يمكن اعتبارها متحسسات ضوئية في شروط تجريبية

محددة.

✓ وجد أن TCPP متحسس مثالي وذلك من عملية امتزاز بورفيرينات على سطح  $TiO_2$  الغروي

وتثبت TCPP بواسطة مجموعات التشيبت  $(-COO^-)$

## المراجع

### المراجع III:

- [3]. عبد المجيد عيادة, زهير ناجي مجيد, سوزان عبد الله حسن.(2011).دراسة التلدين والتشويب على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين الدقيق , قسم الفيزياء، كلية التربية جامعة تكريت , قسم الفيزياء،كلية العلوم جامعة كركوك ,صفحة 3.
- [4].سعد قيس حسين, علي عبد حسين طه.(2018). دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني أكسيد  $TiO_2$  التيتانيوم . جامعة القادسية كلية العلوم قسم البيئة .صفحة، 23.
- [1]. Robert, D. (2007). Photosensitization of  $TiO_2$  by  $M_xO_y$  and  $M_xS_y$  nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. Catalysis Today, 122(1-2), 20-26.
- [2].<https://ar.forensicsciencetechniciandegree.com/development-visible-light-responsive-sensitized-photocatalysts-680545>
- [5]. Youssef, Z. (2017).  $TiO_2$  Nanoparticles Coupled To Photosensitizers For Applications In Photocatalysis And Photodynamic Therapy (Doctoral dissertation, Université de Lorraine; Université libanaise) , page 72 et 87
- [6]. Hirano, K., Suzuki, E., Ishikawa, A., Moroi, T., Shiroishi, H., & Kaneko, M. (2000). Sensitization of  $TiO_2$  particles by dyes to achieve  $H_2$  evolution by visible light. journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 136(3), 157-161.
- [7].<https://ar.wikipedia.org/wiki/>.

## المراجع

---

[9]. Kathiravan, A., & Renganathan, R. (2009). Effect of anchoring group on the photosensitization of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles with porphyrins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2), 401–407.

[10]. Robert, D. (2007). Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today*, 122(1–2), 20–26.



## خلاصة عامة

### خلاصة عامة:

التحفيز الضوئي ذات أهمية بالغة وذات جدارة في إزالة الملوثات، حيث يتربع  $TiO_2$  على عرش المحفزات الضوئية كما يعتبر الأكثر كفاءة من بين المحفزات الضوئية، إلا أنه لا يمتص في المجال المرئي وكفاءته في عملية التحفيز الضوئي ضعيفة جداً، مما يحد من استعماله مع أشعة الشمس مجال الأشعة فوق البنفسجية ذو شدة ضعيفة جداً والشدة العظمى تكون للمجال المرئي، لذلك فكر الباحثون في جعل هذا المحفز الضوئي  $TiO_2$  يتأثر بالمجال المرئي أي تصبح له كفاءة في التشعيع بالأشعة المرئية.

من بين الطرق المستخدمة في هذا الموضوع هو إضافة متحسسات ضوئية وهي في أغلبها مركبات كيميائي تمتص في المجال المرئي وتقوم بتحويل طاقة المحفز  $TiO_2$ ، مما يزيد من كفاءته باستخدام الأشعة المرئية، بناءً على الدراسات النظرية التي تناولت هذا الموضوع والتي كانت لنا الفرصة في الإطلاع عليها بتحليلها ومناقشتها تم التوصل إلى النتائج التالية:

❖ يؤثر تركيز المتحسس المستعمل على عملية التحفيز الضوئي حيث يكون إنتاج  $H_2$  بكمية كبيرة

عند 4,5 mM تقريباً وتعتبر نقطة مثالية .

❖ تؤثر درجة pH الوسط على عملية التحفيز الضوئي فعند pH=7 تكون القيمة المثلى أعظمية

تمثل إنتاج كمية هائلة من  $H_2$  .

❖ تغير درجة pH الوسط في الحالات الحامضية والقاعدية تؤدي الى انخفاض كمية إنتاج  $H_2$  عن

الكمية المنتجة المثلى .

❖ أشباه الموصلات من نوع  $M_xO_y$  و  $M_xS_y$  يمكن اعتبارها متحسسات ضوئية في شروط تجريبية

محددة.

## خلاصة عامة

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان تعديل فجوة الطاقة خاصة ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  لما له من خصائص عديدة وتطبيقات مغرية، وذلك بغية تحسين خواصها من أجل استغلالها في مختلف التطبيقات العلمية.

## المخلص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي  $TiO_2$  بإضافة متحسسات ضوئية دراسة . النتائج المتحصل عليها في الأبحاث والدراسات السابقة أظهرت فعالية عالية لهذه التقنية في تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي  $TiO_2$  ، حيث تم التوصل إلى تعديل فجوة الطاقة عند درجة pH مثالية وتركيز عالي للمتحسس الضوئي، وأن أشباه الموصلات ذات الفجوة الضيقة يمكن أن تعمل كمتحسسات ضوئية في المجال المرئي وفي شروط تجريبية معينة.

**الكلمات المفتاحية:** المحفز الضوئي، التحفيز الضوئي، المتحسسات الضوئية، فجوة الطاقة.

## Résumé :

L'objectif ce travail est d'étudier le modification de la band d'énergie de photo catalyseur  $TiO_2$  par l'addition des photo sensibilisateurs, les résultats obtenues d'après la bibliographie ont montrés une efficacité élevé de cette technique, Où il a été atteint de modifier la band d'énergie à un pH idéal et une concentration élevée du sensibilisateur, et que les semi-conducteurs à band étroite peuvent agir comme photo sensibilisateurs, dans le domaine visible et dans certaines conditions expérimentales.

**Mots clés :** photo catalyseur, photo sensibilisateur, band d'énergie, conditions expérimentales.

## Abstract :

The objective of this work is to study the modification of the energy gap of  $TiO_2$  photocatalyst by the addition of photo sensitizers, the results obtained from the bibliography have shown a high efficiency of this technique, where it has been achieved from change the energy gap at an ideal pH and high sensitizer concentration, and that narrow band semi-conducteurs can act as photo sensitizers, in the visible range and Under certain experimental conditions.

**Keywords:** photocatalyst, photo sensitizer, energy gap, experimental condition.