

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص : كيمياء تحليلية

من إعداد: عباس منال، وناس ناريمان

بعنوان

دراسة نظرية حول تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي ثاني أكسيد  
التيتانيوم باستخدام طريقة التشويب

نوقشت علنا يوم: 2021/06/14 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. بن علي مصطفى
ممتحنة	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذة محاضرة (أ)	د. زنخري لويذة
مقررا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية: 2021 / 2020

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: عباس منال، وناس ناريمان

بعنوان

دراسة نظرية حول تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام طريقة التشويب

نوقشت علنا يوم: 2021/06/14 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. بن علي مصطفى
ممتحنة	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذة محاضرة (أ)	د. زنجري لويذة
مقررا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية: 2021 / 2020



## الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

بعد سنوات من الكد والعمل والاجتهاد.....وفقني الله بحوله وقوته إلى إتمام عملي هذا

الذي أتقدم بإهدائه لكل من كان له فضل في إنجازه ولو بكلمة طيبة

أهدي هذا العمل إلى روعي أمي الغالية التي على يقين أن أهازيح الفرحة

ستصل مسمعا حتى في قبرها

إلى أبي العزيز تاجي ومعلمي في الحياة رزقه الله الصحة والعافية

إلى أسرتي، إخوتي، رفقائي، وزملاء الدراسة، من زين الله طريقي بهم وخصني بقربهم

أساتذتي الذين سدوني نحو طريق الحق، الذين لم يبخلوني من علم نافع ولا من جهد وافر





## الإهداء

### بسم الله الرحمن الرحيم

بعد سنوات من الكد والعمل والاجتهاد.....وفقني الله بحوله وقوته إلى إتمام عملي هذا

الذي أتقدم بإهدائه لكل من كان له فضل في إنجازه ولو بكلمة طيبة

أهدي هذا العمل إلى روح أبي الطاهرة والغالية التي على يقين أن أهازيج الفرحة

ستصل مسمعه حتى في قبره

إلى أمي جنتي في الحياة وسندي الذي أتكى عليه يارب لا تجعلها تميل من تعب أو ضيق فيميل معها

عالمي كله رزقها الله الصحة والعافية

إلى أسرتي، إخوتي، رفقائي، وزملاء الدراسة، من زين الله طريقي بهم وخصني بقربهم

أساتذتي الذين سدّدوني نحو طريق الحق، الذين لم يبخلوني من علم نافع ولا من جهد وافر



وناس ناريمان



## شكر وتقدير:

الحمد لله والشكر لله نحمده ونستعينه ونستهديه ونعوذ بالله من شرور أنفسنا وسيئاتنا، أما بعد  
بعد شكر الله العلي القدير توفيقه وتسديده لنا، مالنا إلا أن نتقدم بخالص الشكر والتقدير والعرفان إلى  
الأستاذ المشرف الدكتور الأستاذ المشرف الدكتور " علاوي عبد الفتاح " على إرشاداته  
وتوجيهاته الحكيمة والرشيطة، طيلة إنجاز هذه المذكرة .

الشكر موصل أيضا لأستاذتنا الفاضلة " د.زنخري لويـزة " و" د.بن علي مصطفى " على منحنا فرصة  
مناقشة عملنا وإثرائه بتوجيهاتهم

كما ندين بجزيل الشكر لكل الطاقم الإداري لقسم الكيمياء

كل الشكر إلى من دعمنا من جنود الخفاء ..... ولكل من كان له عون في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة  
طيبة .

## قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
الفصل الأول	
16	الشكل(1-I): طرق الاكسدة الكهرو كيميائية
21	الشكل(2-I): عملية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات
22	الشكل(3-I): مبدا التحفيز الضوئي لأنابيب الزنك
24	الشكل(4-I): مخطط تصنيف أو طرق عمليات الأكسدة المتقدمة
الفصل الثاني	
31	الشكل(1-II): الأمواج الكهرومغناطيسي
32	الشكل(2-II): أنواع الاشعة الكهرومغناطيسية
38	الشكل(3-II): مخطط جابلونسكي للانتقالات الالكترونية الناتجة عن امتصاص الاشعة المرئية
40	الشكل(4-II): مساهمات بعض التخصصات الفرعية للكيمياء في التحفيز الضوئي
45	الشكل(5-II): مبدأ التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس
46	الشكل(6-II): عملية التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس
الفصل الثالث	
54	الشكل(1-III): آلية التحفيز الضوئي والمجال المحظور
57	الشكل(2-III): صورة لحجر القصدير
58	الشكل(3-III): البنية البلورية لأكسيد القصدير
60	الشكل(4-III): البنية البلورية لأكسيد النحاس
62	الشكل(5-III): البنية البلورية لأكسيد الزنك
63	الشكل(6-III): توضح الأشكال الرئيسية أكسيد الزنك غير العضوي
64	الشكل(7-III): خصائص عنصر التيتانيوم في الجدول الدوري
65	الشكل(8-III): مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم
66	الشكل(9-III): فجوة الطاقة لـTiO <sub>2</sub>
67	الشكل(10-III): الهياكل البلورية لأطوار TiO <sub>2</sub> الثلاث (الرمادي ذرة Ti.الأحمر ذرة O)
68	الشكل(11-III): البنية البلورية لطور الروتيل
68	الشكل(12-III): البنية البلورية لطور البروكيت
69	الشكل(13-III): توضح البنية البلورية لطور الأناتاز
71	الشكل(14-III): يوضح آلية عمل المحفز TiO <sub>2</sub>

## الفصل الرابع

- 78 الشكل (1-IV): توزيع مجالات الطول الموجي لطيف الشمسي
- 81 الشكل (2-IV): تشويب أشباه الموصلات بطريقة الإنتشار الحراري
- 82 الشكل (3-IV): رسم توضيحي لجهاز الزرع الأيوني
- 85 الشكل (4-IV): آلية التشويب بالأيونات المعدنية
- 85 الشكل (5-IV): آلية التشويب بالأيونات غير المعدنية
- 87 الشكل (6-IV): منحني يوضح أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لعينات الـ  $TiO_2$  المكلسنة عند  $400C^\circ - 500C^\circ$
- 89 الشكل (7-IV): نسبة تفكك الفينول في الضوء المرئي لمدة 3 ساعات.
- 91 الشكل (8-IV): منحني يوضح أطياف امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لـ a، b، c
- 92 الشكل (9-IV): أطياف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية لـ  $TiO_2$  عند (120-140-  
(  $160-180 C^\circ$ )
- 94-93 الشكل (10-IV): أطياف الامتصاص لـ  $TiO_2$  المشوب بـ B و Zr و B-Zr معا
- 95 الشكل (12-IV): امتصاصية مختلف العينات في الأشعة UV-VIS

## قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
الفصل الأول	
9	الجدول(1-I): يوضح بعض الملوثات العضوية المدرجة في إتفاقية ستوكهولم
12	الجدول(2-I): يوضح إمكانية الإختزال المعيارية لبعض المؤكسدات
17	الجدول(3-I): أداء عمليات الأكسدة
الفصل الثاني	
44	الجدول (1-II): تفكيك بعض الملوثات بواسطة المحفزات الضوئية
الفصل الثالث	
55	الجدول(1-III): فجوات الطاقة لبعض المحفزات الضوئية
56	الجدول(2-III): بعض أشباه الموصلات (المواد الهجينة) المختارة في التحفيز الضوئي
59	الجدول(3-III): وضع الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير
61	الجدول(4-III): يوضح بعض الخصائص الأساسية لـ CuO في درجة حرارة الغرفة
63	الجدول(5-III): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO
66	الجدول(6-III): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ TiO <sub>2</sub>
70	الجدول(8-III): يوضح المقارنة بين بعض خصائص أطوار الـ TiO <sub>2</sub> الثلاث
الفصل الرابع	
84	الجدول(1-IV): تصنيف الايونات المعدنية وغير المعدنية
86	الجدول(2-IV): تأثير تغيرات درجة الحرارة على فجوة الطاقة
88	الجدول(3-IV): نتائج والخصائص الفيزيائية والكيميائية لعملية الكلسنة
91	الجدول(4-IV): تغيرات الخصائص الفيزيائية لعينات الـ TiO <sub>2</sub> المشوبة
92	الجدول(5-IV): تأثير درجة الحرارة على تحلل (MO) في وجود N-TiO <sub>2</sub>
94	الجدول(6-IV): تأثير نسبة تشويب الـ TiO <sub>2</sub> بكل من Zr ، B ، Zr-B على فجوة الطاقة
95	الجدول(1-IV): فجوات الطاقة للعينات المدروسة



الفهرس

الصفحة	المحتوى
I	الإهداء
III	شكر وتقدير
V	قائمة الأشكال
XI	قائمة الجداول
XII	قائمة الرموز
XIII	الفهرس
1	مقدمة عامة
3	مراجع المقدمة عامة
الفصل الأول	
4	I- طرق الأكسدة المتقدمة
4	I-1. تمهيد
4	I-2. مفهوم التلوث البيئي
4	I-2-1. تلوث الهواء
5	I-2-2. تلوث التربة
5	I-2-3. تلوث المياه
6	I-2-3-1. ملوثات المياه
6	أ/- الملوثات العضوية
7	ب/- الملوثات العضوية الثابتة
7	ب-1. تأثيرها على الإنسان
7	ب-2. الخصائص المشتركة
8	ب-3. أنواع الملوثات العضوية الثابتة
9	I-2-5. طرق معالجة المياه الملوثة
9	I-2-5-1. معالجة فيزيائية وميكانيكية
9	I-2-5-2. معالجة بيولوجية (حيوية)
10	I-2-5-3. معالجة كيميائية
10	أ/- الترسيب الكيميائي
10	ب/- التحليل الكهربائي

10	ج-/الأكسدة الكيميائية
11	3-I. عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs)
12	I-3-1. تعريف جذور الهيدروكسيل
13	I-3-2. تصنيف عمليات الأكسدة المتقدمة
13	I-2-3-1. عمليات الكيميائية
14	أ- / تصنيف العمليات الكيميائية
14	أ - 1. الأوزون $O_3$
14	أ - 2. $O_3/H_2O_2$
15	أ - 3. فنتون $Fe^{+2}/H_2O_2$
15	أ - 4. الأكسدة سونوكيميائية (الموجات فوق الصوتية)
16	أ-5. الأكسدة الكهرو كيميائية
16	ب- / مزايا العمليات الكيميائية
17	I-2-2-3. العمليات الضوئية
18	أ- العمليات الضوئية المتجانسة
18	أ-1. $O_3 / UV$
19	أ-2. $H_2O_2 / UV$
19	أ-3. فوتو فنتون ( $Fe^{+2}/H_2O_2 / UV$ )
20	أ - 4. $H_2O_2 / O_3 / UV$
20	ب- / العمليات الضوئية غير المتجانسة
21	ب-1. $ZnO / UV$
22	ب- 2. $TiO_2 / UV$
23	I-4. مقارنة بين طرق AOPs
23	I-5. مجالات تطبيق الـ AOPs
24	I-6. فوائدها
25	مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني

29	II-عموميات عن الكيمياء الضوئية
29	II-1. تمهيد
30	II-2. تعريف الكيمياء الضوئية

30	3-II. الضوء
31	1-3-II. تصنيف الاشعة الضوئية
32	2-3-II. المصادر الضوئية
32	1-2-3-II. المصباح القوسي
33	2-2-3-II. المصباح المتوهج او المصباح الوهاج
33	3-2-3-II. مصباح الفلوريسنت
33	4-2-3-II. مصباح الليزر
33	5-2-3-II. مصباح بخار الزئبق
33	3-3-II. تعريف التفاعل الضوئي الكيميائي
34	4-3-II. مبدا التفاعل الكيميائي الضوئي
34	5-3-II. امتصاص الضوء
35	أ- حساب كمية الطاقة الممتصة
36	6-3-II. الانتقالات الالكترونية (مخطط جابلونسكي)
38	7-3-II. التفاعلات الكيميائية الضوئية
38	أ- التفاعل الاولي
38	ب- التفاعل الثانوي
39	4-II. التحفيز
39	5-II. التحفيز الضوئي
39	1-5-II. تاريخ ومجال تطبيق التحفيز الضوئي
42	6-II. التفكك الضوئي
42	1-6-II. التفكك الضوئي المباشر
43	2-6-II. التفكك الضوئي غير المباشر (المحفز)
43	أ- التفكك الضوئي المحفز المتجانس
44	ب- التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس
45	ب-1- مبدأ التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس
46	ب-2- عملية التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس
46	3-6-II. مزايا التفكك الضوئي المحفز
47	مراجع الفصل الثاني

## الفصل الثالث

51	III. المحفزات الضوئية
51	III-1. تمهيد
51	III-2. المحفز
52	III-3. المحفز الضوئي
52	III-3-1. أنواع المحفزات الضوئية
53	III-3-2. فوائد المحفزات الضوئية
53	III-4. أشباه الموصلات (أنصاف النواقل)
53	III-4-1. تعريف
54	III-4-2. فجوة الطاقة
56	III-4-3. أنواع أشباه الموصلات
57	III-5. أكاسيد المعادن شبه الموصلة
57	III-5-1. أكسيد القصدير $\text{SnO}_2$
59	III-5-2. أكسيد النحاس $\text{CuO}$
60	III-5-3. أكسيد الزنك $\text{ZnO}$
62	III-5-3-1. الخصائص الكيميائية والفيزيائية لـ $\text{ZnO}$
64	III-5-3-2. استخدامات وتطبيقات $\text{ZnO}$
64	III-5-4. ثاني أكسيد التيتانيوم $\text{TiO}_2$
64	III-5-4-1. التيتانيوم $\text{Ti}$
65	III-5-4-2. ثاني أكسيد التيتانيوم $\text{TiO}_2$
67	III-5-4-3. البنية البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم
67	أ- /الروتيل
68	ب- /البروكيت
69	ج- /الأناتاز
70	III-5-4-4. آلية عمل الـ $\text{TiO}_2$
72	III-5-4-5. تطبيقات واستخدامات ثاني أكسيد التيتانيوم
74	مراجع الفصل الثالث

## الفصل الرابع

78	IV- تشويب الـ $TiO_2$
78	IV-1. تمهيد
79	IV-2. تعريف التشويب
79	IV-3. تشويب أشباه الموصلات
79	أ/ - التشويب من نوع n
80	ب/ - التشويب من نوع p
80	IV-4. طرق عملية التشويب
80	IV-4-1. الإنتشار الحراري
81	IV-4-2. الزرع الأيوني
82	IV-4-3. التشويب بالتبخير الثنائي
82	IV-4-4. التشويب بالليزر
83	IV-4-5. التشويب بالإذابة في المحلول
83	IV-4-6. التشويب بطريقة Sol gel
83	IV-4-7. التشويب بالطريقة الحرارية المائية
84	IV-5. تشويب الـ $TiO_2$
84	IV-5-1. التشويب بالأيونات المعدنية
85	IV-5-2. تشويب الأيونات غير المعدنية
86	IV-6. دراسات سابقة حول تشويب الـ $TiO_2$
86	IV-6-1. تشويب الـ $TiO_2$ بالفلور ( $F-TiO_2$ )
87	IV-6-2. تشويب الـ $TiO_2$ بـ ( $N-TiO_2$ ) و ( $C-TiO_2$ ) و ( $N-C-TiO_2$ )
89	IV-6-3. تشويب الـ $TiO_2$ بـ Ni و Ce و B
90	IV-6-4. تشويب $N-TiO_2$

91	1-4-6-IV. تغيير المذبيات
92	2-4-6-IV. تغيرات درجة الحرارة
93	5-6-IV. تشويب الـ $TiO_2$ بـ ( $B-TiO_2$ )، ( $Zr-TiO_2$ )، ( $B-Zr-TiO_2$ )
95	6-6-IV. تشويب الـ $TiO_2$ بـ Fe المحمل على الكربون النشط AC
96	الخلاصة
98	مراجع الفصل الرابع
102	الخلاصة العامة
/	ملخص

مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

يعد التلوث بمختلف أنواعه من أبرز مشاكل العصر لتأثيره المباشر على الإنسان والنظام البيئي بصفة عامة، حيث يحدث التلوث نتيجة للتغير الحاصل في الخواص الفيزيائية أو الكيميائية أو البيولوجية في الوسط البيئي وتنتج تلك التغيرات بسبب وجود مواد أو عوامل ملوثة بتراكيز مختلفة تكون ضارة بالكائنات الحية بصفة مباشرة أو غير مباشرة، تلك المواد أو العوامل تنتج من مصادر طبيعية أو غير طبيعية لذلك فإن إزالة المواد الملوثة أصبحت ضرورة حتمية وملحة. [1]

غالبا ما تظهر تقنية المياه الملوثة التي يتم معالجتها بطرق بيولوجية عيوبا كبيرة، خاصة في إزالة بعض الملوثات العضوية الثابتة الموجودة في النفايات السائلة الصناعية والزراعية، والتي تعتبر غير قابلة للتفكك كيميائيا أو بيولوجيا بفعل المؤكسدات العادية لذلك تم اللجوء إلى طرق حديثة لتفكيك هذا النوع من الملوثات تسمى "عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs)". [2]

أدت التطورات الأخيرة في مجال المعالجة الكيميائية للمياه على تحسين عمليات التفكك التأكسدي للمركبات العضوية في الوسط المائي من خلال تطبيق عمليات الأكسدة المتقدمة، إذ تعتبر تقنية واعدة ومكملة أو بديلة لبعض الطرق التقليدية (الامتزاز على الكربون النشط، الترسيب، التليد). بحيث تهدف هذه الطريقة إلى التمدن الكلي للملوثات المائية. [3]

يعتبر التحفيز الضوئي إحدى عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) الذي حظي بإهتمام واسع في معالجة المياه، خاصة التحفيز بأشباه الموصلات ( $TiO_2, SnO, ZnO, \dots$ ) من بين المحفزات الضوئية الأكثر استخداما لإزالة الملوثات تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) هو ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  المهيمن والأكثر دراسة على نطاق واسع بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية الاستثنائية، بالإضافة إلى تكلفته المنخفضة ونشاطه التحفيزي الضوئي المرتفع. عيبه الرئيسي هو أن نشاطه التحفيزي محدود في



المنطقة المرئية، من أجل ذلك كان من الضروري التفكير في طرق فيزيائية أو كيميائية تؤدي إلى إزاحة امتصاص هذا المحفز الضوئي إلى المنطقة المرئية وبالتالي استغلال الطاقة الشمسية في هكذا بحوث وأعمال.

حتى تتمكن من إزاحة امتصاص الـ  $TiO_2$  إلى المنطقة المرئية لبدأ من إجراء تعديلات في البنية الإلكترونية على الـ  $TiO_2$  و من أشهر الطرق المعتمدة في هذه العمليات هي طريقة التشويب [4,5,6]. تعرف عمليات التشويب بأنها إضافة لشوائب معينة (أيونات معدنية أو غير معدنية) بنسب قليلة جدا إلى أشباه الموصلات. [7]

بناء على هذا اخترنا موضوع مذكرتنا المتمثل في دراسة نظرية الأبحاث والدراسات التي تناولت عمليات تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي ثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام طريقة التشويب ومحاولة الخروج بنتائج من هذه الدراسات وكذلك إعطاء تفسير علمي ومناسب لهذه النتائج.

قسمنا مذكرتنا هاته إلى مقدمة عامة وأربعة فصل، تناولنا في الفصل الأول التلوث بصفة عامة ودراسة طرق الأكسدة المتقدمة، الفصل الثاني يتضمن التفكك الضوئي المحفز، كما تطرقنا فيه إلى عموميات حول الضوء، في الفصل الثالث تمت دراسة المحفزات الضوئية بصفة عامة و ثاني أكسيد التيتانيوم بصفة خاصة، تم تكريس الفصل الرابع للإعطاء فكرة عن عملية التشويب و الدراسة النظرية لبعض الأبحاث ودراسات سابقة التي تناولت موضوع تشويب الـ  $TiO_2$  وكذلك عرض مجمل للنتائج التي تم التوصل إليها في هذه الدراسات ومحاولة إعطاء تفسير علمي لها، ختمنا مذكرتنا بخلاصة عامة جمعنا فيها أهم النقاط التي وردت في المذكرة وتم التركيز فيها على نتائج الفصل الرابع .

## مراجع المقدمة العامة :

[1] خليفة فاطمة الزهراء، ماضي صليحة (2020)، تحضير ألياف عرجون نخيل التمر الخام والمعالجة

كيميائيا كمواد مازة للتقليل من الملوثات العضوية المائية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[2] Benomara, A. (2017). *Élimination photolytique et photocatalytique de la diéthylènetriamine en solution aqueuse* (Doctoral dissertation).

[3] Djeralfia, R., & Fakir, A. A. (2015). *Elimination du bleu de methylene par le procede d'oxydation avancee" fenton"* (Doctoral dissertation, université de bouira).

[4] Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J., & Pillai, S. C. (2019). Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1021-1064.

[5] Mika Sillanpaa. *Advanced oxidation processes*. Departmental of civil and Environmental Engineering. Florida International University. Miami. FL. US. ELSEVIER

Bloh, J. Z., Folli, A., & Macphee, D. E. (2014). Adjusting nitrogen doping level in [6] titanium dioxide by codoping with tungsten: properties and band structure of the resulting materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 21281-21292

## الفصل الأول

### طرق الأكسدة المتقدمة

**I- طرق الأكسدة المتقدمة :****I-1. تمهيد :**

إذا كانت البيئة موطن الحياة فإن أول ما يجب تحقيقه هو الحفاظ على البيئة من التلوث، ومن بين الموارد البيئية المعرضة للتلوث " الهواء، التربة، المياه " والتي يسبب تلوثها خطرا كبيرا على البيئة والصحة العامة للحيوان والإنسان وهذا نتيجة التغيرات في الخواص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية لها. التطورات الحاصلة في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي أدت إلى تطوير أساليب مختلفة لمعالجة المياه من بين هذه الأساليب تقنيات أو طرق الأكسدة المتقدمة، فلماذا سنتطرق لعرض نبذة علمية عن ذلك. [1]

**I-2. مفهوم التلوث البيئي :**

التلوث البيئي هو عبارة عن وجود مادة أو مواد غريبة في أي مكون من مكونات البيئة يجعلها غير صالحة للاستعمال أو يحد من استعمالها. [2]

كما يعرف على انه وجود مواد ملوثة بتركيز مختلفة تكون ضارة بالكائنات الحية والتربة والماء والهواء من مصادر طبيعية وغير طبيعية وتلحق ضررا كبيرا بالبيئة. [3]

حيث يعد التلوث بمختلف أنواعه من أبرز مشاكل العصر لتأثيره المباشر على الإنسان والنظام البيئي بصفة عامة.

**I-2-1. تلوث الهواء :**

هو عبارة عن تغير في تركيبة الهواء سواء كان ذلك عن طريق " الغازات- الأدخنة- الغبار- الرماد- مواد مشعة " [4].

بعبارة أخرى كل شيء من صنع الإنسان بإمكانه أن يطلق انبعاث في الهواء يعتبر تلوث هوائي لأنها تغير المادة الكيميائية للغلاف الجوي الطبيعي. [5]

بحيث يتم التخلص من ملوثات الهواء بعدة تقنيات أبرزها: استخدام مرشحات الهواء، جهاز

السيلكون المرسب الديناميكي. [3]

### 2-2-I. تلوث التربة :

التربة هي إحدى موارد البيئة المتجددة تتكون من مواد صلبة عضوية وغير عضوية، وتعد من العناصر البيئية بعد الهواء والماء، فهي تؤلف جزءاً لا يتجزأ من المنظومة البيئية، بحيث تتبادل المادة والطاقة مع النظامين المائي والهوائي.

تلوث التربة يعني دخول مواد غريبة أو زيادة في تركيز إحدى مكوناتها الطبيعية مما يؤدي إلى التغيير في التركيب الكيميائي والفيزيائي لها.

وأيضاً إذا وجد ما يخل بوظائف التربة عن أداء مهامها فهو يعتبر تلوث وإجهاد لها. وهذه المواد التي يطلق عليها ملوثات قد تكون مبيدات أو مواد وأسمدة كيميائية أو نفايات صناعية أو النفايات المشعة [2].

### 3-2-I. تلوث المياه :

الماء هو أهم الموارد التي استغلها الإنسان أكثر من أي مورد طبيعي آخر لقوت حياته، حيث مخزون معظم المياه في هذا الكوكب متواجد في المحيطات والقمم الجليدية التي يصعب استعادتها لتلبية احتياجاتنا المتنوعة، فمعظم مصادر المياه المستخدمة لتلبية طلبنا من الأمطار التي تترسب في موارد المياه السطحية والجوفية. كمية هذه المياه الصالحة للاستخدام محدودة للغاية على الرغم من أن المياه يتم تنقيتها باستمرار، إلا أن تلوث المياه ظهر كواحد من أهم المشاكل البيئية في الآونة الأخيرة. [6]

يعرّف تلوث المياه على أنه أي تغيير في الخصائص البيولوجية والفيزيائية والكيميائية الذي يجعل

نوعية المياه التي نتعامل معها غير ملائمة للاستخدام. [7]

## ✓ التغير الفيزيائي:

تشمل التغيرات التي تطرأ على للمياه وتتمثل في: اللون، الطعم والرائحة، التوصيل الكهربائي والقساوة، درجة الحرارة، العكارة والمواد العالقة.

## ✓ التغير البيولوجي:

تشمل طبيعة وعدد الكائنات الحية الدقيقة مثل البكتيريا، والطفيليات والفطريات والفيروسات التي يمكن أن تتواجد فيها.

## ✓ التغير الكيميائي:

يشمل التغير في التركيب الكيميائي، وطبيعة وتركيز المعادن والشوارد والأملاح، والرقم الهيدروجيني (pH)، وغيرها من الخصائص الكيميائية. [8]

## I-2-3-1. ملوثات المياه :

تعرف الملوثات بحسب برنامج الأمم المتحدة للبيئة بأنها أي مادة فيزيائية أو كيميائية أو عضوية أو إشعاعية موجودة في المياه تعمل على تدني جودة أو نوعية هذه المياه، وتشكل خطورة تمنع من الاستفادة منها. [8]

تتميز مياه الصرف الصناعية والزراعية بوجود العديد من الملوثات العضوية وغير العضوية ذات أهمية بيئية [9] لهذا سنتطرق إلى نوعين من الملوثات تتمثل فيما يلي:

## أ- الملوثات العضوية:

يتوقف التلوث العضوي في الماء على طبيعة المادة العضوية نفسها وهي قابلة للتحلل أم لا، وما هي درجة تحللها. حيث تتمثل المواد العضوية في المواد التالية:

- الكربوهيدرات وهي مواد كربونية.

- الدهون وهي مواد صعبة التحلل.
- البروتينات وهي مواد عضوية نيتروجينية.
- مركبات الفوسفور العضوي والمركبات الكبريتية.
- مركبات عضوية أخرى كالليوريا.

يؤثر التلوث العضوي على النظام البيئي ومن أهم تأثيرات المواد العضوية على الماء ما يلي:

1- التأثير على تبادل وازن الأكسجين الذائب في الماء وعلى الصفات والخواص الكيميائية للمجاري المائية.

2- التأثير على نواتج البناء والهدم وتنوع الأحياء المائية. [10]

ب/- الملوثات العضوية الثابتة:

هي مجموعة من الملوثات الكيميائية عالية الخطورة والتي تهدد صحة الإنسان والنظام البيئي (غالبا

ما يكون مصدر هاته الملوثات العضوية الثابتة أنشطة بشرية وغير بشرية).

فهي تعمل كمبيدات قوية للآفات أو كمواد كيميائية تستخدم للأغراض الصناعية. [11,12,13]

ب-1. تأثيرها على الإنسان:

✓ أمراض السرطان والأورام الخبيثة.

✓ اضطرابات الأعصاب والقدرة على التركيز ومشاكل سلوكية مثل العنف والجرائم.

✓ أمراض نقص المناعة.

✓ مشاكل الإنجاب وتشوهات الأجنة والولادات المبكرة. [13]

ب-2. الخصائص المشتركة:

✓ تعد هذه الملوثات سامة جدا.

- ✓ تعد ثابتة، أي تبقى لسنوات أو حتى لعقود من الزمن قبل أن تتحلل إلى أشكال أقل خطورة.
- ✓ تتبخر وتنتقل عبر مسافات طويلة عن طريق الهواء والمياه.
- ✓ تتراكم في الأنسجة الدهنية. [13].

### ب-3. أنواع الملوثات العضوية الثابتة :

حسب اتفاقية ستوكهولم يوجد 21 نوع من الملوثات العضوية الثابتة كما هو موضح في الجدول-1)

I) من أبرزها ما يلي [13] :

- الألد رين.
- سداسي كلور حلقي الهكسان ألف.
- الكلورودين.
- سداسي كلور حلقي الهكسان باء.
- الكلوروديكون.
- خماسي كلور البنزن.
- الأندرين.
- الديوكسينات.
- سباعي الكلور.
- ثنائي الفينيل متعدد الكلور
- مادة (دي دي تي).
- إيثر رباعي البروم ثنائي الفينيل وإيثر خماسي البروم ثنائي.



**جدول (I-1) : بعض الملوثات العضوية المدرجة في اتفاقية ستوكهولم [13]**

الاسم	الاستخدام	طريقة المثابرة	طريقة التأثير
أندرين	مبيدات ومبيدات حشرية.	له نصف عمر طويل و يستمر في التربة 12 عام.	سامة للأسماك، تلف الجهاز العصبي.
سباعي الكلور	مبيدات ومبيدات حشرية	تراكم بيولوجي شديد الثبات في البيئة يكون في الأغذية المصنعة.	مادة مسرطنة لها سمية عالية وتركيز منخفض
ثنائي بنزوفيران متعدد الكلور PCDF	يتم انتاجه اثناء تصنيع PCBs والديكسونات.	دخل للبيئة من خلال النفايات والسيارات.	مادة كيميائية مسرطنة تسبب تسما للرضع وتضعف الهرمونات للكائنات الحية.

**I-2-5. طرق معالجة المياه الملوثة :**

يتم معالجة المياه والتخلص من الملوثات بطرق وآليات مختلفة ومتعددة، الغرض الرئيسي من معالجة

المياه هو التخلص من المواد الصلبة والعضوية من بين هذه التقنيات [14] :

**I-2-5-1. معالجة فيزيائية وميكانيكية :**

هي طرق المعالجة التي تعتمد على القوى الطبيعية والفيزيائية، وكانت هذه أول الطرق المستخدمة

في معالجة مياه الصرف ومازالت، تشمل العديد من العمليات، أهمها عمليات الفصل والتنقية، الترسيب

والفلتر " الترشيح "، التهوية اللازمة للمعالجة البيولوجية. [8]

**I-2-5-2. معالجة بيولوجية (حيوية):**

المعالجة البيولوجية للمياه الملوثة يمكن أن تكون هوائية أو لاهوائية. حيث تتطلب المعالجة الهوائية

توفير أكسجين كافي لكائنات الدقيقة من أجل تحويل المواد العضوية إلى كتل ومواد بسيطة، أما المعالجة

اللاهوائية فهي تعمل على تحويل المواد العضوية إلى ميثان وهيدروجين وأمونيا في غياب الأكسجين.

تتلخص أهم أعمال عمليات المعالجة البيولوجية فيما يلي:

✓ إزالة المحتوى البيولوجي الكربوني.

✓ تحويل الأمونيا، أو النيتروجين العضوي إلى نترات.

✓ تحويل النترات إلى النيتروجين يتطاير في الجو "نزع النيتروجين". [3]

### I-2-5-3. معالجة كيميائية :

تشمل طرق المعالجة الكيميائية لمياه الصرف الصناعي على إضافة كيمياويات، إذ تعتمد على حدوث تفاعلات كيميائية من أجل التخلص أو تحويل الملوثات إلى مواد يسهل فصلها، توجد عمليات متنوعة للقيام بالمعالجة الكيميائية منها:

#### أ/-الترسيب الكيميائي:

هو تغيير شكل المواد المذابة في الماء إلى جزيئات صلبة، يستخدم لإزالة المكونات الأيونية من الماء بإضافة أيونات مضادة لتقليل قابلية الذوبان، يتم استخدامه في المقام الأول لإزالة الكاتيونات المعدنية كما يستخدم أيضا لإزالة الانيونات مثل الفلوريد وكذلك الجزيئات العضوية مثل ترسيب الفينولات والأمينات العطرية بواسطة الأنزيمات.

#### ب/-التحليل الكهربائي:

هو تحلل أو تفكك المواد العضوية وغير العضوية بواسطة تيار كهربائي، يعد التحلل الكهربائي من أقدم عمليات معالجة مياه الصرف الصحي حيث تم توجيهه نحو توليد  $C_{12}$  و  $O_3$  لإزالة الروائح الكريهة وتطهير مياه الصرف الصحي.

#### ج/-الأكسدة الكيميائية:

هي عملية تنطوي على نقل الإلكترونات من كاشف مؤكسد إلى الأنواع الكيميائية المؤكسدة أي استخدام كواشف الأكسدة مثل بيرو كسيد الهيدروجين، وثاني أكسيد الكلور، والأوزون للحد من المركبات

العضوية، في هندسة مياه الصرف الصحي حيث تستخدم الأكسدة الكيميائية بشكل كبير في إزالة الملوثات شديدة السمية من مياه الصرف الصناعي وإزالة مخلفات المحاليل الملحية. [3]

بالإضافة إلى وجود طرق أخرى للمعالجة مثل الترسيب، الترشيح، الامتزاز، فهي تعتبر طرق فصل غير مدمرة أي أنه يتم إزالتها فقط وتحول إلى مراحل أخرى. [15]

الملوثات الثابتة لا تتفكك بفعل المؤكسدات العادية المعروفة، كما أنها غير قابلة لتفكك كيميائياً في الطبيعة لذلك تم اللجوء إلى طرق حديثة لتفكك هذا النوع من الملوثات تسمى طرق الأكسدة المتقدمة (AOPs).

### 3-I. عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs):

في العقود القليلة الماضية أدى الطلب المتزايد من المجتمع لتطهير وإزالة السموم من المياه ذات مصادر مختلفة إلى تطوير تقنيات معالجة المياه الملوثة، للوصول إلى طرق أكثر فعالية (معالجة بيولوجية - معالجة فيزيائية تقليدية - معالجة كيميائية)، هذه الطرق غير كافية لمعالجة بعض الملوثات التي يصعب التعامل معها في هذه الحالات يمكن إزالة الملوثات باستخدام فئة خاصة من تقنيات الأكسدة المعروفة باسم عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs). [16,17]

تتشكل عمليات الأكسدة المتقدمة من طرق مهمة وواحدة وفعالة وصديقة للبيئة "تقنيات نظيفة". تعتبر تقنية تنافسية للغاية، تم تطويرها لإزالة الملوثات العضوية الثابتة بشكل أساسي. [7,18,19]

كما تعرف على أنها تقنيات فعالة من حيث التكلفة وتؤدي إلى أكسدة مجموعة متنوعة من المركبات غير قابلة للتحلل، فقد أظهرت هذه العمليات إمكانيات كبيرة في معالجة الملوثات، سواء كانت بتركيزات عالية أو منخفضة. [9]

كما عرف **GLAZ** عمليات الأكسدة المتقدمة على أنها عمليات تتضمن توليد أنواع أو جذور مؤكسدة قوية شديدة التفاعل مثل ( $\text{ROO}^\bullet \cdot \text{OH}^\bullet \cdot \text{O}_2^\bullet \cdot \text{SO}_4^\bullet$ ) بكميات كافية، خاصة الهيدروكسيل  $\text{OH}^\bullet$

[16] غير الانتقائية [6]، تستخدم لتحليل المركبات العضوية الموجودة في وسط ما "مياه الصرف الصحي - التربة" [15] جذور الهيدروكسيل لديها إمكانية عالية للأكسدة  $E=2.8$  v كما هو موضح في الجدول (I-2) ، أي أنها قادرة على أكسدة جميع المركبات العضوية بكل أصنافها مما يؤدي إلى اكتمال تمعدن هذه المركبات وتشكيل  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ . [6,15]

الجدول (I-2) : إمكانية الاختزال القياسية لبعض المؤكسدات بالفولط (V) مقارنة بقطب الهيدروجين

العادي (E=0 v) [15]

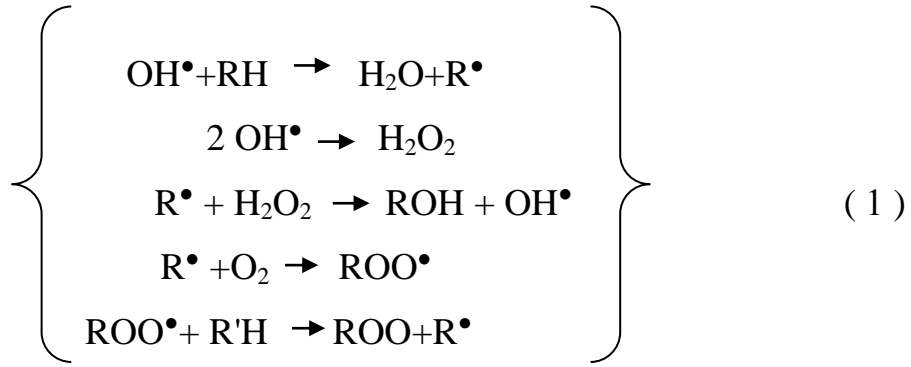
المؤكسد	الجهد القياسي (v)
Fluorine ( $\text{F}_2$ )	3.03
Hydroxy radical $\text{OH}^\bullet$	2.80
Ozone ( $\text{O}_3$ )	2.07
Hydrogenperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1.77
Potassium permanganate	1.67
( $\text{KMnO}_4$ ) Chlorinedioxide ( $\text{ClO}_2$ )	1.50
Chlorine ( $\text{Cl}_2$ )	1.36
Bromine ( $\text{Br}_2$ )	1.09

أكثر الأنواع المؤكسدة المتوفرة هي جذور الهيدروكسيل، لذلك معظم عمليات الـ AOPs لمعالجة النفايات تعتمد على توليد جذور الهيدروكسيل لبدء عملية الأكسدة. [20]

### I-3-1. تعريف جذور الهيدروكسيل:

هو مؤكسد قوي غير انتقائي بمجرد إنتاجه فإنه يهاجم جميع العناصر العضوية، فالهجوم من قبل جذور الهيدروكسيل يؤدي إلى تفكيك كامل للمركب العضوي وبالتالي يقل تركيزه. [14]

في وجود المركبات العضوية تتفاعل جذور الهيدروكسيل عبر عدد من المسارات لتوليد جذور عضوية تفاعلية تخضع لتفاعلات إضافية تؤدي عادة إلى أكسدة الركيزة العضوية. التفاعل الشائع هو استخراج ذرة الهيدروجين لبدء أكسدة سلسلة جذرية (معادلة 1):



يمكن لجذر الهيدروكسيل أن يضاف إلى الروابط المزدوجة في الجزيئات غير المشبعة والعطرية، مما يؤدي مرة أخرى لتوليد جذور مؤكسدة جزئياً قادرة على المشاركة في أكسدة السلسلة الجذرية.

هناك أيضاً بعض الأدلة على أنه في حالة المواد العضوية المهلجنة، فإن الهيدروكسيل يؤدي إلى هجوم جذري بشكل مفصل يؤدي بدوره إلى استبدال الهالوجين بجذر الهيدروكسيل، بحيث هناك عدد من الطرق لتوليد جذر الهيدروكسيل التي يكون لها تطبيق في AOPs [21].

### 2-3-I. تصنيف عمليات الأكسدة المتقدمة :

تصنف عمليات الأكسدة المتقدمة إلى فئتين رئيسيتين كما موضحة في الشكل (4-I) :

#### 1-2-3-I. عمليات الكيمائية :

عمليات الكيمائية هي عمليات قائمة على نقل الإلكترونات من كاشف مؤكسد إلى أنواع كيمائية المؤكسدة [3].

تتم الأكسدة الكيمائية باستخدام الكلور أو الأوزون أو بيروكسيد الهيدروجين حالياً في معالجة الملوثات الصعبة أو على الأقل تحويلها إلى منتجات قابلة للتحلل وغير ضارة. تتضمن عمليات الأكسدة المتقدمة الكيمائية عدة طرق لتوليد جذور الـ  $\text{OH}^\bullet$  في غياب الضوء، [16] كما تستخدم بعض هذه الطرق الأوزون ( $\text{O}_3$ ) لتوليد جذور الهيدروكسيل  $\text{OH}^\bullet$  شديدة التفاعل، وكذلك استخدام الحديد كمحفز يعمل بنظام فنتون بالإضافة إلى طرق الكيمائية وصوتية.

أ /-تصنيف العمليات الكيميائية :

أ - 1. الأوزون O<sub>3</sub> :

تم استخدام الأوزون بشكل كبير وشائع للتطهير ومعالجة المياه في السنوات الأخيرة لكونه غير ضار لمعظم الكائنات الحية، يعتبر الأوزون O<sub>3</sub> عامل مؤكسد قوي له قدرة أكسدة عالية (E=2.07ev) تمكنه من التفاعل مع العديد من المركبات العضوية، يمكن أن تحدث الأكسدة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، ففي مسار الأكسدة المباشر تتفاعل جزيئات الأوزون مباشرة مع المركبات العضوية وغير العضوية عن طريق الإضافة الكهربية (الالكتروفيلية)، يحدث الهجوم الالكتروفيلي للأوزون على الذرات ذات الشحنة السالبة (N.O. P أو الكربون النيكل فيلي) أو على الروابط C-C و C-N و N=N . أما الأكسدة بشكل غير مباشر، يمكن أن يتفاعل الأوزون عبر مسارات جذرية (تتضمن بشكل أساسي OH• ) التي تبدأ بتحلل الأوزون والذي يعتمد على قيمة الأس الهيدروجيني، حيث أن الزيادة في الـ pH ترافقها الزيادة في معدل التحلل ونصف عمر الأوزون (اقل من 1 دقيقة). لا يتم وصف العملية التي تستخدم الأوزون على أنها AOPs إلا عندما يتحلل الأوزون لتوليد جذور الهيدروكسيل (كما موضح في المعادلة 2)، وهو تفاعل يتم تحفيزه بواسطة أيونات الهيدروكسيد (OH<sup>-</sup>) في وسط قلوي أو بواسطة كاتيونات معدنية [15,22,23] إنتقالية

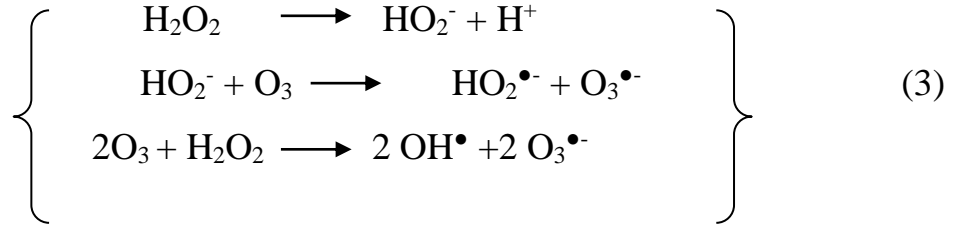


أ-2.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

يمكن أن تؤدي إضافة بيروكسيد الهيدروجين إلى الأوزون إلى بدء عملية تحلل الأوزون، مما يسمح إلى تكوين جذور الهيدروكسيل OH•. بحيث تتضمن هذه العملية توليد القاعدة المرافقة لبيروكسيد

الهيدروجين  $\text{HO}_2^-$  والتي تتفاعل مع  $\text{O}_3$  مما ينتج عنه توليد جذور  $\text{OH}^\bullet$  كما موضح في المعادلة (3).

[22,24]



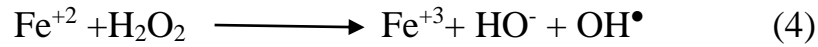
أ- 3. فنتون  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  :

تم اكتشافها من طرف المهندس الكيميائي هنري جون هورستمان فنتون (1854-1929) [15] و

هو عبارة عن مزيج من محلول بيروكسيد الهيدروجين وأيونات الحديد في وسط حمضي [22] مما يؤدي

إلى تحلل  $\text{H}_2\text{O}_2$  إلى أيون الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  وجذر الهيدروكسيل  $\text{OH}^\bullet$

و أكسدة  $\text{Fe}^{+2}$  إلى  $\text{Fe}^{+3}$ . [23] كما هو موضح في المعادلة (4) [15]



حيث لم يتم استخدام كاشف فنتون في عمليات الأكسدة لتدمير الملوثات العضوية إلا في بداية الستينيات

[15]. والتفاعل ما بين الملوثات العضوية وجذور الهيدروكسيل تؤدي إلى تحويل الملوثات من مركبات

سامة إلى مركبات غير سامة [22]

أ-4. الأكسدة سونوكيميائية (الموجات فوق الصوتية):

لوحظ تأثير الموجات فوق الصوتية لأول مرة من قبل المهندسين البحريين البريطانيين في عام

1894 وقد عرف استخدام الموجات فوق الصوتية أكثر في البيئة الصناعية على وجه الخصوص لتسريع

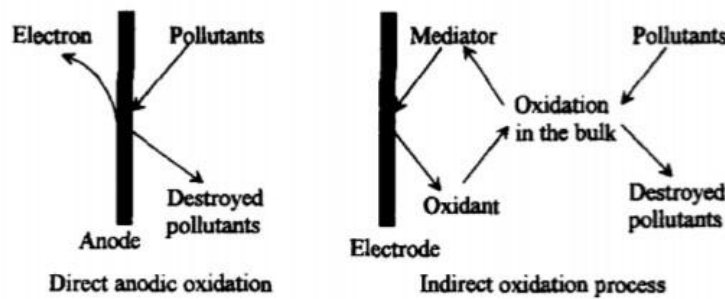
أو تنشيط آلية التفاعل.

تكمن أهمية الموجات فوق الصوتية في سهولة الية تشغيلها (عملها) وجانبها غير الملوث في الوسط المائي، يمكن أن تعمل الموجات فوق الصوتية بطريقة كيميائية (تفاعل غير مباشر) والتي غالبا ما يتم الحصول عليها في ترددات عالية تؤدي الى توليد جذور حرة ( $O^{\bullet}$ ،  $HO_2^{\bullet}$ ،  $OH^{\bullet}$ ) ناتجة عن الإنهيار المتماثل لجزيء الماء أو الأوكسجين [25]

#### أ-5. الأكسدة الكهرو كيميائية :

معظم علماء الكيمياء الكهربائية أكدوا أن كل تفاعل أكسدة كيميائي ناجح له نظيره الكهروكيميائي، في السنوات الأخيرة ثبت أن الأكسدة الكهروكيميائية جد فعالة في معالجة المياه والنفايات السائلة من الملوثات السامة مثل (السيانيد والانيلين وبعض الملونات)، فهذه العملية تتميز بقدرتها على تدمير الملوثات كهربائيا بطريقتين:

أكسدة انودية (طريقة مباشرة) وأكسدة غير مباشرة كما موضح في الشكل (I-1) [26]



الشكل (I-1) : طرق الاكسدة الكهرو كيميائية

#### ب/- مزايا العمليات الكيميائية :

- التطهير (البكتيريا - الفيروسات - الأغشية الحيوية)
- أكسدة المركبات السامة والحرارية
- تحسين العمليات البيولوجية
- التأثيرات الإجمالية (اللون - الرائحة - المكروبات - سمية المواد العضوية). [27]



والجدول (3-I) يلخص مجمل العمليات الكيميائية المدرجة ضمن طرق الأكسدة المتقدمة ومدى كفاءتها

### جدول (3-I) : أداء العمليات الكيميائية. [12]

طريقة المعالجة	الآلية	المزايا	السلبيات
$O_3/H_2O_2$	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet + O_2$	طريقة فعالة للغاية في النفايات السائلة شديدة التلوث.	لا ينطبق على جميع الملوثات، تكلفة المعالجة عالية.
$Fe^{2+}/H_2O_2$	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + OH^- + Fe^{3+}$	مؤكسد قوي، فعالة للملوثات العضوية، لا تحتاج إلى طاقة، ملون سريع للمحاليل.	تتطلب إمداد من $H_2O_2$ ، تجديد المحفز، تشكيل كمية كبيرة من حمأ الحديد، غلاء ثمن $H_2O_2$ .
US	$2H_2O + US \rightarrow 2OH^\bullet + 2H^\bullet$	لا تتطلب أي إضافات للمواد الكيميائية.	عملية مكلفة، حساسة للغاية لخصائص النفايات السائلة.
كهروكيميائية	/	إزالة فعالة للمركبات العضوية، لا تحتوي على إضافات للكواشف الكيميائية.	انخفاض الكفاءة أثناء العلاج.

### 2-2-3-I. العمليات الضوئية :

في هذه العملية يتم استخدام ضوء الأشعة فوق البنفسجية (UV) مع  $Fe^{2+}$ ،  $O_3$ ،  $H_2O_2$  لتوليد جذور الهيدروكسيل  $OH^\bullet$ . تستخدم هذه التقنية إذا كانت المعالجة بـ  $H_2O_2$ ،  $O_3$  غير قادرة على أكسدة

الملوثات العضوية إلى  $H_2O$  و  $CO_2$ . [22]

على الرغم من اقتراح العمليات الضوئية مع ضوء الأشعة فوق البنفسجية لمعالجة المياه من قبل عدد

من العلماء إلى أن هناك العديد من القيود في تطبيقها والتي تتمثل فيما يلي:

✓ المواد العضوية المستهدفة يجب ان تمتص الضوء بكفاءة، فهي في منافسة مع مواد أخرى في المحاليل الملوثة.

✓ المركبات العضوية تخضع لتفاعلات كيميائية ضوئية متنوعة، ينتج الكثير منها منتجات أكثر تعقيدا بدل من التحلل. [21]

تتشكل العمليات الضوئية من طريقتين :

أ- العمليات الضوئية المتجانسة :

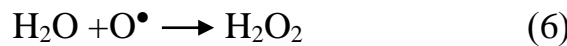
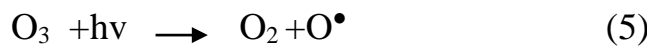
التقنيات الكيميائية الضوئية سهلة الاستخدام وغير مكلفة، بالإضافة إلى قدرتها على تطهير ومعالجة الملوثات.

في السنوات الأخيرة أصبحت جذابة للغاية ومن المرجح أن تحل محل تقنيات العلاج التقليدية مثل الامتزاز على الكربون النشط و التحلل البيولوجي، يسمح اقتران الإشعاعات فوق البنفسجية بالمؤكسدات القوية (الأوزون، بيروكسيد الهيدروجين... ) بتدهور الملوثات بعدة طرق [27] منها :

أ-1.  $O_3 / UV$  :

يتم تحسين كفاءة الأوزون في تحلل المركبات العضوية عند دمجها مع  $H_2O_2$  و  $UV$ ، بمجرد امتصاص  $O_3$  لضوء الأشعة فوق البنفسجية في الماء بطول موجي 254 nm ينتج  $H_2O_2$  الذي يتحلل إلى  $OH^\bullet$  [23].

تتمثل الخطوة الأولى في التحلل الضوئي للأوزون بالـ  $UV$  في التفكك إلى جزيء وذرة الأكسجين الممتلئة في المعادلة (5) والتي تتفاعل مع  $H_2O$  لإنتاج الـ  $H_2O_2$  الموضح في المعادلة (6):



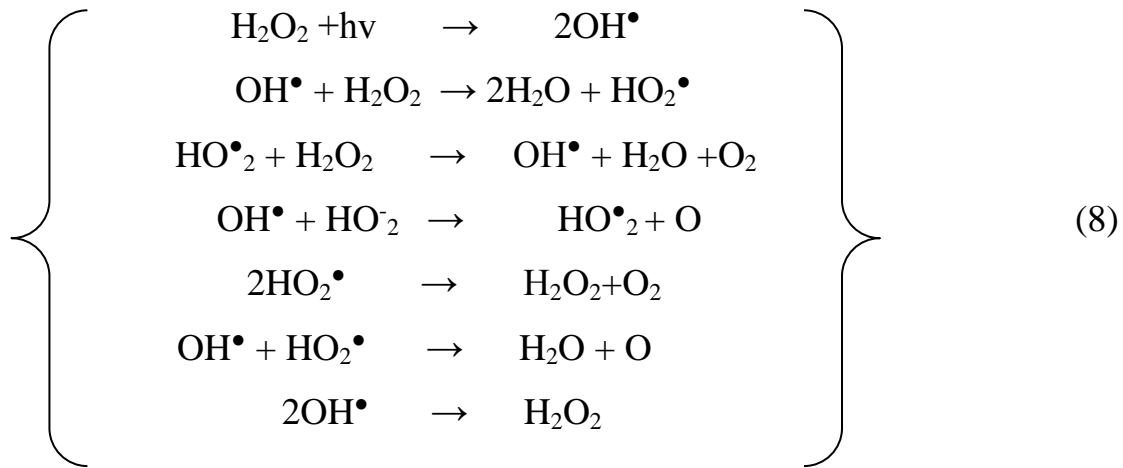
أما في الخطوة الضوئية الثانية ينفصل الـ  $H_2O_2$  إلى جذري  $OH^\bullet$  وفقا للمعادلة (7) [21]:



يؤدي هذا الامتصاص السريع لضوء الـ UV بواسطة  $O_3$  إلى إنتاج المزيد من  $OH^\bullet$  وبالتالي أكسدة الملوثات العضوية إلى  $H_2O$  و  $CO_2$ . [22]

أ-2.  $H_2O_2/UV$  :

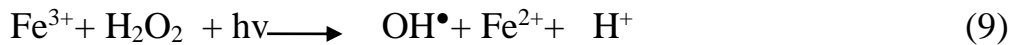
بروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  مؤكسد قوي يعمل على خفض مستويات الملوثات الموجودة في مياه الصرف الصحي، ومع ذلك استخدامه المفرد ليس فعال في أكسدة المواد المعقدة [15]. يتسبب التحلل الضوئي (امتصاص طاقة الـ UV) لـ  $H_2O_2$  بأطوال موجية بين (200-400 nm) في حدوث انشقاق متجانس لرابطة O-O لجزيء الـ  $H_2O_2$  ويؤدي إلى تكوين جذور  $OH^\bullet$  التي تشارك في تفاعلات تحلل الـ  $H_2O_2$  هذه التفاعلات موضحة في المعدلة (8) [28]:



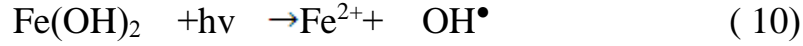
أ-3. فوتو فنتون ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ):

يعرف استخدام  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  و  $H_2O_2$  مع UV بنظام الفتو فنتون، يستخدم هذا النظام لإزالة وتمعدن الملوثات العضوية من المياه ومياه الصرف الصحي. [22] إن تشيع أنظمة تفاعل على فتون بضوء الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي (250-400nm) يسرع بشدة من معدل التحلل [23] ينشأ جذر

$OH^\bullet$  عن طريق الاختزال الضوئي لـ  $Fe^{3+}$  إلى  $Fe^{2+}$  بتفاعل الـ  $Fe^{3+}$  مع  $H_2O_2$  [22]



في الوسط الحمضي (pH=3) يولد المركب  $Fe(OH)_2$  كل من  $Fe^{2+}$  و  $OH^\bullet$  في UV وفقا للمعادلة (10) [22]



أ - 4 :  $H_2O_2/O_3 / UV$

تؤدي اضافة  $H_2O_2$  لـ  $O_3/UV$  الى تسريع الأوزون مما يؤدي الى زيادة معدل توليد  $OH^\bullet$  [22].

تعتبر من العمليات المفضلة فقد أثبتت فعاليات في تطهير المياه الجوفية ومعالجة التربة. [16]

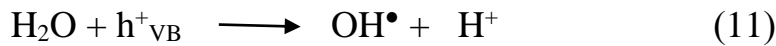
ب /-العمليات الضوئية غير المتجانسة:

هي عملية تعتمد على الامتصاص المباشر أو غير المباشر لضوء الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية (UV/VIS) بواسطة مادة صلبة [16] عادة ما يتم استخدام اشباه الموصلات الصلبة كمحفزات غير متجانسة مثل ( $TiO_2$  و  $SeO_2$  و  $ZnO$ ) في تدمير وإزالة المركبات العضوية [23]، بحيث يمكن ان تمتص من مصدر ضوئي كمية كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية (طاقة تفوق أو تساوي فجوة الطاقة الخاصة بها) وبذلك تولد زوج  $h^+/e^-$  [12] (آلية التحفيز موضحة في الشكل (I-2)).

يتم إثارة الإلكترونات السالبة المتولدة باستخدام الطاقة الزائدة المتاحة (فوتونات  $h\nu$ ) من حزمة التكافؤ (VB) الى حزمة التوصيل (CB) مخلفة ورائها ثقب موجبة  $h^+$  في حزمة التكافؤ التي تتفاعل مع الملوثات الممتصة و تعمل على أكسدة جزيئات الماء لإنتاج جذور الـ  $OH^\bullet$  [23] كما موضح في المعادلة (11).

تتفاعل الالكترونات المثارة إلى نطاق التوصيل مع الأكسجين  $O_2$  لإنتاج أنيون فائق الأكسدة ( $O_2^{\bullet-}$ )

[12] كما موضح في المعادلة (12) [29]





الشكل (I-2) : عملية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات [30]

ومن الأمثلة على طرق الأكسدة الضوئية غير المتجانسة:

#### ب-1. ZnO/ UV :

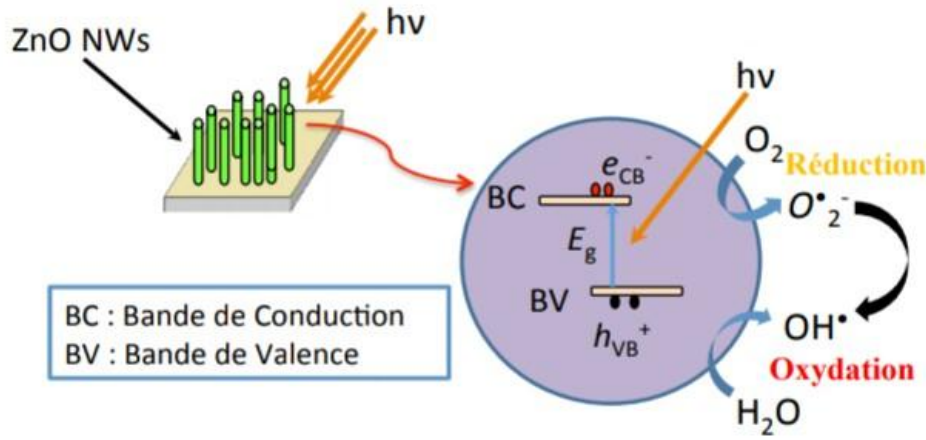
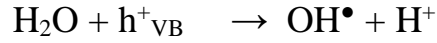
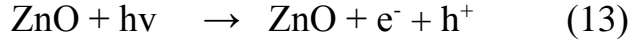
في السنوات الأخيرة تركز الاهتمام العلمي في التحفيز الضوئي غير المتجانس حيث تم استخدام ZnO على نطاق واسع كمحفز ضوئي لمعالجة المياه وذلك بفضل قدرته على إنتاج جذور الهيدروكسيل (كما موضح في المعادلة 13) وأكسدة الملوثات العضوية وتحويلها إلى مركبات غير ضارة أو إلى  $H_2O$  و  $CO_2$ ، كما انه يتميز بخصائص مثيرة للاهتمام (ثبات كيميائي عالي -ليس سام -توفره وسهولة تصنيعه بتكلفة قليلة)، مما يجعله محفز ضوئي جيد في تدهور الملوثات العضوية، وقد ظهر أيضا أنه في حالات معينة قد يكون النشاط التحفيزي الضوئي لـ ZnO له قدرة تحلل أفضل لـ phenyl

#### 2-phenol مقارنة بـ $TiO_2$

يتمثل مبدأ التحفيز الضوئي في امتصاص الضوء (الأشعة) كوسيلة لتنشيط المحفز، فعند امتصاص

طاقة أكبر من أو تساوي فجوة الطاقة الخاصة بالمحفز (ZnO).

تثار الإلكترونات المتواجدة في حزمة التكافؤ VB الى حزمة التوصيل CV مخلفة ثقب موجبة في حزمة التكافؤ ينتج عن تفاعل  $e^-/h^+$  مع الماء و الأوكسجين (على التوالي) توليد جذور حرة مثل  $OH^\bullet$  و  $O_2^{\bullet-}$  (عملية التحفيز الضوئي موضحة في (I-3) من خلال أخذ الأنابيب النانومترية لـ ZnO) [29]



الشكل (I-3): مبدأ التحفيز الضوئي لنانابيب الزنك النانوية [29]

## ب- 2. $TiO_2$ / UV :

باعتباره محفزاً ضوئياً، جذب ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  الكثير من الاهتمام لفترة طويلة [30]. فهو يعتبر من أكثر المواد استخداماً في المعالجة التحفيزية للمياه، نظراً لخصائصه البصرية والإلكترونية البارزة، ونشاطه الضوئي، إستقراره العالي، عدم السمية، قابلية إعادة الإستخدام، التوافر، الكفاءة التحفيزية، التكلفة المنخفضة، ومقاومة التآكل الضوئي .

تم استخدامه مع ضوء الأشعة فوق البنفسجية مما أعطاه ميزة مهمة ، وهي قدرة الأكسدة العالية للثقب في حزمة التكافؤ VB [23]. فعندما يمتص  $TiO_2$  الأشعة فوق البنفسجية تؤدي إلى إثارة

الالكترونيات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل CB. مما ينتج عنه ثقب قادرة على التفاعل مع جميع المركبات الكيميائية تقريبا و أكسدة الماء لإنتاج جذور الهيدروكسل  $\text{OH}^\bullet$  [22].

#### 4-I. مقارنة بين طرق الـ AOPs :

تمت مقارنة مختلف طرق الأكسدة المتقدمة (  $\text{O}_3$  ، UV ،  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ،  $\text{UV}/\text{O}_3$  ،  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  ،  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  ،  $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  ،  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  ) لتحلل الفينول، حيث تمت دراسة المتغيرات ( pH ، المؤكسد ، المحفز ، تركيز الكاشف ) لاختيار أفضل الظروف لكل عملية، تم حساب الثوابت ومقارنتها بين الحالات

- لم تعمل أي من تركيبات الأوزون على تحسين معدل التدهور لعملية الأوزون المفردة
- كانت  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  أفضل بخمس مرات من التحفيز الضوئي والأشعة فوق البنفسجية وحدها
- أظهر كاشف فنتون أنه أسرع عملية تفكك بـ 40 مرة مقارنة بالـ UV و 5 مرات من تحلل الأوزون.

ومع ذلك فإن معدل التحلل المرتفع نسبيا مع التكاليف المنخفضة جعل الـ  $\text{O}_3$  الخيار الأنسب لتحلل الفينول. [16]

#### 5-I. مجالات تطبيق الـ APOs :

- ✓ معالجة النفايات السائلة الصناعية "التقطير -الكيمياويات الزراعية - طلاء المعادن ..."
- ✓ معالجة النفايات السائلة الخطرة الناتجة من "المستشفيات - المسالخ ."
- ✓ إزالة الملوثات العضوية الدقيقة مثل المبيدات الحشرية والمعادن الثقيلة مثل "الزرنيخ والكروم من الماء". [31]

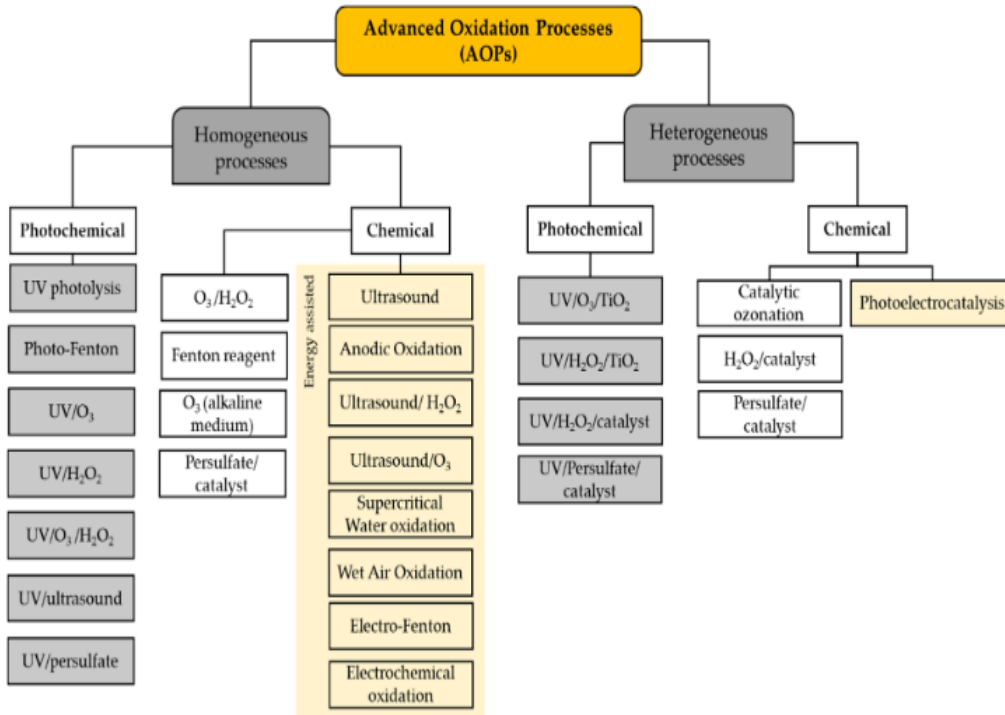
6-I. فوائدها :

✓ مفاهيم وعمليات وتقنيات جديدة في معالجة المياه ومياه الصرف الصحي وتوفير التكاليف وحماية

البيئة.

✓ مجموعات جديدة من المعايير المتقدمة لمعالجة مياه الصرف الصحي .

✓ منهجيات جديدة للمياه العادمة واحتياجاتها للمعالجة [31]



الشكل ( I - 4 ) : مخطط تصنيف طرق أو عمليات الأكسدة المتقدمة



## مراجع باللغة العربية :

- [1] زهراء إسماعيل حسن (2017)، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، جامعة القادسية.
- [2] احمد السروري (2014)، مقدمة في كيمياء التلوث البيئي، دار حامد للنشر والتوزيع، الطبعة الأولى (ص65-68)
- [3] خليفة فاطمة الزهراء، ماضي صليحة (2020)، تحضير ألياف عرجون نخيل التمر الخام والمعالجة كيميائياً كمادة مازة للتقليل من الملوثات العضوية المائية، جامعة قاصدي مرياح ورقلة
- [4] د. خالد عبد الرحمن ياسين احمد، دراسة تحليلية لمشكلة التلوث البيئي ومخاطرها على الفرد والمجتمع، جامعة أم القرى.
- [7] العيونى، ج. م. أ.، جهاد محمود أحمد، عبد الفتاح، حسن إبراهيم، الوفاى، & ناهد أمين. (2019). دراسات عن تلوث مياه الشرب والأمراض المرتبطة بها في مصر وبعض دول أسيا Zagazig . *Journal of Agricultural Research*, 46(4), 1191-1211
- [8] منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) (2019)، تقنيات معالجة مياه الصرف الصناعي لمشروع البيتروكيماويات ، دولة الكويت.
- [10] صولي مسعودة، نجاع ابتهاج (2018)، تخفيض الملوثات العضوية بواسطة الحمأة المنشطة، جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
- [13] برنامج الأمم المتحدة، تخلص العالم من الملوثات العضوية الثابتة: دليل للتعريف باتفاقيات ستوكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة، دار البيئة الدولية 11-13 .

## المراجع باللغة الأجنبية :

- [5] D aly, A., &Zannetti, P. (2007). An introduction to air pollution—definitions, classifications, and history. *Ambient air pollution*. P. Zannetti, D. Al-Ajmi and S. Al-Rashied, *The Arab School for Science and Technology and The EnviroComp Institute*, 1-14.
- [6] [https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=4R9CYYoiFCcC&oi=fnd&pg=PA2&dq=info:FdtDkwvou7MJ:scholar.google.com/&ots=fKcyx0XTgB&sig=VW50gQa0zjRcaH7D6N3SfyDWBJ0&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?hl=ar&lr=&id=4R9CYYoiFCcC&oi=fnd&pg=PA2&dq=info:FdtDkwvou7MJ:scholar.google.com/&ots=fKcyx0XTgB&sig=VW50gQa0zjRcaH7D6N3SfyDWBJ0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- [9] Amor, C., Marchão, L., Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2019). Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water*, 11(2), 205
- [11] [https://ipen.org/sites/default/files/documents/ngo\\_guide\\_pops-ar.pdf](https://ipen.org/sites/default/files/documents/ngo_guide_pops-ar.pdf)
- [12] Badmus, K. O., Tijani, J. O., Massima, E., & Petrik, L. (2018). Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7299-7314.
- [14] Krishnan, S., Rawindran, H., Sinnathambi, C. M., & Lim, J. W. (2017, June). Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 206, No. 1, p. 012089). IOP Publishing.
- [15] Mota, A. L. N., Albuquerque, L. F., Beltrame, L. C., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., & Nascimento, C. A. O. (2009). Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian journal of petroleum and gas*, 2(3).
- [16] Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [17] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.
- [18] Goi, A. (2005). *Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation*. Tallinn: Tallinn University of Technology Press.
- [19] Mika Sillanpaa. *Advanced oxidation processes*. Departmental of civil and Environmental Engineering. Florida International University. Miami. FL. US. ELSEVIER.
- [20] Carey, J. H. (1992). An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. *Water Quality Research Journal*, 27(1), 1-22.
- [21] Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Madzivire, G., & Petrik, L. F. (2014). A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(9), 1-30.
- [22] Sharma, A., Ahmad, J., & Flora, S. J. S. (2018). Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental research*, 167, 223-233.

- [23]Machulek Jr, A., Oliveira, S. C., Osugi, M. E., Ferreira, V. S., Quina, F. H., Dantas, R. F., ... & Nogueira, J. A. (2013). *Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants* (pp. 141-166). In TECH Publisher: USA.
- [24]Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.
- [25]Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- [26]Chiang, L. C., Chang, J. E., & Wen, T. C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water research*, 29(2), 671-678.
- [27] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/advanced-oxidation-process>
- [28]Oturán, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641.
- [29]Habba, Y. G. (2017). *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [30]Pawar, M., Topcu Sendoğdular, S., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO<sub>2</sub> photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- [31]Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(6), 769-776.

## الفصل الثاني

### التفكك الضوئي المحفز

## II-عموميات عن الكيمياء الضوئية :

### 1-II. تمهيد :

باعتبار الشمس مصدر طاقة (الضوء) متجدد، فقد تم استغلالها في العديد من التقنيات لمواجهة التحديات اليومية المتعلقة بمصادر الطاقة [1]. فمصطلح الكيمياء الضوئية مستخدم بشكل واسع نسبياً، حيث إن جزءاً مهماً من هذا التخصص مكرس لدراسة التغيرات الكيميائية الناتجة عن امتصاص المادة للضوء [2].

على مر العصور أتقنت الطبيعة آليتها في استخدام الطاقة المشعة الشمسية [3] لجميع الظواهر الكيميائية الضوئية (التركيب الضوئي) التي تحدث في كل مكان من حولنا، كونها ميزة مهمة للعديد من العمليات الكيميائية التي تحدث في النظم الحية وفي البيئة، قوة وتنوع الكيمياء الضوئية أصبحت تكتسي أهمية متزايدة في تحسين نوعية الحياة من خلال الرعاية الصحية وإنتاج الطاقة والبحث عن حلول خضراء لمشاكل العالم [4]، كما برز لها دور مهم في مجال تطبيقها وخاصة في التصنيع والتطوير التكنولوجي وهذا يعود للتطور التكنولوجي لمصادر الضوء مثال على ذلك:

✓ تصنيع العديد من المواد الكيميائية التي لا يمكن إن تنتجها التفاعلات الكيميائية المظلمة مثل:

تصنيع فيتامين د / تصنيع مذيبيات التنظيف / تصنيع المبيدات الحشرية [3]

✓ العلاج بالضوء

✓ تطوير الأجهزة الاستشعارية [5]

✓ الطب

✓ تحويل وحفظ واستعمال الطاقة الشمسية في حالة نفاذ الطاقات البديلة مثل: النفط والفحم

✓ معالجة مياه الصرف الصحي والصرف الصناعي (تحليل الملوثات العضوية بواسطة الأشعة

المرئية أو فوق البنفسجية)

ففي السنوات الأخيرة تم تخصيص بحوث مكثفة لتحلل الملوثات العضوية الموجودة في المياه بواسطة التحفيز الضوئي [6] من أجل التطوير في تقنيات المعالجة بغض النظر عن طرق المعالجة التقليدية. فقد اعتبر التحفيز الضوئي من أهم الحلول الواعدة للمشاكل البيئية [7]

تم تلخيص الإنجازات التي حققتها الكيمياء الضوئية في عام 1912 في مؤتمر الكيمياء التطبيقية في نيويورك. بحيث يتكون هذا الملخص من تصنيف الطاقة الشمسية على أنها الطاقة الثانية بعد الطاقة النووية لذلك يصر على استخدامها في المستقبل [5]

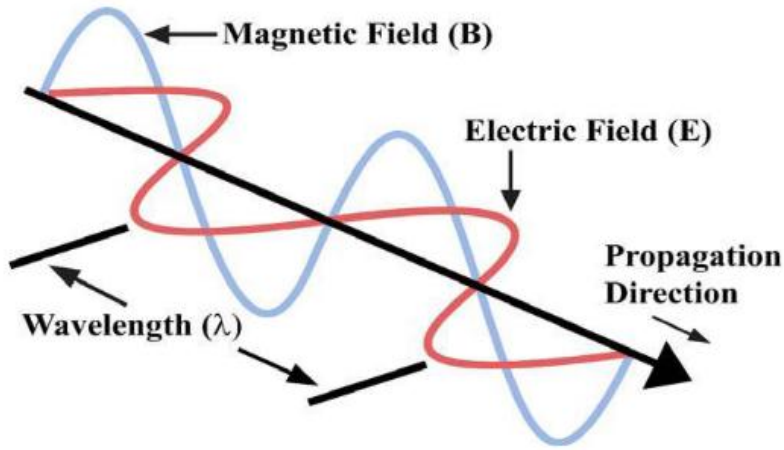
## II-2. تعريف الكيمياء الضوئية :

تعرف الكيمياء على أنها فرع من فروع الكيمياء. تهتم بدراسة التفاعلات الكيميائية الناتجة عن تأثير الضوء على المادة والتحولات الكيميائية والفيزيائية المصاحبة لها [4]. كما تعتبر على أنها إحدى الطرق للتفاعلات الكيميائية والتي تعتمد في إنشائها على الجزيئات المثارة إلكترونياً [8] (توليد ذرة أو جذر حر [9])، هذه الجزيئات المثارة إلكترونياً يتم إنتاجها عن طريق امتصاصها لأشعة مناسبة من طيف الأشعة المرئية أو طيف الأشعة فوق البنفسجية [8].

## II-3. الضوء:

في النصف الثاني من القرن السابع عشر نشر إسحاق نيوتن نظريته الجسيمية للضوء بحيث قال إن الضوء عبارة عن جسيمات صغيرة تقذفها الأجسام المضيئة في كل اتجاه وتتحرك في خطوط مستقيمة [10]

ولكن يعرف الضوء على أنه شكل من أشكال الطاقة له طبيعتان موجية وجسيمية، فهو عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية (كما موضحة في الشكل (II-1)) [4] تنتشر في الفراغ بسرعة 300 مليون متر/الثانية [12] وهي السرعة الحدية للأجسام المادية، وفي الوقت نفسه يتكون الشعاع الكهرومغناطيسي من وحدات عنصرية هي عبارة عن كمات من الطاقة تسمى الفوتونات. [4]



الشكل (1-II): الأمواج الكهرومغناطيسية [11]

- $E$  شدة المجال الكهربائي
- $B$  شدة المجال المغناطيسي
- $C$  اتجاه الانتشار
- $\lambda$  الطول الموجي

كل شعاع ضوئي معرف بالمقادير التالية:

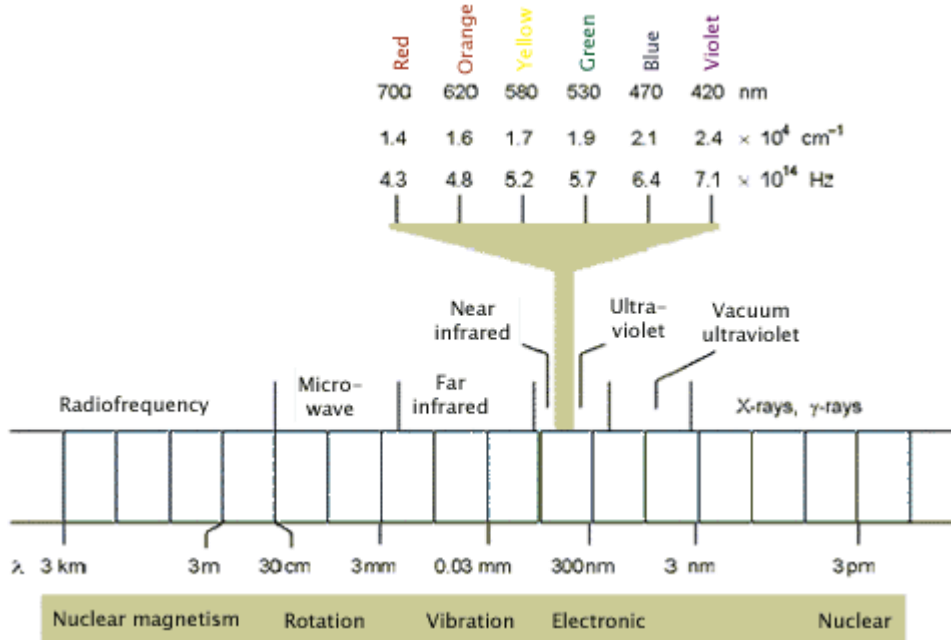
بطاقته  $E$  (بالجول) أو طول الموجي  $\lambda$  (nm) أو تردده  $\nu$  ( $\text{Hz} \cdot \text{s}^{-1}$ ) أو عدده الموجي  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) [4]

### 1-3-II. تصنيف الأشعة الضوئية :

تصنف الأشعة الضوئية عموماً إلى الأقسام التالية (كما موضحة في الشكل (2-II)):

- ✓ الأشعة  $\gamma$  (0.0025 - 0.005 nm).
- ✓ الأشعة X (0.0025-10 nm).
- ✓ الأشعة فوق البنفسجية UV (10- 400 nm).
- ✓ الأشعة المرئية VISIBLE (400-800 nm).
- ✓ الأشعة تحت الحمراء IR (800 - 3000 nm).

✓ الأشعة الميكرونية MW (3.10<sup>4</sup> – 10<sup>9</sup> nm). [13]



الشكل (2-II): أنواع الأشعة الكهرومغناطيسية

### 3-II-2. المنابع الضوئية:

يرتبط إنتاج الضوء على ظاهرة الذرات الثقيلة أو الجزيئات المثارة، فالتحولات الالكترونية تكون باكتساب إلكترون لطاقة فينتقل من حالته الأساسية إلى الحالة المثارة ويمكن التمييز بين مصادر الضوء وفقا للحالات المثارة في المادة المضيئة:

### 3-II-2-1. المصباح القوسي:

هو عبارة عن مصباح كهربائي شديد التوهج والإضاءة، يطلق الضوء بفعل القوس الكهربائي. يتكون المصباح من قطبين يصنعان عادة من مادة تتغستن ويفصل بينهما غاز، عادة ما يسمى نوع المصباح حسب نوع الغاز المستخدم منها: نيون، أرغون، زينون، كريبتون، صوديوم والزيئق مثل مصباح زينون القوسي (15 كيلو فولط). [9]



### II-3-2-2. المصباح المتوهج أو المصباح الوهاج:

هو مصباح كهربائي يصدر ضوء ساطع ينتج عن توهج "فتيل" وهو سلك خيطي رفيع مفتول، يتم تمرير تيار كهربائي فيه لتسخينه ليتوهج عند درجة حرارة عالية [14].

### II-3-2-3. مصباح الفلوريسنت:

هو المصباح الذي يعتمد في إضاءته على التفريغ التآلفي حيث يعمل ببخار الزئبق عندما يمر به تيار كهربائي يطلق أشعة فوق بنفسجية تصطدم بالمادة الفلورية التي تغطي السطح الداخلي للمصباح فيضيء باللون الأبيض.

### II-3-2-4. مصباح الليزر:

هو عبارة عن أشعة أحادية الطول الموجي، حيث تكون لها فوتونات متساوية في التردد ومتحدة في نفس الطور الموجي، مما يجعل لهذه الأشعة طاقة عالية، وزاوية انقراج صغيرة جدا [9].

### II-3-2-5. مصباح بخار الزئبق:

هو مصباح تفريغ غازي يحتوي على فلز الزئبق في الحالة المهيجة، بحيث يساهم في إصدار الضوء، يستخدم فلز الزئبق السائل في الإضاءة حيث يتحول الزئبق إلى بخار الزئبق وتحت تأثير درجة الحرارة وفرق الجهد يتحول الزئبق من الصورة الأساسية إلى الصورة المثارة ومن ثم يعود إلى الحالة الأولى منتجا ما يسمى بالفوتون الذي يصطدم بالفوسفور محدثا ضوء.

هناك في الواقع ثلاثة أنواع رئيسية من مصابيح بخار الزئبق: الضغط المنخفض والضغط المتوسط والضغط العالي [14]

### II-3-3. تعريف التفاعل الضوئي الكيميائي :

هو تفاعل يحدث في وجود الضوء، وبصورة أدق هو تفاعل يتطلب طاقة على شكل موجات كهرومغناطيسية في المجال الطيف المرئي وفوق البنفسجي [5]، حيث إن استخدام الضوء لحدوث

التفاعلات الكيميائية الضوئية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية، فعندما تمتص جزيئة ما فوتون ضوء، فإن الطاقة الممتصة (الضوء) تسبب تغيرات كيميائية في الجزيئة (حالة إثارة) أو في الجزيئة المجاورة لها، وحتى تعود الجزيئة إلى الحالة الأساسية تتخلص من الطاقة الزائدة على شكل حرارة، أو ضوء اخفض طاقيا وذلك بعملية الفلورة أو الفسفرة.

وتحدث معظم التفاعلات الكيميائية الضوئية في ثلاث مراحل:

- امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي (الضوء) لإنتاج حالات الالكترونية المثارة
- التفاعلات الكيميائية الضوئية الأولية المتضمنة على حالات الالكترونية المثارة
- تحول نواتج التفاعل الكيميائي الضوئي لمنتجات مستقرة [11].

### II-3-4. مبدأ التفاعل الكيميائي الضوئي:

وفقا لقانون Draper-Grotthus وهو أول قانون في الكيمياء الضوئية ينص على أن المادة الكيميائية يجب أن تمتص الضوء لحدوث تفاعل كيميائي ضوئي [4]، كما ينص القانون الثاني ل-Stark Einstein أو المعروف باسم قانون اينشتاين للتكافؤ الكيميائي الضوئي على أن كل فوتون ضوئي ممتص يؤدي إلى إثارة نظام جزيئي واحد فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي. كما موضح في المعادلة (1) [15]:



$A^*$  : جزيئة مثارة

hv : فوتون ضوئي

### II-3-5. امتصاص الضوء :

يمكن أن يؤدي تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي والجزيء (المادة) إلى امتصاص الفوتون بواسطة هذا الجزيء، ثم ينتقل الالكترون من حالته الأساسية إلى الحالة المثارة [16]، أي الانتقال من مدار

جزيئي ممتلئ HOMO إلى مدار جزيئي شاغر LUMO [17]. تحدث هذه الحالة فقط عندما تكون طاقة الفوتون الممتصة مساوية على الأقل لفرق الطاقة ما بين المدار الأعلى المشغول HOMO والمدار الأدنى الشاغر LUMO للجزيء. [16]

كما أثبتت نظرية الكم أن الطاقة في المادة مكتمه وهذا يعني أن الجزيء لا يمتص إلا مقادير محددة من الطاقة [4].

#### أ/- حساب كمية الطاقة الممتصة:

قيمة الطاقة التي يحملها الكم الاشعاعي يعبر عنها من خلال علاقة بلانك PLANK: [4]

$$E = hv$$

وبما ان الضوء هو موجة كهرومغناطيسية ينتقل في الفراغ بسرعة C وبتردد  $\nu$  تحسب الطاقة بالعلاقة التالية

$$E = hv \dots\dots\dots 1$$

$$\nu = C/\lambda \dots\dots\dots 2$$

بالتعويض 2 في 1 نجد :

$$E = h C/\lambda$$

وبهذا نستنتج ان الطول الموجي للإشعاع يتناسب عكسيا مع الطاقة [12]

$$h = 6,62.10^{-34} \text{ j.s}$$

$$C = 3.10^8 \text{ m/s}$$

$$\lambda \text{ الطول الموجي (m)}$$

$$\nu \text{ تردد الاشعاع (S}^{-1}\text{)}$$

هناك حالتين يكون فيهما الجزيء مثار الكترونيا:

▪ حالة الاثارة الأحادية:

في حالة دوران الالكترونات المثارة على شكل ازواج مختلفة السبين فان مجموع اللف المغزلي (S)

يساوي الصفر  $S=0$  وعليه:

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2(0) + 1$$

$$M = 1$$

وتسمى هذه الحالة بحالة الاثارة الأحادية (S) Singulet

▪ حالة الاثارة الثلاثية:

في حالة ما إذا كانت الإلكترونات المثارة تدور بنفس السبين، فإن مجموع اللف المغزلي في هذه الحالة

يساوي الواحد  $S=1$  وعليه فإن

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2(1) + 1$$

$$M = 3$$

وتسمى بحالة الاثارة الثلاثية [18] Triplet (T)

(T) أقل طاقة من (S) لأن الإلكترونات عندما تكون مزدوجة تكون في حالة طاقة أكبر

II-3-6. الانتقالات الالكترونية (مخطط جابلونسكي) :

في عام 1933 اقترح الفيزيائي ألكسندر جابلونسكي مخططا للطاقة في محاولته وصف الظواهر

للعديد من المركبات العضوية [19]. فهو مخطط يوضح المدارات الإلكترونية أو حالات الإثارة

الإلكترونية للجزيئة والانتقالات الممكنة لها

حالات الاثارة الأحادية  $S_0.S_1.S_2.....$

حالات الاثارة الثلاثية  $T_0.T_1.T_2.....$  [20]

عند امتصاص الجزيئات كمية كافية من الضوء (الطاقة) [21] (ضوء الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية [22]) فإنه سيتم ترقية الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى، يقال إن الجزيء ينتقل من حالته الأساسية إلى حالته المثارة. فعندما تثار الإلكترونات يكون للجزيء العديد من المسارات المتاحة [23] لفقدان هاتاه الطاقة الزائدة. إما عن طريق ضوء أو حرارة. كما موضح في الشكل [21] (3-II)

1. قد يعود الجزيء من الحالة المثارة إلى الحالة الأساسية بإصدار فوتون طاقته أقل من أو تساوي

طاقة الفوتون الممتص، تسمى هذه الظاهرة بالفلورة F (عملية إشعاعية). [21]

2. قد يعود الجزيء من حالة الإثارة الأحادية إلى الحالة الأساسية في عملية غير إشعاعية أي

إنبعاث حرارة في عملية تسمى بالتخامد الحراري NR (يكون الانتقال عبر مستويات

الإهتزازية). [23]

3. قد يعود الجزيء من مستوى الإثارة الأحادي إلى مستوى إثارة أقل طاقة (مستوى الإثارة الثلاثي)

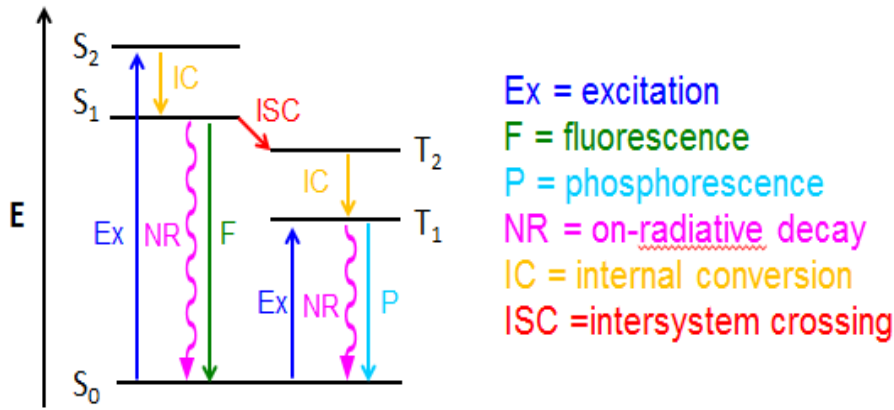
في خطوة تسمى بالعبور البيني ISC. [4]

4. قد ينتقل الجزيء من مستوى الإثارة الثلاثي إلى المستوى الأساسي فإنه يصحب ذلك إنبعاث

ضوئي وتسمى هذه العملية بالفسفرة P. [20]

5. الانتقال من مستوى إثارة إلى مستوى إثارة لا يحدث فيه انبعاث للضوء وإنما يحدث مرحليا من

مستوى إهتزازي إلى مستوى إهتزازي عبر عملية تسمى بالتحول الداخلي IC [4]



الشكل (3-II): مخطط جابلونسكي للإنتقالات الإلكترونية الناتجة عن امتصاص الأشعة المرئية

### 3-II-7. التفاعلات الكيميائية الضوئية:

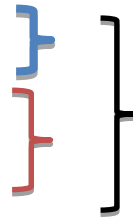
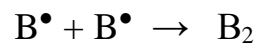
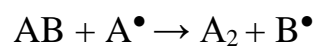
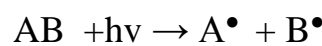
أ/-التفاعل الأولي: هو المرحلة الأولى من التفاعل الكيميائي الضوئي التي يتم فيها امتصاص

الإشعاع الضوئي

ب/-التفاعل الثانوي: هي مرحلة أو عدة مراحل من التفاعلات الكيميائية التي لا يحدث فيها

امتصاص الضوء وإنما تكون تابعة للتفاعل الأولي [4]

مثال:



● — تفاعل أولي

● — تفاعلات ثانوية

● — تفاعل كيميائي ضوئي

تتضمن دراسات حول الكيمياء الضوئية مجموعة متنوعة من الظواهر المتعلقة بالكيمياء الضوئية والتحفيز الضوئي [24] فالعديد منها أظهرت أن التفاعلات الكيميائية الضوئية تساهم في تدمير الملوثات العضوية من خلال عملية تسمى بالتحفيز الضوئي. [25]

#### II-4. التحفيز :

صاغ Berzelius مصطلح التحفيز عام 1935 لوصف خاصية المواد التي تسرع التفاعلات الكيميائية دون ان يتم استهلاكها اثناء التفاعل، كما يوجد تعريف اكثر دقة صاغه Ostwald ذكر بأن : التحفيز هو عملية تشارك فيها مادة ما في تعديل معدل التحول الكيميائي للمواد المتفاعلة دون تغييرها [26]

#### II-5. التحفيز الضوئي:

في عام 1921 عرف Baly أول مرة مصطلح التحفيز الضوئي مانح له معنى مرتبط بكل الظواهر التي يكون فيها الضوء مسرع للتفاعل. [26]

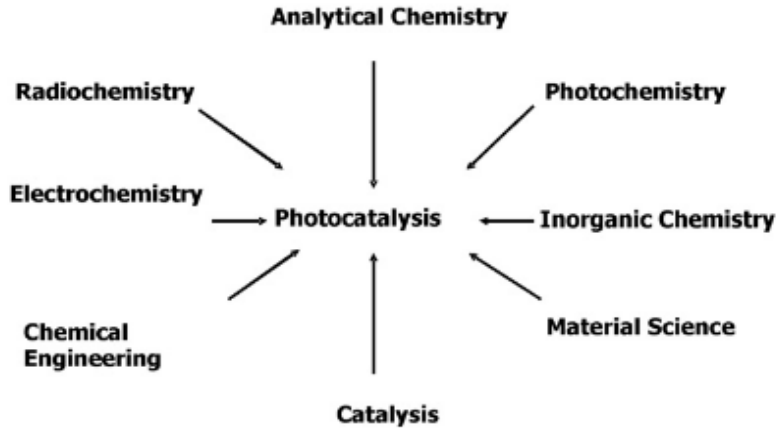
كما يشير مصطلح التحفيز الضوئي إما للتفاعلات التحفيزية الجارية تحت تأثير الضوء أو الظواهر العامة المرتبطة بالعمليات الكيميائية الضوئية والعمليات التحفيزية [24].

ويبقى التعريف المقبول هو: التغير في معدل التفاعل الكيميائي أو بدئه تحن تأثير الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية في وجود المادة (المحفز الضوئي). [26]

بحيث تم نشر أول الأوراق عام 1964 بواسطة Hauffe و Doerffler التي تم فيها استخدام التحفيز الضوئي كعلامة تشير بأن الجمع بين المحفز والضوء لهما تأثير في التفاعل. [26]

#### II-5-1. تاريخ ومجال تطبيق التحفيز الضوئي:

نشأ التحفيز الضوئي من المختبرات الأوروبية، لكنه تلقى مساهمات قيمة من التخصصات الفرعية للكيمياء (كما موضح في الشكل (II-4)) [27]:



الشكل (II-4): مساهمات بعض التخصصات الفرعية للكيمياء في التحفيز الضوئي

- 1901: كان Giacomo Ciamician أول كيميائي من قام بالدراسة على الضوء ما إذا كان بإمكانه أن يحدث تفاعلات كيميائية، بحيث أجرى تجارب على الأضواء الزرقاء والحمراء وتوصل إلى إمكانية حدوث التفاعل فقط في الأضواء الزرقاء. [28]
- 1911: قام بعض العلماء بتبييض الأزرق البروسين Prussian Blue بواسطة ZnO في الضوء المحفز. [28]
- 1924: استخدم ZnO كمحفز لإرجاع  $Ag^+$  إلى Ag. [28]
- 1929: لاحظ Keidel تحلل بعض المواد المضافة للدهانات في وجود  $TiO_2$  المضوي. [29]
- 1932: تم استخدام  $TiO_2$  و  $NbO_5$  كمحفزات ضوئية لإرجاع  $AgNO_3$  إلى Ag و  $AuCl_3$  إلى Au. [28]
- 1938: تم استخدام  $TiO_2$  كمحسس ضوئي لتبييض الاصباغ في وجود  $O_2$ . [28]
- 1964: تمت دراسة أكسدة  $CO_2$  على ZnO لأول مرة بواسطة Doeffler و Hauffe. [29]
- 1969: ذكر Muller أن أكسيد الزنك يمكن أن يفكك الإيزوبروبانول تحت الأشعة فوق البنفسجية. [30]



- **1970**: قام Teichner و formenti في ليون بدراسة التحفيز الضوئي غير المتجانس، بحيث أظهروا كفاءة هذه العملية في الأكسدة الجزيئية للألكانات والهيدروكربونات الأوليفينية. [29]
- **1972**: نشر Teichner و formenti أعمالهم حول التحلل الضوئي للبارافينات والكيثونات والالديهيدات في وجود  $TiO_2$ . [29]
- كذلك أظهر Fujishima و Honda تحلل الماء على سطح القطب الكهربائي لـ  $TiO_2$  تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية [31]
- **1977**: أبلغ Bard و Frank لأول مرة عن تحلل  $CN^-$  و  $SO_3^{2-}$  بواسطة  $TiO_2$  و  $ZnO$  و Cds تحت الضوء. [28]
- **1983**: درس Fox و Chen التحفيز الضوئي لأكسدة الأمينات الأليفاتية باستخدام  $TiO_2$ . [29]

كما تم استخدامه في العديد من التطبيقات من بينها:

- تفكيك المركبات العضوية
- منع تآكل المعادن [32]
- معالجة المياه والتطهير
- علاج السرطان
- إنتاج الهيدروجين
- تخليق المركبات العضوية [29]
- تنقية الهواء من الغازات المسببة للإحتباس الحراري في الغلاف الجوي [31]
- تفكيك المبيدات الحشرية والأصبغ والأملاح المعدنية السامة والمعادن الثقيلة [30]

## II-6. التفكك الضوئي:

التفكك الضوئي هو عملية تحول كيميائية ضوئية للجزيئات العضوية [25].

يمكن إن يكون التفكك الضوئي لجزء عضوي في نوعين [33]:

1- تفكك ضوئي مباشر: وهو تأثير مباشر للأشعة فوق البنفسجية على الجزيئات العضوية.

2- تفكك ضوئي غير مباشر: وهو عمل مواد كيميائية وسيطة شديدة التأكسد تحت تأثير الأشعة

فوق البنفسجية على الملوثات أو الجزيئات العضوية. [25]

## II-6-1. التفكك الضوئي المباشر:

تتم عملية التفكك الضوئي المباشر بالامتصاص المباشر للأشعة فوق البنفسجية [25] بواسطة

الجزء المراد تدميره [34] (ملوثات عضوي ثابتة وضعيفة التحلل البيولوجي). مما يؤدي إلى تفاعلات

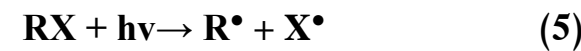
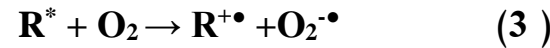
كيميائية.

بحيث يمكن إن يحدث الامتصاص فقط في حالة ما إذا كانت الملوثات العضوية تحتوي على

وظائف كيميائية (مثل وظائف الكربونيل او النيترو) [25]

وذلك وفقا للخطوات التالية:

✓ خطوات التفكك الضوئي المباشر:



▪ تفاعل 2 و 5 : هي تفاعلات تبدأ بامتصاص الضوء بحيث قد تؤدي هذه الطاقة الممتصة من

قبل الجزيئات إلى تنشيطها  $R^*$  (تفاعل 2) أو إلى تفككها  $R^\bullet$  (تفاعل 5)

▪ تفاعل 3 و 6 : تعتمد هذه الألية على نوع الجذر (الملوث) في وجود الأوكسجين:

بحيث ينتج عن التفاعل 3 جذر  $R^\bullet$  وينتج عن التفاعل 6 جذر  $RO_2^\bullet$

▪ تفاعل 4 و 7: تتفصل هذه الأنواع الجذرية  $R^\bullet$  و  $RO_2^\bullet$  لتؤدي إلى نواتج ضوئية والتي تتمعدن

جزئيا عن طريق تفاعلات الأوكسدة [34]

## II-6-2. التفكك الضوئي غير المباشر (المحفز):

يحدث التفكك الضوئي المحفز في حالة ما إذا كان الجزيء المراد تدميره (الملوث) مستحيل أن يتفكك

مباشرة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية [35] في هذه الحالة يصبح من الضروري استخدام محفزات ضوئية.

عندما يتم امتصاص ضوء الأشعة فوق البنفسجية بواسطة المحفزات الضوئية. فان هاته الأخيرة تثار

وبالتالي تتفاعل مع الملوثات أو تشكل أنواع شديدة التفاعل [25].

يصنف التفكك الضوئي المحفز إلى نوعين:

أ- التفكك الضوئي المحفز المتجانس:

تكون المواد الماصة للضوء أو المحفزات الضوئية عبارة عن جزيئات قابلة للذوبان في الوسط في

وجود الضوء يتم إثارة المحفز الضوئي وذلك عن طريق إنتقال الإلكترونات من مدار جزيئي أعلى مشغول

HOMO إلى مدار أدني شاغر LUMO تنتج جزيئات شديدة التفاعل تعمل على تفكيك الملوثات

المتصدة جزئيا وصولا إلى التمعدن الكلي لها . [28]

## ب- التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس:

هو عملية معقدة كانت موضوع العديد من الدراسات البحثية [16] خاصة في القضايا المتعلقة بالطاقة وتنقية المياه، ففي السنوات الأخيرة تجاوز عدد الأوراق المحتوية على كلمة "التحفيز الضوئي" 9000 وهذا دليل على أن الخصائص التحفيزية لبعض المحفزات الضوئية تستخدم بنجاح [36]، والتي غالباً ما تكون على شكل مساحيق يتم تعليقها في المحلول. [28]

تتم إثارة أشباه الموصلات (المحفزات الضوئية) بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، مما يؤدي إلى تسارع التفاعل الضوئي من خلال تضمين التفاعلات بين الأزواج  $h^+/e^-$  والمواد العضوية الممتزة على سطح أشباه الموصلات [29]، والجدول (1-II) يمثل تفكيك بعض الملوثات بإستعمال المحفزات الضوئية.

## جدول (1-II) : تفكيك بعض الملوثات بواسطة محفزات ضوئية [30]

المحفزات الضوئية	الملوثات	مصدر ضوئي
TiO <sub>2</sub>	السيانيد ثنائي الفينيل الكلور ثلاثي كلورو ايثيلين	UV
WO <sub>3</sub>	Hg(II)	VIS
ZnO	ايزوبروبانول	UV
	Cr(VI)	ضوء الشمس
Cds	4 - 2 ديكلورو فينول	UV
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(VI)	
SrTiO <sub>2</sub>	Cr(VI)	

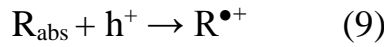
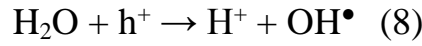
ب-1- مبدأ التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس:

يعتمد على الكفاءة المزدوجة للمحفز الضوئي (امتصاص المواد الفعالة والفوتونات في نفس الوقت)

[27] (كما موضح في الشكل (5-II)) [29]

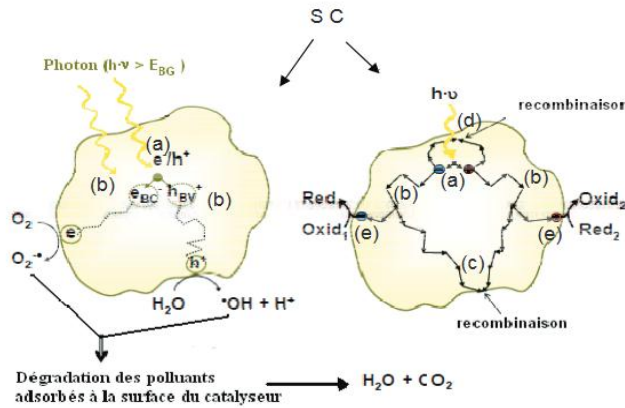
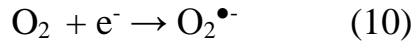
عند امتصاص أشباه الموصلات SC فوتونات أكبر من أو تساوي فجوة الطاقة  $E_g$  [29] فإن الإلكترونات تنتقل من نطاق التكافؤ (BV) إلى نطاق التوصيل (BC) (مواقع إرجاع) وبالتالي تنشأ ثقب في نطاق التكافؤ (مواقع أكسدة) [37].

بحيث تتفاعل هذه الثقب  $h^+$  مع الجزيئات المانحة للإلكترونات مثل  $H_2O$  والجزيئات العضوية الممتصة على سطح أشباه الموصلات [29] وبالتالي تشكيل جذور  $OH^\bullet$  و  $R^\bullet$  (كما موضح في المعادلة 8 و 9) [29,38]:



أما الإلكترونات  $e^-$  فإنها تتفاعل مع الجزيئات الممتصة المستقبلية للإلكترونات مثل  $O_2$  وتشكيل جذور

$O_2^{\bullet-}$  (كما موضح في المعادلة 10) [38]



الشكل (5-II): مبدأ التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس.

## ب-2- عملية التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس:

يمكن تقسيم عملية التفكك الضوئي المحفز إلى الخطوات التالية (كما موضح في الشكل (6-III) [39]):

1- امتزاز المواد المتفاعلة على سطح المحفز [36]

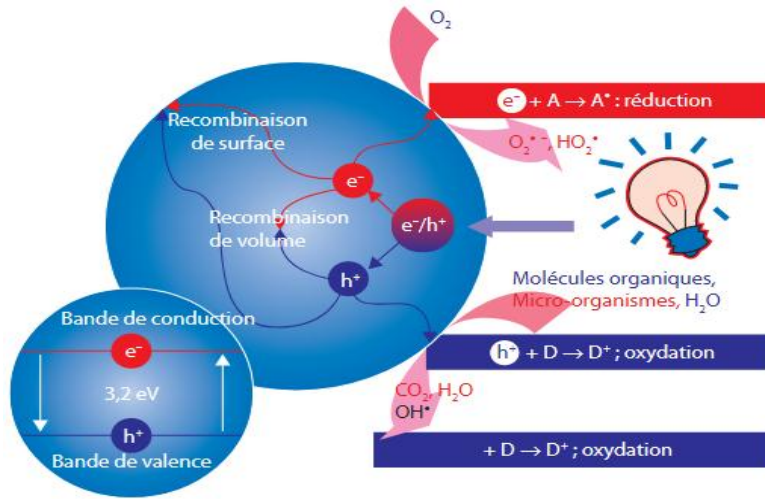
2- امتصاص الفوتونات وتشكيل الزوج  $e^-$  و  $h^+$  [29]

3- هجرة  $e^-$  و  $h^+$  الى سطح المحفز الضوئي كل على حدى وبالتالي إنشاء مواقع لتفاعلات الأكسدة

والإرجاع مع المواد الممتصة [39] أو إعادة تركيب  $h^+$  مع  $e^-$  (يتحدان) داخل المحفز أو على

سطحه [29] وبالتالي توقف العملية ولا ينتج عنها أي تأثير [39]

4- نقل نواتج التفاعل (الجزور) من سطح المحفز إلى الوسط لأكسدة وتفكيك الملوثات العضوية [31]



الشكل (6-II): عملية التفكك الضوئي المحفز غير المتجانس

## II- 3-6. مزايا التفكك الضوئي المحفز:

- تقنية مدمرة وغير انتقائية (إمكانية التمدن الكلي)
- تجرى في درجة حرارة وضغط عاديين
- المحفز الضوئي المستخدم غير مكلف وغير سام
- فعالة في حالة التراكيز المنخفضة للملوثات العضوية [29]

## قائمة المراجع بالعربية:

- [4] د. علاوي عبد الفتاح (2020)، محاضرات في الكيمياء الضوئية، مطبوعة جامعية
- [8] د. عبد العليم سليمان، أساسيات الكيمياء الضوئية، دار الفجر للنشر والتوزيع (ص2).
- [9] بن طبة، فاطمة الزهراء، حفوطة نعيمة، خويلدي زهيرة (2017)، إزالة بعض الملوثات العضوية بتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز. جامعة قاصدي مرياح ورقلة (ص9).
- [11] كوثر عدنان عنوم (2017)، اصطناع أحد مشتقات الكينوكسالين ودراسة خصائصه البنيوية والضوئية، جامعة البعث سوريا. (ص3-4).
- [12] م.م. هند عبد الوهاب (2016)، محاضرات الكيمياء الضوئية، مطبوعة3. (ص2).
- [14] محمد حامد (2014)، الإضاءة الكهربائية، طبعة الكترونية.
- [15] ا.د. محمد مجدي واصل (2009)، مبادئ الكيمياء الضوئية، دار نشر الجامعات، القاهرة. (ص14).

## المراجع باللغة الأجنبية :

- [1] Zhu, S., & Wang, D. (2017). Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700841
- [2] Jacques-E.Moser. *Photochimie I*. Ecole polytechniques fédérale de Lausanne
- [3] Rohatgi-Mukherjee, K. K. (1978). *Fundamentals of photochemistry*. New Age International.
- [5] BOUAZZA, M. *ETUDE D'UNE REACTION PHOTOCHEMIQUE INDUITE PAR LA LUMIERE VISIBLE POUR L'OBTENTION DES HYDROGELS A BASE DES REACTIFS ACRYLIQUES* (Doctoral dissertation, 09-01-2018).p(6)
- [6] Remache, W. *Dégradations photochimique de derives phénoliques chlores sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse*.
- [7] Habba, Y. G. (2017). *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).p(107)
- [10] Osman, S. (1998). Journey of Physics between Continuity and Discontinuity .P(10-11)مسيرة الفيزياء بين مقولتي الاتصال والانفصال
- [13] Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. p(15)
- [16] Bousnoubra, I. (2010). Etude comparative de la photodégradation du vert de Methyl par divers procédés photochimiques en milieu aqueux.p(15)
- [17] Zhuo, L. G., Liao, W., & Yu, Z. X. (2012). A frontier molecular orbital theory approach to understanding the Mayr equation and to quantifying nucleophilicity and electrophilicity by using HOMO and LUMO energies. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 1(4), 336-345. . p(337).
- [18] Aillet, T. (2014). *Conception et mise en œuvre de réacteurs photochimiques intensifiés* (Doctoral dissertation).p(27)
- [19] Frackowiak, D. (1988). The Jablonski diagram. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2(3), 399..
- [20] B.Dinda, Essential of Pericyclic and Photochemical Reaction, Lecture Notes in Chemistry 93, DOI 10.1007/978-3-319-45934-9-6



- [21] Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination chemistry reviews*, 177(1), 347-414. p(4)
- [22] Shaikh, A. S., & Gohil, C. J. (2016). Photochemical reaction: A lightning phenomena. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*, 3(3), 104-109.
- [23] Kimbrough, D. R. (1997). The photochemistry of sunscreens. *Journal of chemical education*, 74(1), 51.P. (51).
- [24] Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., ... & Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), 931-1014.p (932).
- [25] Mathon, B. (2016). *Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation* (Doctoral dissertation, Université de Lyon). p (12-13).
- [26] Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., & Soria, J. (2019). Heterogeneous photocatalysis and catalysis: an overview of their distinctive features. *Heterogeneous Photocatalysis*, 1-24. p (2).
- [27] Herrmann, J. M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 461-468. p (462).
- [28] Zhu, S., & Wang, D. (2017). Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700841. p (4-7).
- [29] 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). p (32-37).
- [30] Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G., & Ren, Z. (2020). Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *Journal of hazardous materials*, 122599. p (3-4).
- [31] Petit, M., Michez, L., Raimundo, J. M., Malinowski, T., & Dumas, P. (2016). An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation. *European Journal of Physics*, 37(6), 065808.p (2).
- [32] Choi, W. (2006). Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications. *Catalysis surveys from Asia*, 10(1), 16-28. p (16).

- [33]Bouziane, N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. . p (33).
- [34]Ait Braham, L., Djerada, N., & Arab, L. (2017). *Photodégradation d'un Colorant Textile En Milieu Aqueux Par La Poudre De Tio2* (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira). p (21-22).
- [35]Hannan, Ch. Mahi, Ch, Photodégradation catalytique d'un colorant cationique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2019.p(5)
- [36]Mika Sillanpaa.*Advanced oxidation processes*.Departmental of civiland Environmental Engineering.florida International University.Miami.FL.US.ELSEVIER.
- [37]Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*.Copyright.Jonh Wiley and Sons.Inc.All right reserved.p(4-5).
- [38]Belmekki Ibrahim 2010.Desinfection photocatalytique de l'eau.Universite Mohamed Boudiaf Oran.p(36-37).
- [39] Marc.J.Ledaux.La photocatayse pour depolluer l'air interieur Universite de strasbourg. p(58).

## الفصل الثالث

المحفز الضوئي الـ  $TiO_2$

**III. المحفزات الضوئية :****III-1. تمهيد:**

نظرا لكثرة الخطوات المعقدة لتقنيات معالجة المياه المتعارف عليها و ارتفاع كلفتها، كان لابد من البحث على تقنيات و طرق جديدة أسهل و أقل كلفة لذا بدأ الاهتمام بشكل كبير في تطوير المحفزات الضوئية المستجيبة للضوء المرئي في عملية معالجة المياه كونها تدخل بشكل مباشر في العمليات الصناعية لتقنيات المعالجة والتي تعتمد اعتمادا أساسيا على الشمس كمصدر للطاقة الضوئية. [1]

تعرف المحفزات الضوئية على أنها مواد كيميائية تدخل كوسائط في التفاعلات الكيميائية وتسرعها ويمكن استرجاع هذه المركبات بشكل تام في نهاية التفاعل [2].

المحفزات الضوئية مواد حساسة للضوء غالبيتها من العناصر الانتقالية، تنقل الطاقة (امتصاص الطاقة) من المصدر إلى المركبات العضوية في المحلول، تساهم بفعالية في عملية الأكسدة الضوئية [3].

**III-2. المحفز :**

هو مادة (متجانسة أو غير متجانسة) تزيد بشكل كبير من معدل تفاعل كيميائي ممكن ديناميكيا وذلك عن طريق تقليل طاقة تنشيط التفاعل. [4]

يمكن أن يعتمد اختيار المحفز على:

- الانتقائية:

المحفز الانتقائي يعزز من إنتاج المركب المطلوب مقارنة بالمركبات الثانوية.

- زمن عمر المحفز:

يجب أن تكون كمية صغيرة من المحفز قادرة على الدخول في عدة دورات من التفاعل [4].

**III-3. المحفز الضوئي :**

هو مادة قادرة على تحفيز تفاعل كيميائي أو تغيير معدلته دون أن تتغير بنيته خلال التفاعل وذلك من خلال امتصاص فوتونات الضوء [5].

أي انه عبارة على مادة تساعد على تسريع التفاعل الناجم عن الضوء وتعزيزه دون أن تستهلك في العملية. [6]

- المحفز الضوئي في الأغلب يكون عبارة عن شبه موصل من نوع أكسيد أو كبريتيد قادر على امتصاص فوتونات ذات طاقة أكبر أو تساوي فجوة الطاقة أي  $(hv \geq E_g)$ . [2]

**III-3-1. أنواع المحفزات الضوئية :**

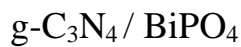
لتحقيق غاية التحفيز الضوئي تم تصنيع عدد كبير من المحفزات الضوئية المتجانسة وغير المتجانسة [1].

المحفز الضوئي غير المتجانس يكون غالبا في صورة صلبة والمواد المتفاعلة تكون في صورة سائلة لذلك يحدث التفاعل الكيميائي على سطح المحفز مما يعني أنه يجب أولا إدمصاص المواد المتفاعلة على سطحه.

بينما في التحفيز المتجانس يكون شكل المواد المتفاعلة والمحفز في نفس الطور (عموما الطور السائل) [2].

نذكر من بين المحفزات الضوئية المتجانسة وغير المتجانسة ما يلي [1] :

المحفزات المتجانسة :



المحفزات غير المتجانسة:



## III-3-2. فوائد المحفزات الضوئية :

- تحويل الملوثات من جزيئات معقدة إلى جزيئات بسيطة (أقل وزنا جزيئيا) ومواد غير سامة. [6]
- التخلص من استخدام أي مواد كيميائية مؤكسدة باهظة الثمن عن طريق استخدام الطاقة الشمسية
- التحفيز الضوئي بأشباه الموصلات يعتبر أحد أكثر المسارات الواعدة في ك إنتاج الهيدروجين والحد من التلوث، لهذا غالبا ما تستخدم أشباه الموصلات كمحفزات ضوئية. [7]

## III-4. أشباه الموصلات (أنصاف النواقل) :

## III-4-1. تعريف :

أشباه الموصلات عبارة عن مواد صلبة بلورية أو غير منتظمة تملك صفات وسطية تجمع بين المعادن والعوازل [8] وهي عبارة عن مساحيق ذات خصائص محددة؛ حيث أن حجم الحبيبات يكون أقل من 100 نانومتر و هذا في وجود فجوات طاقة تتراوح بين 3.1ev - 4.5ev [9] . تمتلك أشباه الموصلات فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، لذا أختيرت لتكون محفزا ضوئيا. [8]

تنقسم أشباه الموصلات إلى نوعين:

**1. النوع n:** في هذا النوع من الأكاسيد تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنات الغالبة، ويعتبر الأكثر شيوعا في التطبيقات الصناعية.

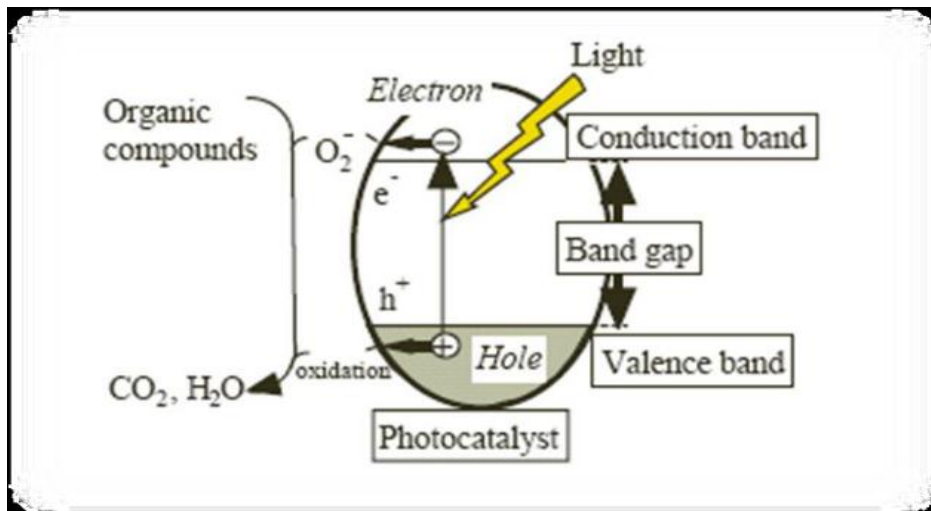
**2. النوع p:** تتطلب العديد من التطبيقات أكاسيد موصلة من النوع P ، ويتميز هذا النوع باحتوائه على ثقب تعد حاملات للشحنات. [10]

- لكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص مادة شبه الموصل طاقة من أشعة الشمس أو من مصدر الأشعة فوق البنفسجية تكون مساوية على الأقل فجوة الطاقة [8]

- تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، فيصبح لدينا إلكترون في حزمة التوصيل وفجوة موجبة في حزمة التكافؤ، الفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنه أكسدة الجزيئات [11].
- في أشباه الموصلات تلعب البنية الإلكترونية دورا مهما، حيث يكون حزمة التكافؤ (VB) لأشباه الموصلات مشبع بالكامل بالإلكترونات، في حين يكون شريط التوصيل (CB) فارغ. [6]
- يتمثل الغرض من أشباه الموصلات في معدنة كامل الملوثات العضوية عن طريق تفاعلات الأكسدة السريعة. [12]

### III-4-2. فجوة الطاقة:

- تعرف فجوة الطاقة على أنها الفرق في الطاقة بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل، كما يسمى هذا الفرق فجوة الطاقة  $E_g$  [5] كما هو موضح في الشكل (III-1) ويمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة  $E_g$  من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط. [13]
- تعد فجوة الطاقة من الثوابت المهمة وتعد دالة لدرجة الحرارة؛ إذ تتغير قيمتها تغيرا طفيفا مع تغير درجة الحرارة (T) كما تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في البعض الآخر [4].



الشكل (III-1): آلية التحفيز الضوئي [14]

كما يعد موضع فجوة الطاقة للمحفز الضوئي من العوامل المهمة في إثارة الإلكترونات، لهذا فإن

فجوة الطاقة لأشباه الموصلات تختلف باختلاف المواد وبنيتها الإلكترونية [6] ، وحسب التركيب البلوري

للمادة [13]، كما هو موضح في الجدول (1-III).

الجدول (1-III) : فجوات الطاقة لبعض المحفزات الضوئية [6,8]

المحفز الضوئي	طاقة فجوة الحزمة (ev)
ZrO <sub>2</sub>	5.0
ZnS	3.6
ZnO	3.37
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3.2
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0
CeO <sub>2</sub>	2.94
WO <sub>3</sub>	2.8
SnO <sub>2</sub>	2.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3
GaP	2.25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.6
CuO	1.2
CdSe	1.7
Si	1.1
MnO <sub>2</sub>	0.75



## III-4-2. أنواع أشباه الموصلات :

تم اختيار العديد من أشباه الموصلات في التحفيز الضوئي لإزالة الملوثات العضوية ويمكن تقسيمها

إلى:

مواد صلبة نقية [4,5] مثل: سليكون وجرمانيوم

مواد مركبة [4,5] مثل: أكاسيد المعادن، كبريتيدات المعادن، فلوريدات المعادن كما هو موضح في الجدول

(2-III)

الجدول (2-III): يوضح بعض أشباه الموصلات (المواد الهجينة) المختارة في التحفيز الضوئي

[4,5]

فلوريدات المعادن	كبريتيدات المعادن	أكاسيد المعادن
$AlF_3$	$CdS$	$TiO_2$
$NaF$	$ZnS$	$ZnO$
		$CuO$
		$FeO_3$
		$SnO_2$
		$WO_3$
		$ZrO_2$
		$CeO_2$

مقارنة بالمحفزات الضوئية الأخرى لمعالجة المياه ومياه الصرف الصحي، فإنه توجد مجموعة من

الأكاسيد ( $TiO_2 - ZnO - CuO - SnO_2$ )، تحظى بإهتمام كبير نظرا لأدائها الضوئي المتقدم عند

تعريضها للأشعة فوق البنفسجية لذا تعد هذه الأكاسيد أكثر ملائمة لمعظم التطبيقات البيئية [9].

## III-5. أكاسيد المعادن شبه الموصلة :

III-5-1. أكسيد القصدير  $SnO_2$  :

يتواجد أكسيد القصدير الثنائي الطبيعي ذو الصيغة الكيميائية  $TiO_2$  على شكل حجر قصدير

معدني [15]، يستخدم  $SnO_2$  بشكل أساسي كأكسيد موصل شفاف [9].

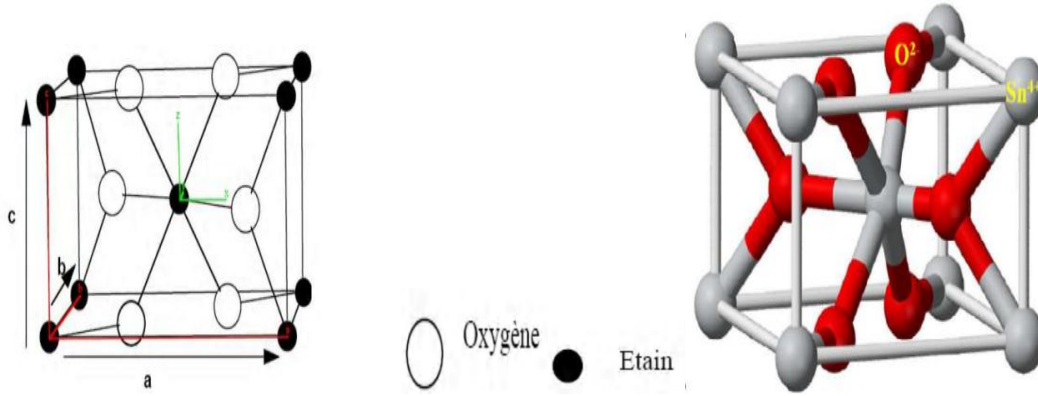
يعتبر حجر القصدير ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود اللامع [15]



الشكل (III-2): صورة لحجر القصدير [16]

حجر القصدير له نفس خصائص التركيب البلوري للروتيل في  $TiO_2$ ، أي له هيكل رباعي الزوايا [9].

- قد يكون شفاف أو غير شفاف.
- صلب، صعب التشقق والانكسار.
- مقاوم للانصهار [15].
- يمتلك فجوة طاقة عالية (3.2ev).
- ماص للأشعة فوق البنفسجية.
- ذو بنية بلورية تتميز بمعاملات  $a=b=3.186 \text{ \AA}$  و  $c=4.737 \text{ \AA}$  . [9]



الشكل (III-3): البنية البلورية لأكسيد القصدير [9.15]

ومن بين الخصائص الكيميائية والفيزيائية لـ  $SnO_2$

- فاصل طاقي كبير (فجوة الطاقة). [15]
- ناقلية مرتفعة.
- حامل كيميائيا. [9]
- صلب ميكانيكيا، نصف ناقل من النوع n.
- يمتلك شفافية ضوئية في المجال المرئي ولكونه يمتلك بنية غير مكعبة فهذا يعني انه أكثر

استقرار [15]

أكسيد القصدير يستخدم في عدة مجالات إما أن يكون على شكل مسحوق أو شرائح رقيقة يمكن

استخدامها في التطبيقات التالية [15]:

- الكشف عن الغاز: (كمستشعر غاز).
- التحفيز الضوئي لمعالجة الملوثات العضوية في الماء. [9,15]
- الأقطاب: يمكن استخدامه كمصعد (أنود) في العملية الكهرو كيميائية لأكسدة المركبات

العضوية. [15]

- يستخدم كقطب كهربائي في الخلايا الشمسية أو في الأجهزة الكهرو ضوئية [9].

الجدول (3-III): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير [9,15]

حجر القصدير	الاسم المعني
$SnO_2$	الصيغة الكيميائية
رباعي الزوايا	البنية البلورية
$a=b=3.186A^0 / c=4.737A^0$	ثوابت الشبكة البلورية
150.69 g/mol	الكتلة المولية
$6.90 g/cm^3$	الكثافة
صلب بلوري	المظهر
أبيض مصفر أو رمادي	اللون
$1500-1630 C^0$	نقطة الانصهار
$1800-1900 C^0$	نقطة الغليان
$E_g=3.6 eV$	فجوة الطاقة
غير قابل للذوبان	ذوبان في الماء

III-5-2. أكسيد النحاس  $CuO$  :

أكسيد النحاس هو مادة صلبة شبه ناقلة يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد في الطبيعة

على شكل مسحوق بلوري ذو لون بني غامق مائل إلى السواد. [10]

-  $CuO$  فلز انتقالي ذا فجوة طاقة ضيقة تبلغ (1.2eV). [14]

- عديم الرائحة، غير سام، مادة لينة جزئياً. [10,12,14]

- يتميز بالاستقرار العالي لذا يسهل استخدامه كمحفز. [17]

- إمكانية توفيره بسهولة (الوفرة الطبيعية). [18]

- كلفة إنتاجه منخفضة، شبه موصل من النوع p. [19]

- يتميز بنشاط كهرو ضوئي جيد. [18]

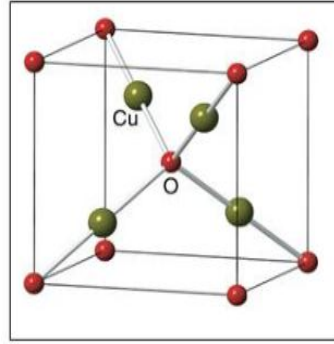
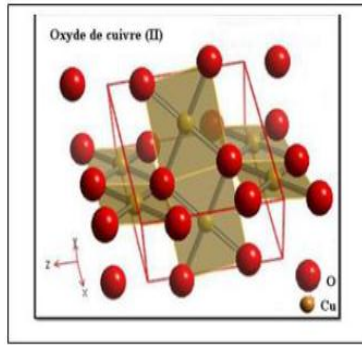
من بين الخواص الكهروضوئية لأكسيد النحاس أنه ينتمي إلى نظام أحادي الميل، أبعاد الشبكة البلورية

$$\alpha=90^0/\beta=99.5^0/a=4.6837\text{\AA}/b=3.4226\text{\AA}/c=5.1288\text{\AA}^0 \text{ هي } CuO \downarrow$$

تتكون ايونات النحاس البلورية من 4 أيونات أكسجين تقريبا شكل مستوي مربع. [14,18]

يعد أكسيد النحاس من الأكاسيد المستقرة كيميائيا الجدول (III-4) يوضح أهم الخصائص الفيزيائية

والكيميائية لأكسيد النحاس [10].



الشكل (III-4): البنية البلورية لأكسيد النحاس [18]

الجدول (4-III): بعض الخصائص الأساسية لـ CuO في درجة حرارة الغرفة [10,14]

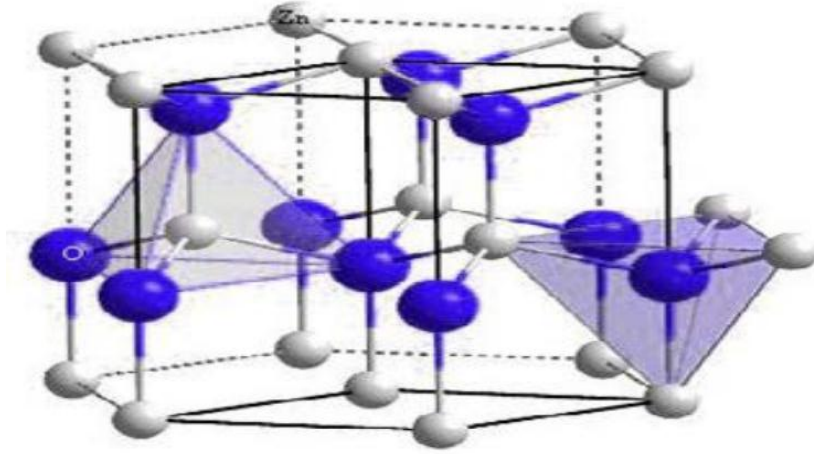
CuO	الصيغة الجزيئية
أسود	اللون
79.545 g/mol	الكتلة المولية
2000 C <sup>0</sup>	درجة الغليان
1134C <sup>0</sup>	درجة الانصهار
6.32 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
1.4	معامل الانكسار
1.3ev - 1.2ev	فجوة الطاقة
أحادي الميل	الهيكل البلوري
غير قابل للذوبان في الماء	الذوبان في الماء

## III-5-3. أكسيد الزنك ZnO :

أكسيد الزنك عبارة عن مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية ZnO، مادة غير سامة، [8,12] يتواجد في الطبيعة بوفرة، غير متبلور، يحضر بتكاليف منخفضة، مستقر كيميائياً، عبارة عن بودة بيضاء أو مائلة للصفار، ZnO عديم الرائحة، ناعم جداً وخالي من الجزيئات الرملية الخشنة. [8,12] غالباً ما يسمى أكسيد الزنك بـ II-VI [12] وذلك لأن أكسيد الزنك والأكسجين يقعان في المجموعة الثانية والسادسة في الجدول الدوري [8]، إن لأكسيد الزنك الكثير من الخصائص الجيدة التي تجعل منه مادة شبه موصلة ضوئية [15] من النوع n ذات فجوة طاقة واسعة 3.37ev [18]، ناقلية مرتفعة (ناقل الكتروني جيد)، طاقة ربط كبيرة نسبياً عديم اللون (شفاف)، يشتت الضوء في مجال الأشعة

فوق البنفسجية ومجال المرئي ومجال المنطقة تحت الحمراء [8,15] أما بنيته البلورية فأبعادها [28]

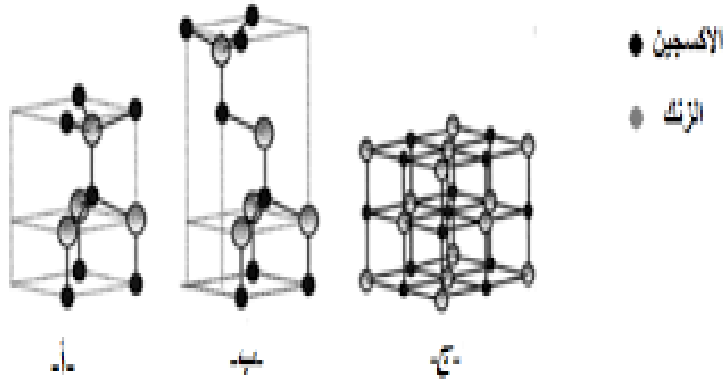
$$a=3.249A^0/ b=5.025A^0$$



الشكل (III-5): البنية البلورية لأكسيد الزنك [18]

### III-5-3-1. الخصائص الكيميائية والفيزيائية لـ ZnO :

- أكسيد الزنك يتفاعل اعتمادا على pH الوسط. [8]
- يتكون أكسيد الزنك من أسطح قطبية، وأسطح غير قطبية، الطاقة السطحية لسطح غير القطبي أعلى من السطح القطبي [18].
- أكسيد الزنك مركب غير عضوي يوجد له ثلاث أشكال رئيسة [12] :
- ملح صخري المكعب Rocksalt (الشكل ج): يظهر تحت ضغوط عالية وغير مستقر. [12]
- الشكل السداسي المتراص (الشكل أ): هو الأكثر ثباتا والأكثر شيوعا. [8]
- خليط الزنك المكعب Zinc Ilende (الشكل ب): تكون أكثر ثباتية بواسطة نمو أكسيد الزنك على الركائز ذات التركيب الشبكي المكعب. [8]



الشكل (III-6): توضح الأشكال الرئيسية أكسيد الزنك غير العضوي [8]

كما يحتوي ZnO على خصائص تحفيزية ضوئية وذو فعالية عالية كمحفز ضوئي مقارنة مع  $TiO_2$  في

عملية ازالة الألوان للملوثات الضوئية في المحاليل المائية كما موضح في الجدول (III-5). [12]

الجدول (III-5): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ZnO. [12.8.3]

81.3794 g/mol	الوزن الجزيئي
$5600 \text{ kg.m}^{-3}$	الكثافة
$2248 \text{ C}^0$	درجة التبخر
$2360 \text{ C}^0$	درجة الانصهار
عالي جدا	معامل الانكسار
لا يذوب	الذوبان في الماء
ينحل في pH منخفضة	الانحلالية
$a=3.249A^0 - b=5.025 A^0$	المعاملات الشبكة



## III-5-3-2. استخدامات وتطبيقات ZnO :

- تم استخدام على نطاق واسع كمحفز في معالجة المياه وذلك بفضل قدرته المؤكسد القوية، كما يستخدم في العديد من الصناعات كمادة مضافة في صناعة سيراميك صناعة الزجاج وصناعة الأغذية. [8,12]

- بالإضافة إلى الخلايا الكهروضوئية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء. [12]

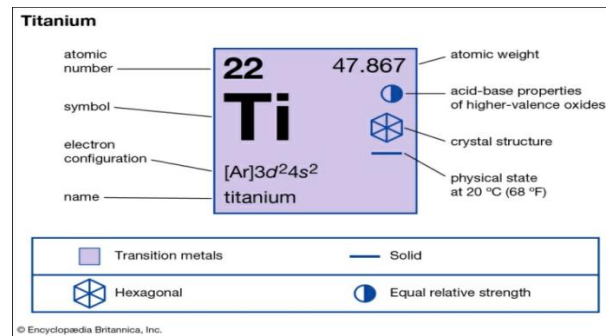
III-5-4. ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  :

- في عام 1972 أظهر البروفيسور فوجيشيما خصائص التحفيز الضوئي لوجود الـ  $TiO_2$  الذي له القدرة على إنتاج جذور الهيدروكسيل تحت إشعاع من مصدر الأشعة فوق البنفسجية، هذه الجذور لها دور في تمعدن الملوثات. [12]

## III-5-4-1. التيتانيوم Ti:

- تم اكتشاف الـ Ti في عام 1791 بواسطة بريطاني يدعى وليام جورجيو (1761-1817) بعد فحص المعادن الموجودة في تربة الطمي. [4]

التيتانيوم فلز ابيض لامع، خفيف قابل للطرق والسحب، مقاوم للتآكل، يحتل المرتبة التاسعة بين العناصر من حيث نسبة الوجود في القشرة الأرضية، عنصر التيتانيوم يتمتع بمتانة الفولاذ وهذا يرجع لمقاومته العالية.



الشكل (III-7) : خصائص عنصر التيتانيوم في الجدول الدوري. [20]

بعد العديد من الأبحاث والتجارب توصل العالم البريطاني وليام في عام 1910 الى طريقة لإنتاج  $TiO_2$  النقي، لكن في عام 1916 تم تسويقه لأول مرة على أنه صبغة بيضاء. [4]

### III-2-4-5-2. ثاني أكسيد التيتانيوم $TiO_2$ :

ثاني أكسيد التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم الرباعي [13]، فلز رفيع جدا [21]، يعد من أصلب العادن

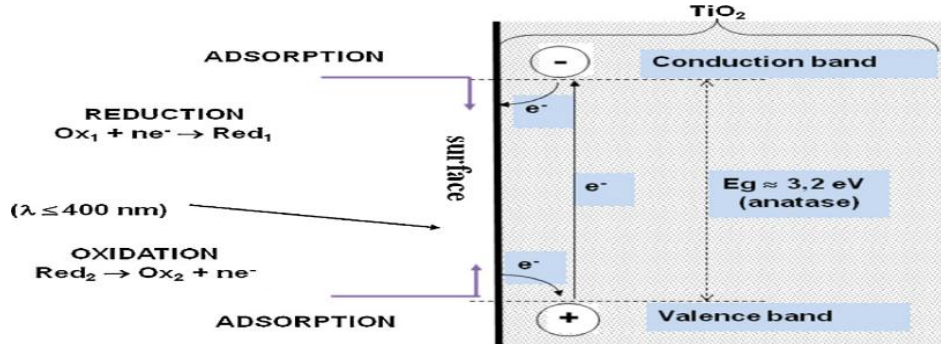
الموجودة في الطبيعة [22]، عبارة عن مسحوق ابيض اللون، كما موضح في الشكل (III-8). [13]



الشكل (III-8): مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم. [11]

يوجد في الطبيعة على شكل خام، خفيف، قابل للطرق والسحب [24]، مقاوم للتآكل [23]، غير سام [25]، يعتبر الحافز الأكثر دراسة على نطاق واسع بسبب فعاليته من حيث التكلفة [1]، مستقر كيميائيا شبه موصل مثالي [24]، نشط جدا [26] (نشاط تحفيزي) [27]، يتميز بخصائص ميكانيكية قوية [28]، عديم الرائحة [29]، غير قابل للاشتعال، لا يذوب في الماء شديد النقاء (خالي من الشوائب) يصبح شديد اللمعان والبياض [22]، له كفاءة تحفيز فريدة بالإضافة إلى الثبات العالي [1]، كما يتميز أيضا معامل انكسار عالي [24]، نصف ناقل من النوع n يتميز فجوة طاقة يتراوح بين

(3.04ev - 3.46ev). كما موضح في الشكل (III-9) [21]

الشكل (III-9): فجوة الطاقة لـ  $TiO_2$ . [30]

كما لديه مقاومة نوعية تقدر بـ  $(10^{-12} \Omega \text{ cm})$  عند درجة حرارة  $250 \text{ C}^0$  [13]، لا يمتص في المرئي،

صديق للبيئة. [24,31]

شهد الـ  $TiO_2$  اهتمام كبيرا في مخابر البحوث العلمية نظرا لامتيازاته بخصائص فيزيائية وكيميائية كما

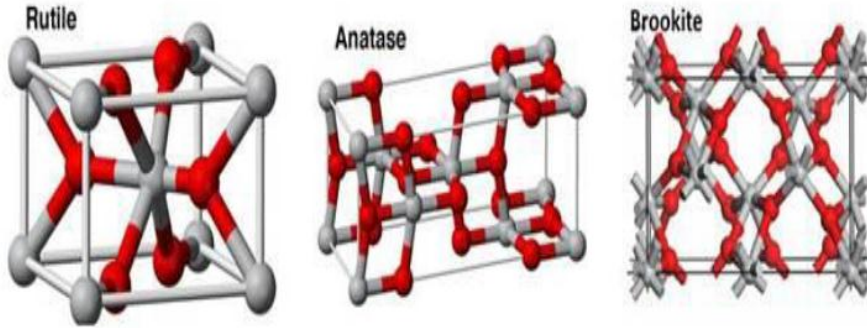
هو موضح في الجدول (III-6). [13]

الجدول (III-6) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ  $TiO_2$  [13,22,25]

ثاني أكسيد التيتانيوم	الاسم النظامي
$TiO_2$	الصيغة الكيميائية
78.87 g/mol	الكتلة الجزيئية
مسحوق	الحالة
أبيض صلب	المظهر
$4.23 \text{ g/cm}^3$	الكثافة
$1870 \text{ C}^0$	نقطة الانصهار
$2972 \text{ C}^0$	نقطة الغليان
$298.13 \text{ J/mol C}^0$	الحرارة النوعية
3.2 ev	فجوة الطاقة
388 nm	الطول الموجي

## III-3-4-5-البنية البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم :

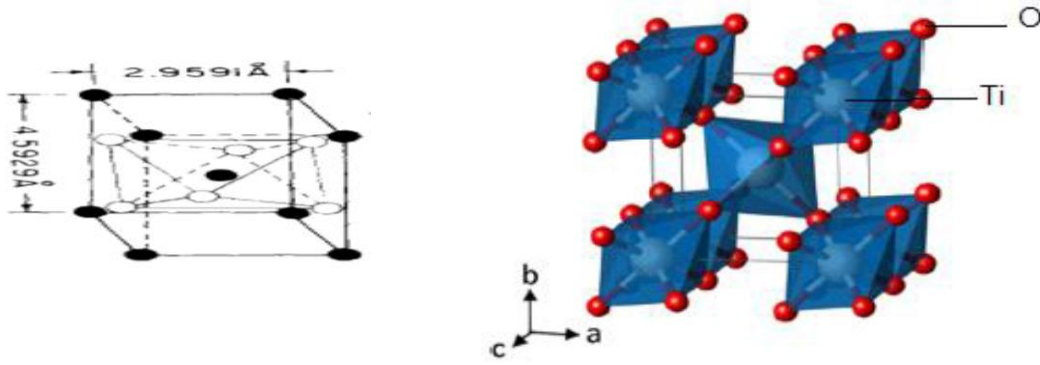
يمكن أن يتبلور الـ  $TiO_2$  في ثلاث هياكل مختلفة، وهي حسب ترتيب اكتشافها، (anatase-1801) و (Rutile-1807) و (Brookite-1825)، وهذا في ظل الظروف الحيطة (درجة حرارة، ضغط، الوسط المحيط). كما يمكن وصف الهياكل البلورية لكل من الروتيل والأنازاز والبروكيت على أساس تباعد ذرات الأكسجين كما هو موضح في الشكل (III-10). [2,4,9,27]



الشكل (III-10): الهياكل البلورية لأطوار الـ  $TiO_2$  الثلاث (الرمادي ذرة Ti-الأحمر ذرة-O) [2]

أ / الروتيل:

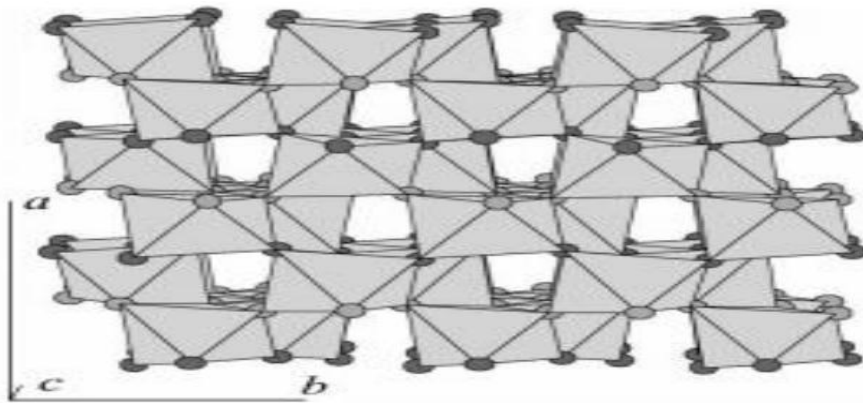
يعتبر هذا النوع من أكثر الأطوار استقراراً [6]، نظراً لثبات الخصائص الكيميائية و الميكانيكية له (أكثر الأشكال الديناميكية الحرارية ثباتاً) [4,29]، حيث يمكن الحصول عليه في جميع درجات الحرارة الأقل من  $1870C^0$ ، والتي تعتبر درجة ذوبان الـ  $TiO_2$  [32]، الروتيل له هيكل رباعي الزوايا [9] صلب [8]، له تعبئة سداسية قريبة من ذرات الأكسجين حيث نصفها تملئ الفراغات بذرات الأكسجين [29]، كما يوضح الشكل (III-11).



الشكل (11-III): البنية البلورية لطور الروتيل. [4,9]

ب -/ البروكيت:

التركيب البلوري لطور البروكيت أكثر تعقيدا [4]، له حجم أكبر من الروتيل كما أنه أقل كثافة منه [13] غير مستقر وأكثر نشاط في جميع مراحل الـ  $TiO_2$  على الرغم من أنه مرحلة وسطية [31] نادر الوجود في الطبيعة [13]، يتميز البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم [32]، أما الشروط التي يتم فيها الحصول على طور البروكيت تتمثل في عامل مهم وهو قيمة الـ pH والتي تتراوح قيمتها بين 2 و 4 أي وسط حامضي [32]، يكون التركيب البلوري للبروكيت على شكل معين قائم [13] الخلايا البلورية لطور البروكيت كما موضح في الشكل (12-III).



الشكل (12-III): البنية البلورية لطور البروكيت. [4]

يعرف ثاني أكسيد التيتانيوم بأنه أفضل محفز ضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية. [33]

## ج- الأنازاز :

هي المرحلة أو الطور الأكثر تأصلا نشاطا، فيما يتعلق بالنشاط التحفيزي الضوئي [6] وتكنولوجيا

الخلايا الشمسية [4] (نشاط تحفيزي أقوى) [31]، ذو تعبئة مكعبة قريبة من ذرات الأكسجين [29].

يحتوي الأنازاز على هيكل رباعي السطوح ممدود مع الأكسجين [4] (هيكل رباعي الزوايا) [9]

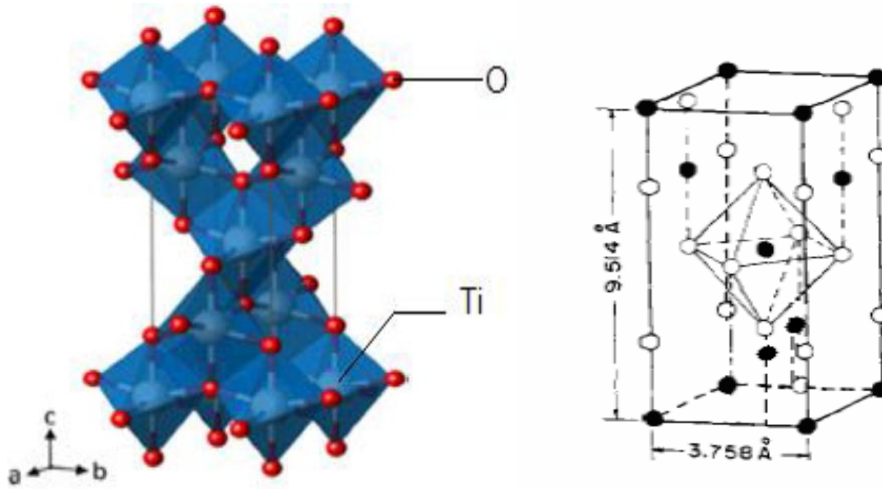
يتميز بفجوة طاقة كبيرة 3.2 eV مقارنة بالروتيل [21] وهي تعادل طول موجي 388nm.

الأنازاز أقل نشاطاً من الروتيل، كما يشترك معه في الصلابة والكثافة [4]، و يختفي هيكل الأنازاز

عند درجة حرارة تزيد عن 400C<sup>0</sup> [4]، يعتبر مستقر حركيا ويتحول الى روتيل في درجة حرارة أعلى،

كما يتميز بحجم جسيمات أقل من 11nm لذا يظهر في أعلى المركز قابلية، و هو قادر على امتصاص

الضوء القريب من نطاق الأشعة فوق البنفسجية كما موضح في الشكل (III-13). [6]



الشكل (III-13): توضيح البنية البلورية لطور الأنازاز. [9,4]

الجدول (7-III): المقارنة بين بعض خصائص أطوار الـ TiO<sub>2</sub> الثلاث. [2,4,24,29,35]

النظام البلوري			الخاصية
البروكيت	الروتيل	الأناتاز	البنية
a=9.184 b=5.44, c=5.14	a=b=4.549 c=2.959	a=b=3.784 c=9.514	معاملات الشبكة A <sup>0</sup>
4.12	4.23	3.79	الكتلة الحجمية g/cm <sup>-3</sup>
3.4	3.02	3.23	فجوة الطاقة ev
/	411	3.88	الطول الموجي nm
قوام العظام	رباعي الزوايا	رباعي الزوايا	نظام البلوري
3.9 – 4.1	4.2 -4.3	3.8 - 3.9	الكثافة g/cm <sup>3</sup>
ضيق جدا	مستقر	مستقر	الاستقرار
غير صالح للاستعمال	أقل نشاط	أكثر نشاط	النشاط في التحفيز الضوئي
8	2	4	العدد التناسقي Z

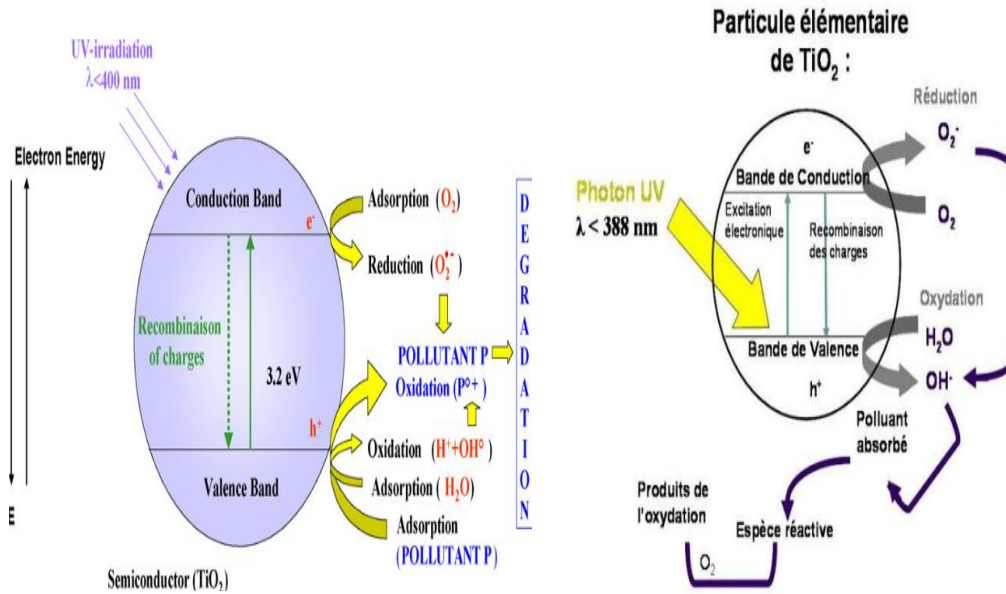
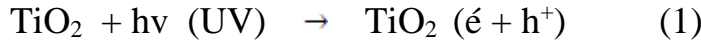
### III-4-4-5 آلية عمل الـ TiO<sub>2</sub> :

هناك نوعين من التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تحدث على سطح الـ TiO<sub>2</sub> يتم تعريضه الأشعة فوق البنفسجية، يتضمن التفاعل الأول أكسدة الماء والمركبات العضوية الممتزة أما التفاعل الثاني إرجاع الأكسجين وإنتاج جذور أنيونية فائقة الأكسدة. [23]

عند تعريض الـ TiO<sub>2</sub> لطاقة أكبر من أو تساوي فجوة الطاقة 3.2ev بين حزمة التكافؤ وحزمة

التوصيل، أي ما يعادل طاقة فوتون ذو طول موجي يقدر بـ 388 nm. [25,34]

يمتص الـ TiO<sub>2</sub> طاقة من أشعة الشمس مثلا أو من مصدر الأشعة فوق البنفسجية، مساوية على الأقل لفجوة الطاقة، فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (VB) إلى حزمة التوصيل (CB) مكونة ثنائية (إلكترون/ثقب)، إلكترون (e<sup>-</sup>) في حزمة التوصيل والفجوة الموجبة (h<sup>+</sup>) في حزمة التكافؤ، وفق المعادلة (1)، وكما هو موضح في الآلية التالية [4,25,27,36]:



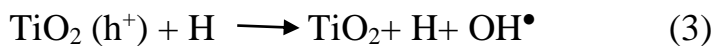
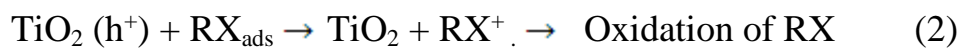
الشكل (III-14): آلية عمل المحفز الضوئي TiO<sub>2</sub> [30].

يتبع هذا التشكل إنتشار سريع لحاملات الشحنة على سطح حبيبات المحفز، تشارك كل من الإلكترونات والثقوب بتفاعلات الأكسدة-إرجاع وينتج عن هذا تحطيم كامل للمركبات. [34]

عند حزمة التكافؤ (VB):

تحدث تفاعلات الأكسدة الناتجة عن إنتقال الإلكترون من الملوث العضوي RX وجزئيات الماء H<sub>2</sub>O وشوارد الهيدروكسيل OH<sup>-</sup> الممتزة على سطح المحفز وهذا وفق التفاعلات (4.3.2) التالية:

[34,26,25]







عند حزمة التوصيل (CB):

يشارك الأكسجين الجزيئي في تفاعلات إنتقال إلكترون من عصابة توصيل المحفز إلى الأكسجين

الجزيئي ليعطي أيون قوي مؤكسد جدا وفق التفاعل (5): [23,25,34]



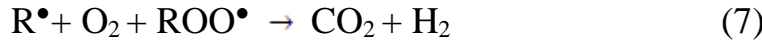
في حالة عدم وجود مستقبل أو مانح مناسب للإلكترونات، فإننا نشهد بعد ذلك إعادة التركيب كما هو

موضح في التفاعل (6) حيث أن ردة الفعل هذه سريعة جدا [2].



بالتالي فإن إعادة التركيب للفجوات والإلكترون هو العامل الذي يحد من كفاءة هذه الطريقة، باختصار

يمكن كتابة رد الفعل العام للتدهور الكلي للملوثات العضوية [2] وفق التفاعل (7). [34]



### III-5-4-5. تطبيقات واستخدامات ثاني أكسيد التيتانيوم :

- مناسب للاستخدام الصناعي [23]
- يستخدم كخضاب في شكل التيتانيوم الأبيض أو الأبيض الصباغ. [21]
- يعد مادة ملونة تستخدم في العديد من الصناعات الصيدلانية والصناعات الغذائية.
- يستخدم في تبييض الجلود وصناعة السيراميك [22].
- كاشف للغازات.
- يتم استعماله كمحفز ضوئي في الخلايا الشمسية لإنتاج الكهرباء [9].
- يستعمل كطبقة واقية ضد للتآكل [9].
- يستخدم في صمامات القلب الصناعية. [21]
- تعتبر سبائك التيتانيوم من أنجع المواد في تطعيم محطات تحلية مياه البحر [21].

● مادة فعالة تدخل في صناعة الخلايا الشمسية [13].

● يستخدم كصبغة بيضاء في المواد البلاستيكية والطلاء [24].

يمكن تصنيف تطبيقات الـ  $TiO_2$  لعدة فئات حسب خصائصه من بينها:

- خصائص تحفيزية.

- خصائص ضوئية.

- خصائص كهربائية [9].

وتعد الحماية من الأشعة فوق البنفسجية من بين أقدم تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم و ذلك بفضل

خصائصه الضوئية [9]

## المراجع باللغة العربية:

- [3] عامر فاضل داود النعيمي، مازن كريم مصطفى، نادية محمد جاسم (2010)، التجزئة الضوئية المحتثة لبعض الملوثات العضوية (الفينول، الكلوروفورم، الكريسول) في الماء بوساطة الأشعة فوق البنفسجية وبعض أكاسيد العناصر الإنتقالية ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ )، جامعة الديالى.
- [5] وسام نزيه عبد القادر (2014)، تقييم عملية فسم الرابطة  $O-H$  القوية والضعيفة وبوجود محفز بالإثارة الليزرية لتأمين الطاقة الهيدروجينية، جامعة دمشق.
- [7] د. زكرياء خنجي (2016). ثاني اكسيد التيتانيوم (E171) جريدة أخبار الخليج.
- [8] قصي عدنان نعمة (2014)، تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية  $ZnO$   $Au/MWCNT$  باستخدام تقنية التفكك الحراري، جامعة القادسية.
- [10] مدخل عبد العالي (2019)، ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس ( $Cu_xO_y$ ) المحضرة بطريقة التبريد البلازمي المغناطيسي المستمر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي. (ص 6-17-19).
- [11] رضوان علي كاطع صالح السعدي، زهراء خيري شميران عبد العمري (2019)، التفكك الضوئي لبعض الملوثات باستخدام اشباه الموصلات، جامعة القادسية.
- [13] سعد قيس حسين، علي عبد الحسين طه (2018)، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ ، جامعة القادسية.
- [14] جليل، اسراء عبد الكريم (2018)، دراسة حركية ونظرية للتفكك الضوئي المحفز لصبغة الموريكسايد والميثيل البرتغالي باستخدام أكسيد النحاس/اتابغايت مادة نانوية (Doctoral dissertation)، جامعة ديالى. (ص 14-16-17).
- [15] سقني ليلي 2016، تحديد خصائص أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم بالحديد ( $Fe$ )، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.

[21] مناهل بابكر سليمان، إيناس محمد صالح، رقية حامد بشير (2016)، دراسة الخواص التركيبية

لثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام حيود الأشعة السينية ( $TiO_2$ ). (ص 7-8-9)

[35] صبتي نجاح (2015)، دراسة البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم: تطبيق الكهروكيميائية الضوئية،

جامعة الاخوة منتوري قسنطينة. (ص 15)

## المراجع باللغة الأجنبية:

- [1] Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., ... & Sun, J. (2015). Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RscAdvances*, 5(19), 14610-14630
- [2] Khellaf, N. (2018). *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite  $LaO_3 \cdot 5SrO_3 \cdot 5MnO_3 / TiO_2$  vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène* (Doctoral dissertation).p (23-26-27-28)
- [4] Madoui, K. (2020). *Étude des propriétés photophysiques de  $tio_2$ - $sio_2$  en présence d'un colorant et son application* (Doctoral dissertation).
- [6] Pawar, M., TopcuSendoğdular, S., & Gouma, P. (2018). A brief overview of  $TiO_2$  photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce- $TiO_2$  photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- [9] Hemissi, M. (2018). *Synthèse des couches de  $tio_2$  et  $sno_2$  et caractérisation de leurs propriétés optiques* (Doctoral dissertation).
- [12] Ohama, Y., & Van Gemert, D. (Eds.). (2011). *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP* (Vol. 5). Springer Science & Business Media.  
<https://images.app.goo.gl/z8Gq4USrZkm94U3M6>[16]
- [17] Nayak, R., Ali, F. A., Mishra, D. K., Ray, D., Aswal, V. K., Sahoo, S. K., & Nanda, B. (2020). Fabrication of CuO nanoparticle: an efficient catalyst utilized for sensing and degradation of phenol. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 11045-11059.
- [18] Zaman, S. (2012). *Synthesis of ZnO, CuO and their composite nanostructures for optoelectronics, sensing and catalytic applications* (Doctoral dissertation, Linköping University Electronic Press).p(5).
- [19] Davarpanah, S. J., Karimian, R., & Piri, F. (2015). Synthesis of copper (II) oxide (CuO) nanoparticles and its application as gas sensor. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 2(4), 329-332.
- [20] <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Farabshoppy.com%2Fproduct%2F4263498&psig>
- [29] Winkler, J. (2014). *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage 2nd Revised Edition*. Vincentz Network
- [36] [www.hazemsakeek.com](http://www.hazemsakeek.com)

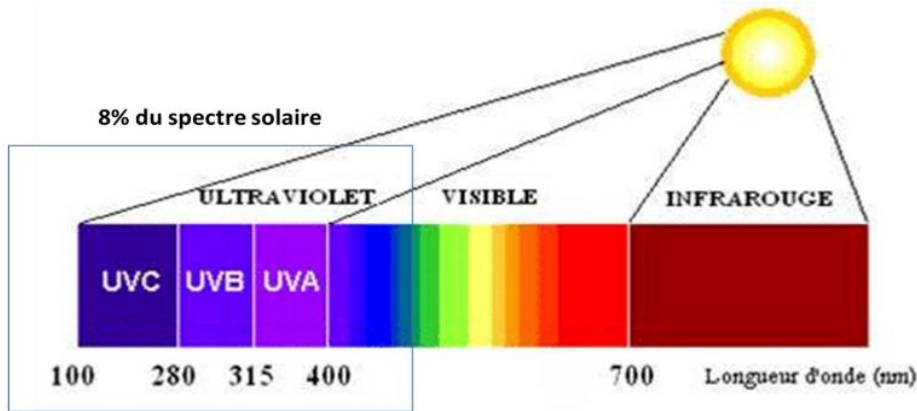
## الفصل الرابع

تشويب الـ  $TiO_2$

IV- تشويب الـ  $TiO_2$  :

## 1-IV. تمهيد:

في الآونة الأخيرة تم تكريس جهود كبيرة على المحفزات الضوئية من أجل تطوير وتصميم بناها النانوية لتحسين كفاءتها الضوئية، خاصة المواد القائمة على الـ  $TiO_2$  إذ تعتبر من أكثر المواد شبه موصلة التي تمت دراستها بشكل واسع، في العديد من التطبيقات (التفكك الضوئي- معالجة البيئة - تخزين الطاقة)، بسبب خصائصه الكيميائية المستقرة، على عكس أشباه الموصلات النقية مثل Si. ومع هذا تبقى كفاءة  $TiO_2$  محددة بعدة عوامل من بينها والأكثر تقييدا هو الحاجة إلى استخدام الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 387 nm) كمصدر للإثارة، نظرا لفجوة الطاقة التي يتميز بها ( $E_g=3.2\text{ev}$ ) ومعدل إعادة تركيب الزوج ( $e^-$  مع  $h^+$ ) العالي، مما يؤدي إلى الحد من استخدامها في التطبيقات التي تعتمد على الأشعة الشمسية لأن الطاقة الشمسية تحتوي على 8% فقط (من حيث الشدة) من الأشعة التي يقل طول موجتها عن 400 nm (أشعة بنفسجية) كما موضح في الشكل (1-IV). [1,2,3,4,5,6].



الشكل (1-IV): توزيع مجالات الطول الموجي لطيف الشمسي. [6]

من أجل علاج هذه المشكلة تم اقتراح العديد من الطرق لتعديل خصائص الـ  $TiO_2$  من بينها [7]:

- رفع درجة الحرارة. [8]

• تحكم في الحجم الحبيبي. [9]

• الجمع بين الـ  $TiO_2$  وأشباه موصلات أخرى  $TiO_2/WO_3$ .  $TiO_2/MoO_3$ .  $TiO_2/ZrO_2$

• ترسيب بمعادن نبيلة. [10]

• تشويب بمعادن نادرة. [11]

• تشويب بأيونات معدنية وايونات غير معدنية.

وذلك من اجل تعزيز نشاطه الضوئي والوصول إلى إزاحة الامتصاص من طيف الأشعة فوق البنفسجية

إلى طيف الضوء المرئي. [3]

#### 2-IV. تعريف التشويب :

تدعى عملية إقحام الذرات في بنية شبه الموصل بعملية التطعيم أو التشويب (Doping)

بحيث تتم فيها إضافة شوائب معينة لأشباه الموصلات بنسب قليلة إذ تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات طاقة جديدة في نطاق الفجوة (ما بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل) ، لهذا فإن شبه الناقل

المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين وذلك حسب نوع الشوائب المضافة إليه. [8,12,13]

#### 3-IV. تشويب أشباه الموصلات:

أ/- التشويب من نوع n:

يطلق على هذا النوع من أشباه الموصلات بالنوع n (السالب). والتي تكون فيه حاملات الشحنة

الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات. يتم الحصول على هذا النوع بإضافة

شوائب مانحة إلى شبه الموصل النقي، بحيث تنشأ الشوائب المانحة مستويات طاقة جديدة تقع تحت

عصابة النقل مباشرة وتكون الذرات المضافة خماسية التكافؤ. [12]

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة يجرى التطعيم من النوع n باستبدال ذرة المعدن أو الأكسجين إذ

يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيزيوكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بدرات النحاس Cu أو الفلور F



أو الحديد  $Fe$  فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع  $n$  حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى في الفجوة الطاقة تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم تؤدي إلى تطوير هذا المستوى بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقى ضعيف وبالتالي فان عددا كبيرا من الالكترونات سوف تشارك في التوصيل وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم. [14]

#### ب/- التشويب من نوع $p$ :

يسمى هذا النوع من التطعيم بالنوع الموجب، لكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الالكترونات. ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة (ساحبة) إلى شبه الموصل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوى طاقى في فجوة الطاقة قريب من حزمة التكافؤ. [14]

تكون الأكاسيد الناقلة الشفافة في حالتها الأساسية من نوع  $n$  وبالتالي فان التطعيم من النوع  $p$  بقي محل البحث والدراسة. [15]

#### 4-IV طرق عملية التشويب :

تتمثل الاستراتيجيات أو الطرق الرئيسية لتحضير الـ  $TiO_2$  المشويب المعادن [1] فيما يلي:

##### 1-4-IV. الانتشار الحراري:

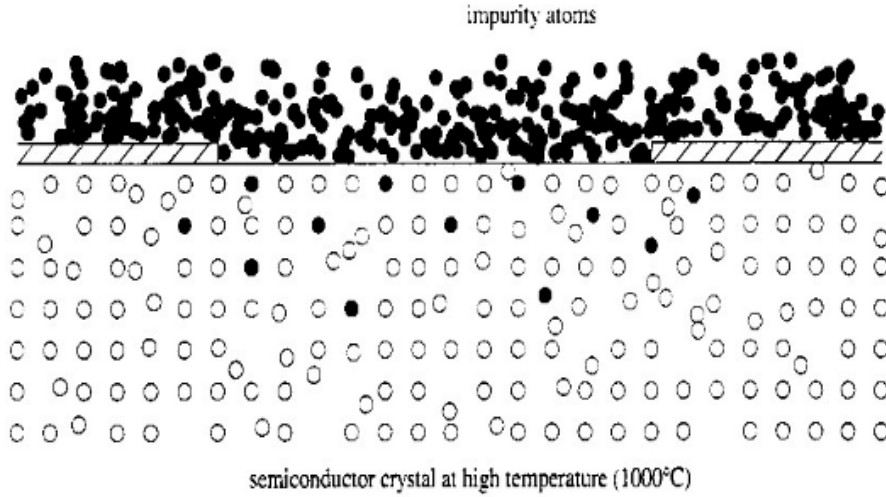
هي عملية يمكن اختصارها في مرحلتين:

1- ترسيب أو توضع الأيونات على سطح المادة المشوبة.

2- تغلغل الأيونات الشائبة في المادة المشوبة. [16]

تعتمد هذه الطريقة على إضافة الشوائب، وذلك بترسيب طبقة من المادة الشائبة على سطح المادة شبه الموصلة المراد تشويبها، ثم توضع المادة في فرن مفرغ من الهواء فتنتشر ذرات المادة الشائبة في ذرات

المادة المشوبة (الأصلية)، ومن بين العوامل المتحكمة في عملية الانتشار الحراري درجة الحرارة و زمن الانتشار كما هو موضح في الشكل (2-IV).



الشكل (2-IV): تشويب أشباه الموصلات بطريقة الانتشار الحراري. [8]

#### 2-4-IV. الزرع الأيوني :

لقد تم إدراج هذه التقنية في سنة (1951 م) عن طريق العالم شوكلي (Schockley) لتحل محل

العملية التقليدية (الانتشار الحراري في درجة حرارة عالية) لتطعيم أنصاف النواقل. [17]

الزرع الأيوني هو إحدى تقنيات التشويب الحديثة نسبياً تعمل في درجة حرارة الغرفة، يتم فيها حقن

حزم أيونية في المادة المستهدفة، من أجل تعديل فعالية المحفز الضوئي وتغيير الخصائص الكيميائية

والإلكترونية للمادة.

تعتمد هذه الطريقة على وضع المادة شبه الموصلة المراد تشويبها في جو مفرغ من الهواء بعد ذلك

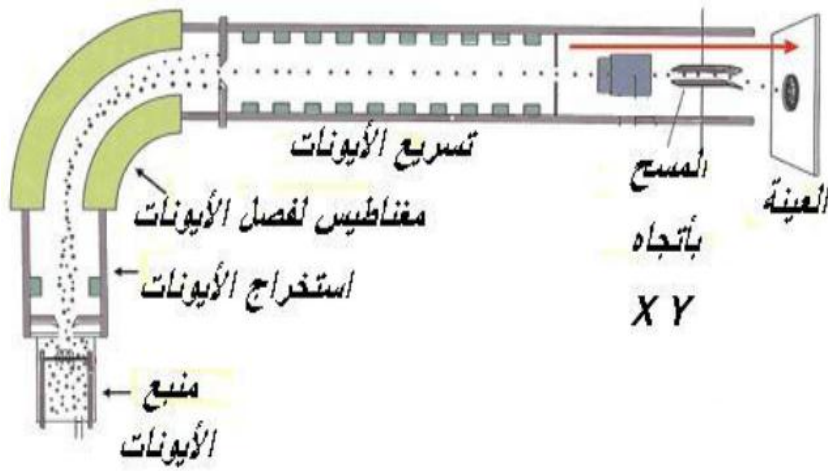
توضع المادة الشائبة بالقرب منها، تحدث عملية التشويب عند تسليط فرق جهد معين حيث تنتقل

الأيونات الشائبة وتتأين ذراتها عند اصطدامها بسطح المادة شبه الموصلة فتحصل عملية التشويب كما

هو موضح في الشكل (3-IV) . [8,16,17,18]

الشكل (3-IV) يظهر لنا أهم الظواهر الفيزيائية (خلق الفجوات) التي تحدث أثناء التفاعلات بين الحزمة الأيونية الواردة وذرات المادة المستهدفة وذلك بإعطاء توزيعها بدلالة عمق الزرع [17] ، من بين العوامل المتحكمة في تقنية الزرع الأيوني هي :

- طبيعة المادة المشوية.
- طبيعة المادة الشائبة. [8]



الشكل (3-IV): رسم توضيحي لجهاز الزرع الأيوني. [17]

#### 3-4-IV. التشويب بالتبخير الثنائي :

يتم في هذه الطريقة إستعمال حوضين للتبخير إذ توضع المادة شبه الموصلة في أحدهما وتوضع مادة التشويب في الآخر، يتم التحكم بمقدار التيار المار في كل منهما بواسطة محولة للتيار المتناوب، ويتم تغيير مقدار الجهد الكهربائي بصورة تدريجية إلى إن تتم عملية الترسيب في كل من المادة شبه الموصلة ومادة التشويب. [8]

#### 4-4-IV. التشويب بالليزر :

تتلخص هذه الطريقة في صهر المادة المراد التشويب بها باستخدام حزمة من الليزر، إذ تعمل هذه الشوائب على الانتشار خلال مادة شبه موصل ولعمق محدد، ويتم السيطرة على عمق الشوائب من خلال

الطول الموجي المستخدم، وطاقة إشعاع الليزر وكذلك الزمن وعدد النبضات وهي الميزة التي تمتاز بها عن الطرائق الأخرى. [8]

#### 5-4-IV. التشويب بالإذابة في المحلول :

في هذه الحالة تكون كل من المادة شبه الموصلة والمادة الشائبة عبارة عن محاليل، فيتم مزج هذه المحاليل باستخدام نسب حجمية معينة للسيطرة على نسبة الإثابة في مادة شبه الموصل، مع الأخذ بعين الإعتبار الوزن الجزيئي لكلا المادتين. [8]

#### 6-4-IV. التشويب بطريقة Sol-gel :

تعتبر طريقة Sol-gel من أمثل الطرق في تحضير الأنابيب النانوية، المواد الخزفية، المساحيق، الألياف.... إلخ وهذا إنطلاق من محاليل غروانية، هذه الأخيرة تعتمد على إنشاء شبكة من الأكاسيد بواسطة بلمرة الأملاح المعدنية إلى محلول شبه غروي، تحول المركبات المعدنية إلى أكاسيد عن طريق الإماهة في المحاليل الكحولية. [19]

#### 7-4-IV. التشويب بالطريقة الحرارية المائية:

لقد أصبحت تقنية المعالجة الحرارية المائية من التقنيات اللازمة لمعالجة المواد، وهذا راجع إلى خصائص هذه الطريقة من ناحية البنية النانوية للمواد، ومن أجل تطبيقات تكنولوجية مختلفة وواسعة مثل (التحفيز-الخزفيات ..... الخ).

يمكن تعريف تقنية المعالجة الحرارية المائية على أنها عملية بسيطة وقوية تتم في وجود مذيب وشروط ترموديناميكية من ضغط ودرجة حرارة عاليين للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة شبه الموصل [19]

5-IV. تشويب الـ  $TiO_2$  :

إن استخدام ضوء الشمس لغرض التحفيز الضوئي هو هدف العديد من الدراسات بحيث يمكن تطعيم  $TiO_2$  بإضافة شوائب تعدل من تركيبته الكيميائية وتعزز نشاطه الضوئي في الطيف المرئي وتقل من إعادة تركيب الزوج  $e^-$  و  $h^+$ . إذ تصنف هذه الشوائب إلى أيونات معدنية وأيونات غير معدنية كما هو موضح في الجدول (1-IV). [7,11,20,21,22]

## الجدول (1-IV): تصنيف الايونات المعدنية وغير المعدنية

ايونات غير معدنية	ايونات المعادن الانتقالية
N – C – S – B – I – F – Cl – P .	Cu – Co – Fe – Ni – Cr – Mn – V – Ru – Au – Ag – Pt – Nb

## 1-5-IV. التشويب بالأيونات المعدنية :

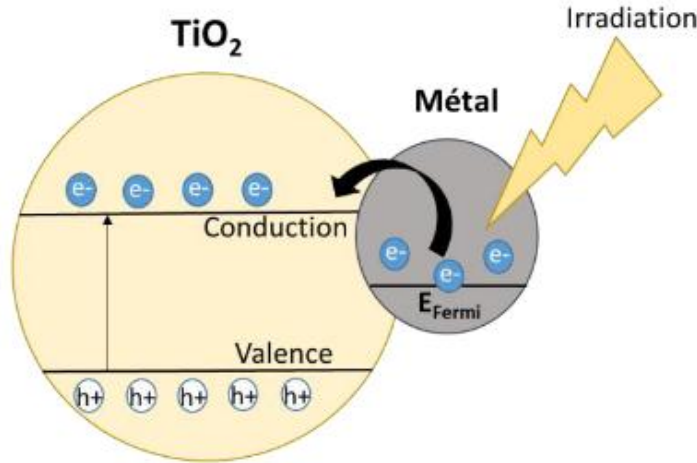
يعتبر تشويب الـ  $TiO_2$  بمعادن انتقالية من أهم الأساليب والطرق المتبعة لتحسين أدائه (كما موضح في الشكل (4-IV)). وقد تم تنفيذها في العديد من الأعمال على  $Fe^{3+}$  و  $Mn$  و  $Ag$  و  $Cr$  .

في وقت مبكر قام Borgarello بخلط أيونات  $Cr^{+5}$  في  $TiO_2$  وذلك من أجل تفكيك الماء بالضوء المرئي، حيث أظهر هذا النوع من الشوائب آثار سلبية وإيجابية.

- الأثر الإيجابي: أفاد الباحثين في تقليل عتبة الطاقة من خلال تقليص فجوة الطاقة

- الأثر السلبي: تزيد من إعادة تركيب  $e^-$  مع  $h^+$  (أغلب الدراسات ملتزمة بذلك). [23,24,25]

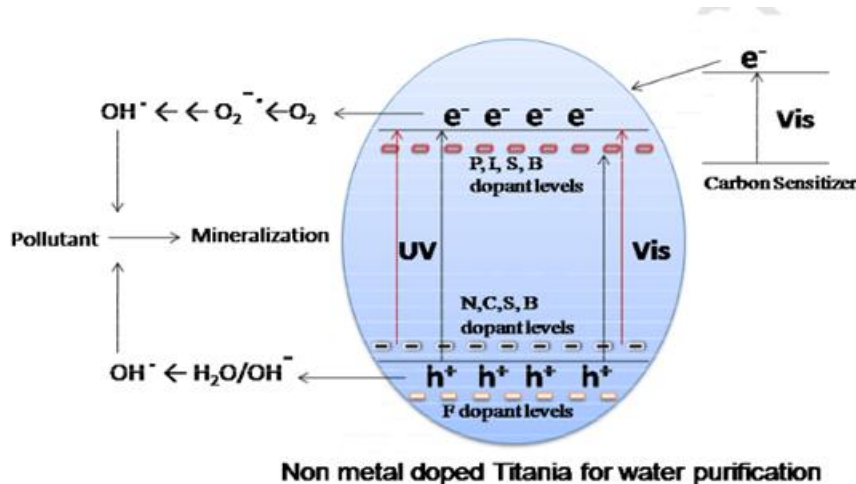
- عدم الاستقرار الحراري. [6]



الشكل (4-IV): آلية التشويب بالأيونات المعدنية. [6]

2-5-IV. تشويب الأيونات غير المعدنية :

كان أول تقرير عن تطعيم الـ TiO<sub>2</sub> بأيونات غير معدنية في بداية عام (1990م) بواسطة SATO باستخدام النتروجين، حفزت هذه الدراسة على إنتاج جيل جديد من المواد النانوية القائمة على الـ TiO<sub>2</sub> النشطة في طيف الأشعة المرئية. من بين الأيونات غير المعدنية التي تم إنجاز العديد من الأعمال بها هي S - N - P - C - B بالإضافة الى الهالوجينات Br - I - Cl - F بهدف تحسين كفاءة التحفيز الضوئي لـ TiO<sub>2</sub> من خلال تقليص فجوة الطاقة كما موضح في الشكل (5-IV). [6,23,25,26]



الشكل (5-IV): آلية التشويب بالأيونات غير المعدنية [27]

6-IV. دراسات سابقة حول تشويب الـ  $TiO_2$ :

بغية تعديل فجوة الطاقة للمحفز الضوئي  $TiO_2$  وتعزيز نشاطه في الضوء المرئي بإستعمال طريقة التشويب لمعالجة المياه وتفكك الملوثات العضوية قمنا بإجراء مقارنة بين الدراسات السابقة حول كفاءة المحفز الضوئي  $TiO_2$  المشوب بالأيونات المعدنية والأيونات غير المعدنية.

1-6-IV. تشويب الـ  $TiO_2$  بالفلور ( $F-TiO_2$ ):

إقترحت العديد من الدراسات أن التشويب  $TiO_2$  يمكن أن يؤدي إلى تطبيقات واعدة وفعالة في نشاط التحفيز الضوئي عن طريق تحسين الإمتصاص في الضوء المرئي.

قام **T.yamaki** وآخرون [18] (2003) بدراسة تهدف إلى تشويب أسطح  $TiO_2$  بذرات الفلور عن طريق المعالجة الحرارية بإستخدام تقنية الزرع الأيوني.

النتائج المتحصل عليها يبينها الجدول (2-IV) :

الجدول (2-IV): تأثير تغيرات درجة الحرارة على فجوة الطاقة

النتائج الملاحظة	درجة الحرارة $C^\circ$
لم يحدث أي تأثير على فجوة الطاقة بالنسبة للعينات المشوبة وغير المشوبة	300
انخفاض في فجوة الطاقة بالنسبة للعينات المشوبة فقط	600-1000
نفس قيمة فجوة الطاقة بالنسبة المشوبة $TiO_2$ و $F-TiO_2$	1200

خلاصة :

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن كفاءة الـ  $TiO_2$  المشوب بالفلور  $F-TiO_2$  عالية في الطيف المرئي، وهذا يعود إلى استبدال ذرات الفلور بالأكسجين مما أدى إلى تعديل البنية الإلكترونية في حزمة توصيل الـ  $TiO_2$  ، هذه الخاصية مكنت من إستحداث فجوة الطاقة في المجال من 600-1000.

IV- 2-6. تشويب الـ  $TiO_2$  بـ  $(N-TiO_2)$  و  $(C-TiO_2)$  و  $(N-C-TiO_2)$ :

يمكن أن يؤدي إدخال ذرات الكربون أو النيتروجين في بنية الـ  $TiO_2$  إلى تضيق فجوة النطاق

وبالتالي تحسين امتصاص الضوء المرئي. [28,29]

قام **Daimei Chen** وآخرون (2007) بدراسة متعلقة بتشويب الـ  $TiO_2$  بكل من بالكربون (C-

$TiO_2$ ) والنيتروجين ( $N-TiO_2$ ) وخليط من الكربون والنيتروجين ( $N-C-TiO_2$ ) لتحسين فعالية الحفز

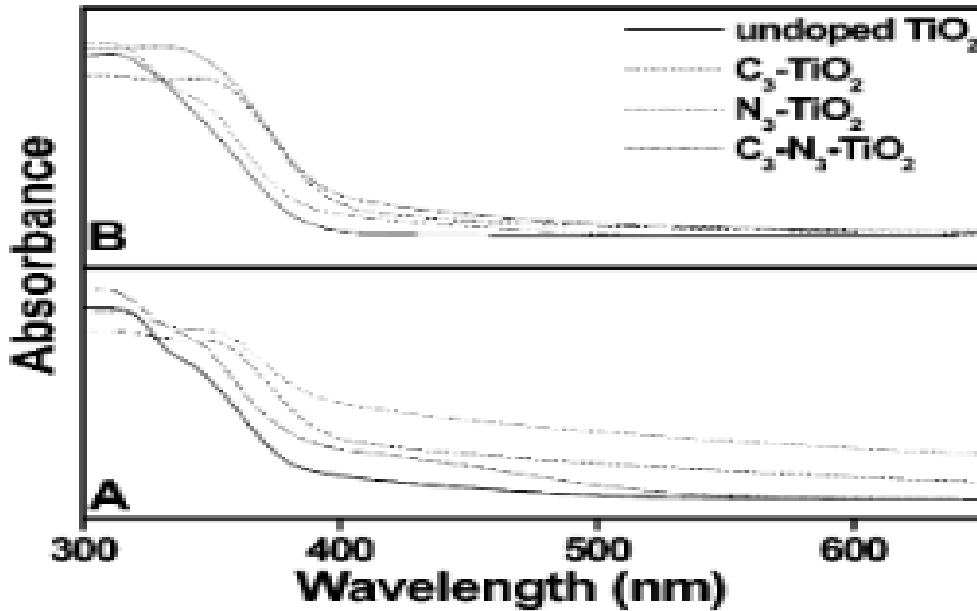
الضوئي في المجال المرئي، وذلك لإستغلال الضوء المرئي بشكل أكثر كفاءة في تفاعلات التحفيز

الضوئي لـ  $TiO_2$

تم تحضير المادة المشوب بطريقة Sol-gel حيث تم تقييم العينات التي تم الحصول عليها بمحتويات

مختلفة من الـ C و N بإعتماد على التفكك الضوئي المحفز لأزرق المثلين تحت إشعاع الضوء المرئي

نلخص معظم النتائج المتوصل إليها في الجدول (3- IV) التالي :



الشكل (6-IV): منحنى يوضح أطياف إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية لعينات  $TiO_2$  المكلسنة عند

$400C^{\circ}$  -  $500C^{\circ}$



الجدول (3- IV): نتائج والخصائص الفيزيائية والكيميائية لعملية الكلسنة.

النتيجة	فجوة الطاقة $E_g$ (ev)		التفسير الكيميائي	تشويب الـ $TiO_2$
	400 C°	500 C°		
تقليل الفجوة وقدرة امتصاص أعلى للطيف المرئي	2.97	3.05	معظم ذرات الكربون تشكل طبقة من خليط كربون مع الـ $TiO_2$	بالكربون C
زيادة قدرة الامتصاص للطيف المرئي	3.10	3.17	استحداث فجوة الطاقة لجزيئات الـ $TiO_2$ عن طريق استبدال مواقع ذرات الأكسجين	بالنيتروجين N
قدرة كبيرة على امتصاص الضوء المرئي	2.95	3.01	التأثير المزدوج للكربون والنيتروجين وذلك بتشكيل طبقة كربونية مكونة من خليط كربوني مع $TiO_2$ الذي طعم بالـ N	خليط C-N

هذه النتائج موضحة في منحنى الشكل (IV-6).

#### خلاصة:

انطلاق من النتائج الموضحة في الجدول (3-IV) ومنحنى الشكل (7-IV) نلاحظ أن تشويب الـ  $TiO_2$  بـ N و C أعطى فعالية في امتصاص طيف الضوء المرئي وذلك باستخدام فجوة طاقة جديدة ( $E_g$ ) تتناسب مع طاقة الطيف المرئي لتكون أكثر فعالية في تشويب الـ  $N-C-TiO_2$  ثم يليها تشويب الـ  $C-TiO_2$  في حين يعتبر التشويب بـ ( $N-TiO_2$ ) أقل فعالية.

بالإضافة إلى ذلك فإن تشويب الـ  $TiO_2$  بكل من (C-N) و N و C عند درجة حرارة  $400C^\circ$  كان لها امتصاص أقوى بكثير في منطقة الضوء المرئي مقارنة بعينات التشويب عند درجة  $500 C^\circ$  وهذا راجع إلى أن كمية N و C تنخفض مع زيادة درجة الحرارة .

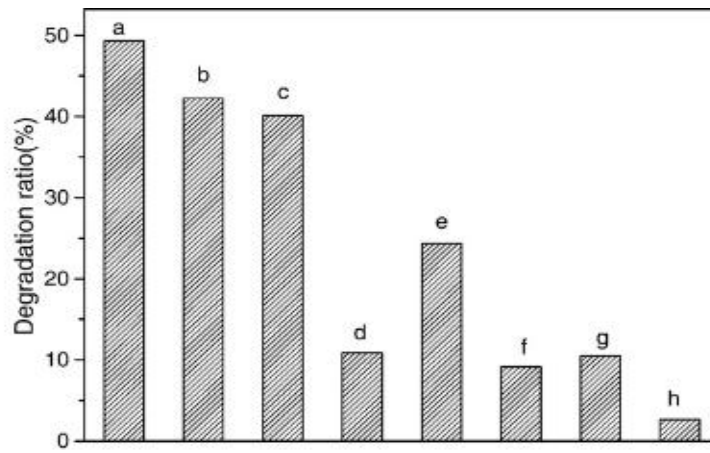
IV-4-5. تشويب الـ  $TiO_2$  بـ Ni و Ce و B :

بدافع تحسين وتعزيز نشاط التحفيز الضوئي للـ  $TiO_2$  في الطيف المرئي، قام Liu و Zhang [30]

(2008) بدراسة تهدف لتفكيك الفينول بإستخدام الـ  $TiO_2$  المشوب بـ  $(B-TiO_2)$  و  $(B-Ce-Ni)$

$TiO_2$  و  $(Ce-TiO_2)$  و  $(Ni-TiO_2)$  بطريقة Sol-gel

تم الحصول على النتائج التالية في الشكل (IV-7) :



الشكل (IV-7): نسبة تفكك الفينول في الضوء المرئي لمدة 3 ساعات. [30]

BTiO <sub>2</sub> (e	BNiCeTiO <sub>2</sub> (a
bNiTiO <sub>2</sub> (f	BNiTiO <sub>2</sub> (b
CeTiO <sub>2</sub> (g	BCeTiO <sub>2</sub> (c
TiO <sub>2</sub> (h	NiCeTiO <sub>2</sub> (d

يمثل الشكل نسب تحلل الفينول بدلالة العينات المختلفة تحت إضاءة الضوء المرئي لمدة 3 ساعات

بحيث أظهرت النتائج أن:

1- جميع العينات لها نشاط تحفيزي ضوئي في المنطقة المرئية باستثناء الـ  $TiO_2$  النقي .

2- أفضل أداء ينسب للعينات المشوبة بالـ B-Ni-Ce-TiO<sub>2</sub>

## خلاصة:

من خلال النتائج المتحصل عليها أظهر  $B-Ni-Ce-TiO_2$  كفاءة ضوئية عالية مقارنة بالعينات الأخرى. يعود ذلك لدمج B في التركيب البلوري مما أدى إلى تعديل البنية الالكترونية حول حزمة التوصيل لـ  $TiO_2$  وفي النهاية تم تقليص فجوة الطاقة والاستجابة للضوء المرئي، بينما Ce و Ni ليس لهما أي تأثير على البنية البلورية وتواجدهما في السطح يمنع إعادة تركيب  $e^- / h^+$  الناتجة عن التحفيز.

5-5-IV. تشويب  $N-TiO_2$  :

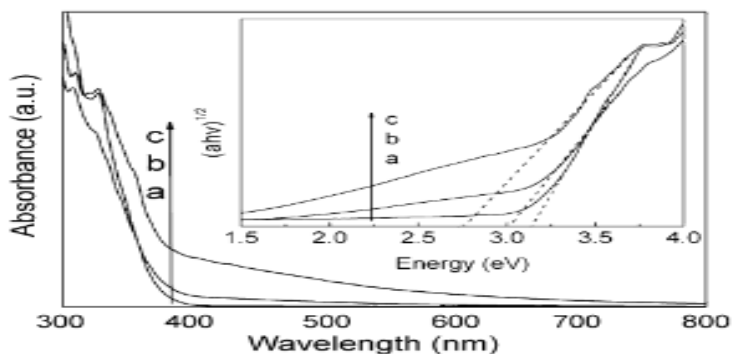
التشويب البديل أو البيني بالعناصر غير المعدنية مثل (C،N،P) طريقة واحدة وفعالة لتوسيع لتحسين كفاءة التحفيز الضوئي لـ  $TiO_2$  من خلال إزاحة الامتصاص من منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى المنطقة المرئية خاصة تشويب (N -  $TiO_2$ ).

قام **Deyong Wu** وآخرون [31] (2010)، بإجراء دراسة تحت عنوان تحضير  $N-TiO_2$  doped

بطريقة المعالجة الحرارية المائية في درجة حرارة منخفضة لتحسين الفعالية الضوئية في الضوء المرئي تمتلك مساحيق  $N-TiO_2$  امتصاصية عالية في نطاق الضوء المرئي (400 - 70 nm) وغالبا ما تصل إلى حافة 800nm من الطول الموجي. التجارب أجريت لإزالة لون محاليل صبغة الميثيل البرتقالي (MO)، وذلك بإجراء عملية التشويب بتغيير كل من المذيبات ودرجات الحرارة وكانت النتائج كالتالي:

## 1-5-5-IV. تغيير المذيبات:

لنظر في تأثير كل من (ثلاثي إيثيل أمين TEA) و (أسيتيل الأسيتات AcAc) على  $TiO_2$  في وجود AcAc وغياب TEA سماها  $TiO_2$ ، في وجود TEA وغياب AcAc سماها  $(N - TiO_2)$  و (A) و  $(N - TiO_2)$  في وجودهما معا، النتائج يبينها منحنى الشكل (8-IV) وكما هو موضح في الجدول (3-IV).



الشكل (8-IV): منحنى يوضح أطيف إمتصاصية الأشعة فوق البنفسجية  $a, b, c$

حيث  $a - (TiO_2)$  ،  $b - (N - TiO_2 - A)$  ،  $c - (N - C - TiO_2)$

تشير النتائج المذكورة والمستنتجة من الشكل (7-IV) على أن عملية التشويب بالنيتروجين هو تأثير

تأزري لـ TEA و AcAc، كما أن المعالجة بـ TEA لا تؤثر على التركيب البلوري، في حين التشوه

الطفيف للشبكة تم بعد التشويب بـ N أي وجود النيتروجين في مواقع الـ  $TiO_2$

أظهر الـ N- $TiO_2$  امتصاصا أقوى في منطقة الضوء المرئي الملاحظ من خلال قيم فجوة الطاقة كما

لاحظنا ارتفاع كفاءة التحلل الضوئي لإزالة (MO).

الجدول (4-IV): تغيرات الخصائص الفيزيائية لعينات الـ  $TiO_2$  المشوبة

العينات	تشوهات الشبكة	فجوة الطاقة (ev)	قطر الجسيم (nm)	كفاءة تحلل MO في 120 min
$TiO_2$	0.025	3.15	6.3	8 %
N- $TiO_2$ -A	/	3.3	/	11 %
N- $TiO_2$	0.038	2.76	4.1	80 %

## 2-5-5-IV. تغيرات درجة الحرارة:

تمت المعالجة في درجة الحرارة المرغوبة لمدة 12 h وكانت النتائج كالتالي:

الجدول (5-IV): تأثير درجة الحرارة على تحلل (MO) في وجود  $N-TiO_2$  لمدة 120 د

180 C°	160 C°	140 C°	120 C°	تحلل الـ MO
72%	80%	45%	22%	N-TiO <sub>2</sub>
0.13	0.15	0.11	0.09	محتويات النيتروجين

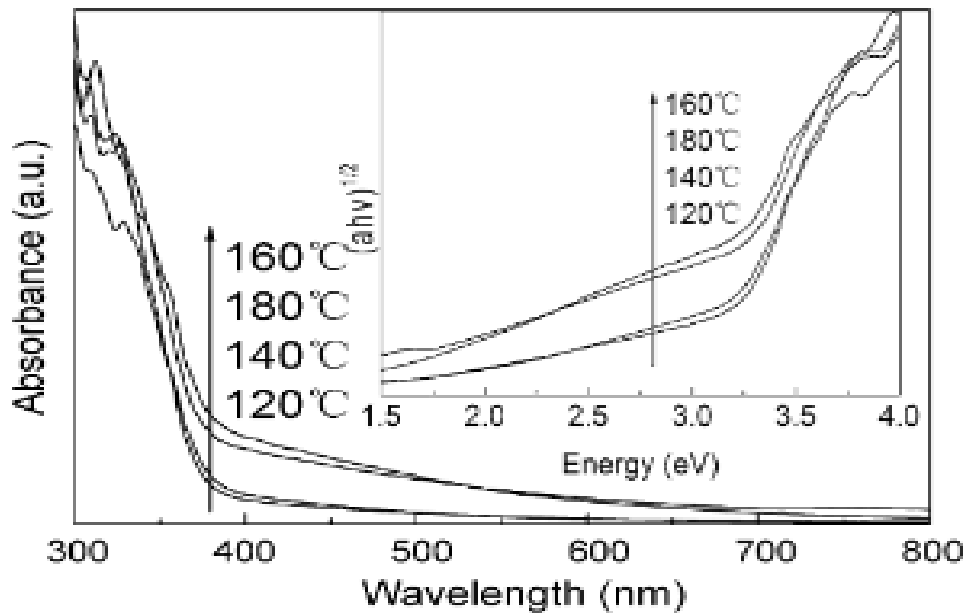
من الواضح أن إمتصاص المحفزات الضوئية في الضوء المرئي تتحسن بشكل كبير عن طريق زيادة

درجة حرارة المعالجة. حقق المحفز الضوئي المعالج عند 160 C° تحلل أكثر بكثير مقارنة بـ N-TiO<sub>2</sub>

المحفز عند كل من 120 C° و 140 C°، بالإضافة الى أن الزيادة من محتوى النيتروجين كان صالح

لتحسين نشاط التحفيز الضوئي تحت إشعاع الضوء المرئي هذه النتائج موضحة في منحنى الشكل (IV-9).

(9)



الشكل (9-IV): أطيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية لـ  $TiO_2$  عند (120.140.160.180C°)

## الخلاصة:

التشويب بالـ  $N-TiO_2$  يؤدي إلى تضيق فجوة الطاقة لذلك يمكن إثارة  $N-TiO_2$  تحت تأثير الضوء المرئي، هذا التأثير يؤدي إلى تكوين الأكسجين التفاعلي والذي يمكن أن يكسر الـ  $MO$  إلى أجزاء صغيرة تتحلل إلى معادن غير عضوية بسيطة، وذلك عن طريق رفع درجة الحرارة أو تغيير المذيبات أو زيادة من محتوى النيتروجين.

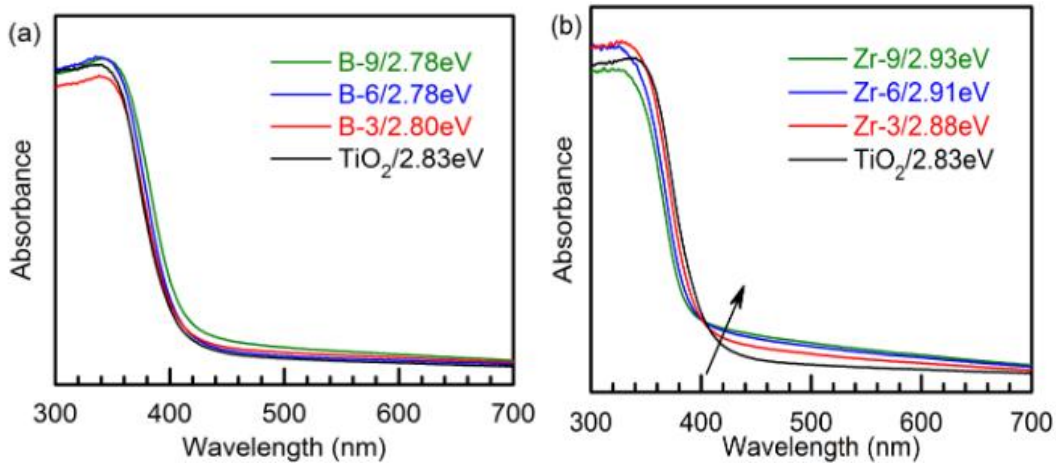
6-5-IV. التشويب الـ  $TiO_2$  بـ  $(B-TiO_2)$ ،  $(Zr-TiO_2)$ ،  $(B-Zr-TiO_2)$ :

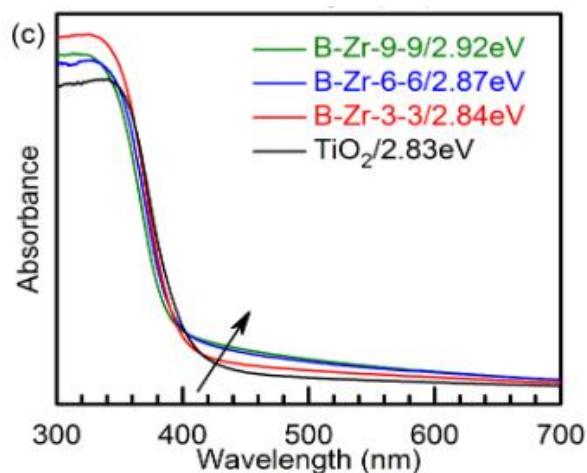
يمكن أن يؤدي تشويب الـ  $TiO_2$  بالمعادن إلى تشكيل مستويات جديدة تحسن من كفاءة التحفيز الضوئي و الإستجابة للضوء المرئي.

قام **Chengxin Fu** و **Yinyan Gong** وفريقهم [32] (2015-2016) بدراسة تهدف لمعرفة

مدى تأثير  $B$  و  $Zr$  على الخصائص الهيكلية والإلكترونية الضوئية لـ  $TiO_2$ ، حيث تم تحضير  $B-TiO_2$  و  $Zr-TiO_2$  كل على حدى والمشارك  $Zr-B-TiO_2$  بطريقة  $Sol-gel$ .

حيث تم تقييم أداء التحفيز الضوئي لتفكك أزرق الميثيلين تحت الإشعاع المرئي لجميع العينات، النتائج التي تم تلخيصها في الجدول (5-IV) يبينها منحنى الشكل (10-IV).





الشكل (10-IV) : أطيف الإمتصاص لـ  $TiO_2$  المشوب بـ Zr و B و B-Zr معا

الجدول (6-IV): تأثير نسبة تشويب الـ  $TiO_2$  بكل من Zr ، B ، Zr-B على فجوة الطاقة

9	6	3	النسبة المولارية للتشويب %
فجوة الطاقة (ev)			
2.78	2.78	2.88	B- $TiO_2$
2.93	2.91	2.88	Zr- $TiO_2$
2.92	2.87	2.84	B-Zr- $TiO_2$
2.83	2.83	2.83	$TiO_2$

#### خلاصة:

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن كفاءة التحفيز الضوئي لـ  $TiO_2$  المشوب بـ Zr و B معا (B-Zr- $TiO_2$ ) أعلى كفاءة مقارنة بالـ  $TiO_2$  غير المشعب و Zr- $TiO_2$  ، B- $TiO_2$  وهذا يعود إلى تشكيل مستويات جديدة في فجوة الطاقة مما يؤدي إلى استهلاك المزيد من الفوتونات لتوليد الزوج ( $e^- / h^+$ ) تحت الضوئي المرئي.

IV-5-6. تشويب الـ  $TiO_2$  بالـ Fe المحمل على الكربون النشط (AC):

قام **Akbar Eshaghi** و **Halimeh Moradi** سنة (2018) [33]. بدراسة تهدف لمعرفة

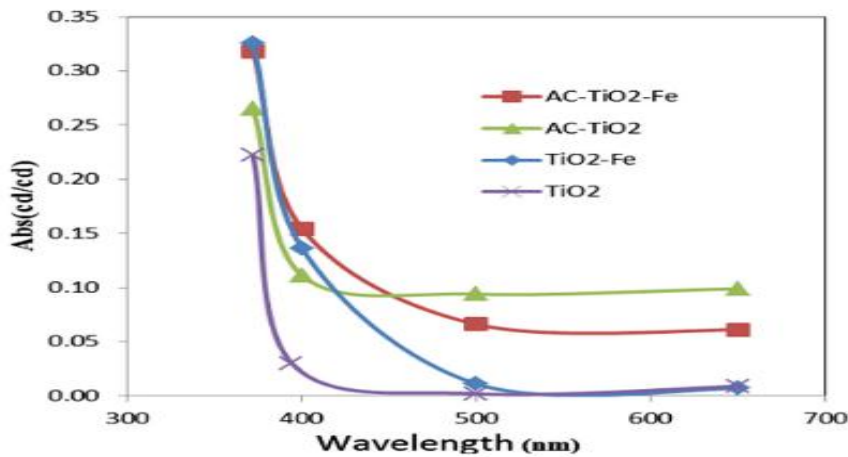
الخواص الضوئية والتحفيزية لجزيئات الـ  $TiO_2$ ، المشوبة بالحديد والمحملة على الكربون النشط (AC) باستخدام طريقة (AC-Fe- $TiO_2$ ) Sol-gel

حيث قام بدراسة امتصاصية الضوء للـ ( $TiO_2$ ) و (AC- $TiO_2$ ) و (Fe- $TiO_2$ ) و (AC-Fe- $TiO_2$ ) النتائج موضحة في الشكل (IV-11).

$TiO_2$ : سجل امتصاص عالي في المنطقة فوق البنفسجية (10-388nm) كما ينعدم الامتصاص في الأطوال الموجية الأكبر من 388nm. أما في حالة (AC- $TiO_2$ ) و (AC-Fe- $TiO_2$ ) نلاحظ انزياح الإمتصاص وثباته في المنطقة المرئية، في حين سجل الـ  $TiO_2$  المشوب بأيونات الحديد إمتصاص عالي في المنطقة البنفسجية ويتناقص إلى ان ينعدم في الأطوال الموجية الأكبر من 500.

جدول (IV-7): فجوات الطاقة للعينات المدروسة.

العينات	$TiO_2$	Fe- $TiO_2$	AC-Fe- $TiO_2$
فجوة الطاقة بالـ (ev)	3.3	3	2.9



الشكل (IV-11): إمتصاصية مختلف العينات في الأشعة UV-VIS



## خلاصة:

من خلال النتائج المتحصل عليها فيجدول (7-IV) وجد أن فجوة الطاقة للـ  $AC-Fe-TiO_2$  تنخفض من 3.3 إلى 2.9 (ev) وبالتالي الامتصاص ينزاح إلى المنطقة المرئية، وهذا يعود إلى تشكيل مستويات جديدة تحت حزمة التوصيل في حين لم يقتصر دور الـ  $AC$  على تحميل  $Fe-TiO_2$  فقط بل شارك في فصل الشحنة عن طريق محاصرة الإلكترونات المنقولة من  $Fe$  إلى  $TiO_2$  مما أدى إلى منع إعادة تركيب الزوج  $e^-/h^+$  مما عزز نشاط التحفيز الضوئي.

## خلاصة:

نستنتج من دراستنا هذه أن كفاءة التحفيز الضوئي للمحفز  $TiO_2$  المشوب بالأيونات المعدنية وغير المعدنية تتعلق بعدة عوامل مؤثرة من بينها: درجة الحرارة، تركيز الأيونات المشوبة، نوع الأيونات (أنيونات/كاتيونات)، استعمال السطح الماز وهذا باستخدام عدة طرق للتشويب (الزرع الأيوني - الطريقة الحرارية المائية - طريقة Sol-gel).

تأثير درجة الحرارة: في درجة الحرارة من  $600^\circ\text{C}$  إلى  $1000^\circ\text{C}$  يسجل الـ  $TiO_2$  المشوب بالفلور كفاءة جيدة مكنت من تقليص فجوة الطاقة في حين أن التحفيز الضوئي في درجات الحرارة التي تزيد أو تقل عن المجال 600-1000 لأي تغيير في فجوة الطاقة.

في حالة تشويب الـ  $TiO_2$  بالـ  $N$  و  $C$  عند درجة حرارة  $400^\circ\text{C}$  كان لها إمتصاص عالي في المنطقة المرئية مقارنة بالـ  $TiO_2$  المشوب في درجة حرارة  $500^\circ\text{C}$ .

في حالة تشويب الـ  $TiO_2$  بالـ  $N$  فإن كفاءة التحفيز الضوئي في تفكيك  $MO$  سجلت القيم المثلثي عند  $160^\circ\text{C}$ .

نوع التشويب: تم تشويب الـ  $TiO_2$  بالـ B و Ce و Ni حيث أظهرت النتائج أن كل العينات المحتوية على البورون سجلت أعلى كفاءة في تفكيك الفينول تحت الأشعة المرئية وهذا يعود إلى دمج الـ B في البنية البلورية مما أدى لتقليص فجوة الطاقة وإزاحة الإمتصاص.

نسبة التشويب: في حالة تشويب الـ  $TiO_2$  بالـ B و Zr ، لوحظ أن كفاءة التحفيز الضوئي للـ  $TiO_2$  في

التشويب المشترك بين Zr (الاستبدالية) و B (البينية) أعطت نتيجة أفضل من تشويب الـ  $TiO_2$  الفردي.

باستعمال السطح الماز :لوحظ بإستعمال الكربون النشط كدعامة للـ  $TiO_2$  المشوب بالحديد أن كفاءة

التحفيز الضوئي زادت في المنطقة المرئية وهذا يعود إلى تقليص فجوة الطاقة من 3.3 إلى 2.9 (ev).

## المراجع بالعربية:

- [8] عباس حيدر حسين(1998)، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية  $CdSe:Al$  الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين، كلية التربية للعلوم الصرفة، ابن الهيثم جامعة بغداد. (ص22-23).
- [12] مدخل عبد العالي(2019)، ترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد النحاس ( $Cu_xO_y$ ) المحضرة بطريقة التريدي البلازما المغناطيسي المستمر، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي. (ص14).
- [13] هاني هادي أحمد، كاظم عبد الواحد عادم(2010)، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكرير للعلوم الصرفة، مجلد-15، عدد-(2)، (ص1).
- [14] جوهينة بوصبيح صالح، صفاء لبيهيات(2018)، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل ( $NiO$ ) المطعمة بالنحاس ( $Cu$ )، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي(ص16).
- [15] سقني ليلي(2016)، تحديد خصائص أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) المطعم بالحديد ( $Fe$ )، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي(ص28).
- [17] سرار حمزة(2017)، امثلة زرع ايوني الأنتيموان والزرنيخ في السليكون، جامعة الأخوة منتوري قسنطينة-1. (ص11-12-13).
- [19] صبتي نجاح(2010)، تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم وتوظيفها، جامعة منتوري قسنطينة. (ص49-50-51).

## المراجع بالأجنبية:

- [1]Zhang, D., Chen, J., Xiang, Q., Li, Y., Liu, M., & Liao, Y. (2019). Transition-Metal-Ion (Fe, Co, Cr, Mn, Etc.) Doping of  $TiO_2$  Nanotubes: A General Approach. *Inorganic chemistry*, 58(19), 12511-12515.p(A)
- [2]Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., & Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped  $TiO_2$ , non-metal doped/codoped  $TiO_2$  and  $TiO_2$  nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), 7764-7778.p(2)
- [3]Nah, Y. C., Paramasivam, I., &Schmuki, P. (2010). Doped  $TiO_2$  and  $TiO_2$  nanotubes: synthesis and applications. *ChemPhysChem*, 11(13), 2698-2713.p(2699-2703).
- [4]Xu, J., Ao, Y., Fu, D., & Yuan, C. (2008). Low-temperature preparation of F-doped  $TiO_2$  film and its photocatalytic activity under solar light. *Applied Surface Science*, 254(10), 3033-3038.p(1).
- [5]Bloch, J. Z., Folli, A., &Macphee, D. E. (2014). Adjusting nitrogen doping level in titanium dioxide by codoping with tungsten: properties and band structure of the resulting materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 21281-21292.
- [6] Youssef, L. (2018). *Développement par procédé plasma de couches minces de type  $TiO_2$  dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire* (Doctoral dissertation, Université Montpellier; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban))p(57-58-59-60).
- [7]Zaleska, A. (2008). Doped- $TiO_2$ : a review. *Recent patents on engineering*, 2(3), 157-164.p(157-158)
- [9]Chekir, N., Tassalit, D., Benhabiles, O., Merzouk, N. K., elimenBendjebbas, N., &Ghebghoub, H. Influence du Dopage du Dioxyde de Titane Sur la Dégradation Des Substances Pharmaceutiques.p(2)
- [10] LAFJAH, M. (2011). *Matériaux photocatalytiques à base de  $TiO_2$  et de zéolithe Bêta* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).p(147)
- [11]Atyaoui, A. (2013). *Elaboration de  $TiO_2$  sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [18]Yamaki, T., Umebayashi, T., Sumita, T., Yamamoto, S., Maekawa, M., Kawasuso, A., &Itoh, H. (2003). Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique. *Nuclear*

*Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206, 254-258.p(255).

[20]Graf, C., Ohser-Wiedemann, R., &Kreisel, G. (2007). Preparation and characterization of doped metal-supported  $\text{TiO}_2$ -layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188(2-3), 226-234.p(226).

[21]Bessekhouad, Y. (2003). *Propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  nanocristallins dopés par des cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/ $\text{TiO}_2$*  (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).p(66).

[22]Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Bak, T., &Nowotny, J. (2008). Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5275-5300.p(1).

[23]Medjalidi, F. (2012). Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et du couple d'oxydes ( $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ).p(23).

[24]Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., &Cai, Z. (2019). Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Applied Sciences*, 9(12), 2489.

Daas, Z. (2010). Contribution à l'étude des propriétés de films  $\text{TiO}_2$ .P(32) [25]

[26]Kodom, T. (2011). *Études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux* (Doctoral dissertation, Poitiers).P(22)

[27]Devi, L. G., &Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 559-587.p(94).

[28]Piątkowska, A., Janus, M., Szymański, K., &Mozia, S. (2021). C-, N-and S-Doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts: A Review. *Catalysts*, 11(1), 144.

[29]Chen, D., Jiang, Z., Geng, J., Wang, Q., & Yang, D. (2007). Carbon and nitrogen co-doped  $\text{TiO}_2$  with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(9), 2741-2746.

[30]Zhang, X., & Liu, Q. (2008). Preparation and characterization of titaniaphotocatalyst co-doped with boron, nickel, and cerium. *Materials Letters*, 62(17-18), 2589-2592.

- [31]Wu, D., Long, M., Cai, W., Chen, C., & Wu, Y. (2010). Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with high visible-light activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(2), 289-294
- [32]Fu, C., Gong, Y., Wu, Y., Liu, J., Zhang, Z., Li, C., &Niu, L. (2016). Photocatalytic enhancement of  $\text{TiO}_2$  by B and Zr co-doping and modulation of microstructure. *Applied Surface Science*, 379, 83-90
- [33]Eshaghi, A., &Moradi, H. (2018). Optical and photocatalytic properties of the Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles loaded on the activated carbon. *Advanced Powder Technology*, 29(8), 1879-1885.

خلاصة عامة

## الخلاصة العامة :

سمحت دراسة الـ  $TiO_2$  المشوب (بأيونات معدنية وغير معدنية) بمعرفة التغيرات الحاصلة على فجوة الطاقة (إزاحة الامتصاص للمنطقة المرئية) وهذا بتأثير عدة عوامل من بينها: درجة الحرارة، نسبة تركيز المشوبات، السطح الماز..... إلخ.

من خلال مقارنة الدراسات السابقة التي تناولت تشويب الـ  $TiO_2$  بأيونات المعادن الانتقالية و النادرة (Ni)- (B - Zr -Ce -Zn - Fe) وأيونات غير المعدنية (C - N - F) والأيونات المشتركة أظهرت النتائج أن التشويب بأيونات المعادن الانتقالية أدى إلى كفاءة ضعيفة للمحفز  $TiO_2$ ، كما يظهر تشويب الـ  $TiO_2$  بأيونات غير معدنية وأيونات مشتركة نشاطا ضوئيا ذو كفاءة عالية في الطيف المرئي، هذا راجع إلى استبدال مستويات الطاقة للأكسجين في شبكة المحفز  $TiO_2$  مما أدى هذا الاستبدال إلى تعديل فجوة الطاقة. لا يقتصر التشويب الـ  $TiO_2$  بأيونات غير المعدنية على تقليص فجوة الطاقة فحسب، بل يقلل أيضا من إعادة تركيب الزوج  $h^+ / e^-$ .

بعد هذه الدراسة النظرية نتمنى أن نتاح لنا الفرصة في تطبيق هذه الدراسة والأفكار في الجانب العملي.



## المخلص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة طريقة التشويب للمحفز الضوئي  $TiO_2$  في تعديل فجوة الطاقة لهذا المحفز دراسة نظرية، من خلال نتائج الدراسات السابقة المتعلقة بموضوع تشويب الـ  $TiO_2$  تبين أن التشويب بذرات العناصر اللا معدنية زادت من كفاءة المحفز الضوئي وكذلك من نشاطه في منطقة الاشعة المرئية بخلاف التشويب بذرات العناصر المعدنية التي أدت إلى تثبيط عملية التحفيز الضوئي بواسطة الـ  $TiO_2$ .

**الكلمات المفتاحية:** التحفيز الضوئي،  $TiO_2$ ، التشويب، فجوة الطاقة، العناصر المعدنية واللامعدنية.

## Abstract:

In this work we have studied the different doping methods of the photocatalyst  $TiO_2$  with different element atoms on the  $TiO_2$  energy gap, the results show that the doping with non-metallic element increase the effectiveness of the photocatalyst  $TiO_2$  and also its activity in the visible light areas, other than the doping with metallic element inhibit the photocatalytic process.

**Key words:** Photocatalyst, Doping method, Metallic element, Non-metallic element, energy gap.

## Résumé:

Dans ce travail nous avons étudié les différentes méthodes de dopage du photocatalyseur  $TiO_2$  avec différents atomes d'éléments sur la bande d'énergie  $TiO_2$ , les résultats montrent que le dopage avec élément non métallique augmente l'efficacité du photocatalyseur  $TiO_2$  ainsi que son activité dans la zone de lumière visible, autres que le dopage avec élément métallique inhibe le processus photocatalytique.

**Mots clés:** photocatalyseur, méthode de dopage, élément métallique, élément non métallique, band d'énergie.