

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



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد: زواويد القايمة، شيخي ليلي
بغنوان

تطبيقات الجرافين في التحفيز
الكيميائي الضوئي

نوقشت وأجيزت علنا يوم: 2021/16/16 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر - جامعة ورقلة	د. بن علي مصطفى
مناقشا	أستاذ محاضر - جامعة ورقلة	د. زنجري لويزة
مقررا	أستاذ محاضر - جامعة ورقلة	د. علاوي عبد الفتاح

السنة الجامعية : 2020 / 2021

إهداء

إلى من أوصى بهم المولى عز وجل وقال فيهما

"وبالوالدين إحسانا"

إلى والدي الذي لم يبخل عليا بشيء أمد الله في عمره إلى شمسي التي

أحاطتني بدفتها وحنانها أُمي الغالية إلى إخوتي وطعم حياتي

إلى من عشت معهم اسعد اللحظات إلى من سأفتقدتهم دوما

أصدقائي.

زواويد القائمة

إهداء

الحمد لله الذي وفقنا في إتمام عملنا هذا الذي نتقدم بإهدائه لكل من له فضل في انجازه ولو بكلمة طيبة نهدي عملنا إلى من ربط الله طاعتهما بطاعته إلى من كانا سببا في وصولي إلى هنا أُمي و أبي، إلى أختي و رفقائي من زين الله طريقي بهم وخصني بقربهم أساتذتي الذين وجهوني نحو طريق الحق الذين لم ييخلوا عنا بعلم نافع ولا من جهد وافر.

شيخي ليلي

شكر وتقدير

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله وبذلك نتوجه إلى المولى عز وجل أولاً وأخيراً بالشكر و الحمد على فضله و كرمه علينا و انطلاقاً من قول الرسول صل الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله " فإننا نتقدم بالشكر إلى الأستاذ الفاضل علاوي عبد الفتاح على رحابة صدره و توجيهاته و حرصه الكبير طيلة إشرافه على انجاز هذا العمل وعلى نصائحه القيمة فله منا فائق الاحترام والتقدير كما ندين بالشكر إلى أساتذتنا الأفاضل الأستاذ د.بن علي مصطفى والأستاذة الفاضلة د. زنجري لويذة على قبولهما مناقشة هذا العمل المتواضع .

كما لانسى أن نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى كل أساتذتنا الذين كان لهم الفضل علينا في مشوارنا الدراسي وكل أساتذة قسم الكيمياء وكلية الرياضيات وعلوم المادة وكل من له الفضل علينا من قريب أو بعيد في انجاز هذا العمل .

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
12	الآلية الأساسية لتحفيز TiO_2 الضوئي	1.1
17	آلية التحفيز الضوئي الكيميائي باستخدام TiO_2	2.1
23	تصنيف المواد النانوية	1.11
24	الأشكال التي تصنع من خلالها المواد النانوية	2.11
24	طرق تحضير جسيمات النانو	3.11
26	بنية الجرافين	4.11
26	توصيلات الكربون الاصطناعية	5.11
27	أبعاد خلية الجرافين	6.11
29	تقنية التقشير المايكرو ميكانيكية	7.11
30	تحول أكسيد الجرافين	8.11
31	بعض الطرق المستخدمة في اصطناع أكسيد الجرافين	9.11
42	التفكك التحفيزي للملوث MB للمركبات النانوية	1.111
45	دراسات المقارنة لتفكك Rh-B في محفزات مختلفة	2.111
46	ثابت معدل التفكك الضوئي k من Rh-B للمحفزات الضوئية	3.111
47	آلية التحفيز الضوئي للمركب TiO_2 /GR	4.111
49	ثابت معدل التفاعل لتفكك MB للمركبات ZnO النقي، خليط ZnO /GR، المركب المهجن ZnO /GR	5.111
51	التفكك الضوئي لـ Rh-B المحفز بواسطة CdS و CdS/GR باستعمال كميات مختلفة من CdS تحت اشعة الضوء المرئي	6.111
52	نقل الشحنة بين الجرافين و CdS تحت اشعة الضوء المرئي	7.111

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
8	أنواع و تصنيف عمليات الأكسدة المتقدمة	1.I
9	نسبة تشكل جذر الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$	2.I
10	مقارنة بين تكاليف بعض الطرق	3.I
17	خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2	4.I
28	خصائص الجرافين و مقارنته مع النحاس	1.II
31	عيوب ومزايا التقنيات المستخدمة حاليا لإنتاج الجرافين	2.II
39	ثوابت المعدل k للأصباغ (MO) - (MB) - (Rh-B) تحت أشعة الشمس	1-III
53	تفكك الضوئي للميثيل الأزرق تحت الأشعة فوق البنفسجية	2-III
53	تفكك الضوئي للميثيل الأزرق بالأشعة المرئية	3-III

قائمة الرموز

الرمز	دلالته
UV	الأشعة فوق البنفسجية
Vis	الأشعة المرئية
CAT	المحفز
COD	طلب الأكسجين الكيميائي
TOC	الكربون العضوي الكلي
e-	الالكترون
h+	الثقوب
CB	فجوة التوصيل
VB	فجوة التكافؤ
MB	ازرق الميثيلين
MO	برتقالي الميثيلين

قائمة المحتويات

الرقم	العنوان	الصفحة
I	إهداء	
III	تشكر وتقدير	
IV	قائمة الأشكال	
V	قائمة الجداول	
VI	قائمة الرموز	
VII	قائمة المحتويات	
I.	الفصل الأول : التحفيز الكيميائي الضوئي	
1.I	الكيمياء الضوئية	4
2.I	المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية	4
3.I	امتصاص الضوء	5
4.I	طرق الأكسدة المتقدمة	7
1.4.I	الأكسدة الضوئية المتجانسة	8
2.4.I	طرق الأكسدة الضوئية غير المتجانسة	10
5.I	طرق الأكسدة غير الضوئية	12
6.I	التفكك الضوئي	14
7.I	التفكك الضوئي للملوثات	15
1.7.I	التفكك الكيميائي المباشر	15
2.7.I	التفكك الكيميائي الضوئي المحفز	15
II	الفصل الثاني: عموميات حول الجرافين	
1.II	تمهيد	23
2.II	المواد النانوية	23
3.II	الجرافين	25
4.II	هيكل الجرافين	27
1.4.II	البنية البلورية للجرافين	27
2.4.II	البنية الإلكترونية للجرافين	27
5.II	خصائص الجرافين	27

29	إنتاج الجرافين	6.II
32	استخدامات الجرافين	7.II
33	تطبيقات الجرافين	8.II
	الفصل الثالث: تطبيقات الجرافين في التحفيز الضوئي	III
38	تمهيد	1.III
39	ZnO محفز ضوئي فعال لتفكك الأصباغ العضوية تحت اشعة الشمس	2.III
40	مركبات TiO ₂ /GR المهجنة لإزالة المركبات العضوية المتطايرة VOCS و اكاسيد النتروجين NO _x من البيئة الخارجية بواسطة التحفيز الضوئي	3.III
42	التفكك التحفيزي الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين (MB) بواسطة المحفز الضوئي WO ₃ /GR تحت اشعة الضوء المرئي	4.III
45	.تحضير TiO ₂ /GR للتفكك الضوئي للروdamn B- تحت شعاع ضوء الشمس	5.III
47	. تحضير مركبات TiO ₂ /GR النانوية الهجينة بخطوة واحدة مع نشاط تحفيزي ضوئي محسن	6.III
49	. أداء التحفيز الضوئي المعزز بشكل كبير لـ ZnO عبر تهجين الجرافين ودراسة الآلية	7.III
51	. تحضير مركب CdS /GR والنشاط التحفيزي المعزز	8.III
53	دراسة أداء المحفز الضوئي P ₂₅ /GR مرتفع الأداء	9.III
56	خلاصة عامة	

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

التلوث البيئي من أكثر المشاكل خطورة على الحياة البشرية وعلى أشكال الحياة الأخرى فهو عبارة عن وجود مواد ملوثة بتراكيز مختلفة تكون ضارة بالكائنات الحية و التربة و الماء و الهواء بصفة مباشرة أو غير مباشرة وتلحق ضررا كبيرا بالبيئة [1] .

ويعد تلوث المياه من أهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية إذ أن الماء يكمن فيه سر الحياة لكل شيء فضلا عن أن الماء يعد عنصرا أساسيا في الصناعة إذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها و درجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة [2] .

وتعد الأصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك إلى أهميتها الكبيرة و استخداماتها الواسعة في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي ألوان التصوير الفوتوغرافي وكمضافات في الصناعات النفطية فضلا عن استخدامها في مجالات واسعة أخرى لا مجال لحصرها هنا.

و من بين هذه الأصباغ ازرق الميثيل وهو يعد كعامل قليل السمية لكنه يمكن أن يسبب آثار ضارة مختلفة ، كما يستخدم بجرعات و تراكيز اقل من 7mg/kg و بزيادته عن هذه القيمة قد يسبب أضرار تؤثر على الإنسان [3] .

إن تصاعد مشكلة التلوث في العقود الأخيرة دفع العديد من الحكومات في مختلف أنحاء العالم لاسيما المتقدمة منها إلى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة.

هذا الأمر دفع عددا من الباحثين إلى التفكير في إيجاد السبل الملائمة لإزالة هذا النوع من المركبات والذي أصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات وتراكيز معينة [4] .

ومن أهم هذه التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو التحفيز الكيميائي الضوئي فضلا عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتخثر والاندماج والتشبع بالأوزون والامتزاز على الكربون المنشط و اوكسيد المغنسيوم والسليكاكجال والطين [5] .

وقد أبدت تقنية التحفيز الضوئي فعالية عالية في إزالة العديد من الملوثات على مستوى عدة ميادين مختلفة.

اعتمدنا في دراستنا هذه على طريقة التفكك الضوئي المحفز القائمة على الجرافين الذي يمتلك طبقة رقيقة ثنائية الأبعاد مكونة من ذرات الكربون النقية، كما له مزايا استثنائية تجعله محط اهتمام الباحثين والصناعيين.

وقد قسمنا مذكرتنا هذه إلى مقدمة عامة و ثلاثة فصول.

في الفصل الأول قمنا ببحث توثيقي قدمنا من خلاله معلومات عن الكيمياء الضوئية ومبادئها النظرية وأنواع التفكك الضوئي المحفز ثم تطرقنا إلى التعريف بثاني اكسيد التيتانيوم المعدني وخصائصه الفيزيائية والكيميائية وفعاليته في إزالة الملوثات العضوية.

الفصل الثاني يتعلق بمعلومات عامة حول الجرافين ومدى استخداماته وخصائصه المميزة.

في الفصل الثالث تضمن دراسة نظرية لبعض البحوث التي تناولت هذا الموضوع للدراسة والتي ركزت على فعالية الجرافين في التحفيز الضوئي.

ختمنا مذكرتنا هاته بخلاصة عامة أظهرنا فيها مجمل النتائج التي تم التوصل إليها من خلال الدراسات والأبحاث السابقة .

الفصل الأول

التحفيز الكيميائي الضوئي

1.I. الكيمياء الضوئية:

الكيمياء الضوئية تعتبر فرع من فروع علم الكيمياء والتي تقوم على مبدأ توليد ذرة أو جذر حر نتيجة تعرض جزيئه معينة لأشعة ضوئية لها طول موجي معين .

لتفكك مجموعة من المركبات العضوية هناك عدة طرق منها التعرض للأشعة فوق البنفسجية مباشرة أو بالاقتران مع بيروكسيد الهيدروجين أو أشباه الموصلات، وهاتين الحالتين تسميان بعمليات الأكسدة المتقدمة ومبدأها إنتاج مؤكسد قوي جدا كجذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بسرعة عالية.

ونجد أنه يمكن للضوء الممتص أن يؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي إلى حد كبير بحيث يؤدي إلى التغير الكيميائي تحت ظروف مواتية. لا يوفرها التنشيط الحراري ، إضافة إلى ذلك فإن الضوء يستخدم في إحداث التغيرات الكيميائية للتفاعلات غير التلقائية وبينما يكون سلوك الضوء في التفاعلات الكيميائية التلقائية كمحفز فقط لإحداث التغير الكيميائي فإن سلوكه في التفاعلات غير التلقائية ينحصر في تغير الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة حتى يصبح التغير في الطاقة الحرة للتفاعل كمية سالبة [6] .

التفاعلات الكيميائية الضوئية تمتاز أنها على درجة عالية من الانتقائية وهذا راجع لطبيعة امتصاص الضوء التي تسمح بتجهيز الطاقة إلى روابط معينة في جزيء أو جزيئات معينة بوجود جزيئات أخرى لا تمتص الضوء مما يعني إمكانية إثارة رابطة معينة وذلك بإثارة جزيئات معينة ، وتعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية الضوئية على شدة الضوء المستخدم كما أن الزيادة الملاحظة أحيانا في سرعة التفاعل الكيميائي الضوئي بازدياد درجة الحرارة هي في الحقيقة ناتجة عن تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعلات حرارية تلي عملية التنشيط الضوئي [7] .

2.I. المبادئ الأساسية للكيمياء الضوئية:

لعل أسهل طريقة لإنتاج الجذور الحرة أو الذرات يكون عن طريق تعريض المادة الكيماوية لأشعة معينة.ويمكن تصنيف الأشعة بصورة عامة إلى صنفين رئيسيين:

1-الأشعة الكهرومغناطيسية:

وتشمل فوتونات الضوء في المناطق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء من الطيف وكذلك اشعة اكس وأشعة γ .

2- الأشعة الدقائقية:

وتشمل حزم الالكترونات والبروتونات مثل اشعة α و β وغيرها. أما العمليات التي تحدث بموجبها التفاعلات الكيميائية فيمكن أيضا تصنيفها إلى صنفين رئيسيين وذلك حسب نوع الأشعة التي تتعرض لها وعلى النحو الآتي:

أ-العمليات الإشعاعية:

وهذه العمليات تحدث نتيجة تعرض التفاعل الكيماوي إلى الأشعة الدقائقية وقسم من الأشعة الكهرومغناطيسية ذات الطاقة العالية مثل اشعة اكس وينتج خلال هذه العملية الايونات فضلا عن الذرات الحرة.

ب-العمليات الضوئية:

وتحدث هذه العمليات نتيجة تعرض التفاعل الكيماوي إلى فوتونات الضوء ذات الطاقة الكهرومغناطيسية الواطئة مثل اشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء وبسبب الطاقة الواطئة لهذا النوع من الأشعة فلا يمكن إنتاج الايونات وبالتالي تقتصر التفاعلات على الجذور الحرة والذرات فقط [8] .

3.I. امتصاص الضوء:

امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي عملية تمتص فيها طاقة الفوتون من قبل المادة و يكتسب أحد إلكترونات الذرة طاقة من أحد الفوتونات، يمكن بعدئذ للطاقة الممتصة أن تصدر على هيئة فوتون تساوي طاقته طاقة الفوتون الأصلي أو تتحرر على شكل طاقة حرارية أثناء عودة الالكترون إلى مستواه الأساسي.

وهناك حالتان يكون فيهما الجزيء مثار كهرومغناطيسيا :

$$M = 2S + 1 \quad (1)$$

في الحالة المثارة التي تدور فيها الإلكترونات على شكل أزواج فإن مجموع اللف المغزلي لها يساوي الصفر $S=0$ وعليه $M=1$ هذه الحالة تسمى Singulet (Si)،ويطلق عليها الحالة الأحادية ،وفي حالة ما إذا كان الإلكترونين بنفس السبين(اللف) فان المجموع في هذه الحالة يساوي الواحد $S = 1$ وعليه $M=3$ هذه الحالة تسمى Triplet(T) . أي تكون أكثر استقرارا من الحالة الأحادية.

(T) اقل طاقة من (Si) لأن الإلكترونات عندما تكون مزدوجة تكون في حالة طاقةية أكبر.

من المعلوم أن الضوء هو إحدى صور الطاقة ويمكن تفسير خواصه بدلالة ميكانيك الموجة والنظرية الكمية بعلاقة بلانك PLANCK:

$$E = hc / \lambda = h\nu \text{ (j/photon)} \quad (2)$$

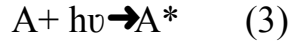
$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j/s.photon}$ ثابت بلانك

$c = 3.108 \text{ m/s}$ سرعة الضوء

λ : الطول الموجي (m)

ν : تردد الإشعاع (Hz)

لكي تصبح الجزيئة A مثارة يجب أن تمتص كماً واحداً من الطاقة



فالطاقة إذن عبارة عن مول واحد من الكم أو الفوتون (Einstien) تعرف من خلال العلاقة التالية :

$$E = Nhc / \lambda \text{ (j/mol)} \quad (4)$$

N : عدد أفوغادرو (6.023.1023)

$$E = 1.2 \cdot 10^5 / \lambda \text{ (j/Einstein)} \quad (5)$$

فتصبح الطاقة من الشكل

وتظهر هذه العلاقة أن الأشعة فوق البنفسجية تنتج طاقة عالية في المدى الطيفي بين 200 و 400 نانومتر.

ويحدد أيضاً تدفق الفوتون الساقط (10) وفقاً لعدد مولات الفوتونات المنبعثة (n) خلال زمن التشيع (t) :

$$I_0 = n / t \text{ (Einstein/s)} \quad (6)$$

(1 أينشتاين = 1 مول من الفوتون = N فوتون)

عندما يعرض الوسط المتفاعل للأشعة الضوئية، الجزء الممتص من هذه الأشعة نرسم له بالرمز (I_a)،

والجزء المنعكس (I_r) والجزء النافذ (I_t):

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (7)$$

ويعرف أيضاً معامل الانعكاس R والنفاذية T كالتالي : $T = I_t / I_0$, $R = I_r / I_0$

يسمح قانون Beer-Lambert بالحصول على النفاذية من خلال ما نص عليه في قانونه على وجود

ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية الضوء T خلال المادة وحاصل ضرب معامل امتصاص المادة

المولي ϵ (L/mol.cm) و المسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة L (cm) و التركيز C للمادة

الماصة (mol/l). بحيث :

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = -\log_{10}(T) \quad (8)$$

$$T = I/I_0 = 10^{-\epsilon lc} = 10^{-A} \quad (9)$$

إن الامتصاصية (Absorbance) هي:

$$A = \epsilon LC \quad (10)$$

من خلال العلاقات نجد أن الامتصاصية ترتبط بعلاقة خطية مع التركيز فإذا قيست الامتصاصية يمكن استنتاج تركيز المادة.

التفاعلات الكيميائية الضوئية تتطلب الامتصاص من خلال جزيء، يتم استعمال الطول الموجي المناسب للإشعاع و عادة في الكيمياء الضوئية يستخدم الطول الموجي (200-700 نانومتر) وهو المجال الذي يخص الانتقالات الالكترونية $\pi - \pi^*$ و $n - \pi^*$ و تكون طاقة الفوتون ما بين (10-18 eV/ photon و 3.10-19 J/ photon) أي الطاقة تكون بين (600 و 800 kJ/mol)، ولكن في مثل هذا المجال الطيفي الجزيئات تحتاج لطاقة اقل من 600 kJ/mol لتحقيق حالة مثارة الكترونية، حيث أن العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية تتم عبر سلسلة من التفاعلات و ينتج عنها شقوق حرة، و يمكن ملاحظة مثل هذا النوع من التفاعلات في تفاعلات إزالة الأصباغ أو من خلال ملاحظة اصفرار الورقة البيضاء عند تعرضها للضوء [9].

4.I. طرق الأكسدة المتقدمة (AOP) :

طرق الأكسدة المتقدمة (AOPS) هي عمليات تحدث فيها تفاعلات كيميائية تتميز بتوليد عوامل مؤكسدة قوية قادرة على أكسدة المركبات الكيميائية ذات درجة الثبات العالية أمام عوامل الأكسدة الأخرى (مثل الملوثات العضوية الثابتة).

تعتمد هذه العمليات على تكوين جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ ، هذه الجذور الحرة هي أنواع نشطة للغاية و قادرة على التفاعل مع جميع الجزيئات العضوية تقريبا. تتفاعل هذه المركبات مع الروابط $C-C$ المزدوجة وتهاجم الحلقات العطرية [10].

وتشمل عمليات الأكسدة المتقدمة الطرق الضوئية (عمليات متجانسة وغير متجانسة) وغير الضوئية وكلاهما يمكن إجراؤه أو بدون استخدام الأشعة فوق البنفسجية.

الجدول (I-I) يبين أنواع وتصنيف عمليات الأكسدة المتقدمة.

الجدول (1-I): أنواع وتصنيف عمليات الأكسدة المتقدمة [11]

Non-Photochemical غير ضوئية	Photochemical ضوئية
Homogeneous Processes متجانسة	
الأوزون في الوسط القلوي - O_3/HO. الأوزون مع بيروكسيد الهيدروجين O_3/H_2O_2. فنتون (Fe^{2+} أو Fe^{3+}/H_2O_2). الأكسدة الكهربائية. التفريغ الكهروهيدروليكي-فوق الصوت. أكسدة الهواء الرطب (WAO). أكسدة الماء فوق الحرجة (SCWO).	التفكك الضوئي للماء في الفراغ فوق البنفسجي (VUV) التفكك الضوئي للماء في UV/H_2O_2. UV/O_3. $UV/O_3/H_2O_2$. فوتوفنتون ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ أو Fe^{2+}).
Heterogeneous Processes غير متجانسة	
- التحفيز الضوئي المتجانس (TiO_2/uv-ZnO/uv-SnO_2/uv) - أكسدة الهواء الرطب التحفيزية (cwao) ($TiO_2/H_2O_2/uv$)	

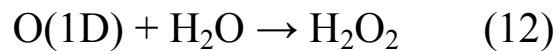
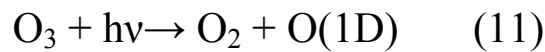
1.4.I. الأكسدة الضوئية المتجانسة:

تتكون الأكسدة الضوئية المتجانسة من عدة طرق هي:

أ. نظام O_3/UV :Ozone-UV radiation

عملية O_3/UV هي طريقة متقدمة لمعالجة المياه من أجل الأكسدة الفعالة وتدمير المواد العضوية السامة والحرارية في الماء. بشكل أساسي ، يتم تشجيع الأنظمة المائية المشبعة بالأوزون بضوء الأشعة فوق البنفسجية UV يبلغ 254nm في مفاعل مناسب لمثل هذه الوسائط غير المتجانسة.

تعتبر عملية أكسدة (O_3/UV) أكثر تعقيدا من العمليات الأخرى، حيث يتم إنتاج جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ من خلال مسارات تفاعل مختلفة وفق المعادلات التالية :



تولد مصابيح الزئبق الشائعة ذات الضغط المنخفض أكثر من 80% من طاقة الأشعة فوق البنفسجية في هذا الطول الموجي. لذلك يبدو أن التفكك الضوئي للأوزون مكلف للغاية لصنع بيروكسيد الهيدروجين الذي يتم تحويله فيما بعد إلى جذور $\text{OH}^\bullet$.

وعلى الرغم من أن التفكك الضوئي لـ H_2O_2 هو من الناحية النظرية أبسط طريقة لإنتاج جذور الهيدروكسيل، فإن الامتصاص الجزيئي المنخفض بشكل استثنائي لـ H_2O_2 عند 254nm ($20\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) يحد من العائد $\text{OH}^\bullet$ في المحلول [12].

يوضح الجدول (2-I) أن التفكك الضوئي للأوزون ينتج عنه جذور أكثر من عملية $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

الجدول (2-I): نسبة تشكل جذر الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$

المؤكسد	معامل الامتصاص المولي ϵ عند (254nm) بوحدة ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	النسبة المولية	المردود الكمي (نسبة $\text{OH}^\bullet$ المتشكلة إلى عدد الفوتونات الواردة)
H_2O_2	20	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	0.09
O_3	3300	$3\text{O}_3 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	2.00

ب. نظام $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$:

يتم تنفيذ هذه العملية عن طريق تشيع محلول التلوث المحتوي على H_2O_2 مع ضوء الأشعة فوق البنفسجية بأطوال موجية أصغر من 280nm ويؤدي التفكك الضوئي المباشر لبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى تكوين الجذر الهيدروكسيلي $\text{OH}^\bullet$.



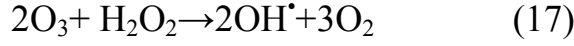
كذلك HO_2^- الموجود في التوازن الحمضي القاعدي مع H_2O_2 يمتص الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي أصغر من 280nm: [13]



ج. نظام $O_3/ H_2O_2/ UV$:

تؤدي إضافة H_2O_2 إلى UV / O_3 إلى تسريع تفكك O_3 مما يسمح بزيادة معدل توليد جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ في جميع التفاعلات العضوية .

وقد لوحظ أن هذه العملية أكثر كفاءة من حيث إزالة الأصباغ وذلك وفق المعادلة :



تختلف تكاليف أنظمة O_3/ UV و/أو H_2O_2 بشكل كبير اعتمادا على معدل تدفق مياه الصرف الصحي، وأنواع وتركيزات الملوثات الموجودة ودرجة الإزالة المطلوبة ، يقدم الجدول (3-I) مقارنة بين تكاليف بعض الطرق [13] .

الجدول (3-I) مقارنة بين تكاليف بعض الطرق. [13]

العملية	تكلفة المؤكسد	تكلفة UV
O_3 / UV	عالية	متوسطة
O_3/ H_2O_2	عالية	/
H_2O_2/ UV	متوسطة	عالية

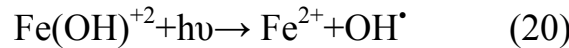
د. نظام الفوتوفنتون:

عندما تتم إضافة ايونات Fe^{3+} إلى H_2O_2/ UV فان هذه العملية تسمى عادة فوتو فنتون من نوع الأكسدة .

عند درجة الحموضة $PH=3$ ، يتكون مركب $Fe(OH)^{2+}$ بسبب البيئة الحمضية حسب المعادلات التالية:



عند التعرض للإشعاع فوق البنفسجي UV ، يتعرض المركب $Fe(OH)^{2+}$ لمزيد من التفكك وينتج جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ وايونات Fe^{2+} :



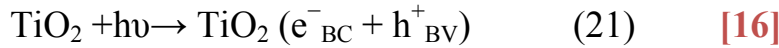
من الواضح أن تفاعل فوتوفنتون يعتمد بشكل كبير على تشعيع الأشعة فوق البنفسجية UV لتوليد الجذور الهيدروكسيلية $OH^\bullet$ لذلك تلعب UV دورا مهما في تحسين التفاعل [14] .

2.4.I. طرق الأكسدة الضوئية غير المتجانسة :

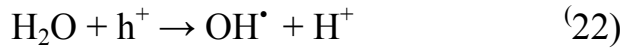
يعتمد مبدأ التحفيز الضوئي غير المتجانس على تنشيط مادة جزيئية شبه موصلة مثل: TiO_2 ، ZnO ، WO_3 بفعل إشعاع بطول موجي مناسب ، يتم تحقيق هذا التنشيط بامتصاص الفوتونات بواسطة جسيم أشباه الموصلات الذي يمتلك طاقة كافية لتعزيز توصيل الإلكترون (e^-) من نطاق التكافؤ (VB) إلى نطاق التوصيل (CB) (انتقال يسمى فجوة الحزمة)، مما يؤدي إلى تكوين ثقب في نطاق التكافؤ (h^+) التي ستعمل كمواقع مؤكسدة [15] .

طبقا لالفانو وزملائه (1997) فان ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) هو المادة الأكثر استخداما في عمليات معالجة المياه التحفيزية مع الأخذ في الاعتبار مراعاة السمية ومقاومة التآكل الضوئي ، والتوافر، والكفاءة التحفيزية والتكلفة.

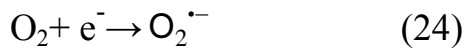
يمتص TiO_2 الإشعاع عند أطوال موجية اقل من 400 نانو متر (مما يتيح استخدام ضوء الشمس) وهو قادر على تكوين الأزواج الالكترونية (e^-) والثقب (h^+) التي يمكن أن تتحد حسب المعادلة: [16]



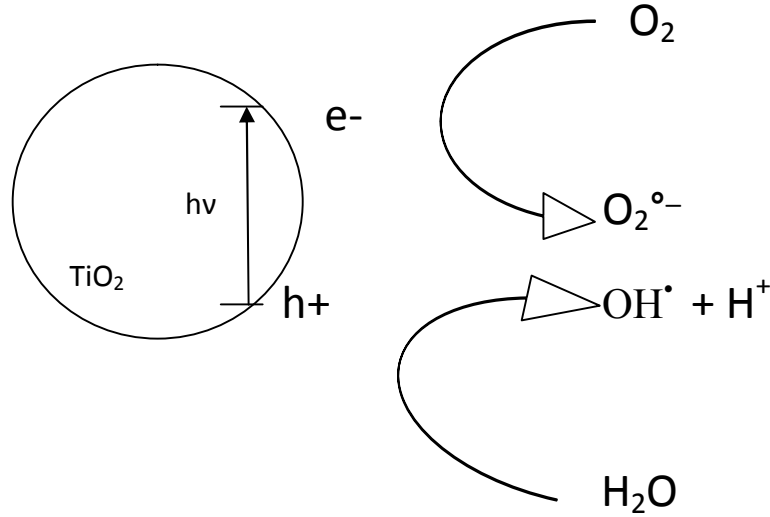
بعد تكوين الأزواج (e^-, h^+) يحدث إعادة التركيب في المحفز ، مما يولد حرارة وتمتج جزيئات الماء وايونات الهيدروكسيل الموجودة في الوسط ، هذه سوف تعمل كمانحين للإلكترون وتوليد جذور الهيدروكسيل في الفتحة (h^+) كما هو موضح في المعادلتين :



يمكن أن يعمل الأكسجين المذاب الموجود أو المضاف إلى الوسط كمستقبل للإلكترون مما يؤدي إلى توليد جذور الهيدروكسيل كما هو موضح في المعادلة (24) وإطلاق سلسلة من التفاعلات التي قد تؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$.



يوضح الشكل (1-I) آلية التفاعل التي تتضمن الإلكترونات (e^-) والثقوب (h^+) الناتجة عن ضوء الأشعة فوق البنفسجية والتي يمكن أن تهاجر إلى سطح جسيم الاناتاز (TiO_2) حيث تتفاعل مع الأكسجين الممتص أو الماء أو الأنواع العضوية عبر تفاعلات نقل الإلكترون [15].



الشكل (1-I): الآلية الأساسية لتحفيز TiO_2 الضوئي [15]

5.I. طرق الأكسدة غير الضوئية:

هناك أربع طرق معروفة لتوليد جذور الهيدروكسيل دون استخدام الطاقة الضوئية. تتضمن طريقتان تفاعل الأوزون بينما يستخدم أحدهما أيونات Fe^{+2} كمحفز. هذه الطرق تعتمد على الأوزنة عند قيم مرتفعة من الأس الهيدروجيني $Ph > 8.5$ وتجمع بين الأوزون مع بيروكسيد الهيدروجين والأوزون مع المحفز ونظام الفنتون.

أ. الأوزون مع $pH > 8.5$:

مع ارتفاع الأس الهيدروجيني، يزداد معدل تفكك الأوزون في الماء، على سبيل المثال عند درجة الحموضة $Ph = 10$ يكون نصف عمر الأوزون في الماء أقل من دقيقة واحدة. بحيث يمكن أن تحدث أكسدة الأنواع العضوية بسبب مجموعة من التفاعلات مع الأوزون الجزيئي المنحل في الماء، وأيضاً التفاعلات مع الجذور الهيدروكسيلية.

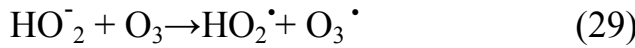
يؤدي التفاعل بين أيونات الهيدروكسيل والأوزون إلى تكوين الأكسجين وجذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ ، ومن خلال التفاعل بين الأوزون والجذر الأيوني المؤكسد ينتج أيون الأوزونيد O_3^- والذي يتفكك ويعطي جذر

الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$ ، حيث كل 3 جزيئات من O_3 تنتج وحدتين من الجذر $\text{OH}^\bullet$ حسب التفاعل في المعادلة (27): [17]



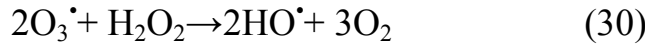
ب. نظام $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$:

إن إضافة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى الأوزون تقدم طريقة أخرى لتسريع تفكك الأوزون مما يؤدي إلى تكوين جذور الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$.



يستمر هذا التفاعل المبين أعلاه في المسار غير المباشر لإنتاج $\text{OH}^\bullet$ ويظهر التجانس بين الخطوات المختلفة للتفاعل.

حيث أنه في التفاعل العالمي جزيئين من الأوزون مع جزيئي بيروكسيد الهيدروجين تنتج جذرين من $\text{OH}^\bullet$ حسب المعادلة:



نظرا لأن هذا النظام لا يعتمد على انتقال الأشعة فوق البنفسجية لتنشيط جزيئات الأوزون أو بيروكسيد الهيدروجين فإن أكبر ميزة له هي القدرة على العمل مع المياه العكرة دون مشاكل [18] .

ج. نظام الفنتون $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$:

تم التعرف على عملية فنتون قبل أكثر من مائة عام من قبل (fenton1984) H.j.fenton في معالجة المياه المستعملة والتربة بكفاءة حيث استعمل فيها عدة طرق واكتشف أن العامل المؤكسد الفعال في تفاعل فنتون كان جذور الهيدروكسيل.

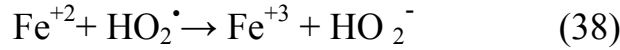
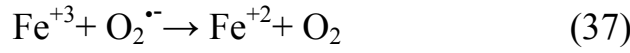
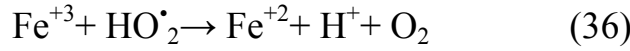
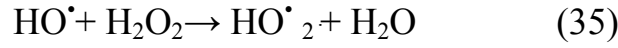
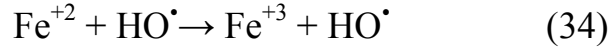
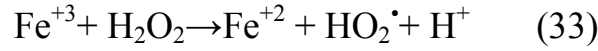
يمكن تحديد تفاعل فنتون على النحو التالي :



حيث M هو معدن انتقالي مثل Fe أو Cu .

الآلية العامة لنظام فنتون تكون متجانسة وتبدأ بتوليد الجذور الهيدروكسيلية في الوسط الحمضي وبعض المؤكسدات في التفاعلات والتي تستعمل ايونات الحديد كمحفزات تعمل على تحلل بيروكسيد

الهيدروجين، ويتبع تجديد المعدن مسارات مختلفة بالنسبة لايون الحديد الثنائي Fe^{2+} حيث يتأكسد إلى الحديد الثلاثي في وقت قصير جدا حسب التفاعلات الحادثة التي تعمل على توليد الجذور الهيدروكسيلية [19] .



د. نظام الأوزون /محفز (O_3/CAT)

فرصة أخرى لتسريع تفاعلات الأوزون هي استخدام محفزات متجانسة أو غير متجانسة حيث تمت دراسة العديد من اكاسيد المعادن وايونات المعادن مثل :

(FeO_3 , $Me-Al_2O_3$, Ru/MnO , CeO_2 , $Me-TiO_2$, Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2}) الخ) التي تساهم في تحلل المركبات المستهدفة وأحيانا تم تحقيق تسارع كبير في تحلل المركب المستهدف على الرغم من أن آلية التفاعل ظلت غير واضحة في معظم الحالات [20] .

وفي 1998 درس (Corts) الأكسدة المتقدمة للكلوروبنزن في مياه الصرف الصحي وكذلك في بعض المحاليل باستخدام ايونات الحديد والمنغنيز كمحفزين غير متجانسين .واستخلصوا إلى أن تقليل الكربون العضوي الكلي (TOC) والطلب الكيميائي للأوكسجين (COD) من مياه الصرف كان أكثر كفاءة مع نظام الأوزون/المحفز من الأكسدة بالأوزون عند قيم pH عالية [21] .

6.I. التفكك الضوئي:

هو التفاعل الكيميائي الذي تكسر فيه الروابط في مركب كيميائي بالفوتونات بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، حيث في التفكك الضوئي المباشر الفوتون يسقط على الرابطة ويقوم بتكسيرها بينما الطريقة غير المباشرة يثار المحفز الضوئي وتصبح له منطقة للأكسدة ومنطقة للإرجاع وكلاهما ينتج مؤكسدات قوية سواء كانت $\text{OH}^\bullet$ أو $\text{O}_2^{\bullet-}$ [22] .

7.I. التفكك الضوئي للملوثات:

بينت الدراسات أن المعالجة التقليدية مثل الترشيح الغشائي والتخثر الكيميائي والمعالجة الحيوية وطريقة الادمصاص لم تتمكن من أن تزيل بعض الملوثات الموجودة في المياه نهائياً أو لم تكن النتائج مرضية لذلك استخدمت طريقة التفكك الضوئي من أجل التخلص من هذه الملوثات وزناً بواسطة الضوء وعادة مايكون هذا الضوء مرئي أو فوق البنفسجي [23] .
والتفكك الضوئي نوعان:

1.7. I. التفكك الكيميائي الضوئي المباشر (Photolyse):

يمكن للملوثات أن تتفكك عن طريق إثارتها بالأشعة الضوئية المباشرة ،وللقيام بذلك يجب أن يكون للملوثات قدرة امتصاص عالية للضوء لكي تثار ،وتتفاعل مع الأكسجين الذائب في الماء قبل أن يتم تحويلها إلى منتجات ثانوية، و يرافق تشيع جزئي في مجال طيف الامتصاص مختلف الانتقالات الإلكترونية بين المدارات الجزيئية الرابطة و غير الرابطة أو ضد الرابطة، وتكون من النوع [24]

$$\sigma \rightarrow \sigma^* ; \pi \rightarrow \pi^* ; n \rightarrow n^*$$

2.7.I. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز (التحفيز الضوئي) (Photocatalyse):

كلمة تحفيز ضوئي Photocatalysis هي كلمة مركبة من جزأين ، هما: الجزء الأول Photo وتعني الضوء والجزء الثاني Catalysis وتعني التحفيز [25]

تعريف IUPAC للتحفيز الضوئي هو "تفاعل محفز يتضمن امتصاص الضوء بواسطة الركيزة " بالمعنى الحقيقي للكلمة يستخدم مصطلح التحفيز الضوئي للإشارة إلى التفاعلات التي تحدث في وجود الضوء و محفز ضوئي .

- تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة من دون أن تتأثر هذه المادة أو تستنزف ، وتعرف هذه المادة باسم ال catalyst أي المحفز وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن

طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له. ومن ثم فإن عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستعمل فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي من دون أي اثر في التفاعل نفسه.

- يستخدم التحفيز الضوئي للتخلص من العديد من الملوثات (مثل الالكانات، الالكينات ، الفينولات، العطريات، المبيدات) و التمعدن الكامل للمادة العضوية .

بدا البحث في التحفيز الضوئي في أوائل 1970 من قبل Akira fuijishima وتم إجراء دراسات سطحية على المحفزات الضوئية مثل TiO_2 و ZnO .

فاقترحت تقنية استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 في عملية إزالة الملوث في مجال معالجة المياه، وقد أظهرت العديد من الدراسات فعالية الطريقة على مجموعة من المركبات العضوية المختلفة جدا مثل الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة ، المركبات الاكسجينية، المبيدات الحشرية، الأصباغ، الأحماض الدهنية ومشتقات المركبات العطرية، وهناك نوعان من التحفيزات الضوئية، متجانس (Photocatalyse homogène) وذلك إذا كان المحفز يذوب في الماء مثل تينغستات الصوديوم $\text{NaW}_{10}\text{O}_{32}$ وغير متجانس (Photocatalyse hétérogène) إذا كان المحفز لا يذوب في الماء مثل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 [26] .

أ. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز المتجانس:

عندما يكون المحفز الضوئي قابل للذوبان في وسط التفاعل نسمي العملية بعملية التحفيز الضوئي المتجانس ، كحالة المحفز الضوئي تينغستات الصوديوم $\text{NaW}_{10}\text{O}_{32}$ الذي يذوب في الوسط المائي . وتعتبر مركبات التنسيق والأصباغ و الأصباغ الطبيعية وما إلى ذلك من أكثر الأمثلة شيوعا للمحفزات الضوئية المتجانسة.

و تعتمد سرعة تفاعلات العمليات المتجانسة المحفزة على العديد من العوامل مثل تركيز المواد المتفاعلة وتركيز المحفز و درجة الحرارة و الضغط [27]

ب. التفكك الكيميائي الضوئي المحفز غير المتجانس:

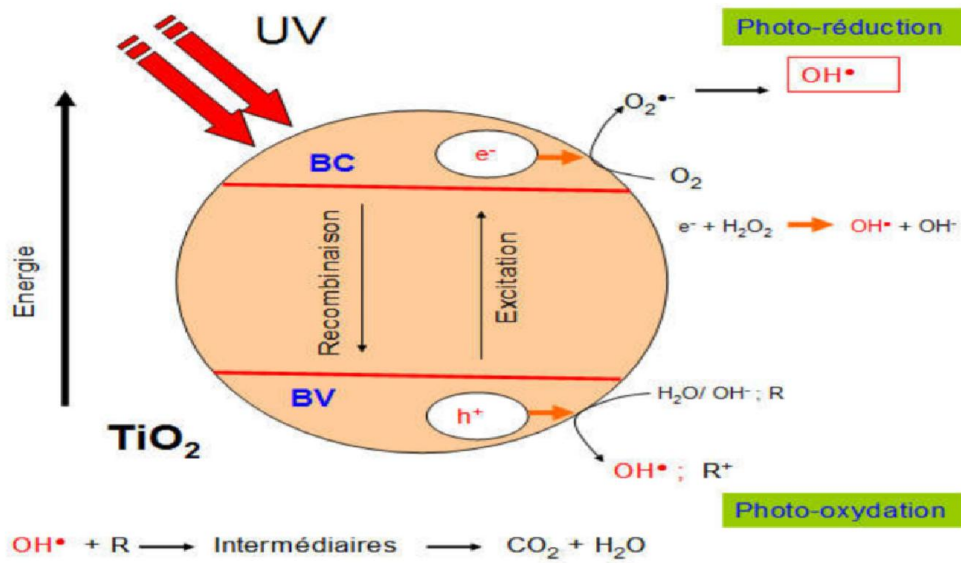
عندما يكون المحفز الضوئي غير قابل للذوبان في وسط التفاعل نسمي العملية بعملية التحفيز الضوئي غير المتجانس، كحالة المحفز الضوئي ثاني اكسيد التيتانيوم $\text{Dioxide Titanium TiO}_2$ الذي يعتبر الأنسب للاستخدام كمحفز كيميائي ضوئي لعدة مزايا منها على سبيل المثال انه مستقر حراريا وغير سام

ومقاوم للتآكل ويحتاج إلى معالجة وتحضير أقل من غيره من أشباه الموصلات، وهذا يجعله أقل تكلفة كما أن له خصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول (4-I):

الجدول (4-I): خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) [28]

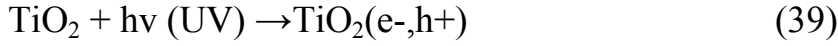
الاسم النظامي	ثاني أكسيد التيتانيوم
الصيغة الكيميائية	TiO ₂
الكتلة الجزيئية	79.87g/mol
المظهر	أبيض
الكثافة	4.23 g/cm ³
نقطة الانصهار	1870°C
نقطة الغليان	2972°C
الحرارة النوعية	298.13 J/(mol °C)
الانحلالية	غير ذواب في الماء

تحدث التفاعلات الضوئية في وجود أشباه الموصلات لكونها محفزات ضوئية و لأنها تمتلك فجوة طاقة، مثلا TiO₂ يملك فجوة طاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل تساوي $E_g = 3.2 \text{ eV}$ وهذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي قدره 388nm وهذا الفوتون يقع في مدى الأشعة فوق البنفسجية والشكل (2-I) يوضح آلية التفاعل: [6]



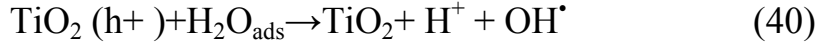
الشكل (2-I): آلية التحفيز الضوئي الكيميائي باستخدام TiO₂

من خلال الشكل (2-I) يتضح أن مادة شبه الموصل تمتص طاقة من أشعة الشمس مثلاً أو من مصدر أشعة فوق بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC) فيصبح لدينا إلكترون (e^-) في حزمة التوصيل وفجوة موجبة (h^+) في حزمة التكافؤ. الفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنه أكسدة موجبة الجزيئات حسب المعادلة المولية:



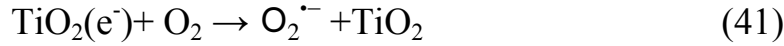
عند حزمة التكافؤ BV :

الفجوة الموجبة h^+ في ثاني أكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل وفقاً للتفاعل التالي :



عند حزمة التوصيل BC :

يتفاعل الإلكترون e^- مع جزيء الأكسجين ويعطي أيون مؤكسد قوي جداً وهذا ما توضحه المعادلة التالية [27] :



المراجع

- [6] رضوان السعيدى -زهراء عبد العمري ".التفكك الضوئي لبعض الملوثات باستخدام أشباه الموصلات النانوية".جامعة القادسية ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء ،.(2018)ص 25 ، 40 ، 41 .
- [7] مجدي واصل "مبادئ الكيمياء الضوئية"القاهرة دار النشر للجامعات 2009 ص13 .
- [27] ديمه شحادة ، شهير هشام ،فرنسوا قره بيت ، "دراسة بعض المضادات الحيوية في المياه العادمة باستخدام تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية " مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية المجلد (28 العدد الثاني 2012 الجزء السابع (2011) .

- [1] A Al-Hyali, E., M Ramadhan, O., & A Al-Dobone, S. (2005). Effect of substituents Type on the Adsorption of Aromatic Carboxylic Acids and their Relation to Concentration, Temperature and pH. *Rafidain Journal of Science*, 16(8), 68-79.
- [2] Hodge, H. C., Indra, J., Drobeck, H. P., Duprey, L. P., & Tainter, M. L. (1972). Acute oral toxicity of methylrosaniline chloride. *Toxicology and applied pharmacology*, 22(1), 1-5.
- [3] Aslam, M. M., Hassan, I., Malik, M., & Matin, A. (2004). Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem*, 3(2), 658-664.
- [4] Mortland, M. M., Shaobai, S., & Boyd, S. A. (1986). Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and clay minerals*, 34(5), 581-585.
- [5] Mavros, P., Daniilidou, A. C., Lazaridis, N. K., & Stergiou, L. (1994). Colour removal from aqueous solutions. Part I. Flotation. *Environmental technology*, 15(7), 601-616.
- [8] Benjamin, W. B. S. والتر بنيامين pdf.
- [9] Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux
- [10] Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water research*, 139, 118-131.
- [11] Rivas, F. J., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., & Gimeno, O. (2004). Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation+ chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1-2), 95-102.
- [12] Vogelpohl, A., & Kim, S. M. (2004). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), 33-40.
- [13] Baxendale, J. H., & Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344-356.
- [14] Sun, Y., & Pignatello, J. J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*, 27(2), 304-310.
- [15] Serpone, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104(1-3), 1-12.
- [16] Goslich, R., Dillert, R., & Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, 35(4), 137-148.

- [17] Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2000). Ozone in overview. *Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application*. Wiley-Vch., Weinheim, Germany, 5-35.
- [18] Hoigne, J. (1982). Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water. *Handbook of Ozone Technology and Applications*, 1.
- [19] Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of chemical research*, 8(4), 125-131.
- [20] Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P., Gracia, R., & Ovelleiro, J. L. (2000). Comparative efficiency of the systems O₃/High pH And O₃/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water. *Ozone: science & engineering*, 22(4), 415-426.
- [21] Karpel Vel Leitner, N., Delanoe, F., Acedo, B., Papillault, F., & Legube, B. (1998, September). Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution: A kinetic approach. In *Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatm., September 23–25, 1998, Poitiers, France* (pp. 15-1).
- [22] Emmett, P. H. (1957). 65 Tracer and Adsorption Techniques in Catalysis. In *Advances in Catalysis* (Vol. 9, pp. 645-658). Academic Press.
- [23] Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux.
- [24] Aliouche, S. (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux.
- [25] Brunauer, S. (1945). The Adsorption of Gases and Vapours, vol. 1, Princeton, Univ. Press, Princeton, NJ.
- [26] Ameta, R., & Ameta, S. C. (2016). *Photocatalysis: principles and applications*. Crc Press.
- [28] Ala, A., & Djebbar, K. (2017). *Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux* (Doctoral dissertation, Université des frères mentouri constantine).

الفصل الثاني

عموميات حول الجرافين

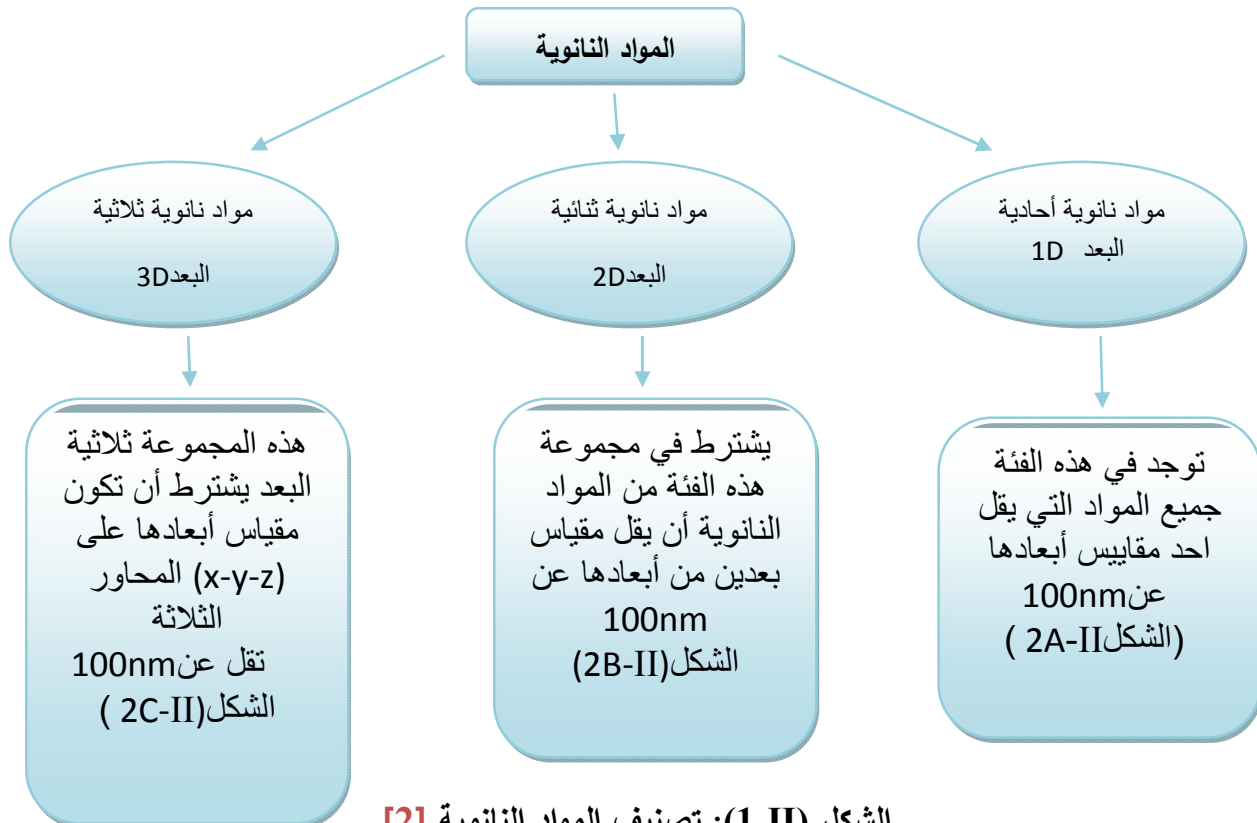
1.II. تمهيد:

يعود الاهتمام الكبير بتقنية النانو إلى نهاية القرن العشرين، حيث أثبتت الدراسات البحثية في هذا المجال أن سلوك المادة على هذا النطاق تؤدي إلى خصائص أساسية جديدة ، مما فتح آفاق وتطبيقات هامة في جميع مجالات العلوم وخاصة الطب .ومن بين هذه المواد جسيمات الجرافين النانوية حيث أثبتت الدراسات الأخيرة أن لها تطبيقات هامة في التشخيص والعلاج في المجال الطبي بالإضافة إلى تطبيقات أخرى كالتحفيز الضوئي... الخ [1] .

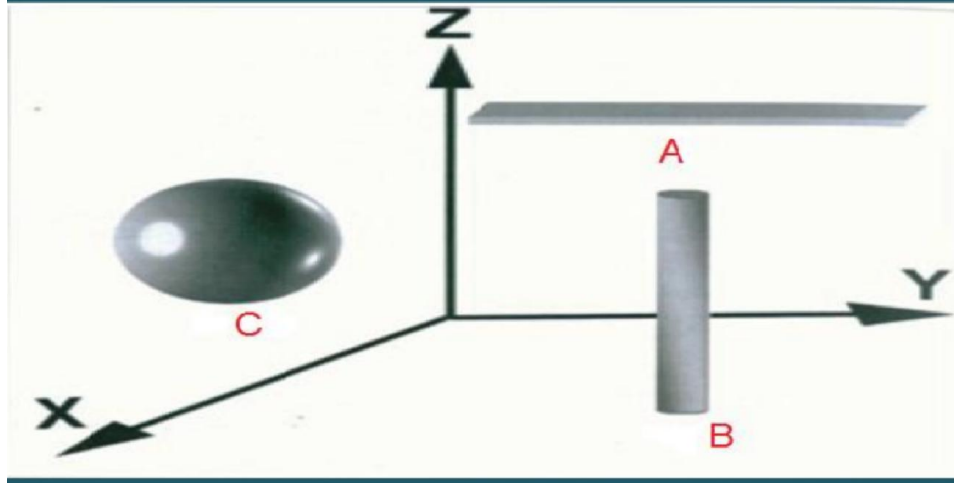
2.II. المواد النانوية:

هي مواد تتكون كلياً أو جزئياً من جسيمات نانوية تمنحها خواص محسنة أو محددة للبعد النانومتري لها . بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر إلى 100 نانومتر . هذا وتتنوع المواد النانوية من ناحية المصدر ، كان تكون مواد عضوية أو غير عضوية أو مواد طبيعية أو مصنعة.

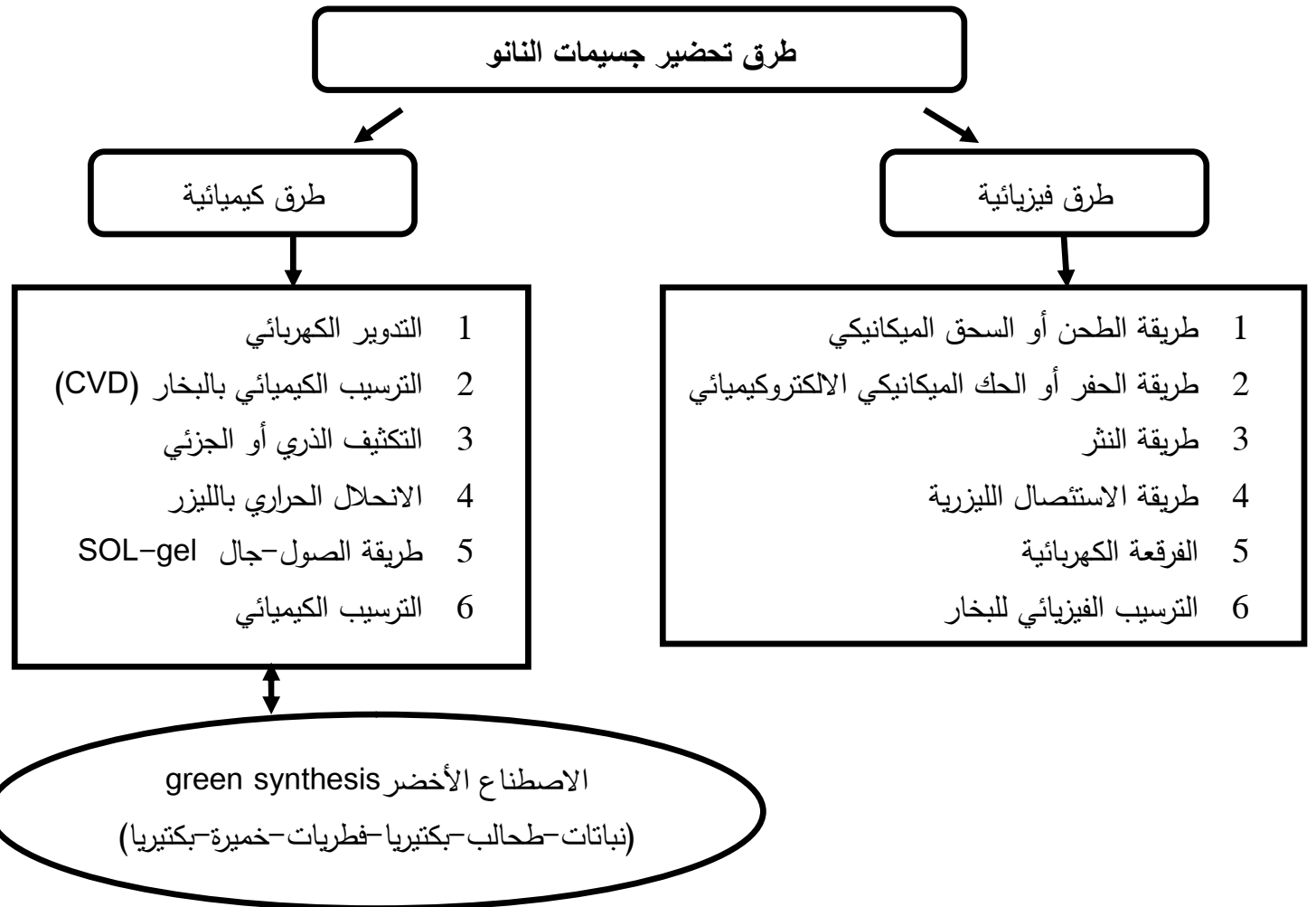
هذا وتعد جميع أنواع المواد البلورية المعروفة مثل العناصر الفلزية ، أشباه الموصلات والأكاسيد والمعادن وكذلك البوليمرات تعد بمنزلة المواد الأولية التي تعتمد عليها تكنولوجيا النانو [2] .
تصنف المواد النانوية إلى ثلاثة مجموعات رئيسية هي كالتالي :



الشكل (II-1): تصنيف المواد النانوية [2]



الشكل (II-2): الأشكال التي تصنع من خلالها المواد النانوية على هيئتها وهي (A): رقائق أو طبقات نانوية أحادية البعد، (B): أسطوانات أو أنابيب نانوية ثنائية البعد، (C): جسيمات نانوية ثلاثية الأبعاد [2] ١ - طرق تحضير جسيمات النانو :



الشكل (II-3): طرق تحضير جسيمات النانو [3]

يمكن استخدام طرق مختلفة للتخصير الجسيمات النانوية ولكن هذه الطرق تنقسم على نطاق واسع إلى طريقتين هما : طرق فيزيائية والمخطط السابق (الشكل II-3) يوضح هذه الطرق [3] .

عنصر الكربون هو عنصر غير عادي , جذبت هياكله الشبه ثنائية الأبعاد علماء الفيزياء في جميع أنحاء العالم , حيث تم افتراض عدم وجود حالات حقيقية ثنائية الأبعاد للمادة فهي أقوى من الألماس وتوصل الكهرباء والحرارة بشكل أفضل من أي مادة أخرى تم اكتشافها على الإطلاق .

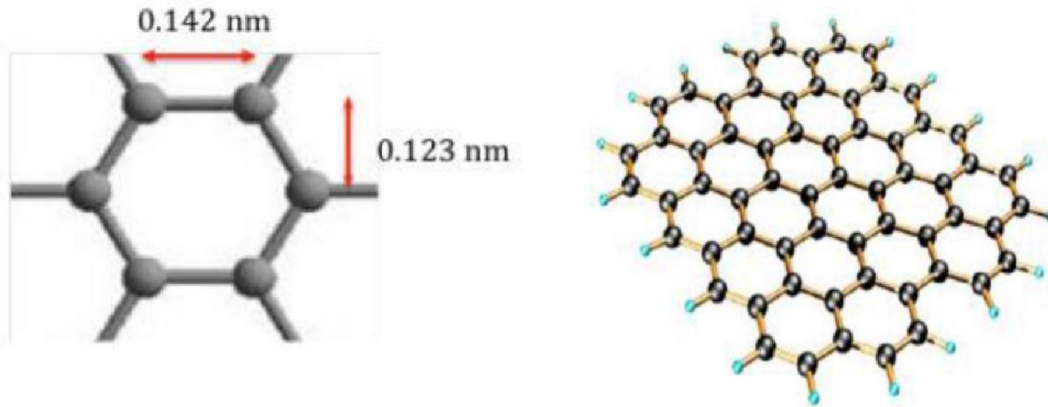
و استجابة بصرية مثيرة للاهتمام وأيضا يعد انعكاسه و نفاذه وامتصاصه احد الخصائص البصرية المذهلة للجرافين [4] .

الجرافين هو ارق المواد المعروفة حتى الآن و بالتالي بالنسبة لهذه الميزة فإنها تلعب قواعد رئيسية في القاعدة الأساسية لتطوير التكنولوجيا والتي تضمنت الصناعة التكنولوجية مثل البصريات الالكترونية , يمكن إرجاع المحاولات السابقة لدراسة الجرافين إلى عام 1859 وقد تم عزل الجرافين عن الجرافيت وتم دراسته في عام 2004 من طرف العالمين كوستيا نوفوسيلوف واندريه جيم في جامعة مانشستر في عام 2010 تحصل كل من العالمين على جائزة نوبل في الفيزياء لتقدير انجازهما الكبير بقيامهما بتجارب على بنية الجرافين فتمكنا من تسجيل خصائص يمتاز بها الجرافين عن بقية المعادن كالألماس و النحاس.....الخ [4] .

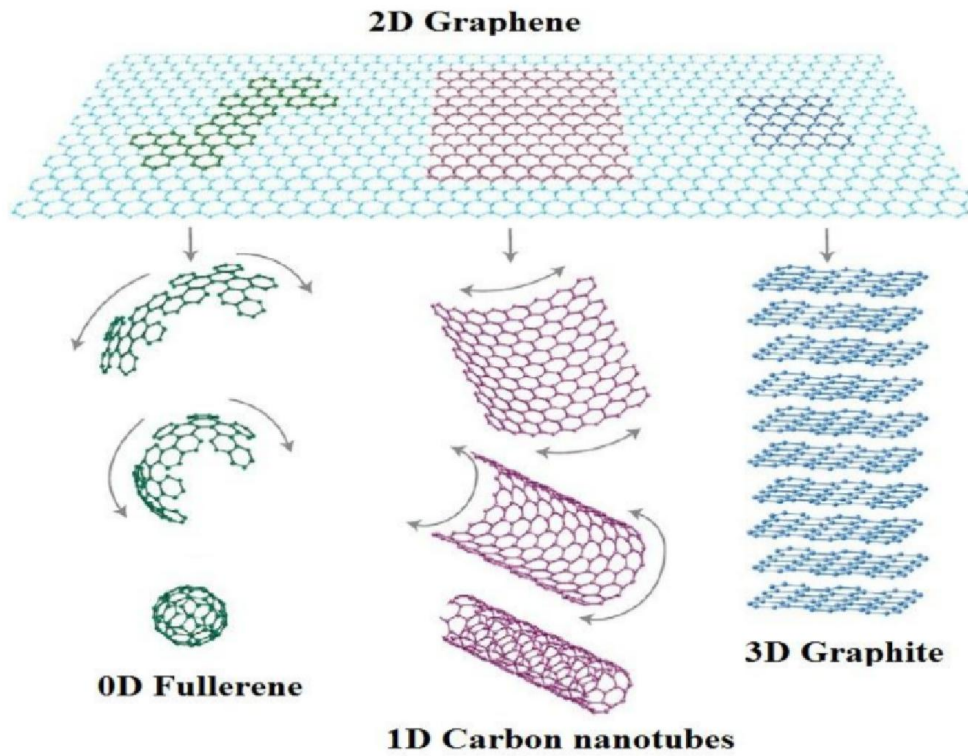
3.II. الجرافين

الجرافين أو الغرافين مادة ثنائية الأبعاد (2D) وهو في الأساس طبقة ذرية واحدة من الجرافيت وهو مادة وافرة في الطبيعة عبارة عن تآصل من الكربون يتكون من ذرات كربون شديدة الترابط ذات التهجين sp^2 منظمة في شبكة سداسية الشكل مشابهة لبيوت النحل المتراسة [4]

إن الجرافين يعد وحدة البناء الأساسية لمادة الجرافيت و الجرافين هو احد المواد النانو كربونية [5] .



الشكل (II-4): بنية الجرافين [5]



الشكل (II-5): تآصلات الكربون الاصطناعية [6]

- الجرافين مادة ثنائية الأبعاد (2D) لمواد الكربون من جميع الأبعاد الأخرى، يمكن تغليفها في كريات

بوكي (0D) أو لفها في أنابيب نانوية (1D) أو مكدسة في الجرافيت ثلاثي الأبعاد (3D) [6]

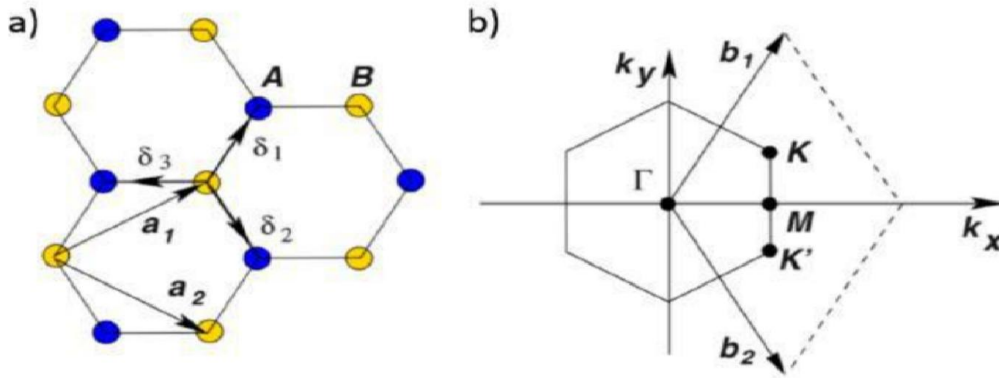
II.4. هيكل الجرافين:

II.4.1. البنية البلورية للجرافين :

الجرافين عبارة عن بلورة ثنائية الأبعاد مكونة من ذرات الكربون مرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط

تساهمية , تحتوي الخلية الواحدة من الجرافين ذرتين A و B تقع على مسافة $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$

و هي تتألف من شبكتين ثلاثيتين متطابقتين تقابلهما المسافة a



الشكل (II-6) أبعاد خلية الجرافين [5]

II.4.2. البنية الإلكترونية للجرافين :

التكوين الإلكتروني للكربون هو $1s^2 2s^2 2p^2$ وبالتالي الكربون له أربع إلكترونات تكافؤ في الجرافين في المدار s واثنين في المدار p من ذرة الكربون نوع التهجين sp^2 حيث يتم توجه هذه المدارات 120° درجة في مستوى الجرافين وترتبط ذرات الكربون بروابط قوة σ و σ^* هي المسؤولة عن تماسك شبكة خلايا النحل

السداسية المتراسة [7]

II.5. خصائص الجرافين :

وهي جزء من فئة جديدة من المواد البلورية ثنائية الأبعاد, لها خصائص فريدة بعضها مدرج في الجدول

(II-1).

الجدول (1-II) خصائص الجرافين ومقارنته مع النحاس [8]

المقارنة	الجرافين	
\	0,77mg\ml	الكثافة
اكبر 6مرات من النحاس	10^{12}cm^{-2}	كثافة التيار
أعلى من النحاس $0,60 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$0,96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	التوصيل الكهربائي
اكبر قيمة معروفة	$2,5 \times 10^5 \text{cm}^2 \mu^{-1} \text{s}^{-1}$	حركية الشحنات
10 مرات أفضل من النحاس (401w\mk)	5000w\mk	التوصيل الحراري في درجة حرارة الغرفة
أقوى 100 مرة على الأقل من الفولاذ (0.084-0.40N\m)	42N\m	المقاومة (الجهد)
الكريستال أكثر مرونة	20%	الاستطالة
يمتص الجرافين 2.3% من الضوء المرئي الذي يصدم سطحه مما يعني انه بإمكانك الرؤية عبر هذه المادة دون أن تواجه أي وهج	97.7%	الشفافية

إضافة إلى وجود خصائص أخرى يتميز بها الجرافين نذكر منها :

- 1- وحدة قياس سمك الجرافين هي من رتبة (nm) فهو من المواد المتناهية الصغر ذو طبقة رقيقة جدا مرنة وشفافة.
- 2- الخصائص الالكترونية للجرافين وجدت اهتماما كبيرا من طرف الباحثين خاصة في التطبيقات التقنية وذلك لان حركية الالكترونات في الجرافين تفوق كثيرا حركتها في السيليسيوم (Si) الذي كان العنصر الأفضل ناقلية على الإطلاق قبل اكتشاف الجرافين في سنة 2004 .
- 3- الروابط الكيميائية بين ذرات الكربون المشكلة للجرافين قوية جدا فهي روابط تساهمية و تكافئية مما يجعله يمتاز بصلابة عالية وتبلغ المسافة بين الذرات $1,42 \text{ \AA}$.

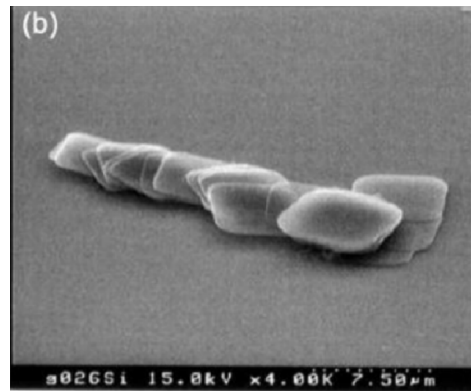
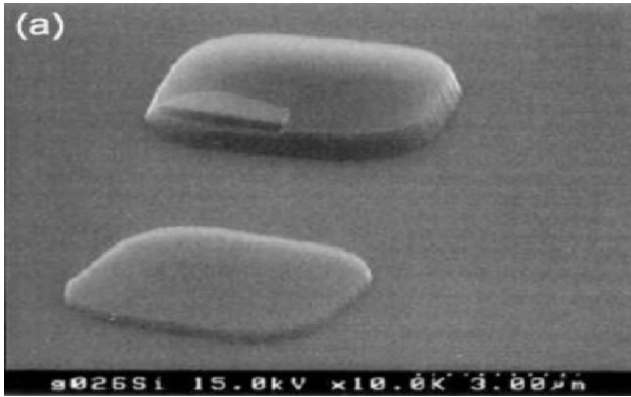
4- كان للعالمين كوسيتا نوفرسيلوف واندريه جيم فضلا في اكتشاف الناقلية الكهربائية للجرافين حيث تقدر بـ 7200 m/S أي رغم بنيته ثنائية الأبعاد فهو مادة استثنائية خارقة للعادة [5]

6.II. إنتاج الجرافين

جذب الجرافين اهتماما كبيرا لخصائصه الميكانيكية و الكهربائية و الحرارية و البصرية الممتازة ، فيمكن إنتاجه عن طريق تقنية المايكرو ميكانيكية وتقنية الترسيب الكيميائي لطور البخار (CVD) وتحول أكسيد الجرافين .

أ. تقنية المايكرو ميكانيكية

استخدمت هذه التقنية لأول مرة بواسطة Ruoff and al [9] حيث استخدموا شريطا لاصقا لفصل طبقة الجرافين عن رقائق الجرافيت و يتطلب هذا التقشير عدة خطوات للحصول على طبقة واحدة من الجرافين تكون. كما تعرف هذه التقنية أيضا بـ "تقنية الشريط اللاصق"



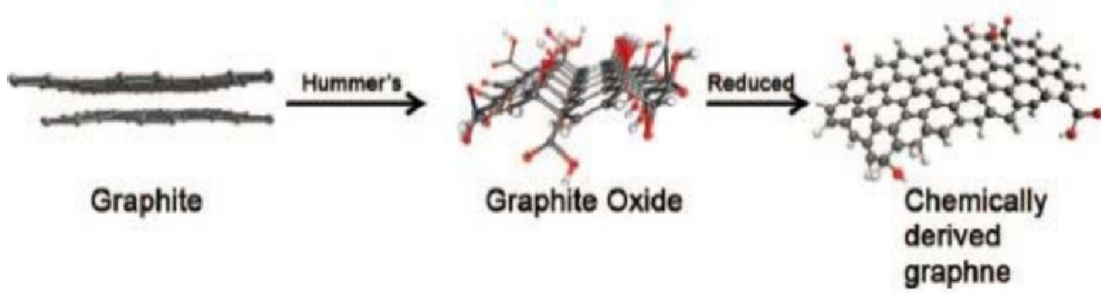
الشكل (7-II) تقنية التقشير المايكرو ميكانيكية [9]

ب. تقنية الترسيب الكيميائي لطور البخار (CVD)

في الآونة الأخيرة ، في عام 2010 ، تم تصنيع الجرافين بواسطة CVD (ترسيب البخار الكيميائي) وهو التحلل الحفزي عند درجة حرارة عالية لغاز كربوني (غازات عضوية منخفضة الكربون) (ميثان ، إيثيلين ، الخ) على ركيزة معدنية (معدن محفز) ، معظم الأبحاث الحالية تستخدم النحاس ركيزة بسبب تكلفتها والذي يتم إزالته بعد تشكل الجرافين على سطحه ونقل الجرافين إلى ركيزة أخرى (معدن آخر) [10] .

ج. تحول أكسيد الجرافين GO

يتم في هذه الطريقة اختزال أكسيد الجرافين إلى جرافين، وأكسيد الجرافين نفسه يتم إنتاجه من أكسيد الجرافيت والذي يمكن تحضيره بأكثر من طريقة (على سبيل المثال: بواسطة نقع الجرافيت في محلول حمض الكبريتيك وبرمنغنات البوتاسيوم)، وعن طريق الموجات فوق الصوتية يمكن تحويل أكسيد الجرافيت إلى أكسيد الجرافين أحادي الطبقة والذي يمكن تحويله إلى جرافين عن طريق اختزاله كيميائياً أو حرارياً أو كهر وكيميائياً (شكل-II-8) [11].



الشكل (8-II) تحول أكسيد الجرافين [11]

ويمكن أن يتم تحضير أكسيد الجرافين بعدة طرق نذكر منها :

اصطناع Hummers :

نشر "Hummers" في عام 1958 عملية جديدة لاصطناع أكسيد الجرافين ،وبالتالي تقليل مخاطر الانفجار ووقت التفاعل ، استخدم Hummers مزيجاً من حمض الكبريتيك H_2SO_4 ونترات الصوديوم ($NaNO_3$) وبرمنغنات البوتاسيوم ($Kmno_4$) عند درجة حرارة مابين $(15 - 0^\circ C)$ لمدة ساعتين 2h .

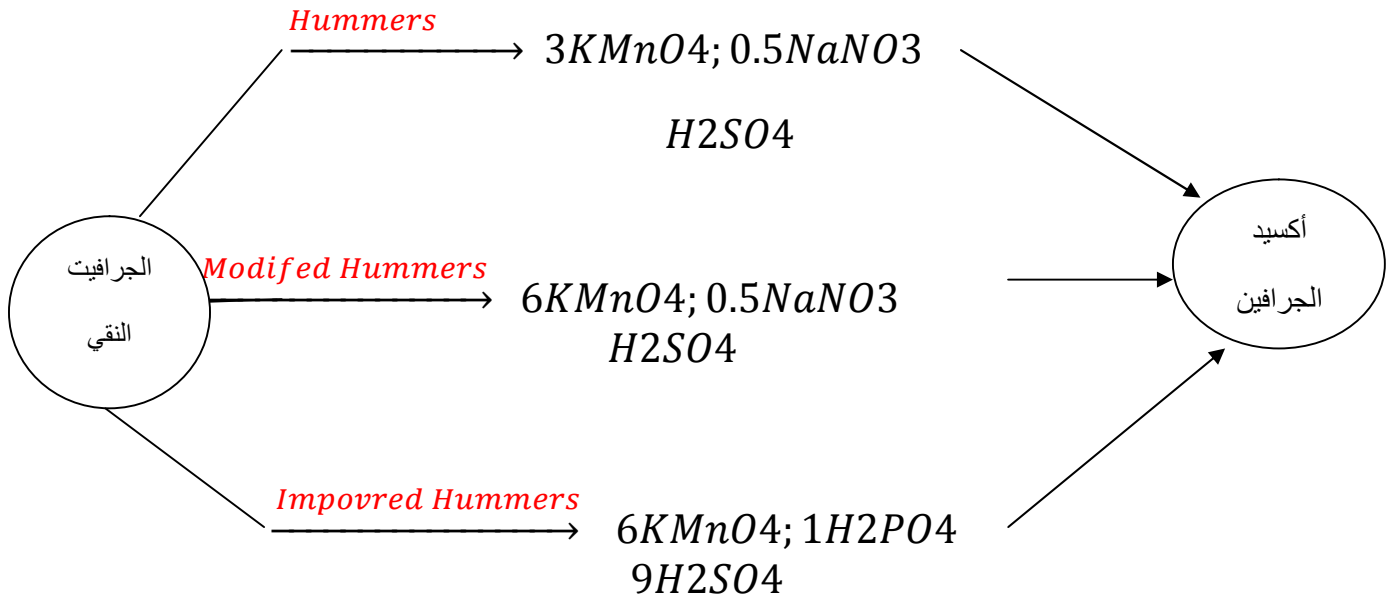
اصطناع modified Hummers :

أما بالنسبة لطريقة "modified Hummers" تم إجراء العديد من التغييرات للتفاعل Hummers تتضمن هذه الاختلافات تغيير قياس العناصر المتفاعلة أو تغيير الكواشف الكيميائية بين $Kmno_4$ و $NaNO_3$ يتراوح من 3g إلى 6g من $Kmno_4$ ،من خلال هذا التعديل سميت الطريقة ب: طريقة modified Hummers .

اصطناع Improved Hummers :

عمل الباحثون على تعديل أساليب أكسدة الجرافيت حتى العمل الأخير لمارسانو (Marcano,2010)حيث قام هؤلاء الباحثون بإزالة اثر نترات الصوديوم أو البوتاسيوم بالكامل من التفاعل ،لتنفيذ هذا التفاعل ،استخدموا بدلا من ذلك حامض الفسفوريك H_3PO_4 ،وهو أكثر أمانا والذي

في وجود عامل مؤكسد قوي مثل $KMnO_4$ في مزيج من حمض الكبريتيك، يجعل من الممكن زيادة تعزيز التفشير الكيميائي لأكسدة الجرافيت تتيح هذه الطريقة أيضا التحكم في مستوى أكسدة GO من خلال تغيير فائض $KMnO_4$ ومدة التفاعل، حيث سميت هذه الطريقة ب : طريقة Improved Hummers [1].



الشكل (II-9): بعض الطرق المستخدمة في اصطناع أكسيد الجرافين [1]

جدول (II-2): عيوب ومزايا التقنيات المستخدمة حاليا لإنتاج الجرافين [12]

عيوب	مزايا	التقنية
تنتج كميات قليلة	- تكلفة منخفضة و سهلة - لا حاجة لمعدات خاصة	المايكرو ميكانيكية
- صعوبة السيطرة على التشكل و طاقة الامتزاز - يتطلب درجة حرارة عالية	- إنتاج جرافين ذو جودة عالية - مناسب للإنتاج على نطاق واسع	CVD
- استقرار هش للتشتت الغرواني	- تكلفة منخفضة - قابلية هائلة للتوسع	تحول أكسيد الجرافين

II.7. استخدامات الجرافين

جذب الجرافين مؤخرا اهتمام الباحثين والصناعيين نظرا لخصائصه الرائعة واستخداماته المختلفة نذكر

منها: [13]

- تحسين المواد المركبة وطلاء الأسطح حيث يمكن أن يستخدم كمادة هامة جدا لطلاء الصدا فهو يحمي من التآكل.

- الأقطاب الكهربائية الشفافة يمكن استخدامها في الثنائيات الباعثة للضوء والخلايا الكهروضوئية التي تستفيد من الموصلية الكهربائية (التوصيل الكهربائي) ونقلها.

- القدرة على استخدام الترانزستورات ذات تردد عالي مع الجرافين نظرا للسرعة العالية للإلكترونات مقارنة مع الإلكترونات السيلكون .

- المكونات الإلكترونية التي يمكن أن تستفيد من كثافة التيار الهائلة للجرافين .

- العلوم الحيوية حيث برز الجرافين باعتباره أقوى المواد لتكنولوجيات مابعد السيلكون حيث يمكن تصنيع أجهزة الاستشعار الحيوية القائمة على الجرافين لاكتشاف العلامات البيولوجية المرتبطة بالخلايا السرطانية مثلا.

- تخزين الطاقة عن طريق استخدام الأقطاب الكهربائية القائمة على الجرافين في البطاريات و المكثفات الفائقة لزيادة كفاءتها وسعتها التخزينية .

- استعمال الجرافين لصناعة خلايا شمسية عالية الفعالية واقل سماكة واخف وزنا بآلاف المرات من المواد التي تعتمد على السليكون .

- يمكن استخدام الجرافين كطلاء لتحسين شاشات اللمس الحالية للهواتف النقالة والأجهزة اللوحية ويمكن استعمال الجرافين في صناعة المكون الأساسي لرقائق الحاسوب الأكثر قوة عبر تسريع تدفق الإلكترونات داخلها.

- يمكن أن يستخدم لتحلية المياه ذات التكلفة المنخفضة حيث أعدت أغشية باستخدام الجرافين لتحلية مياه البحر من الجسيمات الضارة والغازات بتكلفة اقل من التقنيات التقليدية [14] .

وستمتد تطبيقات الجرافين إلى تقنيات أخرى كالاتصالات والتصوير والكشف الموجي والكشف عن الأسلحة، وكذلك في مجال البيولوجيا للكشف عن متواليات الحمض النووي ، نظرا لما تتطلبه هذه التطبيقات من سرعة فائقة في المعالجات.

8.II. تطبيقات الجرافين :

توفر خصائص الجرافين المذهلة نطاقا من التطبيقات المستقبلية المختلفة من المجالات التالية , لاسيما في المجال الالكترونييات وتخزين الطاقة و المواد المركبة , فيما يلي شرح لمجالات تطبيق واحدة حتى الآن .
-يمكن لأجهزة الاستشعار فائقة الحساسية المصنوعة من الجرافين اكتشاف الجسيمات الدقيقة الخطرة التي تساعد على حماية البيئات التي يحتمل أن تكون خطرة [15] .

أ. مستشعرات الجرافين :

الجرافين مادة مثالية لأجهزة الاستشعار , يعتبر الجرافين والمستشعرات مزيجا طبيعيا حيث يمكن أن تكون نسبة السطح إلى الحجم الكبيرة في الجرافين و الخصائص البصرية الفريدة والتوصيل الكهربائي الممتاز والحركة العالية للحامل و الكثافة والتوصيل الحراري العالي والعديد من السمات الأخرى مفيدة حد كبير لوظائف المستشعر .

يعتقد أن الجرافين أصبح منتشر بشكل خاص في أجهزة الاستشعار الحيوية والتشخيص , سيتمكن الجرافين المستشعرات الأصغر حجما والأخف وزنا مما يوفر إمكانيات تصميم لا حصر لها , ستكون أيضا أكثر حساسية وقدرة على اكتشاف التغيرات الصغيرة في المادة والعمل بسرعة اكبر وفي النهاية تكون اقل تكلفة من المستشعرات التقليدية .

تحتوي بعض تصميمات المستشعرات القائمة الجرافين على ترانزستور تأثير المجال (FET) بقناة الجرافين .

عند اكتشاف ارتباط التحليل المستهدف يتغير التيار من خلال الترانزستور والذي يرسل إشارة يمكن تحليلها لتحديد عدة متغيرات كما تم البحث عن الأجهزة الالكترونية النانوية القائمة على الجرافين لاستخدامها في مستشعرات الحمض النووي (للكشف عن القواعد النووية و النكليوتيدات) , مستشعرات الغاز (للكشف عن الغازات المختلفة) ومستشعرات الأس الهيدروجيني وأجهزة استشعار التلوث البيئي وأجهزة استشعار الضغط وأكثر من ذلك [15] .

ب. الكترونيات الجرافين :

يمكن استخدام الجرافين كطلاء لتحسين شاشات اللمس الحالية للهواتف والأجهزة اللوحية , يمكن استخدامه أيضا لإنشاء الدوائر لأجهزة الكمبيوتر الخاصة بنا مما يجعلها سريعة بشكل لا يصدق وكذلك الجرافين قد يحل مشكلة إعادة شحن البطاريات لما يمتاز به من سرعة في إعادة الشحن، كما أن البطاريات التي سيدخل في تصنيعها ستكون أشد قدرة على الصمود. وهذا مثال فقط على كيفية قدرة الجرافين على تحسين

أجهزة اليوم , رغم أن تلك المادة أمامها وقت طويل قبل الوصول إلى أيدي المستهلكين، من المؤكد أنها ستؤثر إيجاباً على تطوير نوعيات متنوعة من الأجهزة الحديثة [16] .

ج. ترانزستورات الجرافين:

ابتكر باحثون في جامعة مانشستر بالفعل اصغر ترانزستور في العالم باستخدام الجرافين ,كلما كان حجم الترانزستور اصغر كان أدائه أفضل داخل الدوائر حيث أن التحدي الأساسي الذي يواجه صناعة الالكترونيات في العشرين عاما القادمة هو زيادة تصنيف القائمة على زيادة تصغير التكنولوجيا [17] .

د. أشباه موصلات الجرافين :

أدت خصائص الجرافين الفريدة المتمثلة في النحافة والموصلية إلى إجراء بحث عالمي في تطبيقاته كأشباه الموصلات , بسمك ذرة واحدة فقط ومع القدرة على توصيل الكهرباء في درجة حرارة الغرفة , يمكن أن تحل أشباه الموصلات من الجرافين محل التكنولوجيا الحالية لرقائق الكمبيوتر , أظهرت الأبحاث بالفعل أن رقائق الجرافين أسرع بكثير من تلك الموجودة في السيلكون [17] .

هـ. تطبيقات الجرافين في الخلايا الشمسية:

حيث قد يسهم الجرافين أيضا في تطوير خلايا شمسية عالية الطاقة، حيث من الممكن استخدامه في تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة مشعّة للأجهزة الإلكترونية، إلا أن تكلفة ذلك ستكون عالية [17].

المراجع:

- [1] تي سهام ،مادي نرجس"تحضير ، تشخيص ، والفعالية البيولوجية لجسيمات اكسيد الجرافين النانوية
المفعل بـ ZnO"مذكرة ماستر 2019.
- [2] م. ش. السكندراين، "تكنولوجيا النانو من أجل غذا فضل"، علم الدعرفة، العدد 374، أبريل 2010
- [5] خرفي، إبتسام، بابا حني & أم الخير .دراسة خلايا شمسية من الجرافين (Doctoral dissertation)

- [3] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [4] Khalifa, R. A. (2017). Nonlinear waveguide structure sensors containing Graphene..
- [6] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., ... & Geim, A. K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.
- [7] Blake, P., & Hill, E. W. (2007). a. H. Castro Neto, KS Novoselov, D. Jiang, R. Yang, TJ Booth and a. K. Geim. *Appl. Phys. Lett*, 91, 063124.
- [8] Britnell, L., Gorbachev, R. V., Jalil, R., Belle, B. D., Schedin, F., Mishchenko, A., ... & Ponomarenko, L. A. (2012). Field-effect transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 335(6071), 947-950.
- [9] Hmam, O. (2017). L'effet de la polycristallinité du cuivre sur la croissance du graphène en présence des molécules azotées et fabrication des transistors à base de graphène N-dopé.
- [10] https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4471-6428-9_1
- [11] Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150.
- [12] Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25.
- [13] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *nature*, 438(7065), 201-204.
- [14] Xu, C., Jin, Y., Yang, L., Yang, J., & Jiang, X. (2012). Characteristics of electro-refractive modulating based on Graphene-Oxide-Silicon waveguide. *Optics express*, 20(20), 22398-22405.
- [15] Xu, C., Jin, Y., Yang, L., Yang, J., & Jiang, X. (2012). Characteristics of electro-refractive modulating based on Graphene-Oxide-Silicon waveguide. *Optics express*, 20(20), 22398-22405.
- [16] Xia, F., Mueller, T., Lin, Y. M., Valdes-Garcia, A., & Avouris, P. (2009). Ultrafast graphene photodetector. *Nature nanotechnology*, 4(12), 839-843.
- [17] Xu, C., Jin, Y., Yang, L., Yang, J., & Jiang, X. (2012). Characteristics of electro-refractive modulating based on Graphene-Oxide-Silicon waveguide. *Optics express*, 20(20), 22398-22405.

الفصل الثالث

تطبيقات الجرافين في

التحفيز الضوئي

III.1. تمهيد:

في السنوات الأخيرة حظي التحفيز الضوئي غير المتجانس من طرف العلماء والباحثين باستخدام أشباه الموصلات الكثير من الاهتمام البحثي بسبب إمكانية تطبيقاته الواسعة في معالجة وحل الأزمات العالمية البيئية و استغلال الطاقات النظيفة و المتجددة ،وفي السنوات القليلة الماضية تحققت العديد من الانجازات المستجدة في مجال البحث من المحفزات الضوئية القائمة على الجرافين نظرا لخصائصه المميزة بناءا على هيكله ثنائي الأبعاد وناقليته العالية والحركية الفائقة للإلكترونات على مستوى السطح فيه [1] .

تم تصنيع وتطبيق محفزات ضوئية مركبة من أشباه الموصلات مدعومة بألواح الجرافين على نطاق واسع في مجالات التحفيز الضوئي عبر استراتيجيات مختلفة بما في ذلك الطرق الحرارية المائية والطرق الحرارية المذابة وطريقة Sol-gel ،علاوة على ذلك تمت أيضا مناقشة الخصائص التحفيزية الضوئية للأنظمة المركبة القائمة على الجرافين فيما يتعلق بالتطبيقات البيئية والطاقة مثل التفكيك الضوئي للملوثات [2] .

وتعتمد الطرق الحرارية المائية والإذابة الحرارية على درجة الحرارة المنخفضة لتحضير المواد النانوية المهجنة بأحجام وأشكال مختلفة. هذه الطرق توفر طاقة نظيفة بيئيا لان التفاعلات تحدث في ظروف نظام مغلق.[2]

تعرف تقنية Sol-gel على أنها الطريقة الموجهة لتشكيل الاكاسيد اللاعضوية ذات البنى الهلامية ، والتي يتم تحويلها لبنى جديدة (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة [3] .

2.III. ZnO محفز ضوئي فعال لتفكك الأصباغ العضوية تحت أشعة الشمس

بهدف دراسة نشاط التحفيز الضوئي حضر Guruaraj et al سنة 2020 المركب النانوي GR /ZnO من أجل تفكيك الأصباغ العضوية RhB-MB-MO ، تم إجراء تجارب التحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس.

والنتائج الموضحة في الجدول (1-III) :

الجدول (1-III) : ثوابت المعدل k للأصباغ (MO) - (MB) - (Rh-B) تحت أشعة الشمس

	Apparent rate constant ,K _{app} (min ⁻¹)		
	Methylene blue	Methyl Orange	Rhodamine-B
GR	0.0047	0.0081	0.0056
ZnO	0.0096	0.0162	0.0104
GR-ZnO nanocomposite	0.0252	0.0443	0.0338

في الجدول (1-III) تم تحقيق التفكك الكامل للأصباغ MO و MB و Rh-B بنجاح باستخدام المركب النانوي GR /ZnO بسبب تثبيت ZnO على صفائح GR النانوية. وكان التفكك أكثر كفاءة للصبغة MO مقارنة مع MB و Rh-B لسهولة امتصاص الصبغة الانيونية MO على سطح المركب المهجن GR-ZnO بدلا من الأصباغ الموجبة و MB و Rh-B. في المركب الهجين GR /ZnO تعمل صفائح الجرافين النانوية كمستقبل للإلكترون من خلال الدمج مع ZnO نظرا لبنيتها الاقترانية.

أثناء التحفيز تنتقل الإلكترونات المثارة ضوئيا من نطاق التكافؤ لنطاق التوصيل ويمكن للإلكترونات المنقولة المشاركة في تفاعل الأكسدة و الإرجاع بصرف النظر عن ذلك فإن الهيكل المستوي ثنائي الأبعاد للصفائح النانوية GR يمنع إعادة تركيب الأزواج (e⁻,h⁺) المثارة ضوئيا مما يؤدي إلى تفكك الأصباغ [4] .

خلاصة:

لمعالجة مشكلة نقص الطاقة الحالية عن طريق استخدام الطاقة الشمسية بطريقة ملهمة تم إنشاء المحفز الضوئي عن طريق تثبيت ZnO على صفائح الجرافين، نجح هذا المركب في التفكك الكامل للأصباغ MO و MB و Rh-B نظرا للبنية الالكترونية المميزة للجرافين [4] .

3.III. مركبات الجرافين / TiO_2 المهجنة لإزالة المركبات العضوية المتطايرة VOCS

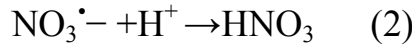
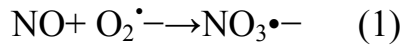
و اكاسيد النتروجين NO_x من البيئة الخارجية بواسطة التحفيز الضوئي

تعد الأكسدة التحفيزية الضوئية للملوثات الغازية عن طريق TiO_2 القائمة على الجرافين واحدة من أكثر التفاعلات الكيميائية الضوئية الشمسية الواعدة .

في هذا العمل البحثي قام Calvino et al بربط TiO_2 بالجرافين عن طريق إجراء طريقة Sol-gel بهدف زيادة نشاط التحفيز الضوئي الشمسي للمواد الهجينة المنتجة.

تم تقييم تفاعلات التحفيز الضوئي من خلال مراقبة إزالة أكاسيد النتروجين ($\text{NO} + \text{NO}_2$) واثنين من المركبات العضوية المتطايرة (البنزن والايزو بروبانول).

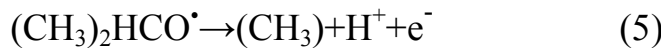
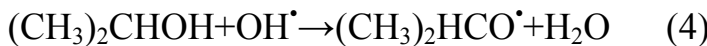
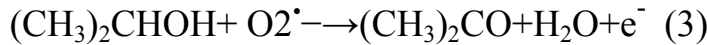
تم الوصول إلى أن خفض أكاسيد النيتروجين NO_x يتبع مسار أكسدة NO بشكل أساسي بواسطة $\text{O}_2^{\cdot-}$:



تم انخفاض تركيز NO (انخفاض كفاءة التحفيز الضوئي) بينما يكون تركيز NO_2 مستقر تقريبا بمرور الوقت في وجود الضوء.

الناتج النهائي لتخفيض NO_x هو HNO_3 . والذي يمكن التخلص منه بسهولة من المحفز إلى الماء .
تم توضيح انه في الغالبية من المحفزات الضوئية القائمة على الجرافين فان الأنواع التفاعلية السائدة على سطحها أثناء إزالة NO_x التحفيزية هي جذور $\text{O}_2^{\cdot-}$ الانيونية.

يمكن أن تكون إزالة الهيدروكربونات بواسطة التحفيز الضوئي مشكلة أكثر تعقيدا ولكن أظهرت هذه التقنية بالفعل انخفاض كميات البنزن وتفتكته تدريجيا مع زيادة تعرضه للضوء والتوليد الفعال للجذور المتمركزة في الكربون قبل أن يتشكل CO_2 و H_2O في نهاية المطاف حسب المعادلات التالية:



أثبتت هذه التقنية انه عندما تم التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية تشكلت جذور متميزة في وجود الايزوبروبانول والبنزن ،وأوضحت النتائج أن اضافة الجرافين إلى TiO_2 أدى إلى الزيادة المضاعفة في الإزالة التحفيزية الضوئية لتلك الملوثات الغازية،حيث يمكن إعادة تدويرها بالكامل في الاختبارات

المتكررة، مما يدل على ثبات هذا النظام أثناء عملية الأكسدة. وبالتالي فإن إضافة الجرافين إلى المادة شبه الموصلة كان بمثابة طريق سريع لحركة الإلكترونات مما يقلل من معدل إعادة تركيب أزواج الثقوب الإلكترونية وقدرة الامتزاز المحسنة [5].

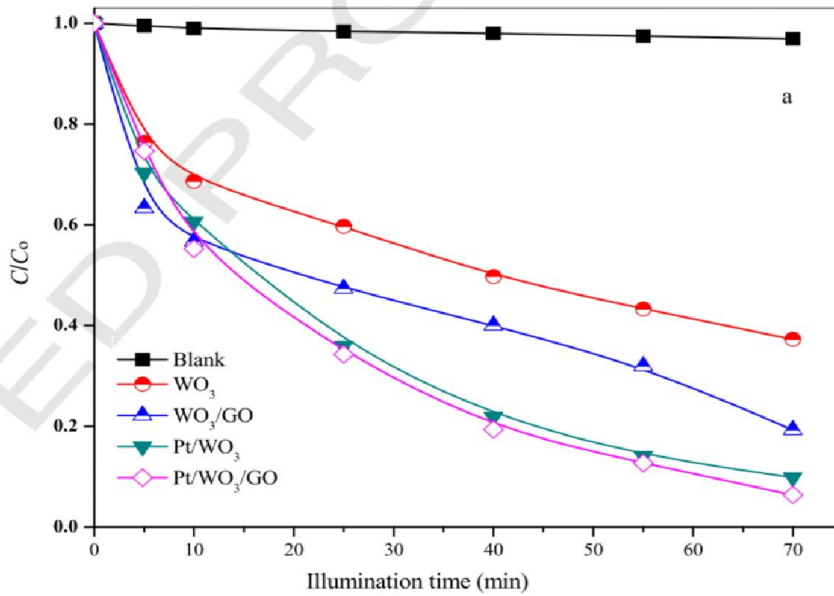
خلاصة:

يعد تفاعل التحفيز الضوئي تقنية واعدة لإزالة المركبات العضوية المتطايرة VOCS و أكاسيد النيتروجين NO_x لأنها ملوثة للبيئة، لذلك هنالك حاجة ماسة إلى المحفزات الضوئية النانوية القائمة على الجرافين لزيادة مواقع الامتزاز السطحي والحد من إعادة تركيب ثقب الإلكترون في عملية التحفيز الضوئي، هذا ما يؤدي إلى القدرة العالية لامتصاص الصبغة [6].

III.4. التفكك التحفيزي الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين (MB) بواسطة المحفز الضوئي WO_3/GR تحت اشعة الضوء المرئي :

تم إجراء تفكيك تحفيزي ضوئي لصبغة أزرق الميثيلين MB سنة 2017 من طرف Adel et al عن طريق تحضير محلول من المركبات النانوية WO_3 و WO_3/GO من خلال طريقة Sol-gel، حيث تم ترسيب الجسيمات النانوية البلاتينية (Pt) على المركبات النانوية WO_3 و WO_3/GO من خلال التفكيك الكيميائي الضوئي لإنتاج مركبات نانوية مسامية Pt/ WO_3 و Pt/ WO_3-GO تحت الإضاءة المرئية، حيث تم استخدام مصباح OSRAM LISHT AG (250 W) بمدى طول موجي 400–700nm .

أثناء التجربة، تم تهوية المحلول المعلق باستمرار لتوفير O_2 الجزيئي لتسريع تفاعل التحفيز الضوئي . والنتائج موضحة في الشكل (1-III):



الشكل (1-III): التفكك التحفيزي للملوث MB للمركبات النانوية WO_3 و WO_3/GO و Pt/ WO_3 و Pt/ WO_3-GO .

وضحت النتائج أن كفاءة التحفيز الضوئي للمحفز الضوئي WO_3 وصلت إلى 63% تحت الضوء المرئي في غضون 70 دقيقة من الإضاءة، والتي يمكن تفسيرها من خلال معدل إعادة التركيب السريع لحاملات الشحنة (ثقب الإلكترون المثار ضوئياً).

كفاءة التحفيز الضوئي للمركب WO_3/GO هي 82 % بسبب دمج WO_3 و GO .

بعد الامتصاص الضوئي للجسيمات النانوية Pt على أسطح WO_3 و WO_3-GO ، تم تحسين كفاءة التحفيز الضوئي للمركبات النانوية Pt/ WO_3 و Pt/ WO_3-GO بشكل ملحوظ إلى 90% و 94% على التوالي .

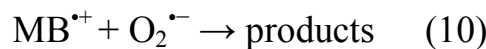
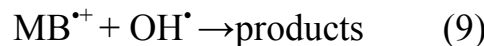
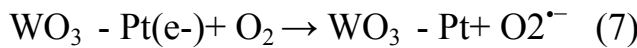
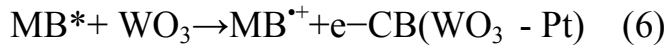
لمزيد من الأدلة، تم تحليل الكربون العضوي الكلي (TOC) للتأكد من أن صبغة MB يمكن أن تتفكك ضوئياً تماماً، وأظهرت النتائج أن كفاءة التحفيز الضوئي للمحفزات الضوئية WO_3/GO و Pt/ WO_3-GO كانت حوالي 82% و 92% على التوالي لتمدن MB بعد 6h من الإضاءة. من الواضح أنه لإكمال تفكك صبغة MB يحتاج تفاعل التحفيز الضوئي لوقت إضاءة أطول من 6h، ويعزى هذا التحسين إلى مساحة السطح الكبيرة والانتقال الإلكتروني الممتاز للمركب GO، وبالتالي قمع إعادة تركيب أزواج ناقلات الشحنة، ومن المثير للاهتمام أن GO امتز بسهولة بصبغة MB وبالتالي تعزيز كفاءة التحفيز الضوئي.

بشكل عام، يفسر تعزيز المركب النانوي Pt/ WO_3-GO من خلال تناقص معدل إعادة تركيب أزواج حامل الشحنة وتوليد نسبة عالية لتدفق الإلكترونات المطلوبة لتقليل O_2 الجزيئية مما يدعم الاستهلاك الفعال للنقوب بواسطة أنواع العوامل المؤكسدة.

حيث كانت الإلكترونات الموجودة في VB للمركب GO مثارة وبالتالي تنتقل الإلكترونات إلى CB لسطح WO_3 تحت إضاءة الضوء المرئي مع اكتسابها طاقة كامنة تاركة ثقباً في VB .

بعد ذلك، يتم استعمال الجسيمات النانوية Pt كمواقع نشطة لتقليل جزيئات O_2 التي تولد جذور $O_2^{\cdot-}$ ، من ناحية أخرى، يعمل GO كمستقبل الكتروني للمركب WO_3 ويفكك صبغة MB ، مما يمنع عادة تركيب حامل الشحنة على سطح WO_3 وبالتالي تعزيز كفاءة التحفيز الضوئي.

توضح المعادلات التالية النشاط التحفيزي العالي للمحفز الضوئي Pt/ WO_3-GO في أكسدة MB التي تم امتصاصها على سطح المحفز الضوئي:



تتقل الحالة المثارة للصبغة MB (MB^*) إلكترونات إلى نطاق توصيل WO_3 (المعادلة 6).

يتفاعل جذر الصبغة الموجبة MB^{++} مع OH^- الممتز مما يؤدي إلى امتصاص السطح للجذور الهيدروكسيلية $OH^\bullet$.

تسرع $OH^\bullet$ الموجودة على سطح WO_3-GO من تفكك MB (المعادلة 8).

في نفس الوقت ، تعمل جزيئات Pt الملامسة لشبكة WO_3 بمثابة أحواض الكترونية تعزز تقليل O_2 على أسطحها (المعادلة 7).

يتم بعد ذلك تحويل صبغة MB إلى MB^{++} ، والتي تخضع للتفكك الضوئي لإنتاج مركبات (H_2O+CO_2) (المعادلة 10-7) [7].

خلاصة:

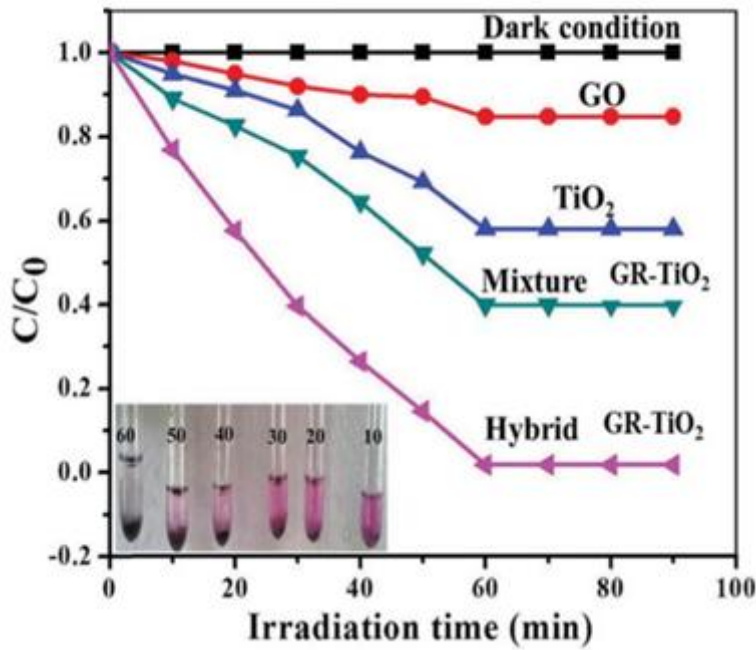
بلغت أنشطة التحفيز الضوئي للمركبات النانوية WO_3/GO و Pt/ WO_3-GO 90% و 94% على التوالي، حيث يعمل الاتصال الفائق بين صفائح WO_3 و GO على تسريع معدل التفكيك الضوئي وبالتالي أداء تحفيزي ضوئي عالي عند الإضاءة [7].

5.III. تحضير TiO_2/GR لتفكك الضوئي للرودامين B- تحت أشعة ضوء الشمس

تم تحضير محفز ضوئي هجين TiO_2/GR سنة (2016) من قبل Venkata et al بواسطة طريقة حرارية مائية وذلك ببتبيت المحفز TiO_2 على سطح صفائح الجرافين. والهدف من هذه الدراسة تأثير المركب الهجين TiO_2/GR على تفكك المادة العضوية Rhodamine-B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) لمحلولها المائي تحت أشعة الشمس .

لتقييم نشاط التحفيز الضوئي تم دراسة حركية التفكك للملوث Rh-B في الحالات التالية :

- في غياب الضوء :وجود المحفز المهجن TiO_2/GR .
- في وجود الضوء: تم وضع TiO_2 و المزيج TiO_2/GR والمحفز الضوئي المهجن TiO_2/GR كل على حدى ، والنتائج موضحة في الشكل (2-III):

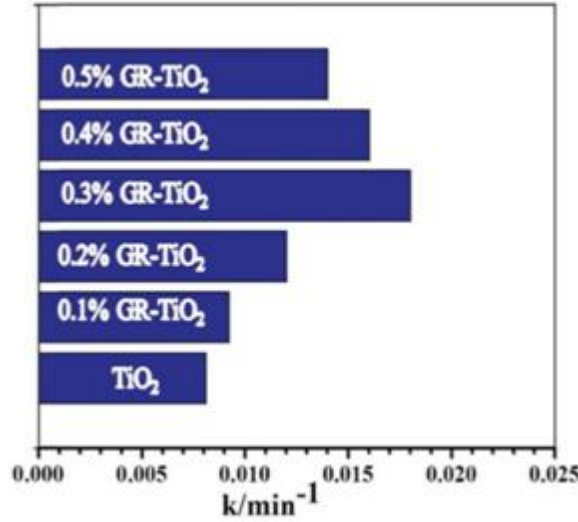


الشكل (2-III):دراسات المقارنة لتفكك Rh-B في محفزات مختلفة

في غياب الضوء ووجود المحفز المهجن TiO_2/GR لا يحدث أي تغيير على تركيز Rh-B بينما في وجود الضوء حدث تفكك كامل للملوث Rh-B في وجود المحفز المهجن TiO_2/GR وتفكك جزئي للملوث في وجود TiO_2 و GR على حدا .

من خلال هذه النتائج نستطيع أن نجزم بان المركب الهجين GR- TiO_2 أكثر كفاءة في عملية التحفيز الضوئي ويعود ذلك للحركية الفائقة للالكترونات الموجودة على سطح الجرافين الذي يعزز منح الإلكترون.

تم تقييم أداء التحفيز الضوئي لمركبات TiO_2 و GR-TiO_2 عن طريق تفكك Rh-B في محلولها المائي والنتائج موضحة في الشكل (3-III).



شكل (3-III): ثابت معدل التفكك الضوئي k من Rh-B للمحفزات الضوئية

كل المركبات النانوية TiO_2/GR تظهر نشاط تحفيزي أعلى من TiO_2 النقي حيث عندما تكون كمية GR 0.3wt% (نسبة مئوية كتلية) يظهر المركب النانوي TiO_2/GR أعلى أداء ضوئي بقيمة ثابت تفكك قدره $k=0.0018 \text{ min}^{-1}$ وهو أعلى من TiO_2 النقي.

استنتج أن الأداء المثالي للمحفز المهجن TiO_2/GR في عملية التحفيز الضوئي تكون بقيمة

0.3wt% [8].

خلاصة:

باختصار، تم تصنيع مركبات TiO_2/GR المهجنة بنجاح بواسطة طريقة حرارية مائية. وظهر المركب الهجين TiO_2/GR أداء عالي في عملية التحفيز الضوئي ويعزى هذا إلى سطح صفائح الجرافين المانحة للإلكترونات [9].

6.III. تحضير مركبات TiO_2/GR ودراسة نشاطها التحفيزي الضوئي

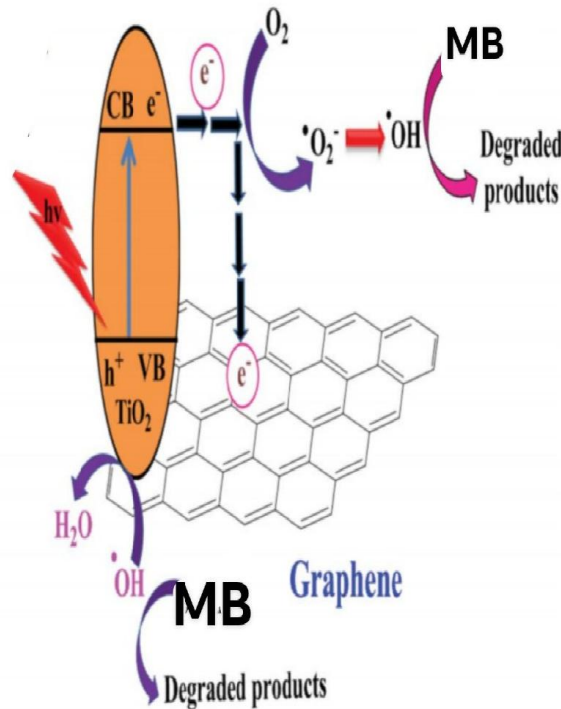
في هذا العمل، تم تحضير المركبات الهجينة الجرافين و TiO_2 النانوية من طرف Sun et al لتوضيح الأداء التحفيزي الضوئي عن طريق تفكك أزرق الميثيلين (MB) تحت أشعة الضوء المرئي ، بحيث تم استخدام مصباح زينون بقوة 500w لإزالة الأطوال الموجية التي اقل من 420 nm لتوفير ضوء مرئي بكفاءة 185mw.cm^{-2} .

تم تقييم النشاط التحفيزي للمركب الهجين TiO_2/GR عن طريق تفكك MB وكانت النتائج كالتالي:

تم ادمصاص كمية كبيرة من جزيئات الصبغة على سطح مركبات الجرافين المهجنة ،في حين بقيت معظم جزيئات الصبغة في محلول TiO_2 النقي.

يعود تحسين أداء التفكك الضوئي للمحفز المهجن TiO_2/GR إلى الناقلية الممتازة ومساحة السطح النشطة الكترونيا ، بالإضافة إلى ذلك ، تعزز الاستجابة الضوئية الممتدة نشاط التحفيز الضوئي بتثبيت TiO_2 على سطح الجرافين [10].

والآلية موضحة في الشكل (4-III):



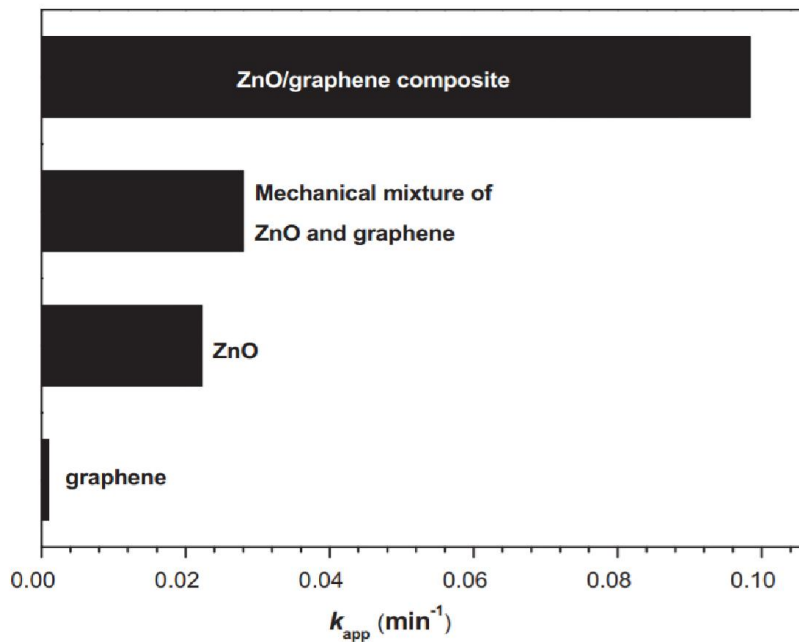
الشكل (4-III): آلية التحفيز الضوئي للمركب TiO_2/GR [8]

خلاصة:

نظرا إلى أن وجود الجرافين يؤدي إلى زيادة المساحة السطحية الفعالة للمحفز الضوئي TiO_2 يعني زيادة ادمصاص كمية اكبر من الملوث على سطح المحفز، إضافة إلى ذلك إمداد منطقة التوصيل بالالكترونات بحيث تصبح الكثافة في منطقة التوصيل اكبر من TiO_2 .

7.III. تحسين فعالية التحفيز الضوئي للمركب ZnO عن طريق التهجين بالجرافين ودراسة الآلية

تمت دراسة آلية التحفيز الضوئي باستخدام المركب الهجين ZnO /GR من طرف Liwu et al عن طريق تفكك أزرق الميثيلين (MB) تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية ($\lambda=355\text{ nm}$). أجريت تجارب التحفيز الضوئي عن طريق تفكك أزرق الميثيلين (MB) حيث تم استعمال كميات مختلفة من الجرافين لتكوين المركب الهجين ZnO /GR . والنتائج موضحة في الشكل (5-III):



الشكل (5-III): ثابت معدل التفاعل لتفكك MB للمركبات ZnO النقي، خليط ZnO /GR، المركب المهجن ZnO /GR .

- نلاحظ انه باستعمال الجرافين لوحده كانت النتائج ضعيفة جدا لا تكاد تذكر معدل سرعة التفكك لها
كما نلاحظ باستعمال المحفز ZnO لوحده أعطى نتيجة لكن معدل التفكك لم يتجاوز 0.02min^{-1} .
-كفاءة التحفيز زادت عندما أضفنا المحفز في المزيج في وسط الجرافين لكن عند استعمال المادة الهجينة GR بحيث جزيئات المحفز مثبتة على سطح صفائح GR أعطى نتائج رائعة جدا.
-يظهر ZnO النقي ثابت معدل التفاعل K يبلغ 0.022min^{-1} . بينما تظهر عينة ZnO المهجنة مع 0.1wt% (نسبة مئوية كتلية) من الجرافين ثابت معدل تفاعل قدره 0.047min^{-1} ، وهو أسرع مرتين من ZnO وحده .

-أظهرت العينة التي تحتوي على 3 wt % من الجرافين نشاطا أعلى حيث وصل ثابت معدل التفاعل إلى القيمة $K=0.098\text{min}^{-1}$ ، وبالتالي تتضاعف سرعة التفكك للملوث MB 3 أضعاف مقارنة بعينة ZnO لوحدها .

يتم أيضا قياس إجمالي الكربون العضوي (TOC) ، ووجد أن نسبة إزالة الكربون العضوي الكلي هي 80% للمركب المهجن ZnO /GR (3wt%) و اقل من 40% للمركب ZnO بعد 30 دقيقة من تفاعل التحفيز الضوئي.

من خلال هذه النتائج أصبح من الواضح أن الكمية المثلى لتعزيز نشاط المركب المهجن ZnO /GR هي 3wt% ، وعندما تجاوزت الكمية 3wt% من الجرافين ينخفض نشاط التحفيز الضوئي للمركبات المهجنة ويمكن أن يعزى هذا إلى ظاهرة مفعول الشاشة (screen effect) بحيث أن كمية GR الزائدة يقلل من الشدة التي تصل إلى جزيئات المحفز ZnO ، ويؤدي هذا إلى زيادة الامتصاص وتشتت الفوتونات من خلال الجرافين الزائد في النظام الضوئي [11] .

خلاصة:

من الواضح أن الكمية المثلى للجرافين التي تعزز النشاط التحفيزي الضوئي للمركب المهجن هي الكمية 3wt% .

يمكن تفسير الأداء العالي للمركب المهجن ZnO /GR مقارنة بالمحفز ZnO لوحده في عملية التحفيز الضوئي إلى الهيكل ثنائي الأبعاد وناقليته الكهربائية في نقل الإلكترونات بكفاءة وبالتالي فإن إمكانية إعادة تركيب الأزواج e^-/h^+ تتناقص .

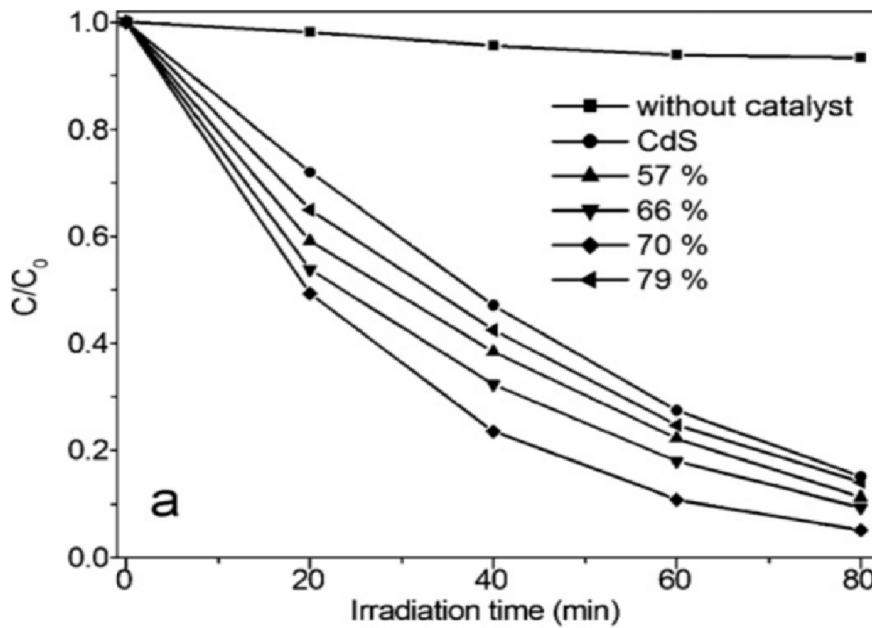
إن زيادة نشاط التحفيز الضوئي للمحفز ZnO بعد تهجين الجرافين يعود إلى كفاءة الفصل الأعلى لأزواج ثقب الإلكترون الناتجة عن الفصل السريع للشحنة المولدة ضوئيا وتنشيط إعادة تركيب أزواج ثقب الإلكترون ، مما يؤدي إلى زيادة عدد الثقوب المشاركة في الأكسدة الضوئية، وبالتالي يمكن للإلكترونات المثارة ضوئيا في المحفز الضوئي ZnO /الجرافين أن تنتقل بسهولة لتكوين جذور مثل $O_2^{\bullet-}$ من خلال التفاعل مع O_2 الممتص على السطح. و سيؤدي تعزيز فصل حامل الشحنة إلى المزيد من أنواع الأكسجين المتفاعلة (مثل $O_2^{\bullet-}$ ، $OH^{\bullet}$) [12] .

8.III. تحضير مركب CdS/GR ودراسة مدى فعاليته في التحفيز الضوئي

كبريتيد الكاديوم CdS هو احد أشباه الموصلات ويمكن تطبيقه في العديد من المجالات مثل الثنائيات الباعثة للضوء ،والخلايا الشمسية والمحفزات الضوئية ، وما إلى ذلك. تسهل فجوة النطاق الضيقة للمحفز CdS (2.42ev) استخدام الضوء المرئي، وهذا يجعل CdS مرشحا تنافسيا كمحفز ضوئي.

قام Kai et al سنة 2011 بتحضير محفز ضوئي هجين CdS/GR ، باستخدام GO كمادة أولية الذي تم تحضيره بطريقة هامرز المعدلة (Hummers) .

تم قياس النشاط التحفيزي الضوئي للمركبات المهجنة CdS/GR بمحتويات مختلفة من CdS عن طريق التفكك الضوئي للملوث Rh-B في محلوله المائي تحت أشعة الضوء المرئي والنتائج موضحة في الشكل (6-III):



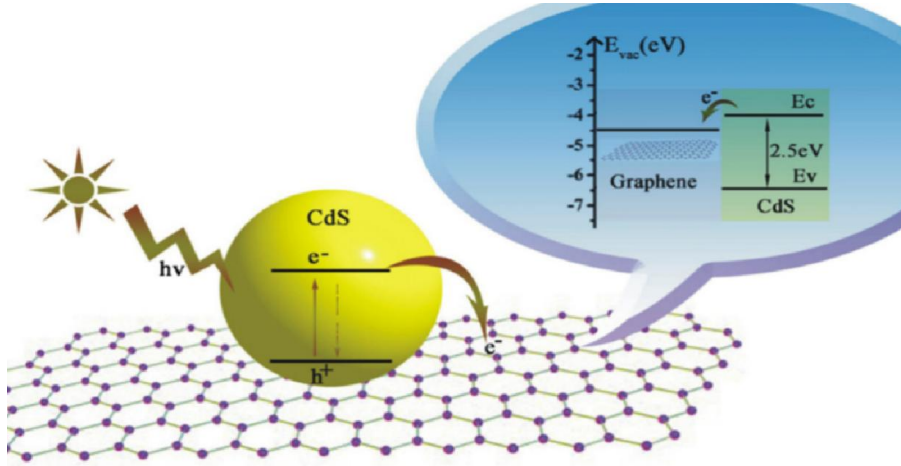
الشكل (6-III): التفكك الضوئي لـ Rh-B المحفز بواسطة CdS و CdS/GR باستعمال كميات مختلفة من CdS تحت اشعة الضوء المرئي .

-تسببت مركبات CdS و CdS/GR في تفكك الملوث Rh-B واطهر المركب الهجين نشاط تفكك ضوئي أعلى من CdS النقي.

-اظهر CdS/GR الهجين المحتوي على 70% CdS فعالية تفكك أعلى للملوث Rh-B ويبدو أن النشاط أعلى من محفز Cds النقي .

-بالنسبة لمركبات CdS/GR ذات محتويات CdS المنخفضة (66% و 57%) يكون نشاط التحفيز الضوئي اقل نسبيا .

فسر النشاط العالي للمركب الهجين CdS/GR في تفكك Rh- B إلى الحجم الأصغر للمحفز CdS ونقل الالكترونات من CdS إلى الجرافين حيث انه صغر حجم CdS وتشتته جيدا يؤدي إلى الادمصاص الكافي لجزيئات الصبغة كما هو موضح في الشكل (7-III):



الشكل (7-III): نقل الشحنة بين الجرافين و CdS تحت اشعة الضوء المرئي .

النسبة المئوية الكتلية من CdS في العينة التي أعطت أعلى نشاط تحفيزي ضوئي هي 70% [13] .

خلاصة:

تم إثبات أن المركبات النانوية المهجنة هي محفزات نشطة للغاية لإنتاج المزيد من جذور الهيدروكسيل المسؤولة عن عملية التحفيز الضوئي كما يعزز الجرافين فصل و نقل الالكترونات بكفاءة [14] .

9.III.دراسة أداء المحفز الضوئي P25 /GR مرتفع الأداء

في سنة 2009 حضر Wang et al محفز ضوئي نانوي P25 /GR المتشكل من صفائح الجرافين المثبت عليها المحفز الضوئي النانوي TiO_2 (P25) و لتقييم قدرة امتصاص الأصباغ تمت مقارنة نشاط التحفيز الضوئي للمحفز P25 /GR مع P25 لوحده في عملية التفكك الضوئي لآزرق الميثيلين (MB) بالأشعة المرئية ($\lambda > 400\text{nm}$) و الأشعة فوق البنفسجية .

- لخصت النتائج المتحصل عليها في جدول(III-4) و جدول(III-5):

جدول(III-2): تفكك الضوئي لآزرق الميثيلين تحت الأشعة فوق البنفسجية.

المدة المستغرقة تفكك الصبغة	نسبة تفكك الصبغة	المركبات	الصبغة
أقل من 1h	85%	P25/GR	MB
1h	25%	P25	

جدول(III-3): تفكك الضوئي لآزرق الميثيلين تحت الأشعة المرئية.

المدة المستغرقة تفكك الصبغة	نسبة تفكك الصبغة	المركبات	الصبغة
أكثر من 1h	65%	P25/GR	MB
أكثر من 1h	12%	P25	

من الواضح أن المادة الهجينة P25/GR أكثر كفاءة في تفكك صبغة MB بواسطة التحفيز الضوئي نظرا لأنه في أقل من 1h وصلنا إلى نسبة 85 % بينما TiO_2 (P25) لوحده دون وجود المادة الهجينة الجرافين لم تتجاوز 25% بعد ساعة كاملة من التشعيع .
في كلتا الحالتين (التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية) وجود الجرافين كان لديه دور في تحسين وزيادة كفاءة التحفيز الضوئي .

فسر تقدم نسبة نشاط التحفيز الضوئي للمركب النانوي P25/GR عن مركب P25 بالبنية الالكترونية المميزة للجرافين وكذلك بزيادة امتزاز الصبغة وتوسيع نطاق امتصاص الضوء لنقل الشحن [15] .

خلاصة:

بشكل عام، مع إدخال الجرافين تظهر المركبات المهجنة نشاط تحفيزي واستقرار ضوئي اعلي من أشباه الموصلات النقية بسبب زيادة المساحة النوعية للنشطة للمحفز الضوئي بعد نشره وتثبيتته على صفائح الجرافين وكذلك البنية الالكترونية المميزة للجرافين والتي تمثل مصدرا هاما للالكترونات.

المراجع:

- [1] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J. (2016). Graphene in photocatalysis: a review. *Small*, 12(48), 6640-6696.
- [2] Komarneni, S. (2003). Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. *Current science*, 1730-1734.
- [3] KhANTOUL, A. R., & Sebais, M. (2018). *Elaboration des Couches minces du Semi-conducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques* (Doctoral dissertation)
- [4] Neelgund, G. M., & Oki, A. (2020). ZnO conjugated graphene: An efficient sunlight driven photocatalyst for degradation of organic dyes. *Materials Research Bulletin*, 129, 110911.
- [5] Tobaldi, D. M., Dvoranová, D., Lajaunie, L., Rozman, N., Figueiredo, B., Seabra, M. P., ... & Labrincha, J. A. (2021). Graphene-TiO₂ hybrids for photocatalytic aided removal of VOCs and nitrogen oxides from outdoor environment. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126651.
- [6] Roso, M., Boaretti, C., Pelizzo, M. G., Lauria, A., Modesti, M., & Lorenzetti, A. (2017). Nanostructured photocatalysts based on different oxidized graphenes for VOCs removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(36), 9980-9992.
- [7] Ismail, A. A., Faisal, M., & Al-Haddad, A. (2018). Mesoporous WO₃-graphene photocatalyst for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye under visible light illumination. *Journal of Environmental Sciences*, 66, 328-337.
- [8] Preparation of graphene-TiO₂ nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation
- [9] Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2012). Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 782-796.
- [10] Sun, M., Li, W., Sun, S., He, J., Zhang, Q., & Shi, Y. (2015). One-step in situ synthesis of graphene-TiO₂ nanorod hybrid composites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 61, 280-286.
- [11] Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., & Zhu, Y. (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 382-387.

- [12] Gao, Z., Liu, N., Wu, D., Tao, W., Xu, F., & Jiang, K. (2012). Graphene–CdS composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 258(7), 2473-2478.
- [14] Li, Q., Li, X., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Yu, J. (2015). CdS/graphene nanocomposite photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 5(14), 1500010.
- [15] Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., & Li, J. (2010). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano*, 4(1), 380-386.

خلاصة عامة :

في هذا البحث قمنا بدراسة فعالية الحفز الضوئي للمحفزات الضوئية القائمة على الجرافين في تفكيك الأصباغ العضوية ، حيث أن هذه المحفزات مصنفة على أنها أنصاف نواقل تتميز بفجوات طاقة تدخل ضمن المجال المرئي و فوق البنفسجي يخولها أن تستخدم كمحفزات ضوئية ، وتعتمد عملية التحفيز الضوئي على إنتاج مؤكسدات قوية جدا أهمها جذور الهيدروكسيل $OH^\bullet$ لأكسدة هذه الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة وبسرعة عالية ، حيث يظهر ذلك بوضوح من خلال النتائج المتحصل عليها من خلال الدراسات السابقة و المتمثلة في :

- الفعالية العالية لتقنية التفكك الضوئي الكيميائي المحفز باستعمال المحفزات الضوئية القائمة على الجرافين حيث تم الوصول إلى الإزالة التامة لموث MB بعد ساعة من التشعيع .
 - المحفز TiO_2 ابدى فعالية أكثر مقارنة بالمحفزات الضوئية ZnO و CdS و WO_3 في جميع الوسائط .
 - الهيكل ثنائي الأبعاد للجرافين وناقليته الكهربائية المميزة في نقل الإلكترونات بكفاءة تزيد من مواقع الامتزاز السطحي على سطح المحفز .
- بعد هذه الدراسة النظرية نأمل مستقبلا أن تتاح لنا الفرصة في إجراء دراسات أكثر تعمقا وفي تطبيق هذه الدراسات عمليا للإسهام ولو بالقدر القليل في موضوع في إزالة الملوثات ومكافحة التلوث .

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو الدراسة النظرية لتفكيك الملوثات العضوية عن طريق آلية التحفيز الضوئي الكيميائي لأشباه الموصلات القائمة على الجرافين، من خلال دراسة البحوث السابقة تبين أن الجرافين له اثر واضح في تعزيز كفاءة المحفزات الضوئية في وجوده كدعامة لهذه المحفزات في عمليات التحفيز الضوئي وقد أكدت مجمل النتائج التي تم التوصل إليها في الدراسات السابقة أن الجرافين يزيد من معدل تفكك الملوثات في عمليات التحفيز الضوئي وذلك نظرا لما يتميز به من خصائص هندسية وكيميائية وفيزيائية .

الكلمات المفتاحية: تفكيك الملوثات العضوية، التحفيز الضوئي الكيميائي، أشباه الموصلات، الجرافين، معدل تفكك الملوثات .

Résumé:

Le but de ce travail est l'étude théorique et bibliographique de la dégradation photocatalytique des polluants organiques basé sur le graphène. D'après les résultats obtenus des recherches antérieures le graphène a un effet très important dans l'amélioration de capacité photocatalytique de semi-conducteurs. L'ensemble de ces études ont confirmé que le graphène augmente le taux de dégradation photocatalytique des polluants organique en raison de ses propriétés géométriques, chimiques et physiques.

Mots clés: dégradation photocatalytique, semi-conducteurs, graphène, taux de dégradation.

Abstract :

. The aim of this work is the theoretical and bibliographical study of the photocatalytic degradation of organic pollutants based on graphene. According to the results obtained from previous research, graphene has a very important effect in improving the photocatalytic capacity of semi-conductors. All of these studies have confirmed that graphene increases the rate of photocatalytic degradation of organic pollutants due to its geometric, chemical and physical properties.

Key words: photocatalytic dégradation, photocatalysis, semi-conducteurs, graphene, rate of dégradation.