



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم التطبيقية

قسم هندسة الطرائق

مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان : علوم وتكنولوجيا

شعبة : هندسة الطرائق

تخصص : هندسة كيميائية

من إعداد الطالبة:

فيروز عباسي

الموضوع

تأثير الأكاسيد المعدنية (Al_2O_3, CuO, TiO_2) على إنتاج الهيدروجين

نوقشت يوم : 26/06/2021

أمام اللجنة :

رئيسا	أستاذ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	دونيت صالح
مناقشا	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	قرروح أمال
مشرفا	أستاذ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	سلامي محمد حسان

السنة الجامعية : 2021/2020

شكر و عرفان

الحمد لله و الصلاة و السلام على رسول الله ﷺ و على آله و صحبه و من و الاده

أما بعد :

فإن الأحق والأولى بالشكر هو ذلك البر الرحيم الجواد الكريم الذي ألهمنا الصبر على تحمل المتاعب والعزيمة و على تخطي المصاعب إلى أن أوصلنا مقامنا هذا ثم تفضل علينا بجميل فضله إتمام هذا البحث العلمي المتواضع فله الحمد أولا و آخرأ وله الحمد حمدا كثيرا طيبا مباركا .

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى من ربياني صغيرا * أمي و أبي * حفظهما الله ورعاهما وأطال في عمرهما ثم أتوجه بأخلص آيات الشكر وأسمى معاني الامتنان والتقدير إلى الأستاذ المحترم الدكتور سلامي محمد حسان على اشرافه على هذا العمل و على مشورته و توجيهاته والذي منحني الكثير من وقته وكان لرحابة صدره وأسلوبه المميز في متابعة هذا العمل ، أسأل الله العلي القدير أن يجازيه خير الجزاء .

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذ رعاش محمد نصر الدين على ما بذله معي من جهد ووقت و علم ومساعدته و نصائحه و صبره و توجيهه في إتمام هذا العمل ، شكرا جزيلا و أسأل الله أن يجعلها في ميزان حسناته.

و أخلص معاني الشكر للجنة المناقشة لإثراء هذا العمل.

كما لا يفوتني في هذه الفرصة أن أشكر الأساتذة الكرام الذين رافقوني طوال رحلتي الدراسية وكان لهم الفضل بعد الله في أن ينيروا لي طريق العلم و المعرفة أسأل الله أن يجعل ما بذلوه من جهد ووقت و علم في ميزان حسناتهم. الشكر و التقدير إلى كل من علمني وأخذ بيدي و أنار لي طريق العلم و المعرفة ، إلى كل من شجعني في رحلتي إلى التميز و النجاح ، إلى كل من ساندني ووقف بجنبي ، إلى كل من قال لي لا فكان سببا في تحفيزي إلى كل من كان النجاح في طريقه و التفوق هدفه و التميز سبيله ، إليكم جميعا أحبتي كل الشكر و التقدير و الامتنان .

الإهداء

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم و المعرفة ، وأعانني على أداء هذا الواجب

ووفقتني إلى إنجاز هذا العمل أهدي ثمرة هذا المجهود والعمل المتواضع إلى

الوالدين الكريمين سر قوتي و جهدي ، و الحب الذي لا ينتهي أبدا

إلى إخوتي و أخواتي على دعمهم لي ، وإلى كل العائلة

أستاذي الفاضل الذي لطالما أنار لي دربا

و كل من تجمعني بهم صلة رحم و صداقة

و من ساندني في إنجاز هذا العمل

و ساهم في نجاحي و ساعدني

على تخطي أصعب اللحظات

إلى كل هؤلاء أهدي

لهم ثمرة جهدي .

الترميز

تعريف	رمز
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
أيون البوتاسيوم	K ⁺
أيون الهيدروكسيد	OH ⁻
غشاء تبادل البروتون	PEM
خلية التحليل الكهربائي للأكسيد الصلب	SOEC
المحلل الكهربائي	E
طاقة فجوة النطاق	E _g
أكسيد التيتانيوم	TiO ₂
أكسيد الألمنيوم	Al ₂ O ₃
أكسيد النحاس	CuO
نطاق التوصيل	CB
نطاق التكافؤ	VB
قطب الهيدروجين العادي	NHE
إلكترون	e ⁻
فجوة (النيوترون)	h ⁺
جهد الهيدروجين عند نقطة الشحنة	PH pzc
التيار المباشر	AC
فولت متر	V
أمبير متر	A
مولد التيار المباشر (المستمر)	DC
درجة حرارة الجو	T
إشعاع شمسي	R
الإنتاج عند المحفز الضوئي	V _p
الإنتاج عند الشاهد	V _T
النسبة (التحسين أو التثبيط)	R%

قائمة الجداول

ص	العنوان	الرقم
3	أهم الخصائص الفيزيائية لغاز الهيدروجين	الجدول I. 1
5	يوضح مكونات الغاز الصناعي الناتج عند تغويز الفحم	الجدول I. 2
36	يوضح الأكاسيد المعدنية المختارة في التجربة وتركيبها الكيميائي وبعض خصائصها	الجدول III. 3

قائمة الأشكال

ص	العنوان	الشكل
2	دورة حياة الهيدروجين	الشكل I. 1
4	يوضح كثافة الطاقة النوعية لناقلات الطاقة المختلفة	الشكل I. 2
4	مخطط يوضح أهم المصادر الرئيسية لإنتاج الهيدروجين	الشكل I. 3
7	رسم التخطيطي يوضح للنظام الشمسي -الهيدروجيني	الشكل I. 4
8	رسم يوضح آلية عمل خلية التحليل الكهربائي للماء	الشكل I. 5
10	تأثير درجة الحرارة على جهد خلية المحلل الكهربائي (قلوية)	الشكل I. 6
10	تأثير المسافة بين الأقطاب الكهربائية على أداء الخلية	الشكل I. 7
11	تأثير تركيز المنحل بالكهرباء (KOH) على أداء الخلية	الشكل I. 8
12	يوضح التحليل الكهربائي القلوي	الشكل I. 9
12	يوضح التحليل الكهربائي للحمض	الشكل I. 10
13	مبدأ التحليل الكهربائي بدرجة حرارة عالية حسب نوع المنحل بالكهرباء	الشكل I. 11
18	يوضح آلية عمل المحفز الضوئي	الشكل II. 1
18	يوضح بعض المحفزات الضوئية مع إمكانات نطاقاتها (VB ،BC) وفجواتها	الشكل II. 2
19	آلية تفكك الماء على المحفز الضوئي	الشكل II. 3
19	مخطط يوضح حزم الطاقة للعناصر الكهربائية للعوازل (أ) -لأشباه النواقل (ج) - للنواقل(ب)	الشكل II. 4
23	يوضح آلية عمل مساعد المحفز الضوئي	الشكل II. 5
24	يوضح تحسيس الأصباغ لأشباه الموصلات الضوئية	الشكل II. 6
25	يوضح آلية اقتران المحفزات الضوئية	الشكل II. 7

30	يوضح موقع ولاية ورقلة	الشكل 1.III
31	بيانات المناخ لمنطقة ورقلة	الشكل 2.III
31	رسم تخطيطي تجريبي لإنتاج الهيدروجين الشمسي	الشكل 3.III
32	الأسلاك الكهربائية	الشكل 4.III
32	مولد التيار المباشر (DC)	الشكل 5.III
33	جهاز الفولط ميتر	الشكل 6.III
33	جهاز قياس التيار الكهربائي	الشكل 7.III
34	عداد الطاقة الشمسية (ماك سولار)	الشكل 8.III
34	جهاز قياس الرطوبة	الشكل 9.III
35	ميزان الحرارة	الشكل 10.III
35	مخبر مدرج 500 مل	الشكل 11.III
37	محللات كهربائية	الشكل 12.III
39	الإشعاع الشمسي ودرجة حرارة الجو بدلالة الزمن	الشكل 13.III
40	درجة حرارة المنحل بالكهرباء (KOH) بدلالة الزمن	الشكل 14.III
41	تمثيل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي CuO مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 15.III
41	تمثيل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي TiO ₂ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 16.III
42	تمثيل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي Al ₂ O ₃ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 17.III
42	مخطط يوضح نسبة (تنشيط) في إنتاج الهيدروجين بتأثير المحفزات الضوئية	الشكل 18.III
43	يمثل إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين TiO ₂ -CuO مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 19.III
44	يمثل إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين TiO ₂ -Al ₂ O ₃ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 20.III
44	مقارنة CuO - Al ₂ O ₃ يمثل إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين بوجود الشاهد بدلالة الزمن	الشكل 21.III
45	مخطط يوضح نسبة (تحسين أو تنشيط) في إنتاج الهيدروجين بتأثير المحفزات الضوئية المقترنة	الشكل 22.III

الفهرس

I.	شكر و عرفان
II.	الاهداء
III.	الملخص
IV.	الترميز
V.	قائمة الجداول
VI.	قائمة الأشكال
VII.	مقدمة عامة

الجزء الأول : الدراسة النظرية

الفصل الأول: الهيدروجين شعاع حامل للطاقة 1-14

1	I. 1- المقدمة
2	I. 2- معلومات عامة حول الهيدروجين
2	I. 3 - خواص الهيدروجين
3	I. 4- مزايا استخدام الهيدروجين كحامل للطاقة
4	I. 5 - طرق إنتاج الهيدروجين
5	I. 5-1 - الهيدروجين من الوقود الأحفوري
5	I. 5-2- الهيدروجين من الغاز الطبيعي
6	I. 5-3- الهيدروجين من الفحم
6	I. 5-4 - الهيدروجين من الطاقة النووية
7	I. 5-5- الهيدروجين من الكتلة الحيوية
7	I. 6 - إنتاج الهيدروجين باستغلال مصادر الطاقات المتجددة
7	I. 6 - 1 - التحليل الكهربائي للماء
8	I. 6- 1 - 1 - مكونات خلية التحليل الكهربائي للماء
9	I. 6- 1 - 2 - مبدأ عمل الخلية
9	I. 6- 1 - 3 - العوامل المؤثرة على أداء الخلية
9	أ - تأثير درجة الحرارة
10	ب - تأثير المسافة بين الأقطاب الكهربائية
11	ج - تأثير تركيز المنحل بالكهرباء
11	I. 6-2-أنواع التحليل الكهربائي
11	I. 6-2-1-التحليل الكهربائي القلوي
12	I. 6- 2 - 2 - التحليل الكهربائي للحمض (غشاء تبادل البروتون) PEM
13	I. 6-2-3- التحليل الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة
13	I. 7- تطبيقات الهيدروجين
14	I. 8-الخاتمة

الفصل الثاني : إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز الضوئي.....16-26

- 16..... 1.II - المقدمة
- 17..... 2.II - تعريف عملية التحفيز الضوئي والمحفز الضوئي
- 17..... 1-2.II - عملية التحفيز الضوئي
- 17..... 2-2.III - المحفز الضوئي (أشباه النواقل)
- 18..... 3.II - خصائص المحفز الجيد
- 19..... 4.II - فكرة عامة للتفكيك على جزيئ المحفز الضوئي
- 20..... 5.II - آلية تحلل الماء بالاعتماد على المحفزات الضوئية
- 20..... 1-5.II - الامتزاز
- 20..... 2-5.II - إثارة الصور
- 20..... 3-5.II - انتشار الحمل
- 20..... 4-5.II - تفاعل اختزال / الأكسدة
- 21..... 6.II - العوامل المؤثرة في عملية التحفيز
- 21..... 1-6.II - تأثير الرقم الهيدروجيني
- 21..... 2-6.II - تأثير درجة الحرارة
- 21..... 3-6.II - تأثير شدة الضوء
- 22..... 4-6.II - تأثير التركيب البلوري للمحفز الضوئي
- 22..... 7.II - مجال تطبيق المحفز الضوئي
- 22..... 8.II - تعديل المحفز الضوئي لزيادة إنتاج الهيدروجين
- 23..... 1-8.II - منشطات
- 23..... 2-8.II - التحسس بالأصباغ
- 24..... 3-8.II - إقتران المحفزات الضوئية
- 26..... 9.II - الخاتمة

الجزء الثاني : الدراسة التطبيقية

الفصل الثالث : الدراسة تجريبية.....46-29

- 29..... 1.III - المقدمة
- 30..... 2.III - الهدف من العمل التجريبي
- 30..... 3.III - التعريف بالمنطقة
- 31..... 4.III - تصميم المحلات الكهربائية
- 32..... 5.III - أدوات النموذج التجريبي
- 34..... 5-1.III - أجهزة القياس المستخدمة في التجارب
- 36..... 6.III - المحفزات الضوئية المستخدمة في التجارب
- 36..... 7.III - طريقة العمل

38.....	III .8- العوامل المقاسة خلال التجارب
38.....	III .9- الإجراءات التجريبية
38.....	III .9-1- التجربة الاولى
38.....	III .9-2- التجربة الثانية
38.....	III .9-3- طريقة قياس الحجم والنسبة (التحسين أو التثبيط) في التجربة
38.....	أ - قياس الحجم خلال ساعة واحدة
39.....	ب - النسبة (التحسين أو التثبيط)
39.....	III .9-3- النتائج والمناقشات
46.....	III .10- الخاتمة
47.....	الخاتمة العامة
50-49-48.....	المراجع

مقدمة عامة

لقد تزايد الاهتمام بمصادر الطاقات المتجددة والتي قد باتت هذه الأخيرة من أهم مواضيع الساعة لاقتصاد العالم الطاقوي ، بعد الأزمات التي صاحبها تغيرات في أسعار الطاقة الأحفورية (البترول والغاز) على غرار التلوث الذي يسببه للبيئة من إحتباس حراري ونسوب في طبقة الأوزون [1] ؛ إذ دخلت مسألة الطاقة القرن الحادي والعشرون محملة بأعباء الماضي ، فقد تزايد الطلب على الطاقة في كل أنحاء الكرة الأرضية لتشمل كل النشاطات البشرية ، حيث وجدت الحكومة نفسها أمام مشاكل عميقة منها :

- تأمين مصادر الطاقة الكافية.
- خفض كلفة الطاقة المتوفرة.
- خفض الأضرار البيئية في عمليات تحويل الطاقة.
- الوصول للأمن الطاقوي لطمأننة الصناعة و الزراعة [2] .

ومن هذا المنطلق فقد بدأ التفكير بشكل جدي في بديل للطاقة ، ولعل أهم مجال تطرق إليه العلماء في العقود الأخير كمصدر طاقوي متجدد هو مجال الطاقة الشمسية ، نظرا لأنها دائمة لا تنضب ويمكن تحويلها إلى أنواع أخرى من الطاقة الحرارية والكهربائية ، كما أنها تعد أنظف مصادر للطاقة فقد تركزت الأبحاث والتجارب على تطويرها والاستفادة منها لتغطية حاجة الإنسان ، وبالرغم من أهمية الطاقة الشمسية البالغة إلا أنها لا تخلو من المشاكل ، فعدم إستمراريتها خلال يوم يؤدي إلى مشاكل عملية في استخدامها ، كما يتحتم على المستخدم التواجد مكان سقوط الأشعة و لا يمكن نقلها أو تخزينها لفترة زمنية طويلة [3].

وكان تطوير الطرق التقنية لتوليد مصادر الطاقة من مصادر متجددة أحد أهم الاتجاهات التي تتعاون فيها العلوم السياسية و التطبيقية ، مثل الحصول على الهيدروجين بتفكيك مركبات متوفرة بكثرة في الطبيعة ناهيك عن الطاقات الحيوية على مستوي الخلية ، و الكتل الكبيرة ودمج العلوم البيولوجية مع الطاقوية [2] . لذلك يأتي الهيدروجين كحل لهذه المشكلة ؛ إذ من الممكن تخزينه في أي وقت وفي أي مكان وبطرق متعددة كما يمكن نقله بطرق مختلفة أيضا و يمكن إنتاج الهيدروجين من خلال مجموعة متنوعة من التقنيات ، ولعل الخيار الأكثر ملائمة للحصول على الهيدروجين يكون عن طريق التحليل الكهربائي للماء والذي يستخدم بالطاقة الشمسية .

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة تحديد تأثير و سلوك الأكاسيد المعدنية الثلاثة (TiO_2 و AL_2O_3 و CuO) إما على حدا أم مقترنين في شكل أزواج على إنتاج الهيدروجين ، عن طريق التحليل الكهربائي للماء و باستغلال الطاقة الشمسية . ولفهم آلية تأثير الأكاسيد المعدنية الثلاثة على إنتاج الهيدروجين تم تصميم مبسط لتجربة علمية في منطقة ورقلة ، وهذه التهيئة ستؤمن قاعدة انطلاق لبحث عملي أكبر وأدق في قيادة تحولات الطاقة وتأمين أحد أنظف مصادر الطاقة المستقبلية [2] . ويشمل هذا البحث ثلاثة فصول :

الفصل الأول : يحتوي على معلومات عامة حول الهيدروجين وخصائصه وطرق إنتاجه ، وبطريقة خاصة التحليل الكهربائي للماء ومبدأ عمله لإنتاج الهيدروجين .

الفصل الثاني : تقديم معلومات حول التحفيز الضوئي ومساهمته في عملية تحلل المياه ، بالإضافة إلى تقنيات تحسين أدائها تحت المنطقة المرئية من الإشعاع الشمسي .

الفصل الأخير : يتعلق بالدراسة التجريبية لإنتاج الهيدروجين وتصميم محلل كهربائي ، عرض وتفسير النتائج التي تم الحصول عليها .

أخيرًا ، نهي العمل بخاتمة عامة . [4]

الدراسة النظرية

الفصل الأول :

الهيدروجين شعاع حامل للطاقة

1.I- المقدمة :

في الوقت الذي تنحصر فيه الشمس الوقود الأحفوري (الغاز والبتروول) يشهد العالم ولادة مصادر أخرى للطاقة البديلة والتي ستقوم بقدرتها على إعادة هيكلة الحضارة الإنسانية ، و إحداث تغييرات جذرية في طبيعة الأسواق المالية والظروف السياسية والاجتماعية ، وهي حضارة الهيدروجين (وقود المستقبل) وعلى ذلك فإننا على أعتاب انقلاب اقتصادي قوامه الهيدروجين .

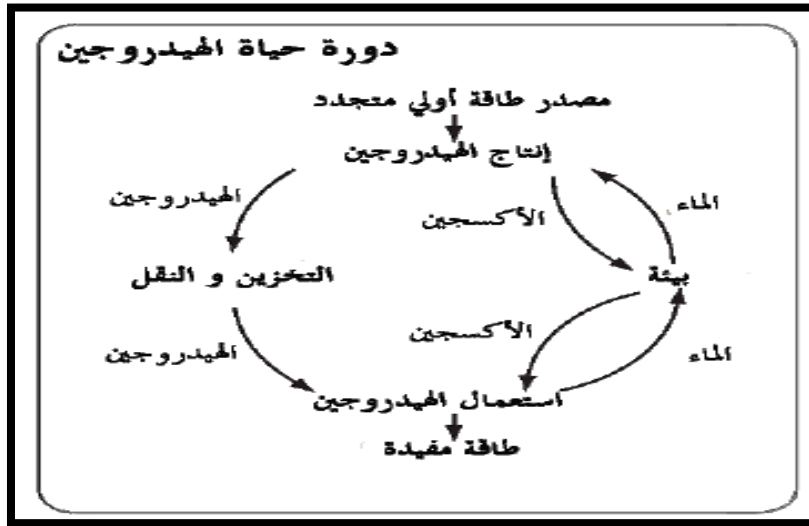
تعتبر الأبحاث الحالية في مجال الطاقة هي محاولة إحلال مصادر الطاقة الاحفورية غير المتجددة بمصادر أخرى للطاقة المتجددة ، وتكون متوفرة بشكل كبير وغير مكلفة وأقل تلوثاً للبيئة ، و قد إهتم الباحثون باستخدام الهيدروجين باعتباره العنصر الأكثر تواجداً ؛ حيث إن الهيدروجين لا يتواجد في الطبيعة حراً بل يوجد على شكل مركبات متحدة مع معادن و عناصر أخرى و قد يزيد عددها عن 92 عنصراً ، والمركب الأكثر تواجداً فيه هو الماء و المركبات الأكثر شيوعاً تحتوي H_2O كما أنه العنصر الأكثر توفراً على سطح الأرض ، حيث يشكل الهيدروجين % 75 من حجم الكون بل هو بحد ذاته ليس مصدراً للطاقة إنما هو حامل للطاقة مثله مثل الكهرباء كما أنه يمتلك أعلى قيمة حرارية في وحدة الكتلة من بين جميع الحوامل للطاقة المتوفرة على وجه الأرض [5] .

إذ ظهرت في الآونة الأخيرة مجالات استعماله المتعددة وخصوصاً في مجال النقل والفضاء ، كما تتعدد مصادر إنتاجه واستخلاصه ، ولعل أهم تلك المصادر والتي نحن بصدد دراستها إنتاجه عن طريق التحليل الكهربائي للماء ؛ حيث تأتي هذه الأهمية من أنه من الممكن أن تكون إمدادات للطاقة الكهربائية من مصادر طاقة متجددة [6] .

في هذا الفصل سنتطرق إلى معلومات عامة حول الهيدروجين شعاع حامل للطاقة ، وهو الوقود الذي لا ينتج عنه أي انبعاثات ملوثة .

2.I - معلومات عامة عن الهيدروجين :

كان العالم الكيميائي البريطاني هنري كافنديش أول من حدد خصائص الهيدروجين سنة 1766 بعدها بسبع سنوات أعطاه أنطوان لافوازييه اسم (الهيدروجين) الكلمة المكونة من كلمتين اليونانيتين "مكون - الماء" ثم كتب عنه جول فيرن سنة 1874 حيث تنبأ بقدم عهد الهيدروجين اعتقد أن الماء سيصبح يوما وقود ، والهيدروجين والأكسجين المكونة له ستعمل منفردة أو متحدة وستكون مصدرا للحرارة والضوء لا ينضب ، وبكثافة لا يملكها الفحم أي أن الماء هو فحم المستقبل [7] الهيدروجين هو بالفعل غاز غير سام وحيوي قادر على إنتاج الحرارة ، وتشغيل محركات الاحتراق المباشر (محركات الاحتراق الداخلي) بالماء النقي كمخلفات ، ويمكنه حتى إنتاج الكهرباء مباشرة في خلايا الوقود لكنه يوجد في الطبيعة على شكل مركب في الماء و الهيدروكربونات مثل ما هو موضح في الشكل I. (1) ومن هنا تأتي الحاجة إلى إنتاجه فالهيدروجين ليس طاقة ولكنه ناقل للطاقة كما هو الحال مع الكهرباء [8] .



الشكل I. (1) دورة حياة الهيدروجين [3]

I. 3-خواص الهيدروجين :

الهيدروجين هو عنصر كيميائي رمزه **H** ، يتصدر قائمة العناصر الكيميائية في الجدول الدوري وهو غاز عديم اللون والرائحة وغير سام ، وهو أخف من العناصر الموجودة في الطبيعة وأخف ذرة في العناصر الكيميائية ؛ حيث يحتوي على إلكترون واحد سالب الشحنة وبروتون واحد موجب الشحنة وكتلته الحجمية $f = 0.09g/L$ فهو أخف من الهواء بحوالي 14 مرة وله قدرة كبيرة على الانتشار في الجو ووزنه الذري 1.0079 وله نظائر هما الديتريوم و التيتريوم ، ومع ذلك فهو يتواجد في تركيبة مع العناصر الأخرى . الهيدروجين ليس مصدرا رئيسا للطاقة ومع ذلك يصبح حاملا للطاقة عندما ينفصل عن العناصر الأخرى باستخدام مصادر للطاقة ومن المفترض أن يكون الهيدروجين هو الوقود النظيف للطاقة مستقبلا و خاصة لأغراض التخزين ونقل الطاقة ؛ حيث تمثل السعة التخزينية لطاقة الهيدروجين ممتازة لأن الحسابات تبين أن كل كيلوغرام واحد من الهيدروجين يحتوي تقريبا على 33KWh من طاقة [9] . كما أنه يتميز بعدة خصائص فيزيائية وكيميائية كما هو موضح في الجدول I. (1) التالي :

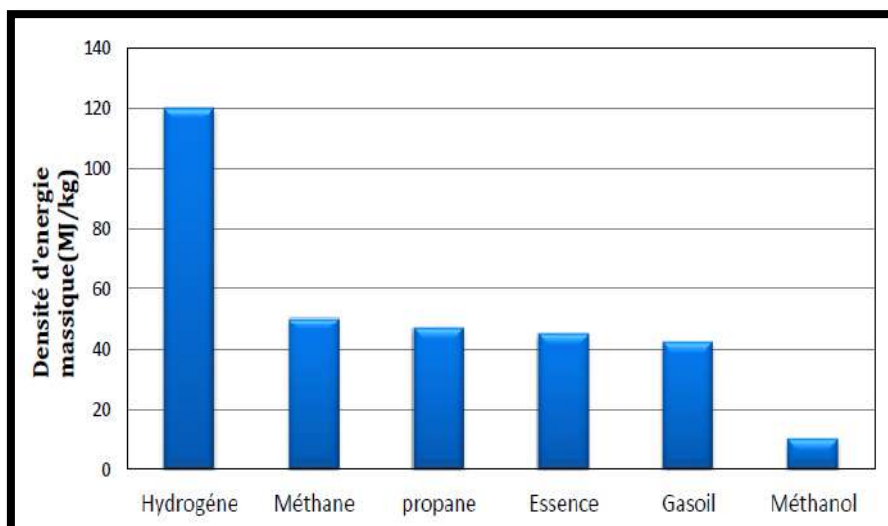
الجدول I.1) أهم الخصائص الفيزيائية لغاز الهيدروجين [4].

الخاصية	القيمة
الوزن الجزيئي	2.01594
كثافة الغاز عند 0 °C و 1 atm	0.08987 kg/m ³
كثافة الصلب عند	858 kg/m ³
كثافة السائل عند -253 °C	708 kg
درجة حرارة الانصهار	-259 °C
درجة حرارة الغليان	-253 °C
درجة الحرارة الحرجة	-240 °C
الضغط الحرج	12.8 atm
الكثافة الحرجة	31.2 kg/m ³
حرارة الانصهار عند -259 °C	58 kJ/kg
حرارة التبخير عند -253 °C	447 kJ/kg
الموصلية الحرارية عند -25 °C	0.019 kJ/(ms °C)
اللزوجة عند -25 °C	0.00892 centipoises
السعة الحرارية (Cp) للغاز عند -25 °C	14.3 kJ/(kg °C)
السعة الحرارية (Cp) للسائل عند -256 °C	8.1 kJ/(kg °C)
السعة الحرارية (Cp) للصلب عند -259.8 °C	2.63 kJ/(kg °C)

I. 4 - مزايا لاستخدام الهيدروجين كحامل للطاقة:

في الآونة الأخيرة برزت أهمية توليد الطاقة من غاز الهيدروجين كما في الشكل I. (2) خاصة أن مصادره على الأرض كثيرة ومتعددة أهمها المخزون المائي الهائل في البحار والمحيطات... الخ ، وخلال السنوات الأخيرة اهتمت الدول بمحاولة استخدام الهيدروجين كحامل للطاقة لامتلاكه العديد من المزايا والمميزات حيث رصدت من أجل ذلك مبالغ كبيرة للحصول على نتائج إيجابية عند تطبيقه في مختلف المجالات ومن أهم هذه المزايا ما يلي : [2]

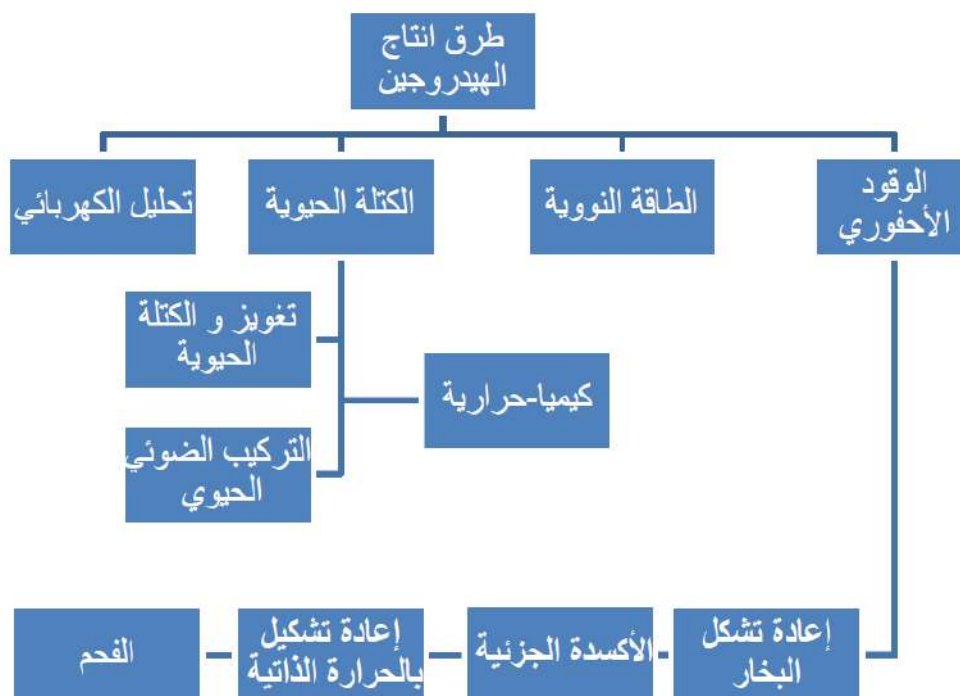
- مصدر للطاقة نظيفة وآمن فهو أقل تلوث من خلال إنتاج صفري للكربون تقريبا.
- يمكن للهيدروجين أن يحل محل الوقود الأحفوري لتوفير الطاقة الكهربائية ووقود النقل.
- استخدام المواد المحلية لإنتاج الهيدروجين مما يؤدي الى استقلالية في مجال الطاقة.
- الهيدروجين العنصر الأكثر توفرا على سطح الأرض .
- الاستفادة من خلال الاستفادة من مصادر الطاقة المتجددة حيث يمكن إنتاجه منها.
- الجودة الاقتصادية للهيدروجين التي يحتمل أن يشكل أسواقا للطاقة العالمية في المستقبل .
- يمكن تخزين وتوزيع الهيدروجين بعدة طرق .
- تطور التكنولوجيا في استعمال الهيدروجين خصوصا في مجال خلايا الوقود .
- ليس للهيدروجين رائحة أو لون فعند استخدامه لا بد من مواد إضافية تدل على وجوده أو تسريبه. [2]



الشكل I. (2) يوضح كثافة الطاقة النوعية لنقلات الطاقة المختلفة [4] .

5.I - طرق إنتاج الهيدروجين:

يمكن إنتاج الهيدروجين من مجموعة متنوعة من المصادر كما هو مبين في الشكل I. (3) الذي يظهر عدة مسارات متنوعة لإنتاجه ؛ حيث يمكن إنتاجه من مواد غنية به مثل الفحم و الغاز الطبيعي و الكتلة الحيوية و الماء و يسلب الضوء على الطرق المدعمة بتوليد الطاقة الكهربائية التي تبرز أهمية هذه المسارات في إنتاج الوقود ويمكن إنتاجه محليا دون الاعتماد على مصادر خارجية [1] .



الشكل I. (3) مخطط يوضح أهم المصادر الرئيسية لإنتاج الهيدروجين [1] .

لإنتاج الهيدروجين يجب مراعاة ثلاثة جوانب و هي :

- المادة الخام يتم استخلاص الهيدروجين بشكل عام من الماء ومن الهيدروكربونات .
- الطاقة اللازمة للإنتاج يمكن أن تكون هذه الطاقة تقليدية أو نووية أو متجددة (الطاقة الشمسية وطاقة الرياح والطاقة الحرارية الأرضية) .
- عملية الإنتاج توجد العديد من العمليات باستخدام الطاقات المختلفة مثل التحلل الضوئي والطاقة الكهربائية مثل التحليل الكهربائي و في أي إنتاج حراري مثل العملية الكيميائية الحرارية [10] .

1-5.I- الهيدروجين من الوقود الأحفوري :

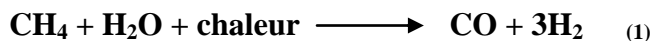
الوقود الأحفوري: هو عبارة عن طاقة كيميائية متشكلة ومختزنة في باطن الأرض ويرجع أصلها إلى تحول بقايا النباتات والحيوانات التي طمرت خلال العصور الجيولوجية الغابرة تحت الأرض ، نتيجة لتعرضها للعديد من العوامل من ضغط ودرجة الحرارة و غيرها والتي تعرف اليوم بالطاقة الأحفورية وتشمل النفط والغاز الطبيعي والفحم الحجري[11]. يصل إنتاج الهيدروجين من الوقود الأحفوري في العالم حاليا إلى 96% (48% من الغاز الطبيعي ، 30 % من النفط % 18 من الفحم) والباقي % 4 عن طريق التحليل الكهربائي للماء بشكل عام ، تبلغ درجة نقاء الهيدروجين من الوقود الأحفوري حوالي 98% على الرغم من أن النقاوة التي تزيد عن 99.99% يمكن تحقيقها باستخدام تقنيات متقدمة وتتعدد طرق إنتاج الهيدروجين من الوقود الأحفوري و الجدول I. (2) يحدد مكونات الغاز الصناعي الناتج عند تغويز الفحم أو إعادة تشكيل البخار و تغويز الفحم [12] .

الجدول I. (2) يوضح مكونات الغاز الصناعي الناتج عند تغويز الفحم [3] .

مكونات الغاز الناتج	نسب مكونات الغاز الناتج
الهيدروجين (H ₂)	29%
أول أكسيد الكربون (CO)	60%
ثاني أكسيد الكربون (CO ₂)	10%
نيتروجين (N ₂) الأرجون (Ar)	1%

2-5.I- الهيدروجين من الغاز الطبيعي :

هناك ثلاث عمليات كيميائية مختلفة تجعل من الممكن إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي ، وهي إعادة تشكيل بخار الميثان والأكسدة الجزئية وإعادة التشكيل الحراري التلقائي . تعتبر عملية إعادة التشكيل بالبخار من أحدث التقنيات اليوم (حوالي 95 % من الهيدروجين المنتج اليوم في الولايات المتحدة يتم عن طريق ميثان لإعادة التشكيل بالبخار) يحول الميثان وبخار الماء إلى الهيدروجين و أول أكسيد الكربون في تفاعل ماص للحرارة [13] .



عادة ما يتم توفير الحرارة المطلوبة عن طريق احتراق جزء من الميثان من غاز التغذية و مطلوب درجة حرارة من 700 إلى 850 درجة مئوية ، وضغط من 3 إلى 25 بار و لحدوث التفاعل يمكن تحويل ثاني أكسيد الكربون الناتج إلى ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين عن طريق تفاعل تحويل الماء والغاز .



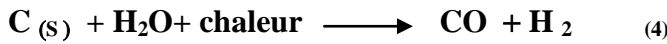
في عملية الأكسدة الجزئية للغاز الطبيعي ينتج الهيدروجين عن طريق الاحتراق الجزئي للميثان (يمكن استخدام البروبان و الميثانول) مع الأكسجين .



نظرًا لأن التفاعل ناشر للحرارة فلا يلزم تسخين خارجي للمفاعل ، و يتم تحويل ثاني أكسيد الكربون الناتج إلى ذرة هيدروجين كما هو موضح أعلاه [5] .

I.3-5-الهيدروجين من الفحم :

هو مورد محلي متوفر و غير مكلف نسبيًا ، المهم أن نلاحظ أنه يمكن إنتاج الهيدروجين من الفحم مباشرة و ذلك عن طريق تغويز الغازات بدلا من استخدام الكهرباء المولدة بالفحم لإنتاج الهيدروجين ، مما يتطلب التدفق في درجة حرارة عالية حيث إنه يتم تحويل الفحم (الكربون) إلى غاز أول أكسيد الكربون و الهيدروجين .



و بما أن هذا التفاعل هو ماص للحرارة ، فإنه يجب إضافة الحرارة كما هو الحال في عملية إعادة تبخير الميثان و تحول CO إلى CO₂ و H₂ و ذلك من خلال التفاعل الكيميائي بين بخار الماء و أول أكسيد الكربون كما لاحظنا سابقا ؛ حيث إن أول أكسيد الكربون الذي يتم إنتاجه كمنتج ثاني من الفحم و يتم التقاطه و تخزينه من أجل أن تكون الانبعاثات الغازية شبه معدومة و بعد إنتاج الهيدروجين من الفحم يصبح ناضجا ونجده أكثر تعقيدا مقارنة من إنتاجه من الغاز الطبيعي لكن تكلفة الهيدروجين الناتجة أعلى لذا يجب أن يستخدم كمصدر للطاقة لوفرتة الكثيرة في العالم [1] .

I.4-5-الهيدروجين من الطاقة النووية :

احتياطات الأرض للطاقة النووية كبيرة هذا هو السبب في أن استخدام الطاقة النووية التي لها ميزة عدم إنتاج ثاني أكسيد الكربون ، و يُنظر إليه على أنه ينتج الهيدروجين و يتم توجيه امكانيات الإنتاج نحو تفكك جزيء الماء وهو أيضا وفير جدًا و يمكن إجراء هذا التفكك بطريقتين :

➤ التحليل الكهربائي للماء بواسطة التيار الكهربائي الناتج عن محطة للطاقة النووية.

➤ الدورات الكيميائية الحرارية الماصة للحرارة و مزودة بواسطة محطة الطاقة النووية .

الدورات الحرارية الكيميائية لها عائد طاقة أعلى من أجل 50% أو حتى 60% في حالة التوليد المشترك للكهرباء ، بهذه الطريقة تُستخدم الطاقة النووية لتوفير الحرارة اللازمة لإجراء تفاعلات هذه الدورات ؛ لأن تفكك الماء يتم بعد عدة تفاعلات و يتم إعادة استثمار منتجاتها الثانوية [2].

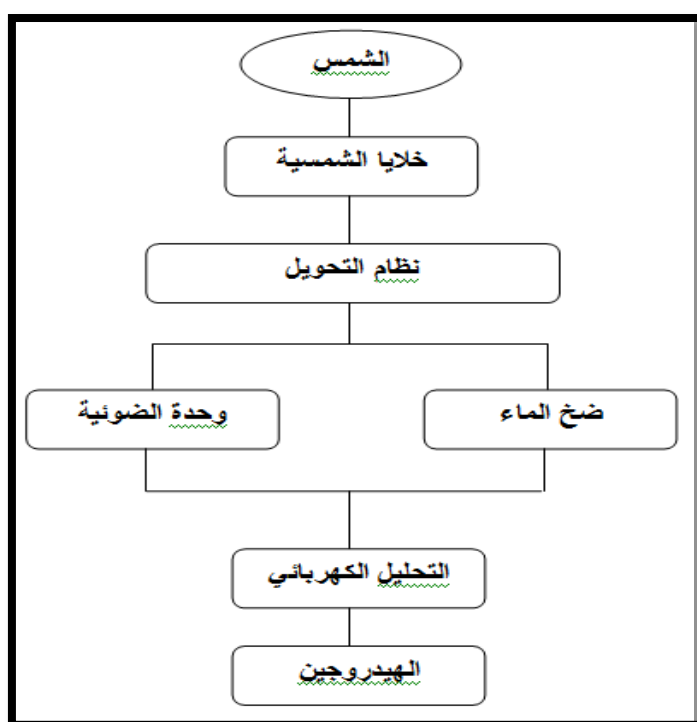
5.5.I-الهيدروجين من الكتلة الحيوية :

يمكن أن تكون الكتلة الحيوية مصدر لإنتاج الهيدروجين لأنها غنية به مثل سرائح الخشب والنفايات الزراعية ، وتتم آلية التحول عند تسخين هذه المواد في جو متحكم به ، تتحول الكتل الحيوية إلى غاز مركب والذي يتكون بشكل أساسي من غاز أول أكسيد الكربون CO وغاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و غاز الهيدروجين H_2 [2] .

و يمكن إنتاجه بعدة طرق مثل التغويز لإنتاج CO_2 و H_2 و بعد تنقيته يعطي الهيدروجين ، واليوم أكثر من 50 محطة في العالم تعمل بتغويز الكتلة الحيوية حتى لو لم تكن مخصصة لإنتاج الهيدروجين بواسطة التحليل الضوئي الكتلّي ، و استخدام بعض الطحالب الدقيقة أو بعض البكتيريا الزرقاء عن طريق تحليل المركبات العضوية من البكتيريا المنتجة مرة واحدة حيث يتم استخدام الهيدروجين أو نقله عبر شبكة الأنابيب [14] .

6.I-إنتاج الهيدروجين باستغلال مصادر الطاقات المتجددة :

توجد هناك عدة طرق شائعة في إنتاج الهيدروجين و ذلك باستخدام الطاقات المتجددة والقابلة للاستغلال ؛ حيث تعتبر طاقة الرياح و الطاقة الشمسية من مصادر الطاقات المتجددة الأكثر استغلالا حاليا ، و يمكن استخدامها كناقلات حيوية لإمدادات الطاقة و ذلك للتطور الحاصل في تقنيات توليد الطاقة الكهربائية من هذين المصدرين كما هو موضح الشكل I. (4) [1] .

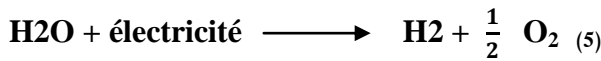


الشكل I. (4) رسم تخطيطي يوضح النظام الشمسي-الهيدروجيني [5] .

1-6.I- التحليل الكهربائي للماء:

التحليل الكهربائي للماء: هو العملية التي يتم فيها فصل الماء إلى عنصرين هما الأوكسجين و الهيدروجين ، و هذا باستخدام الكهرباء حيث إن الطاقة الكلية اللازمة للتحليل الكهربائي للماء تتزايد مع درجة الحرارة ، مما يؤدي إلى انخفاض في الطاقة الكهربائية المطلوبة ، و هي عبارة عن خلية كهربائية تتكون من قطبين مختلفين (الانود و الكاثود) المتصلة بالوسط والماء الذي يتم تحليله يجب أن يكون نقيا بأكبر قدر ممكن ؛ لأن الشوائب تبقى في الجهاز و تتراكم على مدى التحليل الكهربائي [15] و تعتبر أقطاب هذه الخلية الكهربائية خاملة حيث إنها تعمل على زيادة مسار الإلكترونات و تتجمع الأيونات الهيدروجينية مع الإلكترونات في الكاثود لتشكل غاز الهيدروجين .

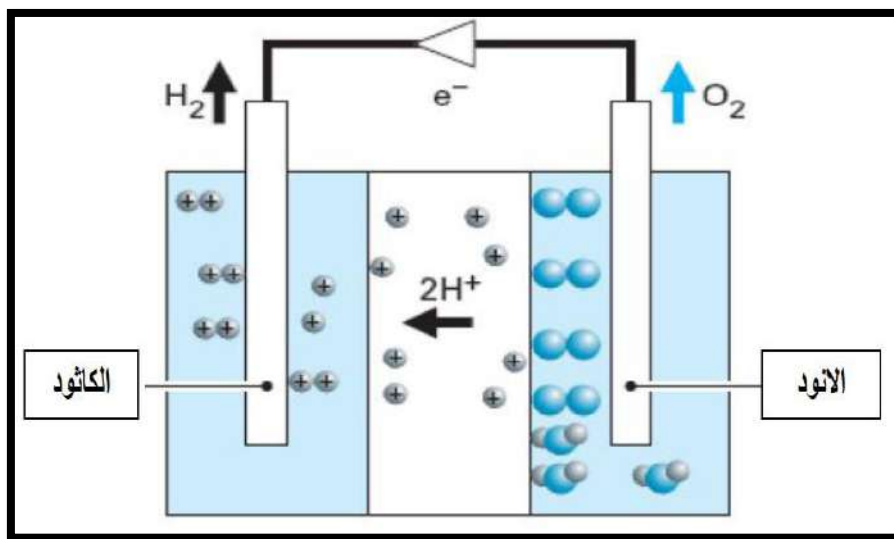
ويعتبر إنتاج الهيدروجين بطريقة التحليل الكهربائي للماء أكثر طريقة شائعة في إنتاج الهيدروجين ، كما أنه لا ينتج ملوثات ولا أي انبعاثات عند قيامنا بهذه الطريقة وتكلفته قليلة نسبيا حيث نوضح أفضل طريقة إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء. [15]



1-1-6.I- مكونات خلية التحليل الكهربائي للماء :

تتكون الخلية من قطبين مغمورين في محلول (أبوني) ويفصل القطبان حاجز أو غشاء نصف نافذ كما هو موضح في شكل I. (5) :

- **المصعد :** هو الذي يحدث فيه الأوكسدة و يسمى أيضا قطب الانود .
- **المهبط :** هو الذي يحدث فيه عملية الإختزال و يسمى أيضا قطب الكاثود .
- **الأقطاب كهربائية :** تعمل على توصيل التيار الكهربائي دون دخول في التفاعل الكيميائي مع مكونات المحلول .
- **المنحل بالكهرباء :** وهي مادة تحتوي على أيونات حرة وهي حاملات التيار الكهربائي في المنحل بالكهرباء .
- **التيار المباشر :** يوفر الطاقة الكهربائية اللازمة لإنشاء أو تفريغ الأيونات في المنحل بالكهرباء. [4]



الشكل I. (5) رسم يوضح آلية عمل خلية التحليل الكهربائي للماء [3] .

I.6-1-2-1-2 مبدأ عمل الخلية :

أثناء تشغيل خلية التحليل الكهربائي وهي خلية مدفوعة بتطبيق جهد خارجي ، يحافظ القطب الموجب على تفاعل الأكسدة مع تحرير الإلكترونات ، بينما يحدث تفاعل الاختزال عند القطب السالب مع امتصاص الإلكترونات ويُعرف القطب الموجب غالبًا باسم "المصعد" والقطب السالب باسم "المهبط" .

يتم توفير الدارة الداخلية بين القطبين بواسطة المنحل بالكهرباء ؛ حيث تتحرك الأيونات السالبة (anions) نحو القطب الموجب وتتحرك الأيونات الموجبة (cations) نحو القطب السالب .

عند توصيل القطبين بمصدر كهربائي مستمر تحت الظروف العادية للحرارة و الضغط ، يتفكك الماء إلى عنصرين الهيدروجين والأكسجين فيتحرر الهيدروجين عند المهبط (cathode) والأكسجين عند المصعد (anode).

يتطلب تقسيم الماء محتوى حراري يصل إلى $\Delta H (298K) = 286 \text{ KJ /mol}$ والذي يوافق الطاقة الكهربائية التي تعادل $V=1.482\text{v}$ [16] .

المعادلات الحاصلة داخل خلية التحليل الكهربائي :

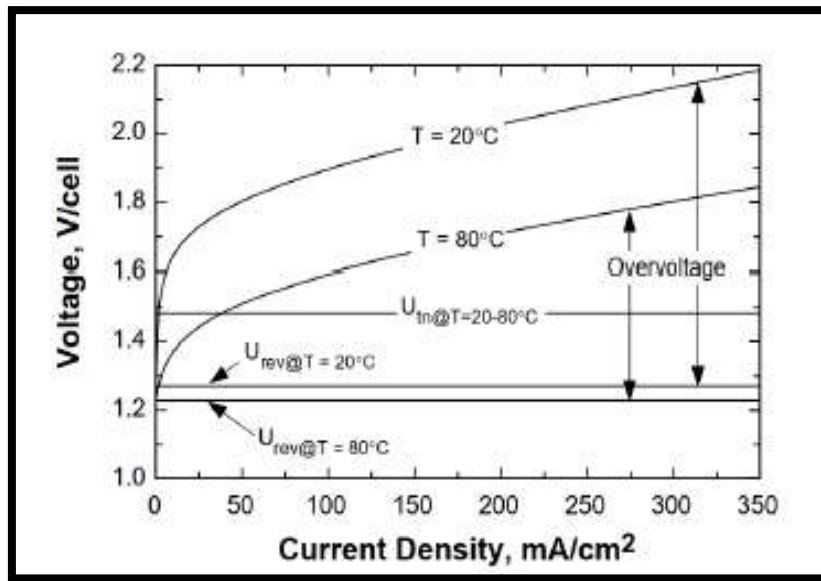


I.6-1-3-العوامل المؤثرة على أداء الخلية :

أ- تأثير درجة الحرارة :

تعتبر الزيادة في درجة الحرارة الطريقة الأكثر شيوعًا لتحسين كفاءة التحليل الكهربائي من خلال ما يجسده الشكل I. (6) لخفض الجهد المطلوب لتحليل الماء ، حيث يوفر تسخين المنحل بالكهرباء زيادة طاقة المنحل ، و تقليل الطاقة الحرة اللازمة

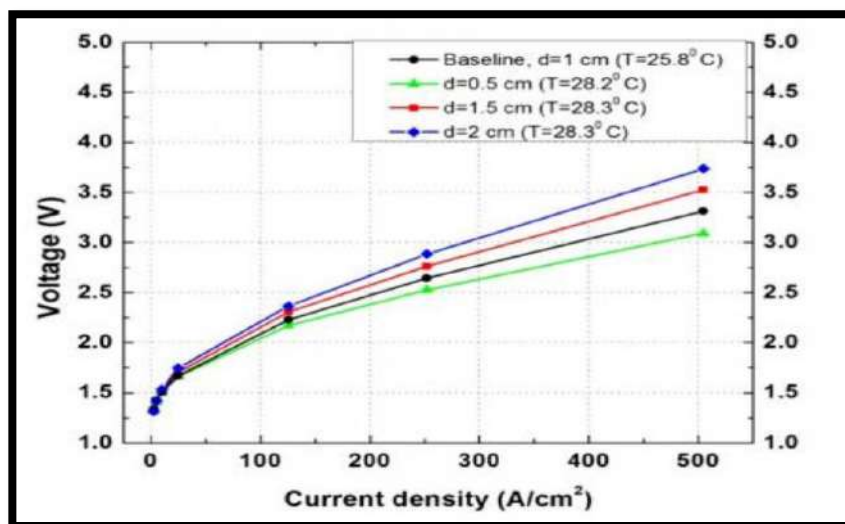
[17] .



الشكل I. (6) تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية للمحلل الكهربائي (قلوية) [3] .

ب- تأثير المسافة بين الأقطاب الكهربائية :

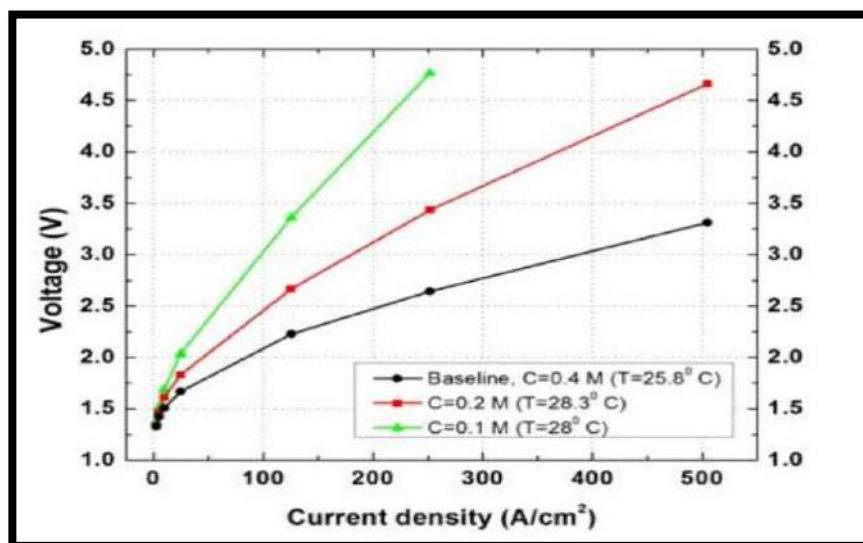
تعتمد مقاومة المنحل بالكهرباء على عوامل مختلفة وهذا ما يوضحه الشكل I. (7) منها المسافة بين القطبين المصعد و المهبط فكلما كانت المسافة بين القطبين أكبر كلما كان الوضع أكثر صعوبة بالنسبة لإنتقال الأيونات من قطب إلى آخر عندما تقل المسافة بين زوجي الأقطاب الكهربائية يزداد أداء الخلية بسبب الانخفاض الناتج عن المقاومة الكهربائية بين الأقطاب الكهربائية التي تؤدي بدورها إلى زيادة التيار الكهربائي [17] .



الشكل I. (7) تأثير المسافة بين الأقطاب الكهربائية على أداء الخلية [3] .

ج- تأثير تركيز المنحل بالكهرباء :

يعتمد الأداء الأومي للتحليل الكهربائي للماء بقوة على تركيز محلول الإلكتروليت بالاعتماد على الشكل I. (8) ، فإن التركيز العالي يعني أن هناك عددًا أكبر من المتفاعلات المتاحة في منطقة سطح القطب للتفاعل عند نفس مدخل الطاقة ، مما يؤدي إلى زيادة في كفاءة إنتاج الهيدروجين . [17]



الشكل I. (8) تأثير تركيز المنحل بالكهرباء (KOH) على أداء الخلية [3] .

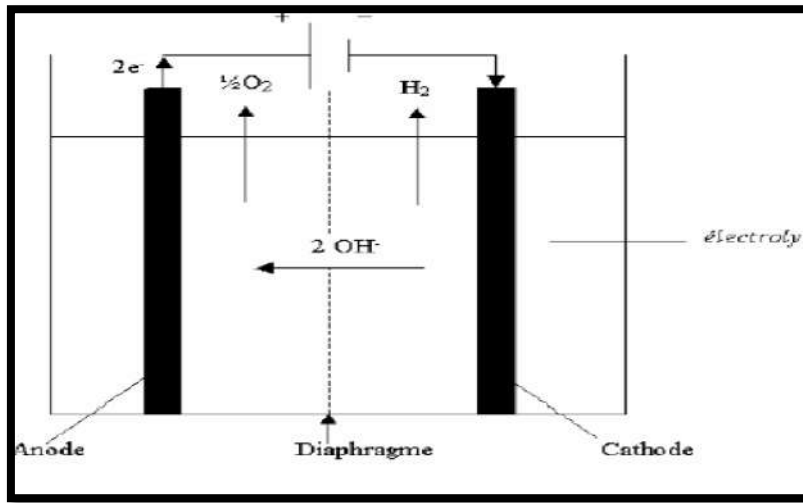
تعتمد كفاءة خلية التحليل الكهربائي عموماً على المواد التي تصنع منها الأقطاب والغشاء الفاصل بينهما والمحلل الأيوني المستعمل أيضاً ؛ حيث يجب أن يكون المحلول الأيوني ناقلاً جيداً للأيونات ، أما المواد المستخدمة للأقطاب فيجب أن تكون مقاومة للتآكل ، كما يجب استخدام ماء نقي للخلية ؛ حيث إن وجود الشوائب في الماء يسبب تلوث للمحلل الأيوني [17] .

I.6-2-أنواع التحليل الكهربائي :

I.6-2-1-التحليل الكهربائي القلوي :

تعتبر هذه التكنولوجيا هي أقدم وأكثر التكنولوجيات استخداماً ، لاعتمادها على محلول مائي هيدروكسيد البوتاسيوم ويفضل هذا المحلول لاختلاف تركيزه ودرجة حرارته ، و هو أساسي في توصيل الأيونات و يحسن من مراقبة كلورداث وشوائب الكبريتات كما في الشكل I. (9) [18] .

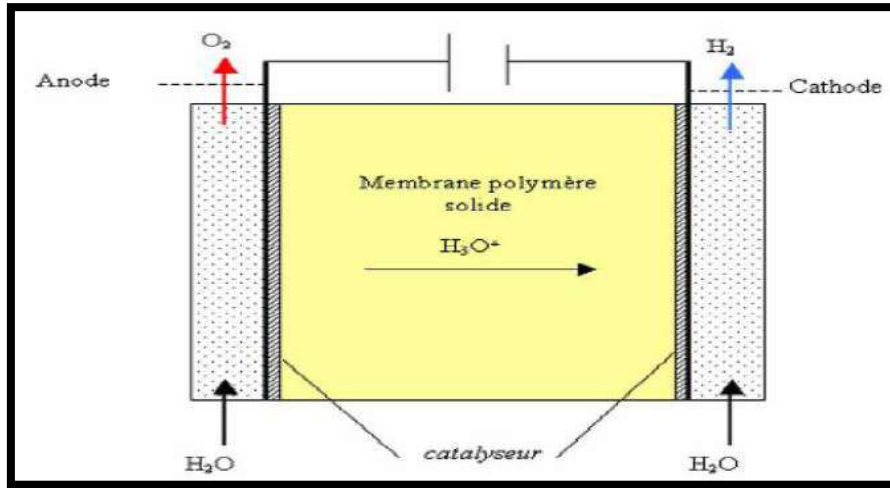
و عادة ما تشمل هذه الوحدات إمدادات للطاقة و خلايا التحليل الكهربائي و وحدة تنقية المياه و وحدة إزالة رطوبة الغاز و وحدة تنقية الهيدروجين و نظام التحكم للضغط ، حيث تعمل هاته التقنيات مباشرة تحت الضغط [18] .



الشكل I. (9) يوضح التحليل الكهربائي القلوي [4] .

I.6-2-2- التحليل الكهربائي للحمض (غشاء تبادل البروتون) PEM :

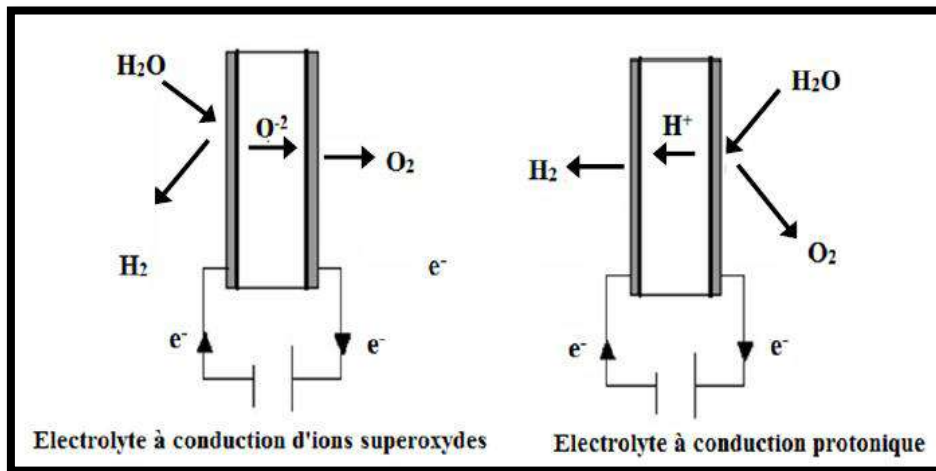
من خلال الشكل I. (10) يتضمن هذا النوع من التحليل الكهربائي على الغشاء النفاذي للبروتونات ، ويتكون الغشاء عادة من بوليمرات و حمض سلفونيك بيورفلود ؛ حيث تعمل أقطابها على تحفيز المعادن التي تسهل اختراقها و يتم تحليل الماء إلى أوكسجين و الإلكترونات و البروتونات في الأنود ، بينما تهاجر البروتونات من خلال الغشاء إلى الكاثود ، ليتم تخفيضها إلى جزيئات الهيدروجين ، و تهاجر الإلكترونات من خلال الدائرة الخارجية إلى الكاثود ، و يمكن إجراؤه في ضغط جوي ، و هو كمصدر للطاقة المتجددة و أفضل من التحليل الكهربائي القلوي ، لوجود اختلاف في الطاقة الكهربائية ، و تبقى الطريقة الأفضل لإنتاج الهيدروجين هي التحليل الكهربائي [19] .



الشكل I. (10) يوضح التحليل للحمض [4] .

3-2-6.I- التحليل الكهربائي بارتفاع درجة الحرارة :

يعمل هذا النوع في تطور خلايا الوقود ، و الأهم من ذلك توفير الكهرباء و الحرارة من أجل الحفاظ على الحرارة العالية و المطلوبة ؛ حيث يهدف هذا النوع من التحليل الكهربائي إلى مقارنته بالنظام الشمسي أو المفاعل النووي ذو درجات الحرارة العالية ، و تعتبر هذه التقنية مماثلة للتحليل الكهربائي القلوي و لكن تستخدم بخار الماء بدلا من الماء السائل ، تدرس هذه الطريقة حاليا إنتاج الهيدروجين مع الأوكسجين كمنتج ثانوي ، و يمكن أن يكون في المستقبل أكثر فعالية من التحليل الكهربائي للماء ، و ذلك لأن بعض الطاقة المطلوبة للتفاعل يمكن توفيرها بالحرارة وهي أقل تكلفة من الكهرباء وهو أكثر كفاءة ، ولا يمكن المقارنة بالتحولات الكيميائية الهيدروكربونية ؛ لأن هذه التفاعلات لا تعتمد على كفاءة فقط بل مع أخذ كمية انبعاث CO_2 ، وبالتالي فإن مصادر الطاقة الحرارية غير كيميائية بما في ذلك مصادر الطاقة الحرارية الأرضية و المفاعلات النووية و المجمعات الشمسية [19] .



الشكل I. (11) مبدأ التحليل الكهربائي بدرجة حرارة عالية حسب نوع المنحل بالكهرباء [4] .

7.I- تطبيقات الهيدروجين :

- يمكن استخدام الهيدروجين في محركات الاحتراق الداخلي ومركبات خلايا الوقود ، كما يمكنه أن يكون وسيلة فعالة لتخزين الطاقة من المصادر المتجددة حيث تعتمد الاستخدامات الفرعية للهيدروجين اليوم على :
- الصناعة الكيميائية : تستخدم بكمية كبيرة في إنتاج الأمونيا (النشادر) وهي المادة الأولية في صناعة الأسمدة.
 - الصناعة الغذائية و الأدوية : هدرجة الزيوت و الدهون و مواد التجميل و غيرها.
 - الصناعة الببتروكيميائية : تكرير النفط و إنتاج الميثانول و غيرها.
 - الصناعة الإلكترونية : إنتاج أنصاف النواقل و الألياف البصرية و غيرها.
 - التوصيل الحراري أعلى من أي غاز آخر.
 - وقود الصواريخ .
 - تبريد المولدات الكهربائية حيث يستخدم الهيدروجين كوسيط تبريد عالي الأداء.
 - المفاعلات النووية كوقود نووي .
 - توليد الطاقة الحرارية و ذلك بحرقه مباشرة في المحطات الحرارية .
 - توليد الطاقة الكهربائية بواسطة خلايا الوقود و التي تعد تقنية حديثة [1] .

8.I-الخاتمة :

تطرقنا في هذا الفصل إلى معلومات عامة حول الهيدروجين باعتباره شعاعا حاملا للطاقة ، مع تحديد مختلف المصادر والطرق المستعملة في إنتاج الهيدروجين ، فإذا إتخذنا عدم مراعاة التأثيرات البيئية فإن إنتاج الهيدروجين من الوقود الأحفوري هي الطريقة المناسبة لذلك ، كما أنه يمكن أن يقترن إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء بفضل الطاقات المتجددة ، وهذا لامتلاكه مجموعة من المزايا الجيدة والمحافظة على البيئة من الانبعاثات الغازية ، و استخدامه كمصدر للطاقة المستقبلية ، مع تحديد أنواع التحليل الكهربائي للماء .

وفي الأخير قمنا بتحديد تطبيقات الهيدروجين التي يمكن أن يستخدم فيها إما عن طريق الاستخدام المباشر أو الاستخدام غير المباشر ، مع ذكر المتطلعات و الآفاق المستقبلية للطاقة الهيدروجينية وعليه فإن استعمال الهيدروجين كمنتج للطاقة يكمن في نوع المصدر و كذلك في التأثيرات البيئية .

الفصل الثاني :

إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز

الضوئي

II. 1- المقدمة :

من المتوقع أن يعتمد نجاح مخططات الطاقة المستقبلية بشكل كبير على انتقال عقلاي من استغلال الوقود الأحفوري إلى استخدام فعال للطاقات المتجددة ؛ حيث تحظى الطاقة الشمسية باهتمام كبير نظرًا لخصائصها الوفيرة والنظيفة و الدائمة وبما أن الطاقة الشمسية هي أهم المصادر للطاقة المتجددة خلال القرن القادم ، فإن الأبحاث لم تختصر على الطاقة الكهربائية فقط حيث تطورت الأبحاث والتقنيات لاستخدامها في أشكال كيميائية منذ أن إكتشف فوجيشيما هوندا أشباه نواقل المستعملة في إنتاج الهيدروجين الشمسي (الوقود المستقبل) من خلال التحلل الكهربائي للماء ، و باستعمال المحفز الضوئي وهي مادة تعمل على تحفيز تفاعل كيميائي دون دخول في تفاعل أو تغير من بنيته ، ويتم هذا باستغلال الطاقة الشمسية فهي الطريقة الأكثر إنتاج والصديقة للبيئة كما أنها تمتلك عدة مزايا [20] .

ومن هذا المنطلق فقد يتضمن هذا الفصل ، تأثير المحفزات الضوئية على التحلل الكهربائي للماء ، وكيفية استعمالها في إنتاج الهيدروجين الشمسي وتحديد العوامل المؤثرة على نشاطها ، مثل الحموضة الوسط و درجة حرارة وشدة الضوء وتحديد المحفز الجيد مع العمل على تحسين امكانية عملها والزيادة في نسبة الإنتاج [2] .

II. 2- تعريف التحفيز الضوئي والمحفز الضوئي :

II. 2 - 1- التحفيز الضوئي :

هو تفاعل كيميائي يتم فيه تحفيز أو تغيير نسبة تفاعل كيميائي ، أو بدئه تحت تأثير إشعاع ضوئي و بوجود مواد تسمى المحفزات الضوئية التي تمتص الضوء وتشارك في التفاعل الكيميائي ، يبدأ تفاعل التحفيز الضوئي عندما يتم تسليط الضوء على المحفز الضوئي بطاقة فوتونية أكبر من أو تساوي طاقة فجوة الحزمة خاصة به ؛ حيث ينتقل إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل تاركًا ثقبًا في نفس الوقت في نطاق تكافؤ ، وتتميز هذه العملية ببعض الخصائص العامة التي يجب أن يتمتع بها المحفز الضوئي وهي :

- أن يكون مستقرًا ضوئيًا .
- وخاملاً بيولوجيًا وكيميائيًا .
- وغير مكلف وغير سام [4] .

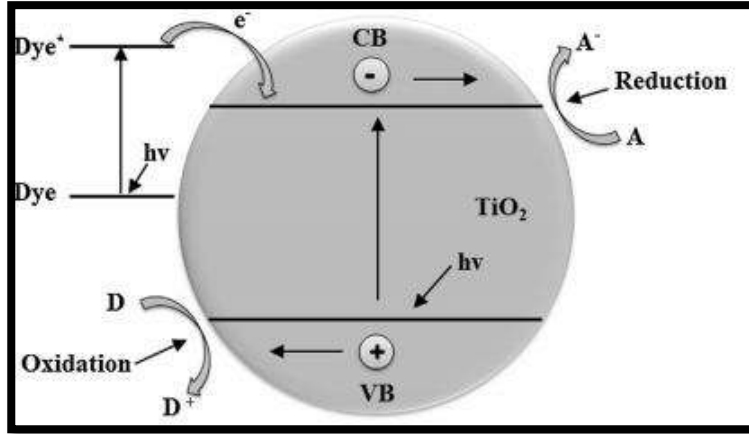
حيث تم تطوير هذه الطريقة بهدف إنتاج الهيدروجين ومعالجة التلوث وذلك باستغلال الطاقة الشمسية [2] .

II. 2-2- المحفز الضوئي (أشباه النواقل) :

المحفز الضوئي أو أشباه الموصلات وهي مادة تعمل على تحفيز التفاعل الكيميائي أو تغيير نسبته دون أن تتغير بنيته و تعرف بأنها مواد عازلة عند درجة حرارة منخفضة ، ولكنها تملك قدرة معينة في التوصيل الكهربائي عند ارتفاع حرارتها حيث تتأثر بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي ، وتؤثر فيها وجود كميات ضئيلة من الذرات الشائبة و الحساسة شبه الموصلة إتجاه هذه العوامل تجعل منها مادة بالغة الأهمية في تطبيقات الإلكترونيات [2] .

و يتميز أشباه الموصلات بهيكل نطاق إلكتروني يكون فيه أعلى نطاق الطاقة مشغول ، تسمى حزمة تكافؤ وأقل نطاق فارغ تسمى حزمة التوصيل يتم فصل هذين النطاقين بواسطة شريط ، يمكن تحديد فرق محظورة على أنها فرق الطاقة في هذين النطاقين ، إن أكثر المواد والعناصر المستخدمة في صناعة أشباه الموصلات هما عنصر سليكون و جرمانيوم باعتبارهم الأكثر استعمالاً في صنع الخلايا الشمسية ولها أنواع منها أشباه الموصلات النقية و غير النقية [4] كما يوضح شكل II. (1) ➤ أشباه الموصلات النقية : تكون حزم تكافؤ ممتلئة وحزم توصيل فارغة عند درجات الحرارة المنخفضة و تختلف عند درجات الحرارة المرتفعة.

➤ أشباه الموصلات غير النقية : يتم إضافة ذرات معينة وبنسب قليلة إلى المادة النقية لزيادة موصلتها [2] ، وعلى نطاق واسع تمت دراسة فئات أشباه الموصلات الكلاسيكية مثل الفوسفيد و النتريد و الكريبيدات و البوليمرات أو المواد الأولية ، ويرجع ذلك على الأرجح إلى عدم استقرارها النسبي في الوسط المائي ، وبناءً على إنتاج H_2 تحت الضوء المرئي فوق البنفسجي باستخدام Pt المترسب كمحفز مساعد لتطوير أشباه الموصلات من خلال مزيج بسيط بين عناصر غير معدنية ومعدنية ، وإن كان تعديل السطح بمواد بوليمرية ومعادن نبيلة (Ag ، Pt) أدى إلى بعض تحسينات في الأداء ، إن عرض المواد النووية والكربونية أو البوليمرات أو الأطر المعدنية العضوية أو الأطر العضوية التساهمية كمكونات فعالة لإمتصاص الضوء قد بدأ في الازدهار حالياً [21] .

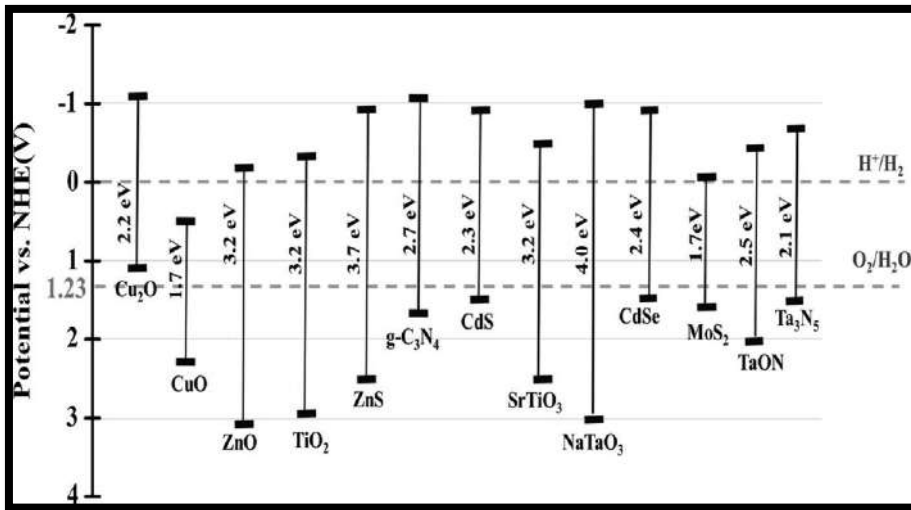


الشكل II. (1) يوضح آلية عمل المحفز الضوئي [27].

II. 3- خصائص المحفز الجيد :

يوضح الشكل II. (2) مجموعة من خصائص المحفز الضوئي منها :

- أن يكون المحفز الضوئي مقاوما للصدأ الضوئي .
- الاقتران بالمساعد لزيادة من عملية لإنتاج الهيدروجين .
- يجب التقليل من إعادة إتحد الأكسجين و الهيدروجين لتشكيل الماء .
- أن يكون تفاعل المحفز الضوئي تفاعل مستقلا .
- أن يكون المحفز الضوئي خاملا كيميائيا .
- أن يمتلك خاصية إنتقال الإلكترونات إلى سطح المحفز .
- أن يكون قمة ناقلة أعلى من كمون إرجاع الأكسجين .
- يجب التقليل من إعادة إتحد الإلكترونات والثقوب وذلك باستخدام محفزات أكثر مثالية .
- يجب أن يمتص المحفز الضوئي أكبر كمية من الضوء [2].

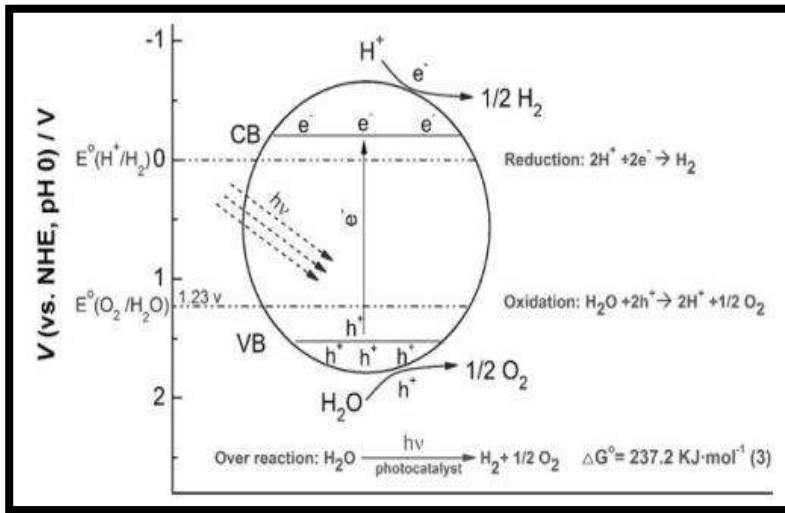


الشكل II. (2) يوضح بعض المحفزات الضوئية مع إمكانات نطاقاتها (VB، CB) وفجواتها [4].

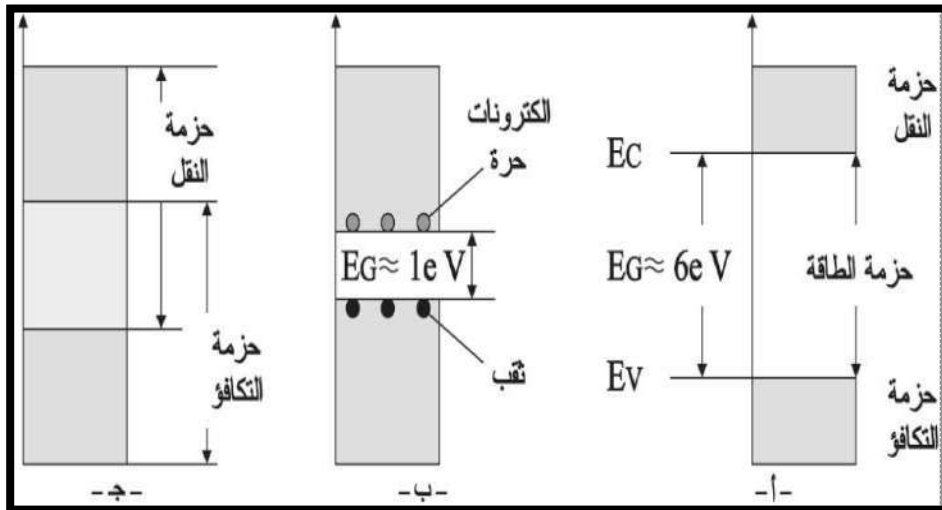
II. 6 - فكرة عامة للتفكيك على جزيء المحفز الضوئي :

يمثل الشكل II. (3) و الشكل II. (4) مجموعة من الخطوات الأساسية :

- 1- يقوم جزيء المحفز الضوئي بامتصاص الضوء ذو طول الموجة المناسبة.
- 2 - يتولد زوج الإلكترون (في عصابة النقل) - و ثقب (في عصابة التكافؤ).
- 3 - تهاجر الإلكترونات إلى مساعد المحفز فيتولد غاز الهيدروجين على سطح مساعد المحفز.
- 4 - تهاجر الثقوب إلى سطح المحفز فيتولد غاز الأوكسجين [5] .



الشكل II. (3) آلية التفكك الماء على المحفز الضوئي [20] .



الشكل II. (4) مخطط حزم الطاقة للعناصر الكهربائية للعوازل (أ) -لأشباه النواقل (ج) -لنواقل (ب) [4] .

5.II - آلية تحلل الماء بالإعتماد على المحفزات الضوئية:

5.II-1- الامتزاز:

تعد قدرة الامتزاز للمحفزات الضوئية من أهم العوامل التي تؤثر على تطور إنتاج الهيدروجين من خلال التحلل الضوئي للماء ، في البداية يتم إمتصاص جزيئات الماء على سطح المحفز الضوئي [4] ، فقد ثبت أن معدل التفاعل يتزايد عادة مع التركيز الركيزة المؤكسدة تكون الزيادة حادة عند التركيز المنخفضة ، لكن المعدل يصل بشكل مقارب إلى الحد الأقصى عند التركيز الأعلى ، مما يشير إلى إعتماد أمر قريب من الصفر فيما يتعلق بالركيزة ؛ حيث يعتمد المعدل بشكل مباشر على كميات الأنواع العضوية الممتصة ولا تحدث زيادة أخرى فوق تشبع سطح المحفز الضوئي [4] .

5.II-2-إثارة الصور:

قبل تعرض للإشعاع الشمسي توجد الإلكترونات والثقوب في أشباه الموصلات في نطاق تكافؤ ، بمجرد تعرض المحفز لإشعاع طاقة أكبر من أو يساوي النطاق حزمة لأشباه الموصلات ، تنتقل الإلكترونات من النطاق منخفض الطاقة أي نطاق التردد V_B إلى الأعلى نطاق توصيل الطاقة C_B تاركًا ثقبًا لكل صورة إلكترونية مثارة في نطاق التوصيل يتم إنشاء ثقب في أزواج و تشكيل شريط تكافؤ (الإلكترون / بروتون) [4] .

5.II-3-انتشار الحمل:

نظرًا لأن التقسيم التحفيزي للماء هو ظاهرة سطحية ، فإن حاملات شحنة (h/e^-) تهاجر من نطاق التكافؤ إلى سطح محفز ضوئي لأشباه الموصلات لتحدث تفاعلات الأكسدة والإختزال ، يتحكم حجم جسيمات و تبلور أشباه الموصلات في معدل إنتقال حامل الشحنة ، تزداد احتمالية وصول حاملات الشحنة (h/e^-) إلى سطح محفز ضوئي دون أن تلتقطها عيوب كريستال مع تحسن تبلور ، و يجب أن تنتقل الإلكترونات والثقوب مسافة قصيرة للوصول إلى سطح محفز ؛ إذا كان حجم الجسيم صغير [4] .

5.II-4-تفاعل الإختزال / الأكسدة:

تتضمن الخطوة الأخيرة تفاعل الأكسدة والإختزال السطحي للإلكترون الذي يتفاعل مع H^+ لتوليد الهيدروجين (الإختزال) ويتفاعل ثقب مع H_2O لتكوين الأكسجين (الأكسدة) ، يتم تعزيز هذه التفاعلات من خلال عدد مواقع للتفاعل النشطة على سطح المحفز الضوئي ، وبالتالي فإن مساحة السطح الأعلى للمحفز الضوئي المحددة هي مهمة لهذه العملية ، باستخدام المواد النانوية شبه الموصلة كالمحفز الضوئي [4] ، ويمكن أن تنشأ جذور هيدروكسيل عن طريق أكسدة الماء أو أنيون هيدروكسيد سطح بواسطة ثقب ، أو عن طريق تقليل الأكسجين جزيئي بالإضافة إلى جذور هيدروكسيل مما يؤدي إلى ظهور شبكة معقدة من تفاعلات الأكسدة سواء في المحلول ؛ أو على سطح المحفز لذلك فإن الأكسدة التحفيزية على الرغم من كونها بدأت بالضوء قد تستمر في الواقع عن طريق إنتشار عمليات الجذور الحرة [22] ، يمكن تحسين الامتزاز والتفاعلات الضوئية نظرًا لسطحها التفاعلي الكبير لتحقيق فصل الماء للتحفيز الضوئي و يجب أن يكون مستوى C_B أكثر سلبية من إمكانية الإختزال $(2H/H^+)$ (V_0 مقابل NHE) و أن يكون مستوى V_B أكثر إيجابية من إمكانية أكسدة $(H_2O / 2O)$ (1.23 فولت ضد ENH) ، بالإضافة إلى ذلك يجب أن تكون طاقة الضوء الواردة أكبر من طاقة الأكسدة والإختزال (1.23 فولت) ، لأداء تحفيزي الضوئي فعال للتغلب على المقاومة للإلكترونات والثقوب الضوئية الناتجة عن نقل الشحنة و ردود الفعل [22] .

في التحفيز الضوئي قد تستمر خطوات الأكسدة الأولية بطريقتين مختلفتين : الأكسدة المباشرة للأنواع الممتصة كيميائياً أو شديدة الإمتصاص عن طريق الثقوب الموجودة على سطح المحفز الضوئي ، أو تفاعل الأكسدة غير المباشر للأنواع العضوية المتحللة مع هيدروكسيل متشكل مسبقاً في مجالات الإمتصاص الخارجية [23] .

II. 6- العوامل المؤثرة على عملية التحفيز :

II. 6-1- تأثير الرقم الهيدروجيني:

يؤثر الرقم الهيدروجيني للمحلول المائي بشكل كبير على مساحة سطح محفز ، أي على شحنة الجسيمات وحجمها وبالتالي موضع نطاقات التوصيل والتكافؤ [24] ، لأشباه الموصلات المستوى C_B المحتمل النسبي للمستقبل مطلوب ديناميكياً أن يكون أقل من V_B و بشكل عام C_B و V_B سلسلة متصلة من مستويات الطاقة ، بسبب الاختلاف في الطاقة بين الإلكترونية لأقطاب أشباه الموصلات من حيث نطاقات الطاقة أو فجوة النطاق وعادةً ما يتم تمثيل البنية [25] ؛ حيث يعتمد مردود عمليات التحفيز الضوئي بشكل كبير على الرقم الهيدروجيني لمحلول تفاعل وسلوك مذبذب لمحلول تفاعل المحفز الضوئي و شحنة سطح المحفز الضوئي و يختلف باختلاف الرقم الهيدروجيني للمحلول ، ومنه يمكن تحدد الرقم الهيدروجيني الذي تكون فيه شحنة سطح المحفز صفراً [25] .

II. 6-2 - تأثير درجة حرارة :

تم إجراء العديد من الدراسات حول اعتماد تفاعل التحفيز الضوئي على درجة حرارة التفاعل بسبب تنشيط الفوتون ، و لا تتطلب أنظمة التحفيز الضوئي تدفئة ، وتعمل في درجة حرارة الغرفة ، طاقة التنشيط الحقيقية هي الصفر ، في حين أن طاقة التنشيط الظاهرة غالباً ما تكون منخفضة جداً (بضعة كيلوجول / مول) في نطاق درجة الحرارة المتوسطة (بين 20 و 80 درجة مئوية) [25] ، ويمكن تعديل هذا العامل بسرعة لزيادة نشاط التحفيز الضوئي ؛ حيث تعمل درجة حرارة على تسريع معدل التفاعل و تلعب درجة حرارة دوراً في تعزيز إمتصاص المنتجات من سطح المحفز لزيادة نشاط التحفيز الضوئي ؛ لأنها لا تساهم في توليد الإلكترونات و الثقوب من ناحية ديناميكية حرارية ولا يمكن خفض درجة حرارة ؛ لأنه يعطي تأثيراً سلبياً عن طريق إبطاء معدل الإنتاج حيث إن إمتصاص المنتجات يحدد من إعادة نقل إلكترونات أعلى في نطاق إلى مستويات طاقة أعلى ، وبالتالي فإنه يسهل عمل الإلكترون وينقص من إمتصاص المواد المتفاعلة و توفر درجة الحرارة المرتفعة لعمليات الحاملة الأكسدة والاختزال على التوالي ، ويساعد التفاعل على التنافس بشكل أكثر فاعلية مع شحنة لتشكيل الثقب الذي يمكن استخدامه في بدء التفاعلات [4] .

II. 6-3 - تأثير شدة الضوء :

شدة الضوء هي عامل حاسم في التحلل الضوئي ، ومن المهم جداً أن يكون المفاعل مضيء ، في الواقع إن الإضاءة الجيدة لسطح المحفز تعزز زيادة معدل تشكل أزواج ثقب الإلكترون [27] ، ويتم فصل الماء بالمحفز ضوئي عن طريق زيادة في شدة الضوء باستخدام الطاقات الأكثر من عتبة التنشيط ، يمكن تحسين فعالية تفاعل التحفيز الضوئي فيما يتعلق بالأشعة فوق البنفسجية هناك نظامان من الأبحاث العلمية ، والتي عادة ما تكون 25 ميغواط سم مكعب نظام الترتيب الأول مخصص لتدفق الفوتون والإلكترون بعبء تقابل طاقة نطاق على نسبة تفاعل ، و يأتي التباين في نسبة التفاعل كدالة لطول الموجة بعد طيف الامتزاز للمحفز ؛ حيث يكون معدل إعادة التركيب هو السائد عادةً ويؤدي إلى تأثير

أقل في التفاعلات الكيميائية بشكل أسرع من تفاعلات إعادة التركيب ، في حين أن نظام الثاني يتم استهلاك أزواج ثقب وأظهر 20 % تحسناً ضوئياً من خلال زيادة كثافة ضوء من التحفيز الضوئي أدت إلى زيادة في إنتاج الهيدروجين [4] .

II. 6-4 تأثير التركيب البلوري للمحفز الضوئي :

يؤثر التركيب البلوري للمحفز بشكل كبير على الصورة النشاط التحفيزي ؛ حيث تعمل الجسيمات النانوية الكبيرة الحجم إلى زيادة في ضعف إنتاج كما أن السطح الأكبر هو المواقع الأكثر تفاعل والذي سيوفر مساحة نشاط تحفيز أكبر و بالتالي تقليل احتمالية إعادة التركيب أقصر للإلكترونات والثقب مولدة بالانتقال السريع إلى مواقع تفاعل النشاط على سطح المحفزات الضوئية البلورية ذات حجم الجسيمات الأصغر لها مسافة في تحضير المحفز ، في الغالب يعتمد بنية المحفز الضوئي على تقنية التخليق المطبقة [28] .

يختلف ناتج التحفيز الضوئي للمحفز الضوئي إختلافاً كبيراً ، ويعتمد على هيكله البلوري الموجود في ثلاثة أشكال رئيسية rutile و brookite و anatase البروكيت ليس مستقرًا بدرجة كافية لاستخدامه في التحفيز الضوئي و الهيكل البلوري للروتيل أكثر كثافة لفجوة النطاق الخاصة بيه هي 3.0 فولت في حين أن أناتاز هو 3.2 فولت ، و بالتالي فإن طول موجة الفوتونات الممتصة يقل عن 414 نانومتر للروتيل و 388 نانومتر لأناتاز .

يعتبر Anatase هو الشكل الأكثر نشاطاً للضوء ، بينما يعتبر الروتيل ذو نشاط تحفيزي ضوئي منخفض يمكن تفسير النشاط الأكبر لـ anatase مقارنة بالروتيل بالقدرة العالية لـ anatase على امتصاص الأكسجين ضوئياً في شكل غاز O_2 للحصول على معدل منخفض لإعادة التركيب للأزواج (+ h / -e) [25] .

ومع ذلك فإن خليطاً من anatase 80% والروتيل 20% يعطي 25% نشاطاً ضوئياً أكبر من كل شكل مستخدم بمفرده يُقترح الجمع بين هذين الشكلين البلوريين لتقليل الجمع بين أزواج ثقب الإلكترون (+ h / -e) ، وبالتالي السماح بنشاط أفضل من anatase المستخدم وحده [28] .

II. 7- مجال تطبيق المحفز الضوئي :

وجد للتحفيز الضوئي عدة تطبيقات في مجال بيئي على وجه الخصوص :

- تنقية وتطهير المياه.
- التطبيق في الطلاء الذاتي و تنظيف للأسطح (الزجاج ، المعادن ، الأسمنت ، إلخ) .
- تغير لون المخلفات المائية السائلة الملونة (الصناعات النسيج).
- تنقية الهواء.
- التخلص من الرائحة .
- إزالة السموم من مياه الشطف ومن المعدات الزراعية أو الصناعية [4] .

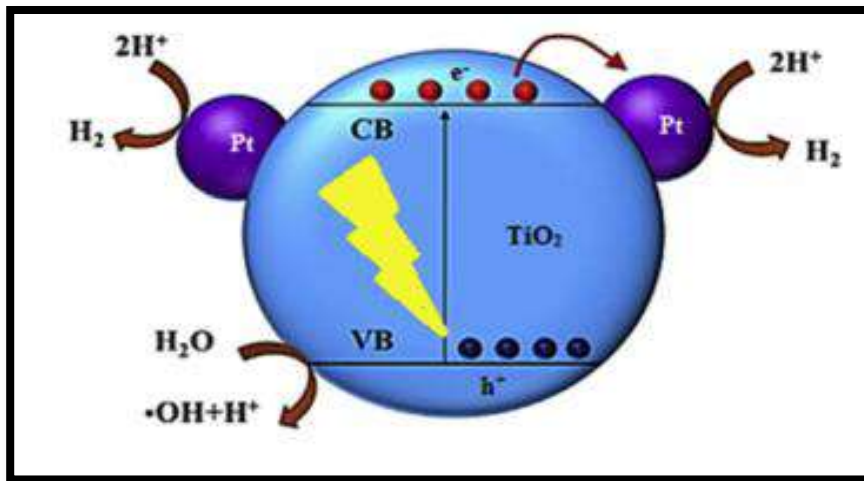
II. 8- تعديل المحفز الضوئي لزيادة إنتاج الهيدروجين :

إذا كانت فجوة النطاق واسعة جداً فمن الصعب إمتصاص الضوء المرئي الذي يمثل الجزء الأكبر (حوالي 40 %) من الطيف الشمسي ، بهذا المعنى تم تكريس الكثير من الجهد لتحسين الأداء التحفيزي الضوئي للمواد عن طريق تعاطي منشطات ، وتشكيل بنية غير متجانسة ، و تحسيس الأصباغ ، وما إلى ذلك :

II-8-1- المنشطات:

المنشطات : هي إحدى الإستراتيجيات الفعالة لضبط النظام الإلكتروني وتسريع سطح التفاعل من أجل زيادة نشاط التحفيز الضوئي بسبب العمل الوظيفية ، وتأثير ترسب المعادن على أشباه الموصلات يمكن أن يوفر مواقع نشطة لتحسين التحفيز الضوئي فإن التحكم في توزيع ومكان وحجم جسيمات يزيد من الإنتاج ، بالإضافة إلى ذلك يمكن أن يوفر المعدن حجماً نشطاً مناسباً وبالتالي يزيد من حجم نفاذية الضوء وتعديل المزيد من الإلكترون ، و توسيع نطاق الإمتصاص البصري لأزواج ثقب وبالتالي إنتاج المزيد من الإلكترونات وتسريع حركة شحنات [26] ، و يمكن تحسين أنشطة التحفيز الضوئي عن طريق إدخال ذرات غير متجانسة في نقاط الشبكة البلورية لتحسن فصل ونقل حاملات شحنة المتولدة وبالتالي تقليل الاحتمالية الزائدة لدفع تفاعلات الأكسدة والأختزال ، تؤدي عملية تعاطي المنشطات أيضاً إلى إنشاء مواقع نشطة إضافية في حالة المعدن ، يكون المعدن وأشباه الموصلات على إتصال مباشر مع بعضهما البعض لتكون المجال الكهربائي ونقل الإلكترونات بسبب إختلاف مستوى فيرمي ، مما يؤدي إلى إزاحة حواف الطاقة للحفاظ على المسافة [4] بشكل عام المنشطات من أجل تحسين الإضاءة ، فهي تتمتع باستقرار طويل الأمد ويمكنه تقليل الشحن وهي ميزة إضافية لإعادة بناء المحفز الضوئي وإمكانات الأكسدة والإختزال مما تسبب في زيادة نشاط التحفيز الضوئي كما هو موضح في

الشكل II. (5) [4] .

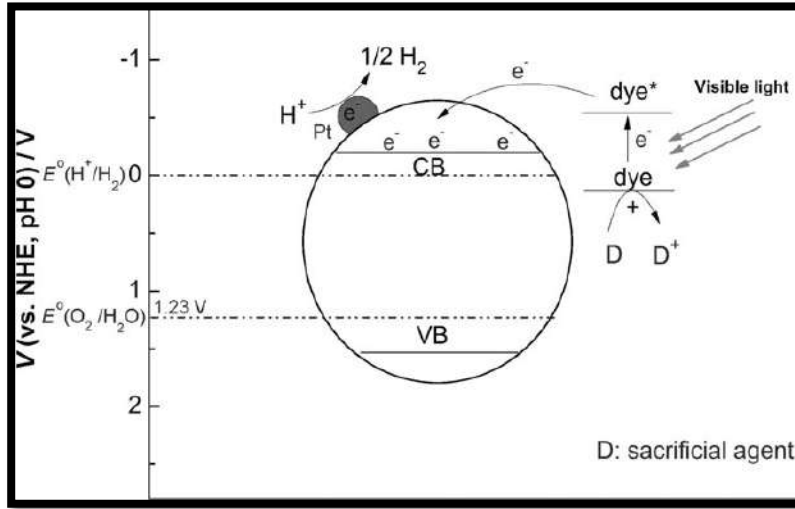


الشكل II. (5) يوضح آلية عمل مساعد المحفز الضوئي [26] .

II-8-2- التحسس بالأصباغ:

يمثل الشكل II. (6) عملية التحسس بالأصباغ فهي تؤدي نفس وظيفة أشباه الموصلات ذات فجوة صغيرة على نطاق واسع كما تم استخدام الأصباغ العضوية التي يمكن أن تكون كمحفزات تحويل الطاقة في منطقة مرئية ، وهي مشابهة لحساسية أشباه الموصلات ذات فجوة النطاق [29] صغير تحت إضاءة ضوء مرئي ، وهي وسيلة لزيادة الإمتصاص لمنطقة ضوء مرئي من خلال تحفيز جزيء الأصباغ المثار . يتم نقل الإلكترونات من جزيء الأصباغ إلى شريط توصيل لأشباه الموصلات عندما يكون مستوى طاقة لجزيء الأصباغ أكثر سلبية من شبه الموصلات ، و يجب أن يخضع المحسس الضوئي المثالي لتفاعلات عكسية بطيئة وحقن سريع للإلكترون لتحقيق كفاءة عالية ، و يعتمد معدل حقن الإلكترون وتفاعلات نقل الإلكترون العائد من جزيء الأصباغ إلى المحفز الضوئي على خصائص جزيء الأصباغ وخصائص أشباه

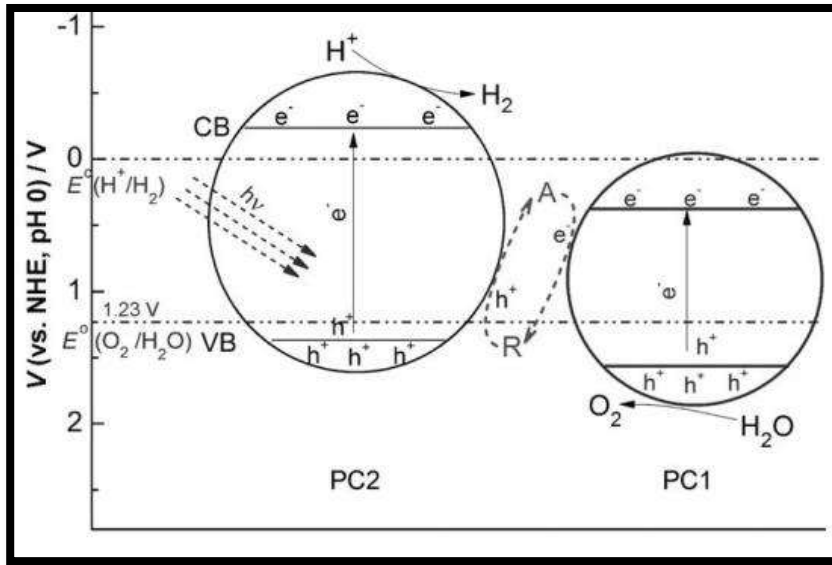
الموصلات وتفاعلاتها مع الأصباغ ، و يجب أن يحتوي المحسس الضوئي أيضاً على طيف إمتصاص عالي في مناطق ضوء مرئي والأشعة تحت الحمراء كما أن حالة الإثارة لها عمر طويل [29] .
 يتم ربط الأصباغ عن طريق تفاعلات مختلفة بين الأصباغ والجسيمات النانوية عبر المجموعات الوظيفية ، وللحفاظ على التفاعل بالكامل للمحفز الضوئي المركب يكون بواسطة العامل القرباني لتجديد الأصباغ ويجب أن تكون الأصباغ من أجل تسهيل النقل الإلكتروني [24] .



الشكل II. (6) يوضح تحسيس الأصباغ لأشباه الموصلات الضوئية [29] .

II.8-3- اقتران المحفزات الضوئية:

الإقتران بالمحفزات الضوئية الأخرى: هي طريقة لاستخدام الضوء المرئي التي يمكن أن تحسن بشكل كبير فصل الإلكترون وتمثل الإستراتيجية فعالة لأزواج ثقوب [26] ، من خلال شكل II. (7) فإن الزيادة في إنتاج الهيدروجين عندما تقترن أشباه الموصلات ذات فجوة حزمة عالية بأشباه الموصلات ذات فجوة حزمة صغيرة بمستوى C_B أكثر سلبية ، و يمكن حقن إلكترونات V_B من أشباه الموصلات ذات فجوة حزمة صغيرة إلى أشباه الموصلات ذات فجوة حزمة العالية وبالتالي يتم حصول على فصل واسع من ثقوب الإلكترون ، هذه العملية تشبه حساسية الأصباغ الفرق هو أنه يتم حقن الإلكترونات من أحد أشباه الموصلات إلى أشباه الموصلات الأخرى بدلاً من الأصباغ المثارة لأشباه الموصلات ، لذلك تم تحقيق في عديد من التعديلات من أجل تعزيز كفاءة التحفيز الضوئي للتطور تحت درجة حرارة مثلى ، لاستخدام الفوتون وبالتالي زيادة أداء التحفيز الضوئي ، ومنه فإن الإقتران ناجح بين أشباه الموصلات لإنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي [4] .



الشكل II. (7) يوضح عملية إقتران المحفزات الضوئي [26].

II. 9- الخاتمة :

أخيرًا يمكننا أن نستنتج أن إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز الضوئي: هي طريقة فعالة و اقتصادية و صديقة للبيئة حيث تعتمد على الطاقة الشمسية ، لكن نشاط هذه المحفزات الضوئية يتأثر بالعوامل المختلفة وعلى هذا الأساس ركزت العديد من الدراسات على زيادة كفاءة المحفزات الضوئية لزيادة من إنتاجه ، خاصة في المنطقة المرئية من الإشعاع الشمسية و التي تؤثر بشكل مباشر على تحسين إنتاج الهيدروجين ، إلا أنه لا يزال يوجد بعض المعوقات و التفاعلات الجانبية و من المتوقع إبتكار المحفز المثالي في المستقبل القريب .

الجزء التطبيقي

الفصل الثالث :

الدراسة التجريبية

III.1- المقدمة :

بعد إنتاج الهيدروجين من خلال عملية التحليل الكهربائي للماء ، أحد الحلول الممكنة لحل مشكلة الطاقة ولتقليل من التلوث البيئي الناتجة عن مصادر الطاقة الأحفورية .

في هذا الفصل سيتم التعرف على كل ما يتعلق بالدراسة التجريبية المجراة ، والمتمثلة في تحديد تأثير و سلوك الأكاسيد المعدنية الثلاثة (Al_2O_3 و CuO و TiO_2) كمحفزات ضوئية ، إما على حدا أم مقترنين على شكل أزواج على إنتاج الهيدروجين الشمسي . عن طريق التحليل الكهربائي للماء ، و بالاعتماد على مصادر الطاقة المتجددة وتم تنفيذ هذا العمل في مخبر هندسة الطرائق بكلية العلوم التطبيقية بجامعة ورقلة .

ويشمل هذا الفصل: الهدف من العمل التجريبي مرورا بأهم الخصائص التي تتميز بها المنطقة ، والتعرف على الأجهزة المستخدمة في التجربة مع تحديد دورها وذكر خصائصها وصولا إلى النتائج ، تليه عملية التحليل والتفسير ومناقشة النتائج المتحصل عليها من التجربة ، وأخيرا خاتمة عامة لهذه الدراسة التجريبية .

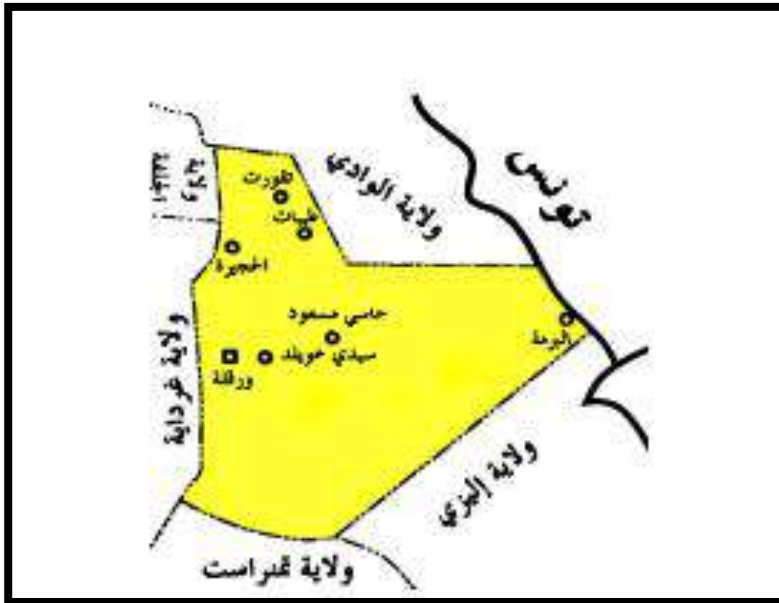
III.2-الهدف من العمل التجريبي:

الهدف الرئيسي: هو تحديد تأثير و سلوك الأكاسيد المعدنية الثلاثة (Al_2O_3 و CuO و TiO_2) إما على حدا أم مقترنين في شكل أزواج على إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء ، و باستغلال الطاقة الشمسية للحصول على الطاقة البديلة للطاقة الأحفورية قابلة الاستعمال وفي نفس الوقت ملائمة للبيئة .

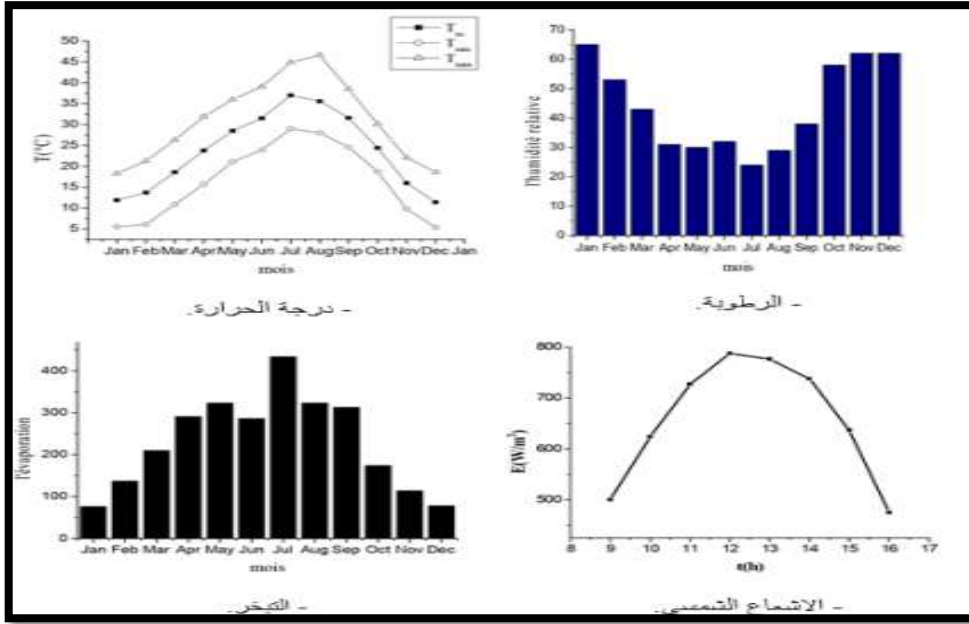
III.3-التعريف بالمنطقة:

تقع ولاية ورقلة جنوب شرق الجزائر 31.95 شمالاً وخط طول شرقاً 5.40 و إرتفاع 141 م تغطي مساحة قدرها $163230Km^2$ و يقدر عدد سكانها بنحو 579608 نسمة و يحدها شمالا : ولايات الجلفة والوادي و بسكرة , و شرقا : تونس وغربا : ولاية غرداية , و جنوبا : تمنراست و إليزي [4] , كما هو مبين في الشكل III. (1) ولا تزال واحدة من أكبر المجتمعات الإدارية في البلاد تتمتع بظروف مناخية صعبة نسبيا , و تتميز بمناخ جاف مع سقوط أمطار منخفضة للغاية ودرجات حرارة عالية في الصيف ، و تبخر مرتفع و انخفاض التنوع البيولوجي وأشعة شمسية إستثنائية نظراً لموقعها الجغرافي وبعدها عن البحر الأبيض المتوسط ، و غالباً ما يكون لمدينة ورقلة معدل تشمس مرتفع جداً ومتوسط إشعاع عالمي سنوي يقاس على مستوى أفقي يبلغ حوالي 3500 ساعة في السنة ويولد حوالي 2650 كيلو واط ساعة / متر مربع / سنة وهذا يجعل مدينة ورقلة موقعاً ممتازاً لإنتاج الهيدروجين باستخدام الطاقة الشمسية حيث يوضح شكل III. (2) بيانات المناخ لمنطقة ورقلة [4] .

- درجات الحرارة الشهرية المسجلة في أكثر الشهور حرارة في جويلية من $37^{\circ}C$ إلى $50^{\circ}C$ بينما تتراوح درجات الحرارة في الشهر الأكثر برودة في جانفي من $7.9^{\circ}C$ إلى $8.1^{\circ}C$.
- هطول الأمطار نادر وغير منتظم ويتراوح بين 1 mm و 180 mm في السنة ؛ حيث يتراوح متوسط هطول الأمطار السنوي من 48.8 mm/an إلى 77 mm/an .
- يمكن ملاحظة الرياح الساخنة والجافة في أي وقت من السنة.
- تسجل الرطوبة النسبية معدلات تتراوح ما بين 24 % إلى 65 % بينما يسجل التبخر 434 mm [3] .



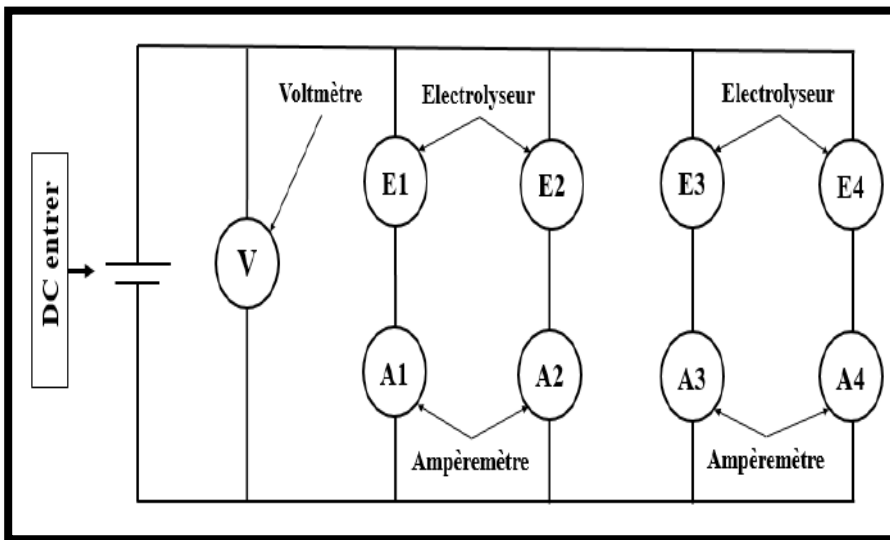
الشكل III. (1) يوضح موقع ولاية ورقلة [4] .



الشكل III. (2) بيانات المناخ لمنطقة ورقلة [3] .

III.4-تصميم المحللات الكهربائية :

المحللات الكهربائية المستخدمة في التجربة لها تصميم بسيط ، شفافة ومتطابقة 1E و 2E و 3E و 4E مصنوعة من حوض زجاجي بحجم (13 × 23.5 × 23.5 سم) في كل حوض للمحلل الكهربائي تم تثبيت قطبين من النحاس المعدني بواسطة دعامة خشبية ، والتي تتميز بكونها سهلة البناء و الصيانة . المحللات الأربعة لها نفس الأبعاد يبقى المرء كمحلل كهربائي تقليدي (شاهد) والآخرين موضوع الدراسة ؛ حيث يعرض الشكل III. (3) الرسم التخطيطي التجريبي لإنتاج الهيدروجين في هذه الدراسة.



الشكل III. (3) رسم تخطيطي تجريبي لإنتاج الهيدروجين الشمسي [4] .

5.III- أدوات النموذج التجريبي :

➤ الأسلاك الكهربائية: تعمل على نقل الطاقة الكهربائية ولها عدة أشكال و تختلف في إستطاعة .



الشكل III. (4) الأسلاك الكهربائية [4] .

➤ مولد التيار المباشر (DC) :مولد (DC) لتحويل التيار المتردد (AC) إلى تيار مباشر ، ويعمل على تنظيم شحن البطارية وحمايتها .



الشكل III. (5) مولد التيار المباشر (DC) [4] .

➤ **جهاز الفولتميتر:** يستخدم الفولتميتر لقياس فرق الجهد في الدائرة الكهربائية .



الشكل III. (6) جهاز الفولط ميتر [4] .

➤ **جهاز قياس التيار الكهربائي :** هو جهاز لقياس شدة التيار الكهربائي في الدائرة.



الشكل III. (7) جهاز قياس التيار الكهربائي [4] .

III. 5-1- أجهزة القياس المستخدمة في التجارب :

➤ عداد الطاقة الشمسية: يقيس العداد الشمسي قوة الإشعاع الشمسي .



الشكل III. (8) عداد الطاقة الشمسية (ماك سولار) [4] .

➤ جهاز قياس الرطوبة: هو جهاز يستخدم لقياس الرطوبة النسبية للهواء ودرجة الحرارة المحيطة.



الشكل III. (9) جهاز قياس الرطوبة [4] .

➤ ميزان الحرارة: هو جهاز يستخدم لقياس وعرض قيمة درجة الحرارة على مستوى المحلل الكهربائي.



الشكل III. (10) ميزان الحرارة [4] .

➤ المخبر المدرج : عبارة عن حاوية تستخدم أثناء التجارب لقياس حجم الهيدروجين.



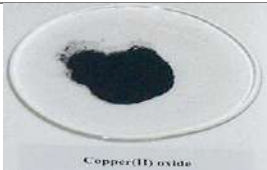


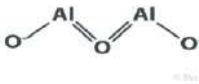
الشكل III. (11) مخبر مدرج 500 مل [4] .

III. 6- المحفزات الضوئية المستخدمة في التجارب :

يتم اختيار الأكاسيد المعادن من خلال عدة معايير ، يجب أن يكون لها الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و كما هو موضح في الجدول III. (3) التالي :

- أن يكون نشطاً فوتونياً .
- أن يكون خاملاً بيولوجياً وكيميائياً.
- أن يكون مستقرًا فوتونياً وغير قابل للتآكل.
- أن يكون غير مكلف وغير سام .

الجدول III. (3) يوضح الأكاسيد المعدنية المختارة في التجربة وتركيبها الكيميائي وبعض خصائصها [4] .

الأكسيد المعادن	CuO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
تشكيل المنتج			
التركيب الكيميائي	Cu=O	O=Ti=O	
الكتلة المولية (جم / مول)	79.545	79.87	101.96
الحالة الفيزيائية عند 20 (درجة مئوية)	صلب	صلب	صلب
اللون	أسود	أبيض	أبيض
رائحة	عديم الرائحة	عديم الرائحة	عديم الرائحة
الكثافة (جم / سم ³)	6.31	4.24	4
الذوبان في الماء عند 20 (درجة مئوية)	لا يتحلل في الماء	لا يتحلل في الماء	لا يتحلل في الماء

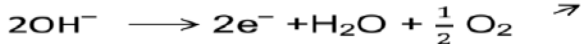
III. 7- مبدأ العمل:

تم وضع المحللات الكهربائية الشفافة الأربعة المدعومة بمولد (DC) وأنبوبان زجاجيان يغطيان الأقطاب الكهربائية لالتقاط الهيدروجين الناتج أثناء التجربة ، كما هو مبين في الشكل III. (12) المحلل الكهربائي (IE) المستخدم كعنصر شاهد والمحللات الأخرى موضوعة للدراسة ، أجريت التجارب تحت الضغط الجوي ودرجة الحرارة المحيطة ويتم قياس الإشعاع الشمسي كل ساعة (من الساعة 8:00 صباحًا حتى الساعة 5:00 مساءً) تم تطبيق نفس الظروف التجريبية على جميع المحللات الكهربائية (1.5 أمبير و 15 فولت الجهد) أثناء التجارب.

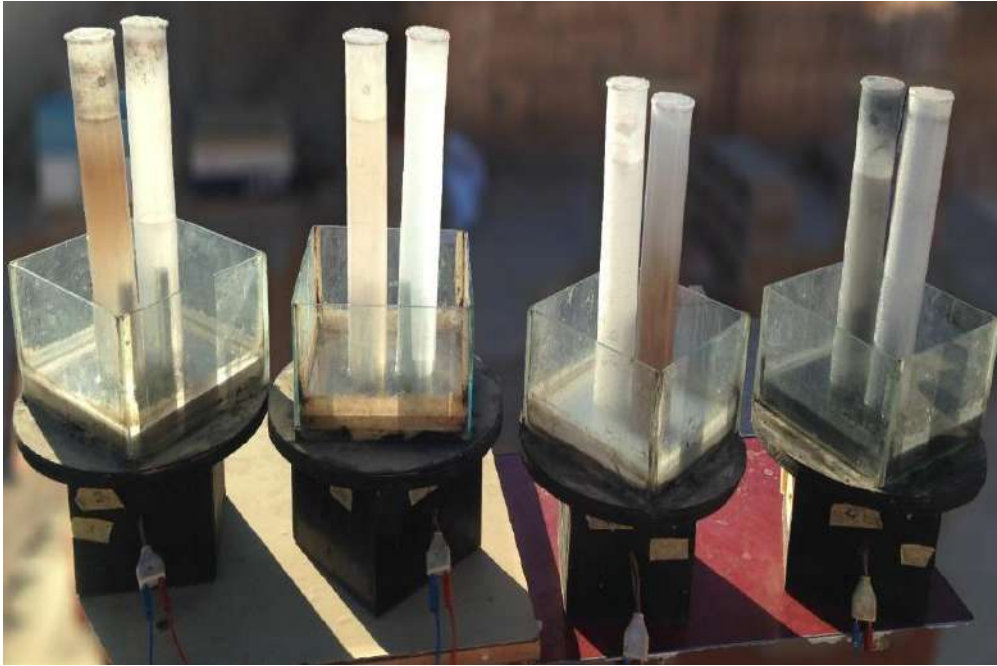
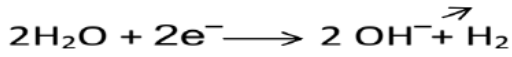
عند تعرض المحفزات الضوئية إلى الإشعاع الشمسي تمتص طاقة الإشعاع ، لتبدأ في عملية التحليل وفصل المحلول المائي إلى غاز الأوكسجين وغاز الهيدروجين ؛ حيث يصبح الجهد الناشئ بين قطبي المحلل أكبر من الجهد المطلوب لعملية التحليل لينفصل غاز الأوكسجين عن القطب السالب وغاز الهيدروجين عن القطب الموجب.

➤ **التفاعلات على مستوى القطبين :**

➤ **القطب الموجب:** تحرير أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) وحرر معه إلكترونات وانبعاث للأوكسجين وفقاً للمعادلة التالية:



➤ **القطب السالب:** تفاعل الإرجاع لجزيء الماء يحرر الهيدروجين :



الشكل III. (12) المحلات الكهربائية

III.8-العوامل المقاسة خلال التجارب:

خلال التجارب قمنا بقياس العوامل التالية :

- الإشعاع الشمسي .
- درجة الحرارة على مستوى أحواض المحلات الكهربائية .
- درجة حرارة الجو .
- حجم الهيدروجين الناتج .

III. 9 - الإجراءات التجريبية:

تم وضع المحللات الكهربائية الشفافة أربعة مدعوم بمولد (DC) أنبوبان زجاجيان يغطيان الأقطاب الكهربائية لالتقاط الهيدروجين المنتج أثناء التجربة، المحلل الكهربائي (1E) المستخدم كعنصر شاهد (تحكم) و المحللات الكهربائية الأخرى موضوعة لدراستنا ، أجريت التجارب تحت الضغط الجوي ودرجة الحرارة المحيطة ، ويتم قياس حجم الهيدروجين المنطلق خلال كل ساعة (من الساعة 8:00 صباحًا حتى الساعة 00 : 5 مساءً) ، تم تطبيق نفس الظروف والشروط التجريبية على جميع المحللات الكهربائية (1.5 أمبير و 15 فولت الجهد) أثناء التجارب .

III. 9 - 1 - التجربة الأولى :

في هذه التجربة تم ضبط تركيز المنحل بالكهرباء (KOH) عند 30 جم / لتر ، و إضافة 10 جم / لتر من TiO_2 و Al_2O_3 و CuO في المحللات الكهربائية 2E و 3E و 4E على التوالي .

III. 9 - 2 - التجربة الثانية :

من أجل ملاحظة تأثير الاقتران (خليط) بين محفزين على نسبة إنتاج الهيدروجين ، استخدمنا النسبة (50%) من الوزن لكل منهما وأخذنا نفس تركيز KOH (30 جم / لتر) على النحو التالي :

1- $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

(50% ، 50%)

2- $\text{CuO} - \text{TiO}_2$

(50% ، 50%)

3- $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

(50% ، 50%)

III. 9-3- طريقة قياس الحجم والنسبة (التحسين أو التثبيط) في التجريبتين:

أ - قياس الحجم :

يتم قياس الحجم خلال كل ساعة بالاعتماد على مخبر مدرج خلال كل ساعة ، أم كمية الإنتاج الإجمالي لليوم تكون بجمع الناتج من الساعة (من الساعة 00 : 8 صباحًا حتى الساعة 00 : 5 مساءً) .

ب - النسبة (التحسين أو التثبيط) :

تحسب بالفرق بين الإنتاج في المحلل الذي يحتوي على المحفز و الإنتاج في المحلل الشاهد ثم نقسم على نتاج محلل شاهد خلال كل ساعة تم تحدد النسبة الكلية لليوم .

$$R (\%) = \frac{V_p - V_T}{V_T}$$

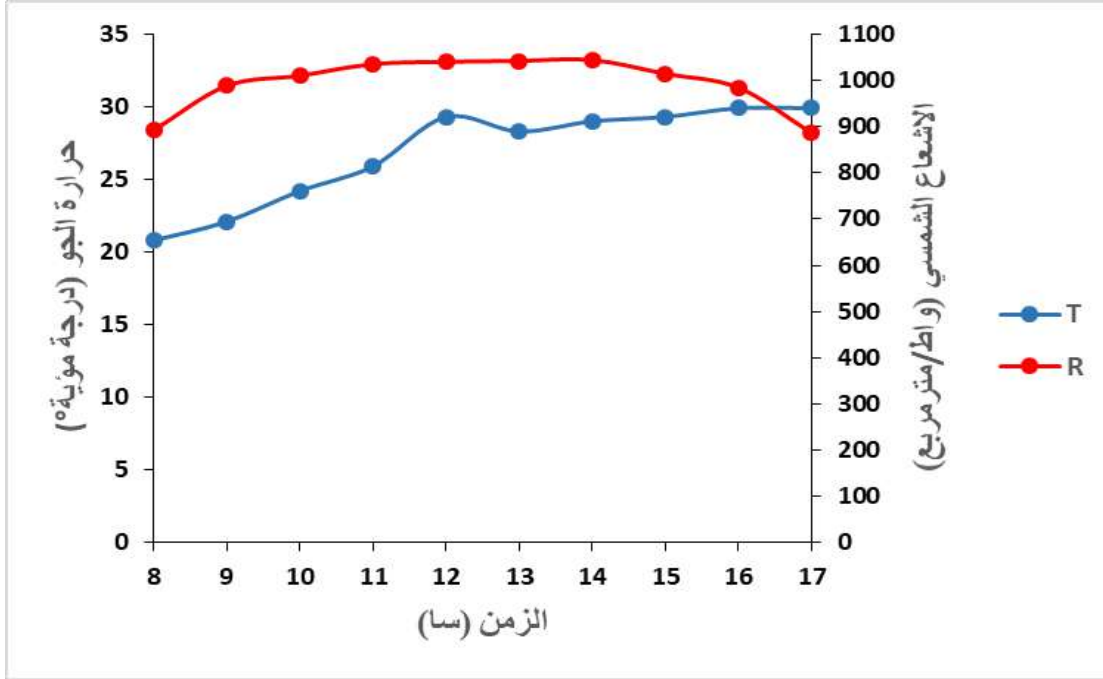
III. 9-- 4 - النتائج والمناقشات:

في هذا الجزء سوف نقدم النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها خلال التجارب التي أجريت ، تم مناقشة النتائج التي تتوافق مع جميع المنحنيات الموجودة في جميع التجارب التي تم إجرائها .

يوضح الشكل III. (13) تباين في إشعاع شمسي ودرجة حرارة الجو كدالة للزمن المحلي في موقع التجارب ، ومن

الواضح أن المنحنيين لهما نفس الخاصية ، لأن درجة حرارة الجو تعتمد بشكل عام على شدة الإشعاع الشمسي ، إلا أن

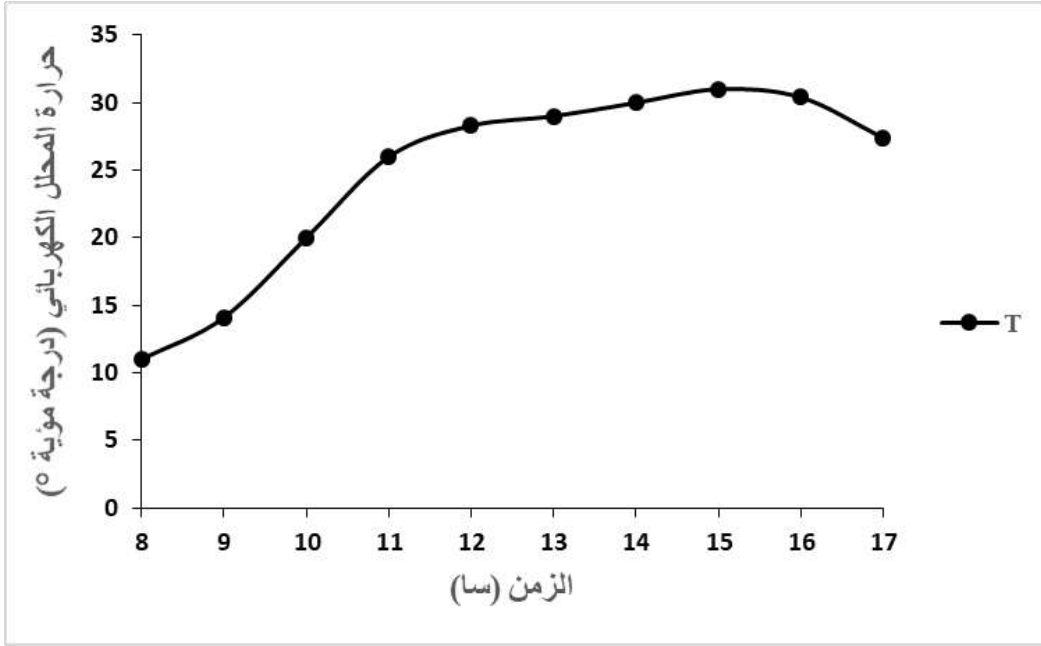
الإشعاع الشمسي يكون أكبر نسبياً من حرارة الجو خلال فترة الصباح من (الساعة 08 : 00 صباحاً إلى غاية 14 : 30 مساءً) وذلك لأن الإشعاع الشمسي في هذه الفترة يكون ذا قيم عالية ليصل إلى أقصى قيمة 1050 (واط/متر مربع) عند ساعة 14:30 مساءً ، مع وجود تزايد محسوس في درجة حرارة الجو ليصل إلى أقصى قيمة 28 (درجة مئوية) على ساعة 12 : 30 أي منتصف النهار بعدها نلاحظ التناقص التدريجي في الإشعاع الشمسي على ساعة 17 : 00 مساءً مع استمرار في زيادة درجة الحرارة و يرجع هذا إلى غروب الإشعاع الشمسية .



الشكل III.(13) يمثل شدة إشعاع الشمسي ودرجة حرارة الجو بدلالة الزمن .

يمثل الشكل III.(14) تغير درجة الحرارة في حوض المحلل الكهربائي الشاهد بدلالة الزمن ، في بداية التحليل الكهربائي كانت درجة حرارة المنحل بالكهرباء 11 درجة مئوية ، و ترتفع لمدة 7 ساعات لتصل إلى أقصى قيمة 30 درجة مئوية بعدها تتناقص لمدة ساعتين ليصل إلى 25 درجة مئوية مع استمرار التحليل الكهربائي .

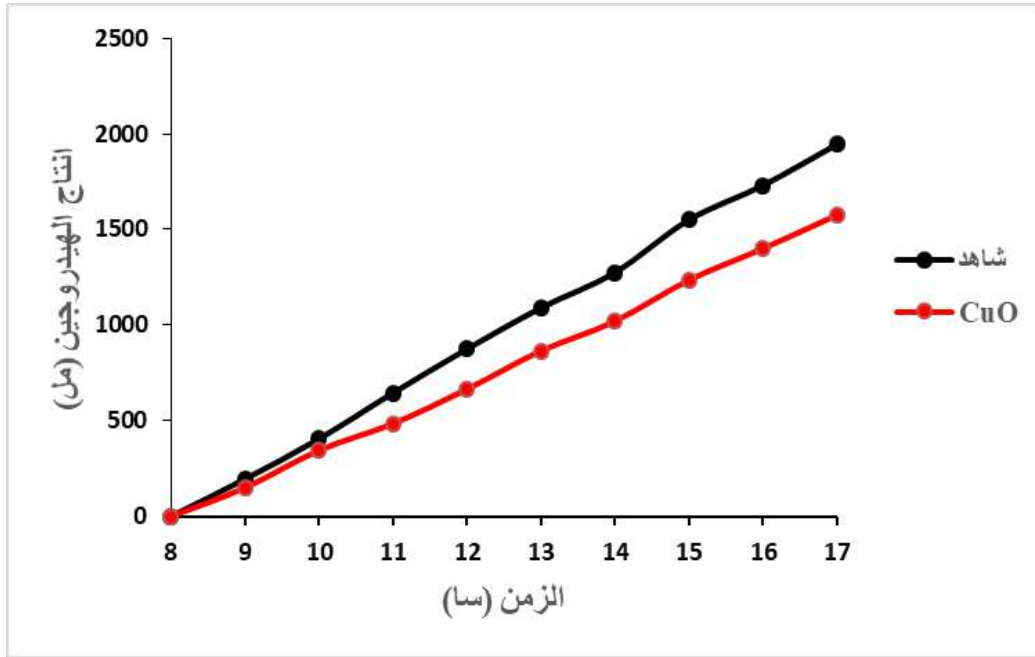
يفسر ذلك أن الماء أو KOH لم يكن نقياً ، مما أدى إلى تفاعلات جانبية معينة ، كانت سبب في زيادة في درجة حرارة الوسط الجوي وتناقص درجة الحرارة مرة أخرى وسبب تناقص مقاومة المحلول تدريجياً لتتناقص قيمة الإشعاع الشمسي مما يؤدي إلى إنخفاض السريع نحو القيم الأولية ، و يجب أن نؤكد أن درجة حرارة المنحل بالكهرباء في التجارب الأخرى قريبة من درجة الحرارة الشاهد بمقدار درجة واحدة تقريباً .



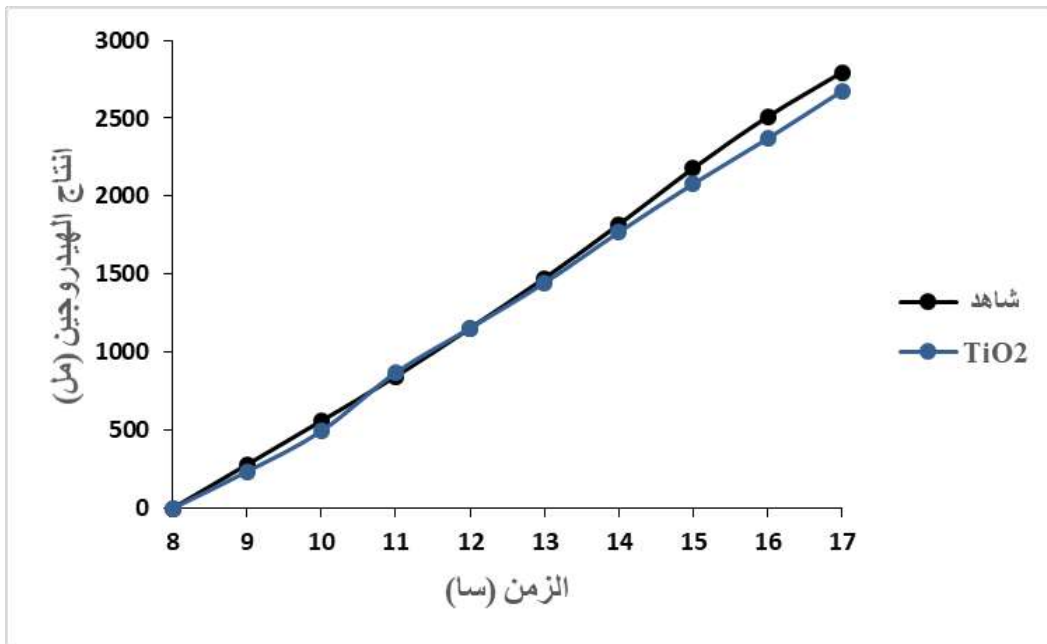
الشكل .III. (14) يمثل درجة حرارة المنحل بالكهرباء (KOH) بدلالة الزمن .

تمثل الأشكال III. (15) و III. (16) و III. (17) نتائج المجموعة الأولى من التجارب . في هذه الأشكال يمكننا أن نقارن بين تأثيرات المحفزات الضوئية الثلاثة (CuO , Al_2O_3 , TiO_2) على إنتاج الهيدروجين في نفس التركيز (10 جم / لتر) ، ونفس الشروط التجريبية مقارنة بتلك الكمية الناتجة من الشاهد ؛ حيث يتضح أن الإنتاج عند المحفزات الضوئية الثلاثة يكون أقل من الشاهد ، في نهاية كل تجربة يتم قياس حجم الهيدروجين الناتج عند كل محفز ضوئي CuO و TiO_2 و Al_2O_3 من الساعة (من الساعة 8 : 00 صباحًا حتى الساعة 5: 00 مساءً) و هي كالتالي 1575 مل ، 2675 مل ، 2105 مل .

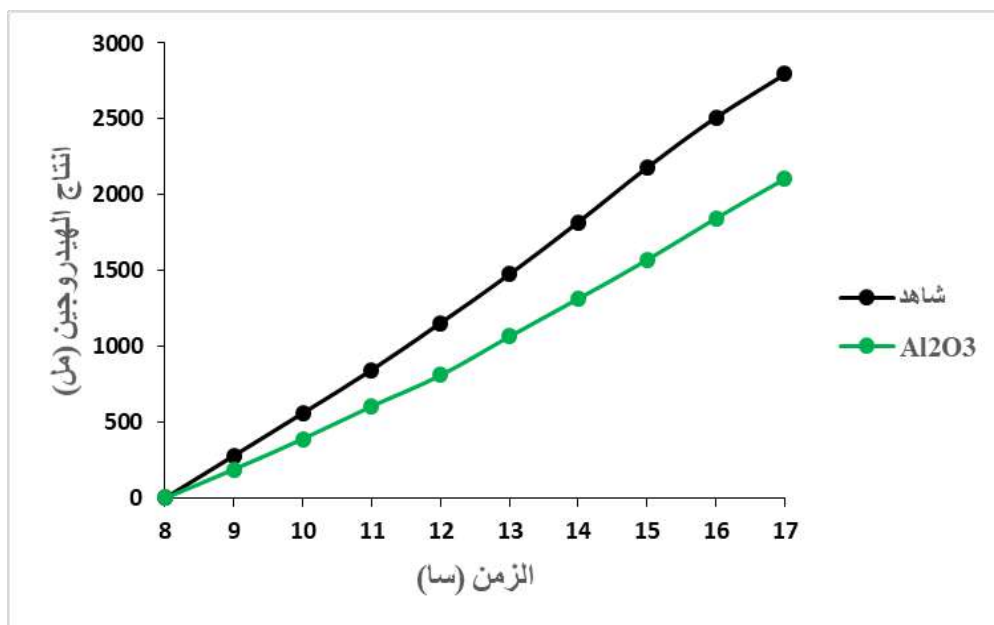
نفس تناقص الإنتاج عند المحفزات الضوئية الثلاثة أنها في وسط أساسي تلعب دورا مثبطا في إنتاج الهيدروجين ، لعدم قدرتها على امتصاص الفوتونات الضوئية اللازمة لفصل ونقل الإلكترونات أي القيام بعملية تحلل الماء .



الشكل III. (15) يمثل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي CuO مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن.

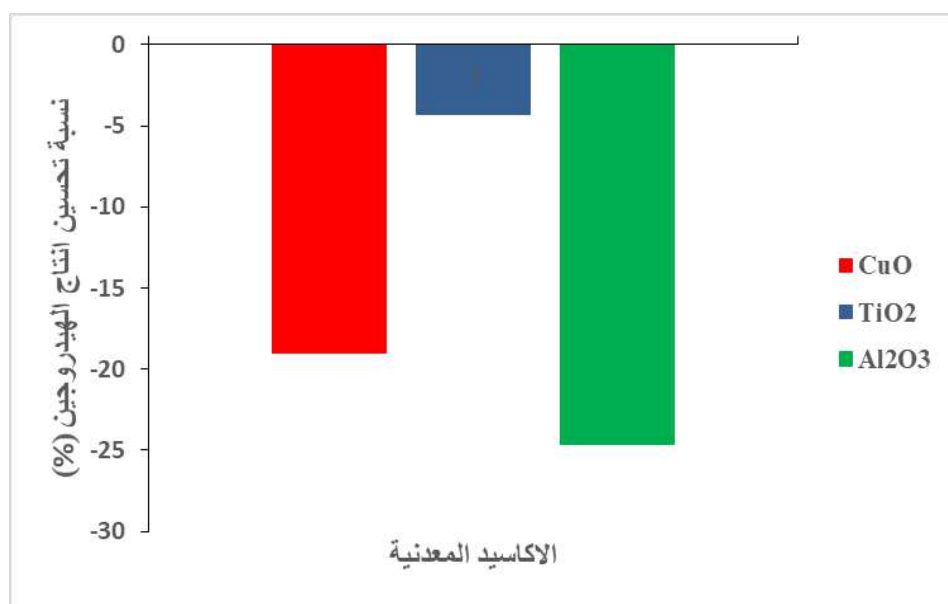


الشكل III. (16) يمثل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي TiO₂ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن.



الشكل. III. (17) يمثل إنتاج الهيدروجين بالمحفز الضوئي AL₂O₃ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن.

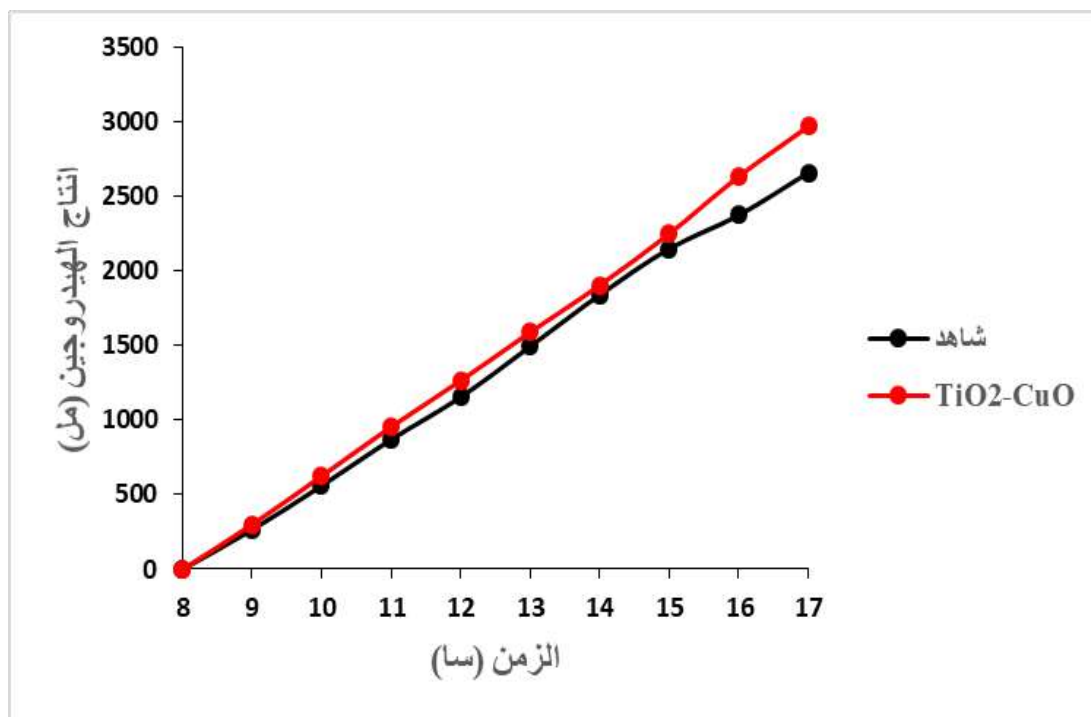
شكل III. (18) يوضح نسبة إنتاج الهيدروجين الناتج عن كل محفز ضوئي ومن الواضح أنه في وسط أساسي (KOH) تتصرف الأكاسيد المعدنية الثلاثة مثل المثبطات الضوئية ، على عكس الشاهد خلال جميع التجارب وفي نفس الظروف والشروط التجريبية وبنسب مختلفة CuO (-19.02%) و TiO₂ (-4.29%) و Al₂O₃ (-24.68%) .
 نفس انخفاض و اختلاف في إنتاج عند المحفزات الضوئية الثلاثة في وسط أساسي (KOH) إلى اختلاف في طاقة امتصاص فوتونات ضوئية و إنتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل عند كل محفز ضوئي ، ومنه تتصرف الأكاسيد المعدنية كالمثبطات الضوئية خلال التجارب .



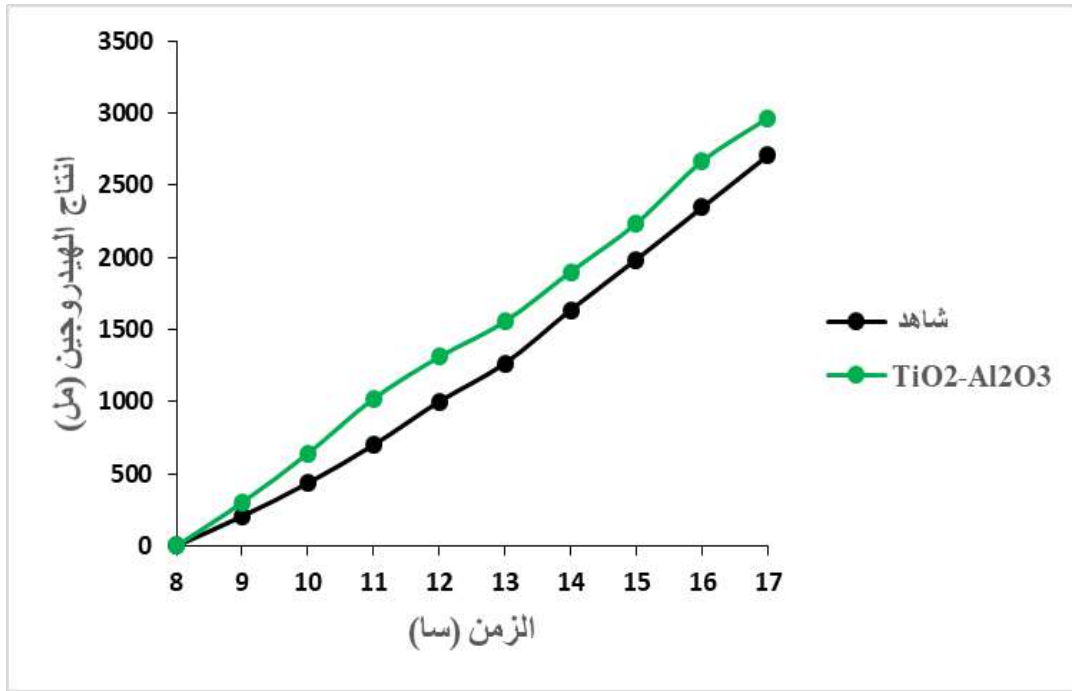
الشكل III. (18) مخطط يمثل نسبة تثبيط في إنتاج الهيدروجين بتأثير المحفزات الضوئية.

يمثل الشكلين III. (19) و III. (20) حالة اقتران بين المحفزين على شكل أزواج (TiO_2, CuO) و ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) وتأثيرها على إنتاج الهيدروجين مقارنةً بالكمية الموجودة في الشاهد ؛ حيث يتصرف كليهما كمحفز ضوئي في وسط أساسي (KOH) ، وعند نفس التركيز 10 غ/ل و نفس الشروط التجريبية يتم الحصول على أحسن إنتاج عند (CuO , TiO_2) ؛ حيث يصل إنتاج الهيدروجين إلى 2965 مل وعند ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) إلى 2925 مل مقارنة بكمية إنتاج الشاهد بنسبة (11.65%) (TiO_2, CuO) وتكون أكبر من ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) بنسبة (9.77%) و أقل مقارنةً بالكمية الموجودة في الشاهد .

نفس الزيادة في إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين بزيادة في الطاقة فصل الإلكترونات وسهولة انتقالها من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل مع زيادة في مساحة امتصاص الفوتونات الضوئية لتتطور تحت درجة الحرارة المثلى ، وبالتالي زيادة أداء التحفيز الضوئي و من الواضح أن اقتران المحفزين (TiO_2, CuO) هو أفضل مقارنة ب ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) .

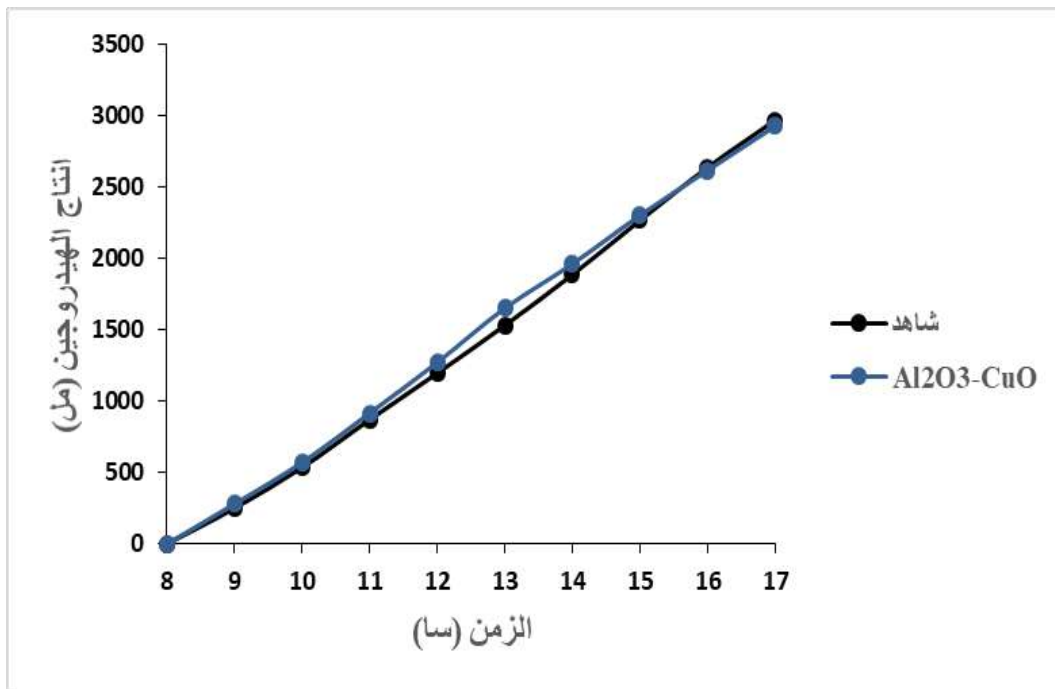


الشكل III. (19) يمثل إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن .



شكل III. (20) يمثل إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزين $TiO_2-Al_2O_3$ مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن .

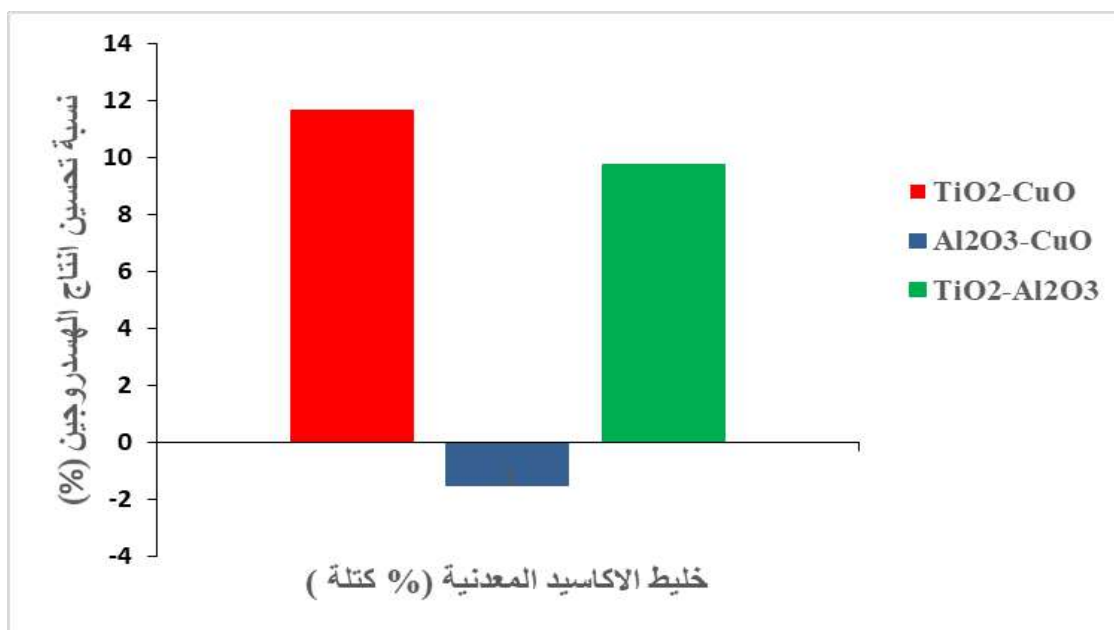
يمثل الشكل III.(21) حالة اقتران المحفزين (Al_2O_3 , CuO) وتأثيرها على إنتاج الهيدروجين مقارنةً بالكمية الموجودة في الشاهد ، يتصرف المحفزين المقترنين في الوسط الأساسي (KOH) كمثبط ضوئي في إنتاج الهيدروجين على عكس إقتران عند (TiO_2,CuO) و(TiO_2,Al_2O_3) ومنه فإن اقتران يزيد من نسبة تحسين في إنتاج الهيدروجين .



شكل III.(21) يمثل إنتاج الهيدروجين عند إقتران محفزين Al_2O_3-CuO مقارنة بوجود الشاهد بدلالة الزمن .

يمثل الشكل III. (22) مخطط يمثل نسبة (تحسين أو تثبيط) عند إنتاج الهيدروجين بتأثير المحفزات الضوئية المقترنة حيث نلاحظ أن الإنتاج يكون بنسبة تحسين عند اقتران بين $(\text{TiO}_2, \text{CuO})$ بـ (11.65%) و $(\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$ بـ (9.77%) مع وجود إختلاف في حجم إنتاج ، والعكس عند إقتران محفزين $(\text{CuO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ بنسبة تثبيط بـ (-1.50%) .

نفسر إختلاف في معدل التحسين عند اقتران بين المحفزات الضوئية في شكل أزواج بإختلاف في عمل و بنية وطبيعة المحفز الضوئي و بإختلاف مساحة وطاقة إمتصاص الفوتونات الضوئية ، فمنها من تلعب دور المنشطة الضوئي وأخرى المثبطة الضوئي في نفس الظروف والشروط التجريبية .



الشكل III. (22) مخطط يمثل نسبة (التحسين أو التثبيط) في إنتاج الهيدروجين عند اقتران المحفزات الضوئية.

III. 10- الخاتمة :

في هذا الفصل قمنا بتطبيق دراسة تجريبية , وتقييم النتائج وتحليلها ومناقشتها ، بهدف تحديد تأثير سلوك الأكاسيد المعدنية الثلاثة (CuO و TiO₂ و Al₂O₃) على إنتاج الهيدروجين إما على حدة أم مقترنة في شكل أزواج عن طريق التحليل الكهربائي للماء ، و باستخدام الطاقة الشمسية في ولاية ورقلة وجدنا أن في الوسط الأساسي وفي نفس الشروط والظروف التجريبية تتخذ المحفزات دورين هما : إما منشطات ضوئية ، أو مثبطات ضوئية . وهذا الأخير يؤثر على معدل إنتاج الهيدروجين إما بالتحسين أو بالانخفاض ، ومن جهة أخرى فإن الظرف المناخية تؤثر كذلك على معدل إنتاج ، وهذا من خلال النتائج المتحصل عليها ومنه فإن الهيدروجين شعاع حامل للطاقة ، وغير مضر للبيئة يمكنه تعويض عدة مصادر طاقة أخرى .

من خلال التجارب السابقة نلاحظ أن درجة حرارة المحلول وكمية الإشعاعات الممتصة من طرف المحفزات الضوئية لها علاقة طردية مع كمية الهيدروجين الناتج ، فنلاحظ أن بداية تدفق الهيدروجين يكون أسرع عند وصول محلول لأعالي القيم الحرارية وهذا عند ساعة الذروة أي في منتصف النهار ، ومنه سيكون تدفق الهيدروجين أكثر في ساعات أول من النهار أو آخره , وهو ما تفسره المنحنيات المتحصل عليها في التجارب بأن حجم الهيدروجين يتزايد طردا بدلالة الزمن .

الخاتمة العامة

يعتبر الوقود التقليدي أحد أهم مصادر الطاقة، وهذا بسبب تزايد معدل استهلاكه وارتفاع أسعاره وتوقع استنزافه ونضوب مصادره خلال العقود القليلة القادمة، وتعتبر نواتج هذا المصدر من مسببات التلوث البيئي، هذا الأخير جعلنا نفكر في بدائل طاغوية غير ملوثة يمكن إنتاجها بموارد غير ناضبة تلبى متطلبات الحياة، وكأحد أهم مصادر بديل هو الهيدروجين الشمسي لامتلاكه عدة مزايا طاغوية و تعدد طرق إنتاجه وغير ملوث للبيئة، ومن أفضل الطرق لتوفيره طريقة التحليل الكهربائي للماء وباستغلال الطاقة الشمسية.

الهدف العام من هذا العمل التطبيقي، هو تحديد تأثير سلوك الأكاسيد المعدنية الثلاثة (Al_2O_3 و CuO و TiO_2) على إنتاج الهيدروجين باستخدام الطاقة الشمسية، و يعد الحصول على الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء أمرًا بسيطًا من ناحية منهجية، ولكن نظرًا للفعالية المنخفضة لهذه العملية توجد بعض مشكلة بدون حل أثناء التحليل الكهربائي وهي التفاعلات الجانبية، بسبب الأملاح والشوائب التي تؤدي إلى زيادة درجة حرارة الوسط من جهة، وفقدان الطاقة الكهربائية من جهة أخرى، و للتغلب على هذه المشكلة و اعتماد هذه الدراسة يجب علينا مراعاة الآتي:

- اختيار درجة النفاوة عند التحليل الكهربائي.
 - اختيار المحفز الضوئي الذي ينشط ظاهرة نقل الكهرباء وبالتالي يحسن من نسبة إنتاج الهيدروجين.
 - الاختيار الأمثل للأقطاب الكهربائية من حيث القدرة على التوصيل وعدم التآكل.
 - الاختيار الأمثل لنوع المحلل الكهربائي من حيث تقارب الأقطاب.
 - اختيار الزمن والمكان الصحيح للقيام بالتجربة من أجل قيم الإشعاع الشمسي عالية.
- تعتمد الدراسة التجريبية على إختبار ثلاثة محفزات ضوئية مختلفة (و Al_2O_3 و CuO و TiO_2) تكون إما على حدا أو مقتران في شكل أزواج و باعتماد أربعة محلات كهربائية متشابهة وشفافة تعمل في نفس الظروف المناخية و التجريبية تتم مقارنة أداء المحلات الكهربائية بأداء عنصر الشاهد في نفس الظروف السابقة و مقارنة نسبة (التحسن أو التثبيط) عند إنتاج الهيدروجين، النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها تبين ما يلي:
- تتصرف المحفزات الضوئية (Al_2O_3 و CuO و TiO_2) في وسط أساسي كمثبطات ضوئية عند نفس التركيز 10 جم / لتر ونفس الشروط التجريبية بنسبة انخفاض مختلف لكل محفز ضوئي CuO (% 19.02 -) و TiO_2 (% 4.29 -) و Al_2O_3 (% 24.68 -) مقارنة بنسبة إنتاج الشاهد وفي نفس الظروف التجريبية.
 - وعند الإقتران بين المحفزين (TiO_2, CuO) و ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) بنسبة مئوية لكتلة تقدر (% 50 , % 50) وفي وسط أساسي عند نفس تركيز 10 جم / لتر، ونفس الشروط التجريبية تتصرف كمحفزات ضوئية تزيد من نسبة التحسين في الإنتاج الهيدروجين مقارنة بنسبة الإنتاج عند الشاهد، ومنه فأن عند إقتران المحفزين (CuO, TiO_2) تكون نسبة الإنتاج (% 11.65) أحسن بشكل ملحوظ من إقتران المحفزين ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) بنسبة الإنتاج (% 9.77).
 - وعلى العكس يتصرف المحفزين ($\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) كمثبط ضوئي عند نفس التركيز ونفس الشروط التجريبية السابقة بنسبة انخفاض (% 1.50 -) مقارنة بنسبة إنتاج الشاهد تحت نفس الظروف التجريبية.
- أخيرًا، توفر هذه النتائج فرصًا جيدة في تحسين نسبة إنتاج الهيدروجين والعمل على تطويره مع الطاقات المستقبلية.

المراجع

- [1] جراد تاج الدين ، دراسة إستخدام طاقة الهيدروجين كطاقة بديلة ، مذكرة ماستر أكاديمي ، ورقلة ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، علوم المادة ، تخصص فيزياء طاقوية و الطاقات المتجددة، 2018
- [2] وسام نزيه عبد القادر ، تقييم عملية فصم الرابطة H-O القوية والضعيفة وبوجود المحفزة بالإثارة الليزرية لتأمين طاقة هيدروجينية ، مذكرة ماستر ، جامعة دمشق ، علوم المادة ، للمعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته 2014 .
- [3] سلوى بوعلاتي ، بشرة لقوقي ، دراسة تجريبية لإنتاج الهيدروجين باستعمال الطاقة الشمسية عن طريق المياه الصاعدة إلى سطح الأرض بمدينة ورقلة (الشط) ، مذكرة ماستر أكاديمي ، ورقلة ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، علوم المادة ، تخصص فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة 2020 .
- [4] wafa demiai, zineb benkaoukaou, l'utilisation des photo-calyseurs pour la production de h₂ par l'electrolyse d'eau , memoire master academique , ouargla , université kasdi merbah, ouargla , faculte des sciences appliquees, specialite genie chimique , 2020 .
- [5] يوسف مهاجر، سيوعي ياسين ، دراسة إنتاج الهيدروجين الشمسي في منطقة الوادي ، مذكرة ماستر أكاديمي الوادي ، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي ، ميدان علوم و تكنولوجيا ، التخصص هندسة كيميائية , 2017.
- [6] bouziane khadidja, etude d'une installation photovoltaïque de productio d'hydrogene par electrolyse de l'eau , memoire magister , ouargla , universite kasdi merbah ouargla , faculte des sciences et de la technologie et sciences de la matiere , optionenergetique et procedes, 2011.
- [7]chennouf Nasreddine , perspectives de developpement de la production industrielle de l'hydrogene dans le sud algerien a partir des energies renouvelables , doctorat es-sciences, ouargla, universite kasdi merbah ouargla , faculte des sciences appliquees , departement de genie des procedes.2014
- [8] strategy based on short-term generation scheduling for a renewable microgrid using a .
- [9] C. Darras , Modélisation de systèmes hybrides Photovoltaïque / Hydrogène : Applications site isolé, micro-réseau , Mémoire de Docteur, France, Université Corse-Pascal Paoli France , Energétique et Génie des Procédés , 2011.
- [10] الطاهر محمد حسن ، كيمياء الوقود الأحفوري ، جامعة سبها ليبيا ،كلية العلوم ، 2019 .

- [11] grimes, craig, oomman varghese , and sudhir ranjan, eds. Light , water, hydrogen the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis , Springer Science & Business Media 2007.
- [12] Thèse , Hydrogène Systems Modelling , Analysis and Optimisation Septembre 2009.
- [13] A. Pettinau, F. Ferrara, C. Amarin , “CO₂-free hydrogen production in a coal Gasification pilot plant“. 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future énergy , S4FE 2009.
- [14] http://www.science.org.au/nova/newscientist/111ns_002.htm.
- [15] Rand, David Anthony James, and Ronald M. Dell. Hydrogen energy challenges and prospects. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [16] Opu , Md S. "Effect of operating parameters on performance of alkaline water electrolysis." Int. J. Therm ; Environ. Eng 9 (2015) .5360 .
- [17] ALPHEA HYDROGÈNE – Veille thématique n°2 – Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications Production d'hydrogène –2006 .
- [18] J. Labbé , L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés , Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris Spécialité —Énergétique, 2006.
- [19] Hashimoto A and al, Development of PEM water electrolysis type hydrogen production system for WE-NET, proceedings of 14th WHEC, Montreal , 2002 .
- [20] journal homepage: www.elsevier.com/locate/apt , Recent advances in earth-abundant photocatalyst materials for solar H₂ production .
- [21] Alberto V. Puga , Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks , Accepted Manuscript , 2015 .
- [22] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, et al. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting , from fundamental study to pilot demonstration. Int J Hydrogen Energy , , vol.35, pp 7087–97. 2010.

- [23] h. kisch , "Semiconductor Photocatalysis_Principles and Applications," first ed ,Wiley-VCH, Weinheim , 2015 .
- [24] C. Kormann, D. Bahnemann, M.R. Hofmann. "Photocatalysis of Michael chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions," Environ. Sci. Technol, 25 pp 494-500. 1991.
- [25] Dennis Y C Leung, K.H. Leung, Xianliang Fu , Hydrogen production over titania-based photocatalysts , <https://www.researchgate.net/publication/313468860> , 34-137 .
- [26] Nur Fajrina, Muhammad Tahir, A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production, www.sciencedirect.com, journal homepage: www.elsevier.com/locate/he, 2018.
- [27] M.Mercedes Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction , www.elsevier.com/locate/jphotochemrev, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 16–42, 2015.
- [28] Y. Mokhbi. Étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses , thèse de doctorat. Ouargl, Université Ouargla, Faculté des sciences Appliquées , 2019.
- [29] O. Carp, C.L. Huisman , A. Reller , "Photoinduced reactivity of titanium dioxide,» Prog Solid State Chem ,vol.32, pp 33–177, 2004.

الملخص :

الهيدروجين هو الوقود وحامل الطاقة للمستقبل. ونعني بهيدروجين الطاقة الشمسية : هو إنتاج الهيدروجين باستخدام الطاقة المتجددة ، ولا سيما الطاقة الشمسية .

تتميز الجزائر بموقع مناسب جدا لاستخدام الطاقة الشمسية ، حيث لها مدة إشعاع وكمية طاقة محترقة مهمة جدا يجعل من الجزائر مكانا مناسباً لإنتاج الهيدروجين بالطاقة الشمسية ، وهذا الإنتاج ليس فقط باستخدام طاقة نظيفة ولكن الأهم هو زيادة وتنوع مصادر الطاقة .

أجريت الدراسة التجريبية لإنتاج الهيدروجين بواسطة عملية التحليل الكهربائي للماء باستخدام الأكاسيد المعدنية كمواد و محفزة ضوئياً تحت أشعة الشمس في جامعة ورقلة ، تتكون هذه الدراسة من مراقبة سلوك ثلاثة الأكاسيد المعدنية (TiO_2 و CuO و Al_2O_3) إما على حدة أم مقترنة في أزواج أثناء إنتاج الهيدروجين تحت أشعة الشمس .

تظهر النتائج ما يلي :

➤ تنصرف الأكاسيد المعدنية الثلاثة TiO_2 و CuO و Al_2O_3 كمثبطات ضوئية بنسبة % 4.29- و % 19.02- و % 24.68- نقصان على التوالي لنفس التركيز 10 جم / لتر.

➤ يؤدي خلط النسبة المئوية الكتلية (50%) بين الأكاسيد المعدنية ($CuO-TiO_2$) و ($TiO_2-Al_2O_3$) إلى زيادة الإنتاج بنسبة % 11.65 و % 9.77 على التوالي على العكس من ذلك ، يتصرف ($CuO-Al_2O_3$) كمثبط ضوئي مع انخفاض % 1.5- في ظل نفس الظروف المناخية.

الكلمات المفتاحية : الهيدروجين ، التحليل الكهربائي للماء ، الأكاسيد المعدنية ، الإشعاع الشمسي ، المحفز الضوئي .

Résumé :

L'hydrogène est le combustible et le porteur potentiel d'énergie du futur. On entend par hydrogène solaire, l'hydrogène produit en utilisant les énergies renouvelables, particulièrement l'énergie solaire.

L'Algérie bénéficie d'une situation géographique très favorable pour l'utilisation de l'énergie solaire, elle dispose d'une durée d'ensoleillement et d'une quantité d'énergie incidente très importante font de l'Algérie une place de choix pour la production d'hydrogène solaire.

Cette production offrira non seulement une énergie propre mais aussi et surtout permettra d'augmenter et de diversifier ses ressources énergétiques.

L'étude expérimentale de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau utilisant des oxydes métalliques comme matériaux photo-catalyseurs sous le rayonnement solaire a été réalisée à l'Université d'Ouargla. Cette étude consiste à observer le comportement de trois oxydes métalliques (TiO_2 , CuO et Al_2O_3) couplés deux à deux lors de la production d'hydrogène sous le rayonnement solaire.

Les résultats révèlent que :

- Les trois oxydes métalliques TiO_2 , CuO et Al_2O_3 se comportent comme des photo-inhibiteurs avec - 4,29% ; -19,02% et -24,68% de taux de diminution respectivement pour la même concentration de 10g / l.
- Le mélange du pourcentage massique (50%) entre les oxydes métalliques ($CuO-TiO_2$) et ($TiO_2-Al_2O_3$) augmente la production de 11,65% et 9,77% respectivement ; au contraire, ($CuO-Al_2O_3$) se comportent comme photo-inhibiteur avec -1,5% de diminution dans les mêmes conditions climatiques.
- **Mots clés :** Hydrogène, Electrolyse de l'eau, Oxydes métalliques, photo-catalyseur, rayonnement solaire.

Abstract:

Hydrogen is the fuel and energy potential carrier of the future. This includes solar hydrogen; hydrogen produced using renewable energy, and particularly solar energy.

Algeria is blessed with a very favourable location which helps it to use solar energy; it has very important sunshine duration and incident energy which give Algeria a place for the production of solar hydrogen. This production will not only offer it a clean energy but more importantly it will help to increase and mates diversify of its energy resources.

The experimental study of hydrogen production by water electrolysis process using some metal oxides as photo-catalysts materials under the sun's rays was carried out at the University of Ouargla. This study consists the observation of the behavior of three metal oxides (TiO_2 , CuO , and Al_2O_3) coupled two by two during hydrogen production under solar rays.

The results reveal that:

- The three metal oxides TiO_2 , CuO and Al_2O_3 behave as photo-inhibitors with -4.29%; -19.02% and -24.68% of decrease rate respectively for the same concentration of 10g / l.
- Mixing of the mass percentage (50%) between the metal oxides ($CuO-TiO_2$) and ($TiO_2-Al_2O_3$) increases the production by 11.65% and 9.77% respectively; on the contrary, ($CuO-Al_2O_3$) behave as photoinhibitor with -1.5% decrease under the same climatic conditions.

Keywords: Hydrogen, Water electrolysis, Metal oxides, Photo-catalyst, solar rays.