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

تحضير و تشخيص المتراكب النانوي ZnO/CdSe و استخدامه في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B

رسالة قدمت

من قبل الطالب (محمد عباس محمد البديري) إلى
عمادة كلية التربية -جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء/ الفيزياوية

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة القادسية 2011

إشراف

أ.د. حسن عباس حبيب

2019 م

1440 هـ

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

تحضير و تشخيص المتراكب النانوي ZnO/CdSe و استخدامه في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B

رسالة قدمت

من قبل الطالب (محمد عباس محمد البديري) إلى
عمادة كلية التربية -جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء/ الفيزياوية

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة القادسية 2011

إشراف

أ.د. حسن عباس حبيب

1440هـ 2019 م

بِسۡمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحۡمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

((يَرۡفَعِ ٱللَّهُ ٱلَّذِينَ ءَامَنُواْ مِنكُمۡ

وَٱلَّذِينَ أُوتُواْ ٱلۡعِلۡمَ دَرَجَٰتٖۚ وَٱللَّهُ

بِمَا تَعۡمَلُونَ خَبِيرٞ))

صدق الله العلي العظيم

سورة المجادلة الآية (١١)

اقرار المشرف على الرسالة

أشهد ان هذه الرسالة الموسومة بـ ((تحضير و تشخيص المتراكب النانوي ZnO/CdSe و استخدامه في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B)) قد اشرفت عليها في جامعة القادسية / كلية التربية – قسم الكيمياء و هي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء الفيزياوية .

التوقيع :

المشرف على الرسالة : الدكتور حسن عباس حبيب الشمسي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية – قسم الكيمياء

التاريخ : ١٦ / ١٢ / ٢٠١٨

****

توصية السيد رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوافرة ارشح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع :

الاسم : د. شيماء عدنان بهجت

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

التاريخ : ١٦ / ١٢ / ٢٠١٨

اقرار المقوم العلمي

اشهد ان رسالة الماجستير الموسومة بـ ((تحضير و تشخيص المتراكب الثنائي ZnO/CdSe و استخدامه في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B)) قد قومت علمياً من قبلي وانها تحقق متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء الفيزياوية .

التوقيع /

الاسم / د. عباس جاسم عطية

المرتبة العلمية / استاذ

التخصص العام / علوم كيمياء

التخصص الدقيق / كيمياء فيزياوية

محل العمل / جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الكيمياء

رقم الهاتف / ٠٧٨٢٩٢٥٩٥٤٧

اقرار المقوم اللغوي

اشهد ان رسالة الماجستير الموسومة بـ ((تحضير و تشخيص المتراكب النانوي ZnO/CdSe و استخدامه في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B)) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية و تصحيح ما ورد فيها من اخطاء و اصبحت الرسالة بذلك مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الامر بالسلامة اللغوية .

التوقيع /

الاسم /

المرتبة العلمية /

التاريخ /

اقرار لجنة المناقشة

نشـــــهد نحن اعضاء لجـــنة المناقشـــــة اننا اطلعنا على رسالة الماجستير المقدمة من قبل الطـــــالب ((محمد عباس محمد البديري)) و الموسومة بـ((تحضير و تشخيص المتراكب الثنائـــــوي ZnO/CdSe و استخدامه فـــــي التحطيم الضوئي لـصبغة الرودامين B)) و ناقشنا الطالب في محتوياتها و فيما له علاقة بها وذلك في يوم الاحد المصادف ٢٠١٩/٢/١٧ و هي جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء – الكيمياء الفيزياوية وبدرجة ((إمتياز)) .

التوقيع

الاسم / الدكتورة ندى يحيى فيروز

اللقب العلمي / استاذ

محل العمل / جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ / ٢٠١٩/٢/١٧

رئيساً

التوقيع

الاسم / الدكتور عباس عبد الامير كاظم

اللقب العلمي / استاذ مساعد

محل العمل / جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ / ٢٠١٩/٢/١٧

عضـواً

التوقيع

الاسم / الدكتور ليث سمير جاسم

اللقب العلمي / استاذ مساعد

محل العمل / جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ ٢٠١٩/٢/١٧

عضـواً

التوقيع

الاسم / الدكتور حسن عباس حبيب

اللقب العلمي/ استاذ

محل العمل / جامعة القادسية كلية التربية

التاريخ / / ٢٠١٩

عضواً و مشرفاً

مصادقة عمادة كلية التربية / جامعة القادسية

التوقيع

الاسم / الدكتور خالد جواد العادلي

اللقب العلمي / استـــاذ

عنوان العمل / جامعة القادسية كلية التربية

التاريخ / ٢٠١٩/٢/٢٠

شكر و عرفان

قال تعالى ((لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ)) صدق الله العظيم

شكراً لله تعالى على توفيقه الدائم و نعمه السابغة .

شكراً لعمادة كلية التربية المتمثلة بالأستاذ الدكتور خالد جواد العادلي .

شكراً جزيلاً لرئاسة قسم الكيمياء المتمثلة بالأستاذ المساعد الدكتورة شيماء عدنان.

شكراً جزيلاً للأستاذ الدكتور حسن عباس حبيب الشمسي حرصه و توجيهه الدائم ومساعدته المعنوية و المادية .

شكراً لمديرية تربية القادسية على منحهم الفرصة لي لتحقيق طموحاتي .

شكراً جزيلاً لكل اساتذتي الذين تعلمت على يديهم .

شكراً لكل زملائي و اصدقائي لمساعدتهم الدائمة لي .

شكراً لمن دعمني معنوياً وساعدني كثيراً استاذي الاول في الكيمياء الاستاذ عبد الله ياس البديري .

شكراً جزيلاً للداعم الاول الذي تحمل كثيراً لتحقيق طموحاتي اخي علي عباس البديري .

شكراً جزيلاً لكل شخص احبني و تمنى لي الخير .

الاهداء

اهدي عملي المتواضع هذا لكل شخص

أحبني وتمنى لي الخير .

محمد البديري

الخلاصة :

تتضمن هذه الدراسة تحضير اوكسيد الخارصين النانوي و سيلينيد الكادميوم النانوي بطريقة سول- جل ، و تم ايضاً تحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe عن طريق ترسيب دقائق CdSe على سطح ZnO بنسب مختلفة. تم فحص الخواص التركيبية ومورفولوجيا السطح والخصائص الضوئية للمحفز الضوئي باستخدام تقنيات مختلفة وهي حيود الأشعة السينية (XRD) ، المسح المجهري للانبعاثات الإلكترونية (FE-SEM) ، المجهر للقوة الذرية (AFM) ، وطيف انعكاس الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (DRS) .اظهرت نتائج الفحص ان نمو دقائق CdSe على سطح جسيمات ZnO بصورة غير متجانسة و بشكل يشبه الصدفة حول النواة (core-shell). وقد تم التحقق من النشاط التحفيزي للمتراكب النانوي ZnO / CdSe في التحطيم الضوئي لصبغة الرودامين B بتطبيق عملية تحفيز ضوئي غير متجانس باستعمال المتراكب النانوي ZnO/CdSe كمحفز ضوئي وباستخدام الضوء المرئي. وتم اختبار العوامل المؤثرة على عملية التحطيم الضوئي حيث تمت دراسة تأثير كمية المحفز ضمن التراكيز (0.25 - 3.0 g/L) وتركيز الصبغة ضمن التراكيز (5 - 50 mg/L) ودالة حامضية ضمن المدى (4 - 12). أجريت التجارب عن طريق تعريض المحاليل المائية للأصباغ المحتوية على المحفزات الضوئية للإشعاع المرئي . تم تقدير معدل إزالة اللون عن طريق حساب التركيز المتبقي باستخدام تقنيات قياس ضوئية و تحليل طلب الأوكسجين الكيميائي COD. ان اختفاء الصبغة ينطبق عليه نموذج Langmuire- Hinshelwood من المرتبة الاولى . وكانت نسبة ازالة اللون 99% و تحليل طلب الاوكسجين الكيميائي 89% . كذلك تم دراسة التحطيم الضوئي والعوامل المؤثرة عليه لنفس الصبغة باستخدام ZnO وضوء الشمس . كما تمت ايضاً دراسة تأثير أنواع الأكسجين الفعالة ROS.

المحتويات

	الفصل الاول / المقدمة	
1-1	مقدمة عامة	1
2-1	تلوث المياه ومصادر التلوث وطرائق المعالجة	1
1-2-1	الطرائق البيولوجية	2
2-2-1	الطرائق الفيزيائية	2
3-2-1	الطرائق الكيميائية	3
1-3-2-1	الأكسدة الكيميائية غير الضوئية	3
2-3-2-1	الاكسدة الكيميائية الضوئية	5
3-1	العوامل المؤثرة على عملية الاكسدة الضوئية غير المتجانسة	8
4-1	نظرة عامة عن المواد النانوية	10
1-4-1	تصنيف المواد النانوية	10
2-4-1	تأثير مستوى النانو في صفات المواد خواصها	11
3-4-1	طرائق تحضير المواد النانوية	11
5-1	العوامل المحفزة النانوية	12
6 -1	اوكسيد الخارصين	14
1-6-1	الخواص الفيزيائية لأوكسيد الخارصين	14
2-6-1	الخواص الكيميائية لأوكسيد الخارصين	15
3-6-1	طرائق تحضير اوكسيد الخارصين	16
4-6-1	استعمالات اوكسيد الخارصين	18
5-6-1	الفعالية الضوئية لأوكسيد الخارصين	19
6-6-1	الطرائق التي تجعل اوكسيد الخارصين فعال في الضوء المرئي	19
1-6-6-1	تعديل السطح	20
2-6-6-1	تعديل فجوة الطاقة بإضافة المشوبات	23
7 -1	سيلينيد الكادميوم CdSe	25
8 -1	الاصباغ	26
1-8-1	اصناف الاصباغ	26
2-8-1	صبغة (الرودامين B) Rhodamine B	27
9-1	التشعيع بضوء الشمس	28
10-1	طلب الأوكسجين الكيميائي (COD)	29
11-1	اصناف الأوكسجين الفعالة (ROS)	29
12-1	مراجعة الادبيات والدراسات السابقة	31
13-1	الهدف من الدراسة	34
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
1-2	الاجهزة المستخدمة	35
2-2	المواد الكيميائية المستعملة	36
3-2	تحضير اوكسيد الخارصين النانوي	37
4-2	تحضير سيلينيد الكادميوم النانوي	37
5-2	تحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe	38
6-2	تشخيص المواد المحضرة	39

39	حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction (XRD)	1-6-2
39	المجهر الالكتروني الماسح Field - Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)	2-6-2
39	مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)	3-6-2
40	طيف انعكاس - انتشار الاشعة فوق البنفسجية UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS)	4-6-2
40	التحطيم الضوئي لصبغة الرودامينB	7-2
40	تحديد الطول الموجي الاعظم لصبغة الرودامين B	1-7-2
40	منحنى المعايرة لصبغة الرودامين B	2-7-2
42	تحضير محاليل صبغة الرودامين B	3-7 -2
42	جهاز التشعيع الضوئي	4-7-2
42	اختيار افضل عامل مساعد	5- 7 -2
43	حساب زمن الامتزاز للصبغة	6- 7 -2
43	دراسة العوامل المؤثرة على عملية التحطيم الضوئي	8 -2
43	تأثير كمية العامل المساعد	1-8 -2
43	تأثير الدالة الحامضية	2- 8 -2
44	تأثير تركيز الصبغة الابتدائي	3- 8-2
44	دراسة اصناف الاوكسجين الفعالة ROS	9-2
44	دراسة الطلب الكيميائي للأوكسجين COD	10-2
45	اعادة استعمال العامل المحفز	11-2
45	التحطيم الضوئي باستعمال ضوء الشمس ZnO النقي كعامل محفز	12-2
	الفصل الثالث / النتائج و المناقشة	
46	تشخيص المواد المحضرة	1-3
46	حيود الاشعة السينية XRD	1-1-3
51	المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM	2-1-3
54	مجهر القوة الذرية AFM	3-1-3
57	طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية DRS وحساب فجوة الطاقة	4-1-3
60	دراسة فعالية التحفيز الضوئي	2-3
60	تحديد المحفز الضوئي الافضل	1-2-3
61	قياس زمن الامتزاز للصبغة	2-2-3
62	دراسة العوامل المؤثرة في عملية التحطيم الضوئي	3-3
62	تأثير كمية العامل المحفز الضوئي	1-3-3
62	تأثير الدالة الحامضية pH	2-3-3
64	تأثير تركيز الصبغة	3-3-3
66	تحليل طلب الاوكسجين الكيميائي COD	4-3
67	اعادة استعمال العامل المحفز	5-3
67	اصناف الاوكسجين الفعالة ROS	6-3
69	التحطيم الضوئي باستعمال ZnO وضوء الشمس	7-3
69	زمن الامتزاز الصبغة على سطح ZnO	1-7-3
70	تأثير كمية ZnO	2-7-3
71	تأثير الدالة الحامضية	3-7-3
71	تأثير تركيز الصبغة	4-7-3
73	الاستنتاجات	
74	التوصيات	
75	المصادر	

الاشكال و المخططات

التسلسل	العنوان	الصفحة
1-1	مخطط توضيحي لعملية الاكسدة الضوئية غير المتجانسة	8
2-1	مخطط يوضح الطرائق الرئيسة لتحضير المواد النانوية	12
3-1	الية تحسيس السطح بالصبغة لأشباه الموصلات وجعلها فعالة في الضوء المرئي	21
4-1	الية تحسس ZnO للضوء المرئي بطريقة الاقتران مع شبه موصل اخر	21
5-1	الية تحسس شبه الموصل بوساطة تكوين المركب السطحي	22
6-1	الية تضييق حزمة الطاقة نتيجة اضافة المشوبات لـZnO	24
7-1	التشويب بالعناصر الانتقالية المعدنية	25
8-1	الصيغة البنائية لصبغة الرودامين B	28
1-2	مخطط يوضح خطوات تحضير اوكسيد الخارصين	37
2-2	طيف الامتصاص لصبغة الرودامين ب Rh-B	41
3-2	منحنى المعايرة لصبغة الرودامين ب Rh-B	41
3-2	شكل تخطيطي يوضح جهاز التشعيع الضوئي	42
1-3	نمط حيود الاشعة السينية لZnO, CdSe و المتراكب ZnO/CdSe(1%,5%,10%)	49
2-3	صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لأوكسيد الزنك ZnO	51
3-3	صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لـ CdSe	52
4-3	صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 1%	52
5-3	صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 5%	53
6-3	صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 10%	53
7-3	الصورة ثلاثية الابعاد وثنائية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لأوكسيد الزنك ZnO	55
8-3	الصورة ثلاثية الابعاد وثنائية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لـ CdSe	56
9-3	الصورة ثلاثية الابعاد وثنائية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لـــ ZnO/CdSe	56
10-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمتراكب النانوي ZnO/CdSe بنسب مختلفة و ZnO و CdSe	58
11-3	رسم معادلة توك Tauc plot لسيلينيد الكادميوم النانوي CdSe	59
12-3	رسم معادلة توك Tauc plot لأوكسيد الخارصين النقي ZnO	59
13-3	رسم معادلة توك Tauc plot للمتراكب النانوي ZnO/CdSe	60
14-3	الفعالية التحفيزية للمحفزات الضوئية المختلفة	61
15-3	تحديد زمن الامتزاز	62
16-3	تأثير كمية العامل المحفز الضوئي على كفاءة عملية التحطيم الضوئي	63
17-3	تأثير الدالة الحامضية على كفاءة التحطيم الضوئي	64
18-3	العلاقة الخطية لسرعة التفاعل من المرتبة الاولى	65
19-3	طيف الامتصاص لصبغة الرودامين B عند الطول الموجي الاعظم 553nm	66

20-3	التعبير الخطي لمعادلة لانجميور – هينشلوود L – H	66
21-3	نسبة ازالة اللون و نسبة انخفاض COD خلال زمن التشعيع	67
22-3	اعادة استعمال العامل المحفز	68
23-3	تأثير استعمال القانصات على طيف الامتصاص لصبغة الرودامين B عند الطول الموجي الاعظم	68
24-3	تأثير استعمال القانصات على كفاءة التحطيم الضوئي	69
25-3	امتزاز الصبغة على سطح ZnO	70
27-3	تأثير كمية ZnO على كفاءة التحطيم الضوئي	70
29-3	تأثير الدالة الحامضية على كفاءة التحطيم الضوئي	71
30-3	تأثير تركيز الصبغة الابتدائي على عملية التحطيم الضوئي	72

الجداول

التسلسل	عنوان الجدول	الصفحة
1-2	الاجهزة المستخدمة	35
2-2	المواد المستعملة	36
1-3	البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لأوكسيد الخارصين	47
2-3	البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لـسيلينيد الكادميوم CdSe	48
3-3	البيانات الخاصة بالبلورات النانوية للمتراكب ZnO/CdSe	50
4-3	قيم العوامل الاساسية التي تحدد صفات السطح للمواد المحضرة	55

الرموز و المختصرات

التعريف	الرمز المختصر
الدالة الحامضية	pH
حزمة التكافؤ Valance Band	VB
حزمة التوصيل Conduction Band	CB
نقطة الشحنة الصفر zero point charge	pH_{zpc}
معدل الدوران turnover number	(TON)
تردد الدوران Turnover Frequency	(TOF)
الترسيب الكيميائي للبخارChemical Vapor Deposition	CVD
المدار الجزيئي الاقل امتلاء	LUMO
بوليمر الـ(poly(fluorine-co-thiophene	PFT
طلب الاوكسجين الكيميائي Chemical Oxygen Demand	COD
اصناف الأوكسجين الفعالة Reactive oxygen species	ROS
حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction	XRD
المجهر الالكتروني الماسح Field - Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM
مجهر القوة الذريةAtomic Force Microscopy	AFM
طيف انعكاس - انتشار الاشعة فوق البنفسجية UV–vis diffuse reflectance spectra	DRS
صبغة الرودامين B	Rh-B
فجوة الطاقة	Eg
tetrahydrofuran	THF
الطول الموجي الاعظم	λ_{max}
فجوة موجبة	h^+
جزء بالمليون / وحدة قياس التركيز	Ppm

1-1: مقدمة عامة General introduction

في الآونة الأخيرة ، أصبح نقص المياه النظيفة واحدة من أهم المشكلات العالمية. واصبحت هذه المشكلة أكثر صعوبة بسبب وجود العديد من الملوثات في الماء مثل الأصباغ والمعادن الثقيلة والمركبات العضوية والكائنات الحية الدقيقة [1] وقد استعملت تقنيات مختلفة لمعالجة المياه الملوثة على سبيل المثال ، الامتزاز Adsorption [2]، الأكسدة الكيميائية Chemical oxidation [3] ، الأوزونة Ozonation [4] ، التحطيم الضوئي Photodegradation [5]، التعويم Flotation [6] ، الترشيح الغشائي Membrane filtration[7] ، من بين اهم التقنيات المختلفة المستعملة لإزالة الصبغات و الملوثات العضوية في المياه هي طريقة التحطيم الضوئي المحفز وتمتاز هذه الطريقة بعدة مميزات تجعلها طريقة مفضلة و منتشرة بصورة كبيرة ومن اهم هذه المميزات انها تقنية ذات كفاءة عالية وأداء أفضل، تقنية سريعة ، غير مكلفة . يتم استعمال الكثير من العوامل المحفزة المختلفة لأجل تحفيز تفاعلات الاكسدة الضوئية لتحطيم الجزيئات العضوية (جزيئات الاصباغ وغيرها) و اهم هذه المواد المحفزة هي اشباه الموصلات النانوية لأنها تتمتع بمواصفات فريدة و اهم هذه المواصفات نسبة (السطح/الحجم) الكبيرة مقارنة بالمواد ذات الحجوم الاكبر من المستوى النانوي[8] ، وامتلاكها لفجوة طاقة عريضة. من اهم الامثلة للمواد النانوية المستعملة كمحفزات ضوئية TiO_2 و ZnO و غيرها من اشباه الموصلات و مركباتها . يعدّ اوكسيد الخارصين من اهم المحفزات الضوئية الذي يمتاز بالكثير من المميزات واهمها حركة الالكترونات السريعة جداً ، يمتلك فجوة طاقة عريضة [9]، ويمتاز بانه مركب غير سام ، رخيص الثمن نسبياً ، يمكن تحضيره بسهولة و بأكثر من طريقة و اكثر من شكل، مستقر جداً ويتمتع بديمومة الفعالية نسبياً [10]. و تختلف المواد النانوية عن الجزيئات الكبيرة في كثير من الصفات اذ تكون لها القابلية على تكوين مواد متراكبة مكونة من اكثر من مركب في جزيئة متراكب واحدة له صفات جديدة novel properties و مميزة تختلف عن صفات المواد المكونة لها اصلاً .

1-2: تلوث المياه ومصادر التلوث و طرائق المعالجة

Pollution of water، sources of pollution and treatment methods

يعرف تلوث المياه على انه أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه يجعلها غير صالحة للاستعمالات المطلوبة. هنالك عدة مصادر لتلوث المياه من اهمها الملوثات الصناعية

وتختلف باختلاف الصناعات و منها المواد الصلبة العالقة والمواد غير العضوية والعضوية . والملوثات الزراعية وتشمل المبيدات والأسمدة و المخصبات والأدوية البيطرية . و ملوثات الصرف الصحي وهي ملوثات ناتجة من الاستعمال المنزلي والمنشآت التجارية ، هذه الأسباب جميعها تؤدي إلى تلوث بيولوجي و كيميائي لمصادر المياه[11]. توجد عدة مستويات لمعالجة تلوث المياه وهي المستوى الاولي الذي يتم فيه التخلص من المواد الصلبة والعالقة بطريقة الترسيب و الترشيح ، المستوى الثانوي تستعمل فيه الطرائق البيولوجية مثل البكتريا التي تقوم بأكسدة المواد العضوية ، المستوى العالي ويتضمن المعالجة النهائية وفيها يتم التخلص من الملوثات البيولوجية والمركبات العضوية و غير العضوية ، وبعد معالجة المياه الملوثة يمكن إعادة استعمالها للأغراض الزراعية أو الصناعية [12]. و تعتمد طرائق المعالجة في الأساس على كفاءة الطريقة وكلفتها الاقتصادية وإنَّ كُلاًّ من الطرائق تمتلك مزايا و نقاط ضعف وهذه الطرائق :

1-2-1 الطرائق البيولوجية Biological methods

وتعني تحطيم المواد العضوية بوساطة البكتريا والخمائر تحت الظروف الهوائية أو اللاهوائية ويمكن دمجهما معاً [13]، وقد ثبت أنَّ البكتيريا والخمائر قادرة على إزالة الألوان من محاليل الأصباغ النسيجية ' وكذلك وجد ان هناك أنواع من الطحالب و الفطريات تستطيع تحطيم أصباغ الآزو ، لذلك أصبحت معالجة الأصباغ بالفطريات والطحالب طريقة شائعة لان تكلفتها قليلة.

2-2-1 الطرائق الفيزيائية Physical methods

تشمل هذه الطرائق عدة أنواع وهي : الامتزاز Adsorption يعدّ الامتزاز من اهم الطرائق الفيزيائية لإزالة الملوثات في المياه بسبب فعاليته العالية في إزالة الملوثات وكلفته الاقتصادية الواطئة ، ويتأثر الامتزاز بالكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية ، واهم هذه العوامل المؤثرة هي مساحة السطح الماز، وحجم الجزيئات ، ودرجة الحرارة ، والدالة الحامضية ، وطبيعة السطح الماز، من اشهر الامثلة على المواد المازة الكربون المنشط ، بقايا الخشب ، اوراق الموز ، و بقايا جوز الهند [14, 15] .اما الترسيب Sedimentation فهي طريقة تستعمل لفصل المواد الصلبة عن محاليلها السائلة ، وفي هذه الحالة غالباً ما يتم المزج بين الطرائق الكيميائية والبيولوجية لمعالجة محاليل الأصباغ ، لإنتاج جزيئات حاوية على الصبغة ، ومن عيوب هذه الطريقة هو إنتاج مخلفات بكميات كبيرة [16] .أما التعويم Flotation فهو التقنية المستعملة

لفصل الرغوة ، ويتم ذلك عن طريق إضافة سطح أيوني فعال شحنته معاكسة لشحنة الأيون المراد فصله من المحلول [17]. أما التخثر Coagulation فانه يحدث بسبب تأثير كهربائي على سطح القطب أو عن طريق تغير الدالة الحامضية أو إضافة مُخثر[18].وأما طريقة الفصل الغشائي Membrane Filtration فهي فعالة في إزالة الملوثات من المياه الملوثة وتنتج سوائل عالية الجودة عند استعمالها للمعالجة [19] .

3-2-1 الطرائق الكيميائية Chemical methods

طريقة الأكسدة الكيميائية هي الطريقة الأكثر استعمالاً في إزالة اللون لأنها طريقة سهلة التطبيق[20]. تستعمل الكثير من العوامل المؤكسدة المختلفة لإجراء عملية الاكسدة واكثرها استعمالاً هو بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ، الأوزون O_3 ، والكلورين Cl_2 وأكثرها شيوعاً هو بيروكسيد الهيدروجين اذ يمتاز بالثبات و ازالة الملوثات السائلة عن طريق تحطيم الحلقة الموجودة في جزيئات الأصباغ والملوثات العضوية[21]. الطرائق البيولوجية في ازالة الملوثات تكون افضل وصديقة للبيئة لأنها تستهلك طاقة اقل و لا تؤدي الى ظهور نواتج ثانوية مضرة وتعتمد على مواد طبيعية بالإضافة الى تكلفتها القليلة ، اما طرائق الأكسدة التقليدية المستعملة لإزالة الملوثات غالباً ما تكون غالية الثمن بالإضافة إلى احتمالية ظهور مشكلات ثانوية تنشأ نتيجة استعمال المواد الكيميائية ، ومع هذا فإن طرائق المعالجة الكيميائية والفيزيائية تكون أكثر فعالية من الطرائق البيولوجية[22]. إنَّ طرائق الأكسدة المتقدمة هي البديل الناجح لطرائق الأكسدة التقليدية لكفاءتها العالية في ازالة الملوثات غير القابلة للتحلل ولا تنتج ترسبات وكذلك لا تتطلب مواد كيميائية كثيرة لإزالة الأصباغ [23]. واهم طريقة من طرائق معالجة التلوث الكيميائية و اكثرها انتشاراً هي طرائق الاكسدة المتقدمة Advance Oxidation Processes (AOP) [24] والتي هي عبارة عن مجموعة عمليات تتضمن توليد جذور الهيدروكسيل ($HO^{\bullet}$) التي لها القدرة على أكسدة اغلب المواد الكيميائية الملوثة للمياه ،تتم عملية الأكسدة المتقدمة بخطوتين (1) توليد جذور الهيدروكسيل، (2) تفاعلها مع الجزيئات العضوية [25]. وتُصنف طرائق الأكسدة المتقدمة إلى مجموعتين هما : عمليات الاكسدة الكيميائية غير الضوئية و عمليات الأكسدة الكيميائية الضوئية.

1-3-2-1 الأكسدة الكيميائية غير الضوئية Non-light chemical oxidation

هناك عدة طرائق لتوليد جذور الهيدروكسيل من دون استعمال الضوء من اهمها المعالجة بالأوزون

أو استعمال أوزون / بيرو كسيد الهيدروجين أو كاشف فنتون والتي تطبق على نطاق واسع في معالجة المياه الملوثة بالأصباغ الناتجة من الصناعات النسيجية، و من اشهر طرائق الاكسدة غير الضوئية

1- الأوزون **Ozone**

الأوزون هو عامل مؤكسد قوي يطبق على نطاق واسع لمعالجة المياه ومياه الصرف الصحي ، ويمتلك الأوزون كفاءة عالية في المحيط القاعدي ، ويتفاعل الأوزون بشكل عشوائي مع كّل من المركبات العضوية وغير العضوية الموجودة في وسط التفاعل[26]. ويتفاعل الأوزون مع المركبات الموجودة في المياه الملوثة بطريقتين مختلفتين هما : الأكسدة المباشرة من خلال التفاعل بين الأوزون والمركبات الذائبة و الأكسدة غير المباشرة التي تتضمن تفكك الأوزون ككاشف ثانوي بينما تتفاعل جذور الهيدروكسيل الرئيسة بسرعة مع الملوثات كلا التفاعلين يحدثان في الوقت نفسه [27]. و يمتاز الأوزون بسرعة إزالة اللون اذ لا ينتج أي منتجات سامة أو رواسب طينية ، ومن جهة اخرى له عيوب من اهمها عمر النصف له قليل ويتأثر بالأملاح و pH و درجة الحرارة [28].

2- أوزون / بيرو كسيد الهيدروجين ($H_2O_2 \backslash O_3$)

Ozone / hydrogen peroxide ($H_2O_2 \backslash O_3$)

يستعمل مزيج من بيروكسيد الهيدروجين والأوزون لإزالة الملوثات التي تستهلك كميات كبيرة من العامل المؤكسد ولان تكلفة توليد الأوزون عالية فأن هذا المزيج جعل هذه العملية مجدية اقتصادياً[29].

3- نظام فنتون (H_2O_2 / Fe^{2+}) **Fenton system (H_2O_2 / Fe^{+2})**

يتضمن تفاعل فنتون وجود أيون الحديدوز مع بيروكسيد الهيدروجين ويعد كاشف فنتون عاملاً مؤكسداً قوياً للملوثات العضوية[30]. ويكون توليد الجذور الحرة كما في التفاعلات الآتية:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + HO^{\bullet} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1\text{-}1)$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2\text{-}1)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3\text{-}1)$$

ويستعمل نظام فنتون بكثرة ، لعدة اسباب اهمها ان الحديد عنصر وفير للغاية وغير سام و بيروكسيد الهيدروجين من السهل التعامل معه وغير ضار بيئيا[31].

2-3-2-1 الاكسدة الكيميائية الضوئية Photochemical oxidation

وهذا النوع من الاكسدة الكيميائية الضوئية يقسم الى قسمين رئيسين هما :

اولاً : الاكسدة الكيميائية الضوئية المتجانسة

Homogeneous Photochemical oxidation

وفي هذه النوع يكون العامل المحفز والمواد المتفاعلة من الطور نفسه و من امثلتها :

1- بيروكسيد الهيدروجين/الأشعة فوق البنفسجية(UV/ H_2O_2)

Hydrogen Peroxide / Ultraviolet (UV / H_2O_2)

تعتمد هذه الطريقة على التحلل الضوئي المباشر لجريئة بيروكسيد الهيدروجين بفعل الأشعة فوق البنفسجية ضمن طول موجي 200-300 nm اذ تقوم أشعة UV بشطر آصرة O-O في البيروكسيد وتوليد جذر الهيدروكسيل الذي يقوم بالتفاعل مع الملوثات العضوية ، كما موضح في التفاعلات المتسلسلة أدناه[32].

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4\text{-}1)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5\text{-}1)$$

$$HO^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6\text{-}1)$$

2- نظام فنتون الضوئي Photo-Fenton System

يتكون نظام فنتون الضوئي Photo-Fenton System من ايون الحديدوز Fe^{+2} و بيروكسيد الهيدروجين بوجود الاشعة فوق البنفسجية ($H_2O_2/Fe^{+2}/UV$) . ان تفاعلات فنتون تكون على شكل تفاعلات متسلسلة اذ تعتمد هذه التفاعلات على تركيز المواد المتفاعلة[33]. و اهم العوامل المؤثرة على حدوث تفاعلات فنتون هي : الدالة الحامضية للمحلول ، و تركيز ايون

الحديدوز Fe^{+2} ، و تركيز H_2O_2 والتركيز الابتدائي للملوثات والايونات الأخرى الموجودة في المحلول وزمن التفاعل وعلى النسبة بين تراكيز ايون الحديدوز و البيروكسيد $[H_2O_2]_o/[Fe^{+2}]_o$ ، تحدث أكسدة المركبات العضوية في تفاعل فنتون بحسب التفاعل المتسلسل الآتي [34] [35]:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\bullet} \quad (7\text{-}1)$$

$$OH^{\bullet} + Fe^{+2} \rightarrow OH^- + Fe^{+3} \quad (8\text{-}1)$$

$$Fe^{+3} + H_2O + h\nu \rightarrow OH^{\bullet} + Fe^{+2} + H^+ \quad (9\text{-}1)$$

3- الأوزون/ الأشعة فوق البنفسجية (UV/O_3) Ozone / Ultraviolet (UV / O_3)

عملية التحلل الضوئي للأوزون في الماء بوجود الأشعة فوق البنفسجية يكون ضمن المدى (200-280nm) ويمكن أن يؤدي إلى توليد بيروكسيد الهيدروجين ، وإنَّ جذر الهيدروكسيل ($HO^{\bullet}$) يمكن أن يتولد عبر بيروكسيد الهيدروجين المنتج بتأثير الأشعة فوق البنفسجية أو الأوزون كما موضح بالمعادلات الآتية :

$$O_3 + h\upsilon + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (10\text{-}1)$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \quad (11\text{-}1)$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet} + 3O_2 \quad (12\text{-}1)$$

وهنالك العديد من العوامل المؤثر على كفاءة عملية الاكسدة و من اهم هذه العوامل pH ودرجة الحرارة والتعكر وشدة الأشعة فوق البنفسجية ونوع الملوثات[36].

4- الأوزون/بيروكسيد الهيدروجين/ الأشعة فوق البنفسجية ($O_3/H_2O_2/UV$)

Ozone / Hydrogen Peroxide / Ultraviolet ($O_3 / H_2O_2 / UV$)

هذه الطريقة هي الأكثر تأثيراً لأنها توفر الإزالة الكاملة والسريعة لمعظم الملوثات العضوية. وتكون عملية توليد الجذور الحرة التي تعمل على اكسدة الملوثات في نظام $O_3/H_2O_2/UV$ موضحة في المعادلة أدناه[20].

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet} + 3O_2 \quad (13\text{-}1)$$

ثانياً : الاكسدة الكيميائية الضوئية غير المتجانسة

Non - homogeneous photochemical oxidation

وفي هذا النوع من الاكسدة الكيميائية الضوئية يكون العامل المحفز في طور مختلف عن المواد المتفاعلة ومن اهم العوامل المحفزة المستعملة في هذا النوع من الاكسدة هي اشباه الموصلات و اكثرها استخداماً هما ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 [37] و اوكسيد الخارصين ZnO[38] ، لان لهما فجوة طاقة (Band gap) عريضة اكبر من 3.00 eV والتي تعرف على انها الطاقة اللازمة لانتقال الكترون من حزمة التكافؤ Valance Band (VB) الى حزمة التوصيل Conduction Band (CB) ، و هناك اسباب اقتصادية وبيئية تجعل استعمالها واسعاً لأنها رخيصة الثمن ، وطرائق تحضيرها بسيطة و لا تحتاج الى ظروف صعبة ، وتكون غير سامة . وعملية التحفيز تكون بحسب الميكانيكية الآتية : يمتص العامل المحفز شبه الموصل الاشعة فوق البنفسجية او المرئية من اشعة الشمس او من أي مصدر ضوئي طاقته كافية لتحرير الكترون e^- سالب من حزمة التكافؤ Valance Band (VB) ذات الطاقة الواطئة وانتقاله الى حزمة التوصيل Conduction Band (CB) ذات الطاقة العالية تاركاً فجوة موجبة h^+ ليتكون مزدوج (e^-/h^+).

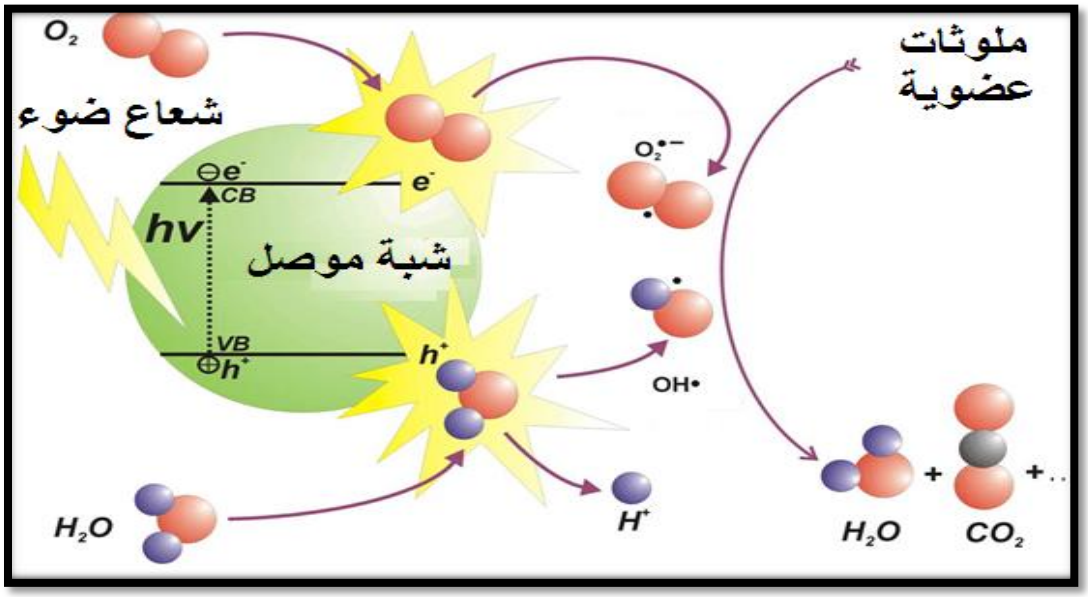
$$\text{Semiconductor}+h\upsilon \rightarrow e^-_{CB(semiconductor)} + h^+_{VB(semiconductor)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14\text{-}1)$$

على سطح أشباه الموصلات ، يمكن للإلكترون المثار والفجوة المشاركة في تفاعلات الأكسدة والاختزال مع الماء ، أيون الهيدروكسيد (OH^-) أو الأكسجين مما يؤدي إلى توليد جذور الهيدروكسيل $(HO^\bullet)$ وجذور السوبر اوكسيد السالب $(O_2^{\bullet -})$ التي تعمل على اكسدة الملوثات العضوية والاصباغ [39] وكما موضح بالمعادلات الآتية :

$$O_2+e^-_{CB(semiconductor)} \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (15\text{-}1)$$

$$H_2O + h^+_{VB(semiconductor)} \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (16\text{-}1)$$

من جهة اخرى يمكن إعادة تجميع الإلكترون والفجوة نتيجة فقدان الالكترون لطاقته و رجوعه الى حزمة التكافؤ وإطلاق الطاقة الضوئية الممتصة بشكل حرارة ، ولا يحدث اي تفاعل كيميائي[40].



الشكل (1-1) مخطط توضيحي لعملية الاكسدة الضوئية غير المتجانسة

3-1 العوامل المؤثرة على عملية الاكسدة الضوئية غير المتجانسة

Factors Affecting Non - homogeneous Oxidation Process

التفاعلات الضوئية عبارة عن مجموعة عمليات معقدة للغاية تعتمد على عدة عوامل رئيسة واي تغيير في احد العوامل يؤدي إلى تغير في سرعة تفاعلات التحطيم الضوئي وكفاءتها

وهذه العوامل هي :

1- الدالة الحامضية pH

تؤثر قيمة pH بشكل كبير على كفاءة التحطيم الضوئي للأصباغ ، بسبب السلوك الامفوتيري لمعظم أكاسيد أشباه الموصلات. ويعدّ الرقم الهيدروجيني من العوامل المهمة لأنه يؤثر على خصائص سطح العامل المحفز الضوئي [41]. ويعتمد تأثير pH على قيمة نقطة الشحنة الصفر Zero Point Charge للعامل المساعد (شبه الموصل) ، فعندما تكون قيمة pH اكبر من قيمة pH_{zpc} تكون شحنة سطح شبه الموصل شحنة سالبة بسبب امتزاز ايونات OH^- ، اما اذا كانت قيمة pH اقل من قيمة pH_{zpc} تكون شحنة سطح شبه الموصل شحنة موجبة :

$$M\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow M\text{-}OH_2^+ \quad \ldots\ldots(17\text{-}1)$$

$M\text{-}OH + OH^- \leftrightarrow MO^- + H_2O$ ……..……..……(18-1)

ان زيادة كمية ايونات OH^- الممتزة على سطح شبه الموصل تؤدي الى زيادة كمية جذور الهيدروكسيل المتكونة و بالتالي تزداد سرعة تفاعل التحطيم الضوئي وكفاءته. ومن جهة اخرى فان تغيير قيمة pH يؤدي الى تغيير قوى التنافر بين سطح شبه الموصل و جزيئات الصبغة بحسب نوع الصبغة المراد تحطيمها وهذا يؤثر على كفاءة عملية التحطيم الضوئي [42].

2- كمية العامل المحفز **Photocatalyst loading**

لكمية العامل المحفز تأثير مباشر على عملية التحطيم الضوئي اذ أشارت العديد من الدراسات إلى أن سرعة التحطيم الضوئي تزداد طردياً مع زيادة كمية العامل وذلك لزيادة المواقع الفعالة للعامل المساعد و تستمر سرعة التحطيم الضوئي بالزيادة الى ان يصل التركيز إلى كمية محددة بعدها تبدأ سرعة التحطيم الضوئي بالانخفاض مع زيادة تركيز العامل المحفز ، وذلك لان جزئيات العامل المحفز تميل الى التراكم وبالتالي انخفاض عدد المواقع الفعالة ، كذلك زيادة تركيز العامل المحفز يؤدي إلى زيادة تشتت الضوء و بالتالي تقل شدة الضوء الذي يصل جزيئات الاصباغ الممتزة على سطح العامل المحفز [43] .

3- تركيز الصبغة الابتدائي **Initial dye concentration**

تتناسب سرعة التحطيم الضوئي طردياً مع سرعة تكوين جذور الهيدروكسيل $OH^{\bullet}$ و التي تمثل العامل الرئيس في عملية التحطيم الضوئي [44]. عند التراكيز المنخفضة من الصبغة يكون معدل تكوين جذور الهيدروكسيل عالياً جداً و بالتالي سرعة التحطيم الضوئي عالية ، وعند زيادة تركيز الصبغة سوف تزداد كمية جزيئات الصبغة الممتزة على سطح العامل المحفز وبالتالي سوف ينخفض معدل تكوين جذور الهيدروكسيل نظراً لوجود عدد قليل فقط من المواقع النشطة لامتصاص أيونات الهيدروكسيل وتوليد كميات جديدة من جذور الهيدروكسيل[45]. علاوة على ذلك ، مع زيادة تركيز محلول الصبغة ، يتم اعتراض مسار الفوتونات قبل أن تصل إلى سطح المحفز ، وبالتالي فإن امتصاص الفوتونات بوساطة المحفز يقل ، وبالتالي تنخفض سرعة التحطيم الضوئي [46, 47].

4- شدة الاشعاع **Radiation intensity**

تزداد نسبة التحطيم الضوئي بزيادة شدة الاشعاع المسلط ، وذلك لان الاشعاع هو مصدر

الفوتونات اللازمة لإثارة الالكترونات ونقلها من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل في المحفزات الضوئية من اشباه الموصلات، و الطاقة الكلية الداخلة في عملية التحطيم الضوئي تعتمد على شدة الضوء[48]. وسرعة التحطيم الضوئي تزداد عندما يصل المزيد من الضوء الى سطح العامل المحفز لان زيادة شدة الضوء تؤدي الى زيادة توليد جذور الهيدروكسيل والتي تعدَ الاساس في عمليات التحطيم الضوئي [47]

4-1 نظرة عامة عن المواد النانوية Overview of Nano materials

المواد النانوية : هي المواد المتناهية في الصغر التي يكون احد ابعادها على الاقل ضمن المستوى النانوي (1-100 nm) ، والمواد النانوية لا تعني فقط تصغير الحجم الى دون المستوى النانوي وانما يجب ان يرافق هذا التغير في الحجم تغير في بعض الخواص ، وتقنيات النانو تدرس هذه التغيرات التي تصاحب تغير الحجم و كيفية الاستفادة منها .

1-4-1 تصنيف المواد النانوية Classification of Nano materials

تصنف المواد النانوية على اساس ابعادها الى ثلاث اصناف:

1- احادية البعد النانوي One-Dimensional : وهي المواد التي يكون احد ابعادها ضمن المستوى النانوي وبقية الابعاد خارج المستوى النانوي (اكبر من 100 nm)، من الامثلة على هذا النوع الأفلام الرقيقة Thin films والطبقات ، layers والطلاء النانوي Nano coatings.

2- ثنائية البعد النانوي Two-Dimensional : وهي المواد التي لها بعدين من ابعادها ضمن المستوى النانوي و البعد الثالث خارج المستوى النانوي و من الامثلة على هذا النوع الأنابيب النانوية Nanotubes ، الأسلاك النانوية Nanowires .

3- ثلاثية البعد النانوي Three-Dimensional : وهي المواد التي تكون ابعادها كلها ضمن المستوى النانوي مثل النقاط الكمومية، Quantum dots و الجسيمات النانوية Nanoparticle .

وهناك تصنيف اخر يصنفها على اساس مصدرها وتحضيرها :

1- المواد النانوية الطبيعية (غير المحضرة عمداً) non-intentionally-made : وهي المواد النانوية التي تنتمي بشكل طبيعي إلى البيئة (مثل البروتينات والفيروسات والجسيمات النانوية المنتجة خلال الانفجارات البركانية ، وما إلى ذلك) أو التي ينتجها النشاط البشري من دون نية

(مثل الجسيمات النانوية التي تنتج من احتراق الديزل) .

2- المواد النانوية المحضرة عمداً intentionally-made : وهي المواد النانوية المنتجة عمداً من خلال عملية تصنيع محددة و تكون بشكل محدد و حجم محدد [49] .

2-4-1 تأثير مستوى النانو في صفات المواد خواصها

Effect of Nano scale dimensions on properties of substances

عندما تكون المواد ضمن المستوى النانوي فان كثيراً من صفاتها تتغير و تختلف عن صفات الجزيئات الكبيرة و من اهم الصفات التي تتغير في المستوى النانوي هي: زيادة المساحة السطحية surface area، وتغير الخواص الالكترونية electronic properties ، و تغير في فجوة الطاقة band gap ، والتوصيلية الكهربائية electrical conductivity ، و الاستقرارية الحرارية والميكانيكية thermal and mechanical stabilities، و كذلك درجة حرارة الانصهار و انتقال الطور melting and phase transition temperatures ، واهمها زيادة الفعالية الكيميائية chemical reactivity و الفعالية التحفيزية catalytic activity[50].

3-4-1 طرائق تحضير المواد النانوية Synthesis of Nano materials

يتم تحضير المواد النانوية بأكثر من طريقة مختلفة و يمكن تقسيمها الى قسمين رئيسين هما :

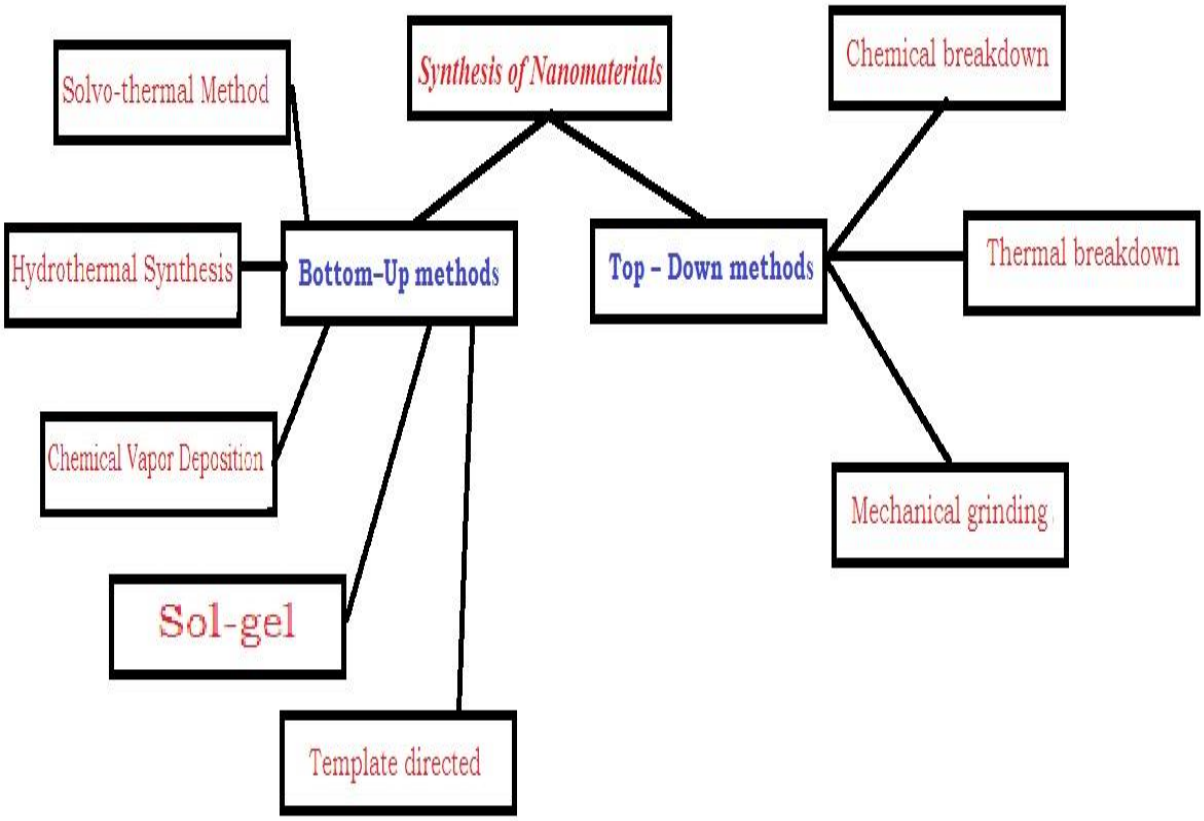
اولاً : من القمة الى الاسفل Top – Down method

في هذه الطريقة يتم تكسير المادة الاصلية ذات الحجم الكبير شيئاً فشيئاً الى ان تصل الى المستوى النانوي، و من اهم الطرائق في هذا القسم ، الطحن الميكانيكي Mechanical grinding ، و التكسير الحراري Thermal breakdown ، و التكسير الكيميائي Chemical breakdown [51, 52] .

ثانياً : من الاسفل الى الاعلى Bottom–Up method

تكون هذه الطريقة على العكس من الطريقة الاولى اذ يتم بناء المواد النانوية المطلوبة بدءً من الذرات او الجزيئات الى ان يتم الحصول على الشكل و الحجم المطلوب و تمتاز هذه الطرائق بمميزات كثيرة من اهمها الحصول على مواد نانوية متجانسة في الحجم و الشكل، كذلك تكون المواد الناتجة بحجوم اصغر من الطرائق في القسم الاول، و الحصول على اواصر قوية تربط

مكونات الجسيمات النانوية ، والنواتج الثانوية تكون قليلة. و من اهم الامثلة و اشهرها على هذا القسم من طرائق التحضير ، سول - جل Sol-gel ، وترسيب الأبخرة الكيميائية Chemical Vapor Deposition ، التخليق الحراري المائي Hydrothermal Synthesis ، و التخليق الحراري في المذيب Solvo-thermal Method ، و القالب الموجه Template directed . ولكل من الطرائق اعلاه مميزات و عيوب تخصها[51, 53].ويمكن توضيح هذه الطرائق بالشكل (2-1)



الشكل (2-1) مخطط يوضح الطرائق الرئيسة لتحضير المواد النانوية

1- 5 العوامل المحفزة الضوئية النانوية Nano photocatalysts

منذ نهاية التسعينات من القرن الماضي و مع تطور تقنيات و تكنلوجيا النانو ظهرت المحفزات النانوية Nanocatalysts بوضوح كمجال جديد للتحفيز الذي يكون متداخلاً مع التحفيز المتجانس و التحفيز غير المتجانس وقدَّم التحفيز النانوي حلولاً فريدة لتحسين عمليات التحفيز [54]، و كما هو معروف فان المواد النانوية بصورة عامة تمتلك خواص ومميزات تختلف عن المواد غير النانوية اذ تتمتع المحفزات النانوية بمميزات المحفزات المتجانسة و غير المتجانسة في

الوقت نفسه و اهم هذه المميزات:

1- الفعالية **Activity**

وتعني عدد الجزيئات التي تتحول الى نواتج في وحدة الزمن بوساطة العامل المحفز ويمكن التعبير عن الفعالية للمحفزات بمعدل تردد التحويل Turnover Frequency (TOF) الذي يعدّ مقياساً لفعالية المحفزات وتكون قيمة (TOF) للمحفزات النانوية اعلى بكثير من المحفزات المتجانسة و غير المتجانسة ، ولهذه الميزة فوائد اقتصادية واستعمالات صناعية و طبية [55].

2-الانتقائية **Selectivity**

ان استعمال عامل محفز عالي الانتقائية يوجه التفاعل الى انتاج المادة المطلوبة بنسبة كبيرة جداً تصل ال 100% حتى لو كانت المسارات المنافسة تؤدي الى نواتج اكثر استقرار من الناحية الثرموديناميكية ، وهذا الامر يقلل من النواتج الثانوية غير المرغوبة اذ يختصر عمليات الفصل و التنقية ، و المحفزات النانوية تعدَ محفزات عالية الانتقائية ، لذلك يكون استعمال المحفزات النانوية مهم من ناحية اقتصادية ، و استهلاك للطاقة اقل ، وزيادة سرعة و جودة العمليات الصناعية[10].

3- **الديمومة او العمر** **Lifetime or Durability**

يتم قياس عمر المحفز (متانته) من خلال حساب اجمالي عدد الدورات التحفيزية قبل الحاجة الى استبداله نتيجة الانخفاض في الفعالية، في هذا السياق يستعمل مصطلح معدل الدوران Turnover Number (TON) الذي يعرف على انه معدل كمية المواد الناتجة من التفاعل المحفز بـ(المول) التي تنتج بفعل كمية محددة بـ(المول) من العامل المحفز ، وتمتاز المحفزات النانوية بان قيمة (TON) لها عالية جداً[56].

4- استعادة العامل المحفز **Recoverability**

تعد عملية فصل العامل المحفز عن خليط التفاعل من المشكلات الرئيسة في التحفيز المتجانس وهذا يؤدي الى مشكلات اقتصادية في التطبيقات الصناعية كذلك في الصناعات التي تخضع الى لوائح وضوابط صارمة فيما يخص المكونات الكيميائية للمواد المنتجة مثل الصناعات الدوائية و الطبية ، و للتغلب على هذه المشكلة تم استعمال المحفزات النانوية التي توفر فعالية اكثر من المحفزات المتجانسة المعروفة و من جهة اخرى توفر امكانية الفصل عن مزيج التفاعل

بطرائق اسهل و اقل كلفة [10, 57].

في الحقيقة يكون الاداء المثالي للعامل المساعد معتمداً على المميزات الاربعة اعلاه بصورة اساسية و هذه المميزات تتوافر في المحفزات النانوية لذلك اصبحت ذات اهمية كبيرة جداً و تطبيق واسع في المجالات كلها . و من اهم المحفزات النانوية المستعملة بكثرة هي ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 [58] و اوكسيد الخارصين ZnO [59]. وسوف تتركز هذه الدراسة على اوكسيد الخارصين النانوي ZnO .

1- 6 اوكسيد الخارصين Zinc Oxide

اوكسيد الخارصين هو مركب غير عضوي صيغته الكيميائية ZnO. وهو على شكل مسحوق أبيض، غير ذائب في الماء. يمتلك أوكسيد الخارصين خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة من نوعها ، اهمها الاستقرار الكيميائي والميكانيكي العاليين ، والمقاومة الجيدة للتآكل الحراري والضوئي ، ويصنف أوكسيد الخارصين بوصفه من أشباه الموصلات اذ انه يمتلك فجوة طاقة Band gap عريضة 3.37eV .ان الاستقرار العالي لأوكسيد الخارصين عند درجة حرارة الاعتيادية تجعله مناسبا للاستعمال في مجال الإلكترونيات، والإلكترونيات البصرية وتكنولوجيا الليزر، و في صناعة اجهزة الاستشعار، و في محولات الطاقة و في صناعة الاغذية كمصدر للخارصين ، وفي المجال الطبي و صناعات المطاط و السيراميك [60] ، واهم استعمالات اوكسيد الخارصين هو عامل مساعد في كثير من التفاعلات وخصوصاً التفاعلات الضوئية [61].

1-6-1 الخواص الفيزيائية لأوكسيد الخارصين

Physical properties of zinc oxide

يتكون أوكسيد الخارصين في شكلين رئيسين ، وهما wurtzite السداسي و zinc blende المكعب. هيكل wurtzite السداسي هو الأكثر استقراراً في الظروف الاعتيادية ، وبالتالي الأكثر شيوعاً[62]. اوكسيد الخارصين مادة ناعمة نسبياً مع صلابة نسبية تبلغ 4.5 على مقياسMohs [60] . إن السعة الحرارية العالية والتوصيل الحراري و التمدد الحراري المنخفض ودرجة حرارة الانصهار العالية لـ ZnO تجعله مناسباً في صناعات السيراميك[63] ، بالإضافة الى ان ZnO يمتلك فجوة طاقة عريضة نسبياً تصل إلى 3.37eV في درجة حرارة الغرفة ، وتشمل المزايا المرتبطة بفجوة الطاقة الكبيرة جهد انهيار اعلى ، والقدرة على الحفاظ على مجالات كهربائية كبيرة ، وانخفاض الضوضاء الإلكترونية ، و يمكن أيضاً ضبط فجوة الطاقة لـ ZnO من خلال

اشابتها بمواد اخرى[64].

1-6-2 الخواص الكيميائية لأوكسيد الخارصين

Chemical properties of zinc oxide

اوكسيد الخارصين ZnO النقي يكون مسحوقاً أبيض ، ولكن في الطبيعة يوجد بشكل معدن الخارصينيت Zincite وهو أكسيد الخارصين الأحمر ، والذي عادة ما يحتوي على المنغنيز والشوائب الأخرى التي تمنح اللون الأصفر إلى الأحمر[65]. اوكسيد الخارصين البلوري يكون متلوناً حرارياً Thermochromic اي ان لونه يتغير مع تغير درجة الحرارة اذ يتغير من اللون الأبيض إلى اللون الأصفر عند تسخينه في الهواء ثم يعود إلى اللون الأبيض عند التبريد. يحدث هذا التغير في اللون بسبب فقدان كمية من الاوكسجين إلى الجو في درجات حرارة عالية لتشكيل $Zn_{(1+x)}O$ غير المتكافئ ، اذ يكون عند 800 درجة سليزية x=0.00007 [66]. ويكون اوكسيد الخارصين ذا سلوك امفوتيري amphoteric. هو تقريباً غير قابل للذوبان في الماء ، لكنه يذوب في معظم الحوامض ، مثل حمض الهيدروكلوريك[67]

$$ZnO + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O \quad \ldots\ldots(19\text{-}1)$$

يتفاعل اوكسيد الخارصين الصلب ايضاً في المحاليل القاعدية ليعطي الخارصين القابل للذوبان:

$$ZnO + 2\,NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn\,(OH)]_4 \quad \ldots\ldots(20\text{-}1)$$

يتفاعل ZnO ببطء مع الأحماض الدهنية في الزيوت لإنتاج الكربوكسيلات المقابلة ، مثل Oleate أو Stearate. يكون ZnO منتجات تشبه الإسمنت عند مزجها بمحلول مائي قوي من كلوريد الخارصين [68]. ويتم استعمال هذا الاسمنت في طب الأسنان[69]. يتحلل ZnO إلى بخار الخارصين والأكسجين عند حوالي 1975 درجة سليزية مع ضغط اوكسجين قياسي . يتم اختزال اوكسيد الخارصين بوساطة الكاربون بتفاعل كاربون حراري carbothermic reaction، اذ يتم تحويل الاوكسيد إلى بخار الخارصين عند درجة حرارة حوالي 950 درجة مئوية[70].

$$ZnO + C \rightarrow Zn_{(Vapor)} + CO \quad \ldots\ldots(22\text{-}1)$$

3-6-1 طرائق تحضير اوكسيد الخارصين

Methods of preparation of zinc oxide

نظراً لأهمية اوكسيد الخارصين فانه يحضر بكميات كبيرة جداً اذ يتم تحضير ما يقارب 10^5 طن سنوياً [65]، يتم تحضير اوكسيد الخارصين بشكل واسع جداً بطرائق صناعية و مختبرية

اولاً : الطرائق الصناعية **Industrial methods**

يتم انتاج اوكسيد الخارصين للاستعمالات التجارية بثلاث طرائق رئيسة وتكون كميات الناتج كبيرة جداً لكن بأشكال و احجام عشوائية غير منتظمة قد تكون احجامها خارج المستوى النانوي وهذه الطرائق [71]:

1- الطريقة غير المباشرة **Indirect process**

في الطريقة غير المباشرة يتم صهر الخارصين في بوتقة الجرافيت وتبخيره في درجات حرارة أعلى من 907°C (عادة حوالي 1000°C).اذ يتفاعل بخار الخارصين مع الأوكسجين الموجود في الهواء لإعطاء ZnO ، مصحوباً بانخفاض في درجة حرارته وبريقه اللامع . ويتم نقل جزيئات اوكسيد الخارصين في مجرى تبريد ويتم تجميعها . تم تعميم هذه الطريقة غير المباشرة من قبل LeClaire (فرنسا) في عام 1844م فهي معروفة باسم العملية الفرنسية. يتألف منتجها عادة من جزيئات اوكسيد الخارصين المتكتلة بمتوسط حجم يتراوح من 0.1 إلى بضعة ميكرو مترات . ويتم تصنيع معظم اوكسيد الخارصين في العالم عبر العملية الفرنسية[72].

2- الطريقة المباشرة **Direct process**

تبدأ العملية المباشرة بمركبات الخارصين الملوثة المتنوعة ، مثل خامات الخارصين أو المنتجات الثانوية لمعامل السباكة والصهر الحاوية على الخارصين . ويتم اختزال الخارصين حرارياً بالكاربون (carbothermal reduction) عن طريق التسخين الشديد بمصدر للكربون مثل الفحم الحجري anthracite الذي يحتوي اكبر نسبة من الكاربون لإنتاج بخار الخارصين ، الذي يتأكسد بعد ذلك الى اوكسيد الخارصين كما هو الحال في العملية غير المباشرة . نظراً لانخفاض درجة نقاوة المادة الاولية الحاوية على الخارصين ، فإن الناتج النهائي يكون أيضاً ذا نقاوة و جودة أقل في العملية المباشرة مقارنة بالنوع غير المباشر[73].

3- الطريقة الكيميائية الرطبة **Wet chemical process**

تحضر نسبة صغيرة من الإنتاج الصناعي لأوكسيد الخرصين بوساطة عمليات كيميائية رطبة تبدأ بتحضير محاليل مائية لأملاح الخارصين ، التي ترسب منها كربونات الخارصين أو هيدروكسيد الخارصين. ثم تتم عملية تكليس calcination المترسب الصلب عند درجات حرارة حوالي 800°C [73].

ثانياً : الطرائق المختبرية لتحضير اوكسيد الخارصين

Laboratory methods for preparation of zinc oxide

توجد طرائق متخصصة عديدة لإنتاج ZnO للدراسات العلمية والتطبيقات المتخصصة. تختلف باختلاف حجم الناتج المطلوب وتصنف هذه الطرائق على اساس حجم الناتج وشكله ، كذلك على اساس درجة الحرارة المستعملة في التحضير فهناك طرائق واطئة الحرارة عادة ما تتم في درجة حرارة الغرفة و الاخرى عالية الحرارة وتتم عادة في درجات حرارة عالية لا تتعدى الـ 1000°C ، وايضاً تصنف على اساس كيفية تكون الناتج اذ يتم بترسيب البخار vapor deposition او النمو من المحلول growth from solution ، واهم هذه الطرائق :

1- التحضير الحراري المائي **Hydrothermal Synthesis**

يحدث التحضير الحراري المائي في وعاء الضغط autoclave والتفاعل يكون في المحلول المائي . ودرجة الحرارة في داخل وعاء الضغط تصل الى درجات حرارة اعلى من درجة غليان الماء حتى تصل ضغط تشبع البخار. تستعمل طريقة التحضير الحراري المائي بشكل واسع جداً لتحضير الجسيمات النانوية لـ TiO2 و ZnO . وتتيح طرائق التحضير الحراري المائي التحكم بحجم الجسيمات ، والشكل الخارجي لها particle morphology ، والشكل البلوري ، و طبيعة السطح الكيميائية، ويتم ذلك من خلال ضبط مكونات المحلول ، درجة الحرارة و الضغط و خواص المحلول . بالإضافة الى زمن التعتيق aging time [74].

2- الترسيب الكيميائي للبخار **Chemical Vapor Deposition (CVD)**

غالباً ما تستعمل هذه العملية في تصنيع أشباه الموصلات وتحضيرها بشكل أفلام رقيقة عالية النقاوة و الأداء. في عملية CVD النموذجية ، وتتعرض المادة الاساس الى بادئات تفاعل

متطـايرة ، اذ تتفاعـل أو تتحلـل علـى سـطح المـادة الاسـاس لإنتـاج الفـيلم المطلـوب. فـي كثيـر مـن الأحيان ، تتم إزالة المنتجات المتطايرة في غرفة التفاعل التي يتم إنتاجها من طريق تدفق الغاز من خلال غرفة التفاعل. تعتمد جودة المواد المحضرة بهذه العملية بشدة على درجة حرارة التفاعل ، ومعدل سرعة التفاعل وتركيز البادئات [75].

3- طريقة سول- جل Sol-Gel Method

طريقة sol-gel طريقة مشهورة وكثيرة الاستعمال لتحضير كثير من المواد وخصوصاً الاكاسيد المعدنية. وطريقة التحضير هذه بصورة عامة تسمح بالتحكم في طبيعة السطح ، وخشونته ، و الشكل الخارجي للجسيمات[76]. و تمتلك هذه الطريقة الكثير من المميزات عن الطرائق الأُخر اذ انها تسمح بحدوث النقع impregnation او التشرب coprecipitation الذي يوفر امكانية تحضير و ادخال مواد اشابة او تشويب dopants . ان اهم الصفات المميزة لطريقة سول- جل انها تعطي مزيجاً من الحجوم المختلفة للجسيمات ، وتكون المواد الناتجة عالية النقاوة ، وشكلها الخارجي متجانس ، كذلك تكون صفاتها الكيميائية و الفيزيائية مميزة أيضاً ونقية . و تتم عملية التحضير بطريقة سول- جل بعدة خطوات

1- تكوين الهلام من التحلل المائي hydrolysis .

2- تفاعل البلمرة polymerization للمادة البادئة precursors والذي يكون عادتاً ملح غير عضوي او مركب عضوي معدني مثل الكوكسيدات الفلزات.

اي عامل يؤثر على احد التفاعلين اعلاه او كلاهما سوف يؤثر بالتالي على صفات الهلام ، واهم العوامل المؤثرة على تفاعلات تكوين الهلام هي ، نوع المادة البادئة و تركيزها ، و نوع المذيب ، و المحتوى المائي ، و pH . وهذه العوامل المؤثرة على صفات المحلول العالق الذي هو الاساس في عملية التحضير سوف تؤثر على كل الخطوات اللاحقة في عملية التحضير بالتالي على نواتج العملية النهائية . بعد مرحلة تكوين الهلام الرطب يمكن تركه في المحلول الام او اي مذيب اخر بعملية تدعى التعتيق aging وهي من العوامل المؤثرة المهمة ، بعد عملية التعتيق يتم فصله عن المذيب و غسله ، وبعد الغسل و التجفيف تتم عملية التكليس calcination [77].

1-6-4 استعمالات اوكسيد الخارصين Applications of zinc oxide

استعمالات اوكسيد الخارصين عديدة ، معظم الاستعمالات تستثمر تفاعله كمادة بادئة

لتحضير المركبات الأخرى للخارصين . و يمتلك أوكسيد الخارصين معامل انكسار عال refractive index ، وتوصيلية حرارية عالية thermal conductivity، و خصائص مضادة للجراثيم ، وحماية من الأشعة فوق البنفسجية. وبالتالي ، يتم إضافته إلى المواد والمنتجات بما في ذلك البلاستيك و السيراميك و الزجاج و الإسمنت و المطاط و مواد التشحيم و الدهانات و المراهم و المواد اللاصقة و المواد المانعة للتسرب . ويدخل في تصنيع الخرسانة و الأصباغ و الأطعمة و البطاريات و مثبطات حريق ، إلخ . ولأنه يمتلك فجوة طاقة عريضة يستعمل كذلك في الكثير من التطبيقات الكهربائية - الضوئية optoelectronic ، وفي المتحسسات الضوئية ، و الدوائر الالكترونية [78]، وكذلك يستعمل كعامل محفز ضوئي قوي لتفاعلات ضوئية كثيرة و اهمها تفاعلات التحطيم الضوئي للمركبات العضوية و خصوصاً الذائبة في الماء اذ تعدَ عملية التحطيم الضوئي احدى اهم عمليات تنقية المياه من الملوثات العضوية مثل الاصباغ و المركبات العضوية [47, 79, 80].

1-6-5 الفعالية الضوئية لأوكسيد الخارصين

Optical efficiency of zinc oxide

يعدّ اوكسيد الخارصين ZnO من المحفزات الضوئية الرئيسة والمهمة جداً و الذي يعمل ضمن نطاق الاشعة فوق البنفسجية ولكنه غير فعال في الضوء المرئي بسبب فجوة الطاقة العريضة التي تبلغ 3.37eV ولهذا السبب تعدَ عدم القدرة على الاستفادة من الإمكانات الهائلة للتحفيز الضوئي بالطاقة الشمسية و الضوء المرئي من نقاط الضعف التي ادت بالكثير من الباحثين للبحث عن طرائق تجعل استعمالZnO و TiO_2 كمحفزات ضوئية تعمل ضمن المنطقة المرئية ممكناً ، وقد تم استعمال تقنيات مختلفة لجعلها تمتص الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة والاستفادة من فعاليتها التحفيزية العالية باقل قدر ممكن من الطاقة. تتضمن هذه التقنيات تعديل سطح شبه الموصل عبر اضافة بعض المواد العضوية الخاصة [81, 82] او الاقتران مع أشباه الموصلات الاخرى [83, 84] ، وتعديل فجوة الطاقة بوساطة اضافة عناصر لا فلزية اذ يتم تشويب شبه الموصل بعناصر لافلزية [85, 86] او فلزية [87].

1-6-6 الطرائق التي تجعل اوكسيد الخارصين فعال في الضوء المرئي

Methods that make zinc oxide effective in visible light

قد تم التوصل الى طرائق مختلفة لتعزيز النشاط التحفيزي لـ ZnO في الضوء المرئي ، و تنقسم هذه الطرائق الى قسمين رئيسين هما :

1-6-6-1 تعديل السطح Surface Modification

تعتمد هذه الطريقة بالأساس على انتقال الالكترونات بين اوربيتالات المواد الممتزة على سطح شبه الموصل او المرتبطة معه بأواصر حقيقية اذ تنتقل الالكترونات في المادة المضافة من مستوى طاقة واطئ الى مستوى طاقة اعلى ثم يتم حقنها مباشرة الى حزمة التوصيل Conduction band (CB) في شبه الموصل و بعدها نتيجة لوجود هذه الالكترونات المثارة يتم تكوين الجذور الحرة و يحدث تفاعل التحطيم الضوئي ، وتضم هذه الطريقة عدة تقنيات مختلفة لكن اساس العمل واحد و هي [88]:

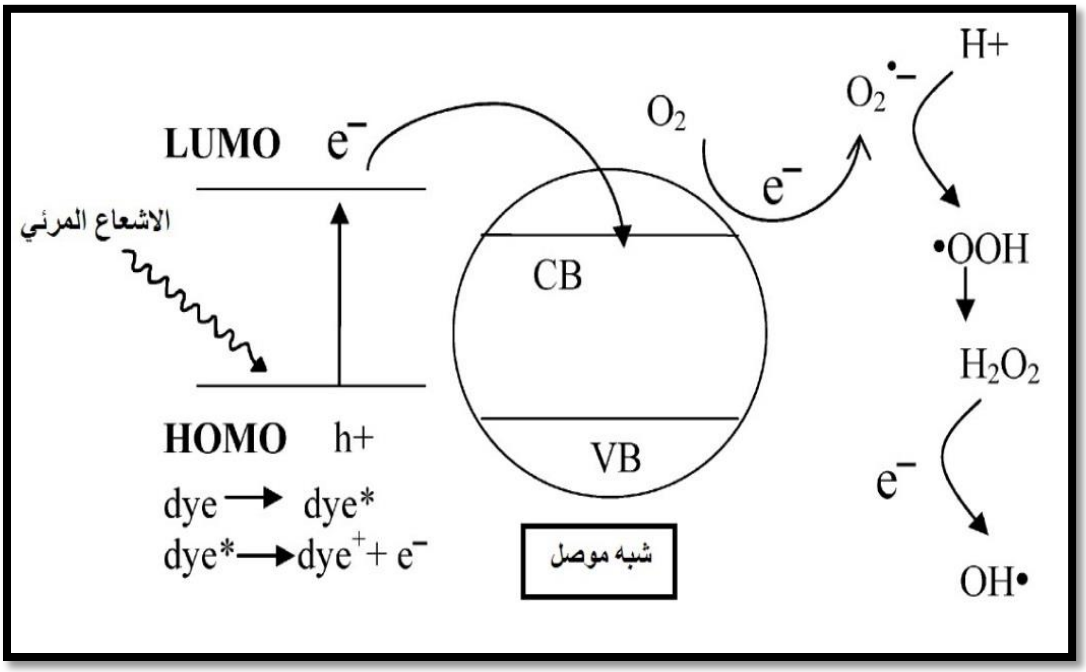
A- تحسيس السطح بالصبغة Dye sensitization

تتم هذه الطريقة بإضافة انواع محددة من الاصباغ مثل 8-hydroxyquinone التي يتم امتزازها على سطح شبه الموصل[89, 90] ، وعندما تثار جزيئات الصبغة الممتزة على سطح شبه الموصل بفعل الاشعاع المرئي سوف تقوم بحقن الالكترونات الى حزمة التوصيل Conduction band (CB) في شبه الموصل الماز ، هذا الانتقال الالكتروني سوف يؤدي الى زيادة الجهد السالب في المدار الجزيئي الاقل امتلاء (LUMO) في جزيئات الصبغة مقارنةً بجهد حزمة التوصيل في شبه الموصل . إن الإلكترونات المحقونة بوساطة جزيئات الصبغ تنتقل بسرعة إلى سطح شبه الموصل اذ يتم كسحها بوساطة الأوكسجين الجزيئي لتشكيل جذور حرة جذر السوبر اوكسيد $O_2^{\bullet-}$ و وجذر بيروكسيد الهيدروجين $OOH^{\bullet}$. وتعمل هذه الجذور الحرة على تحطيم الملوثات العضوية اذ تهاجم الحلقات الأروماتي وتعمل على تحطيمها و تحويلها الى ماء و ثاني اوكسيد الكاربون . تعتمد هذه العملية على قابلية سطح اوكسيد الخارصين على الامتزاز ، وكمية الصبغة الممتزة على السطح . الشكل (1-3) يوضح الية عملية تحسيس السطح بالأصباغ [91].

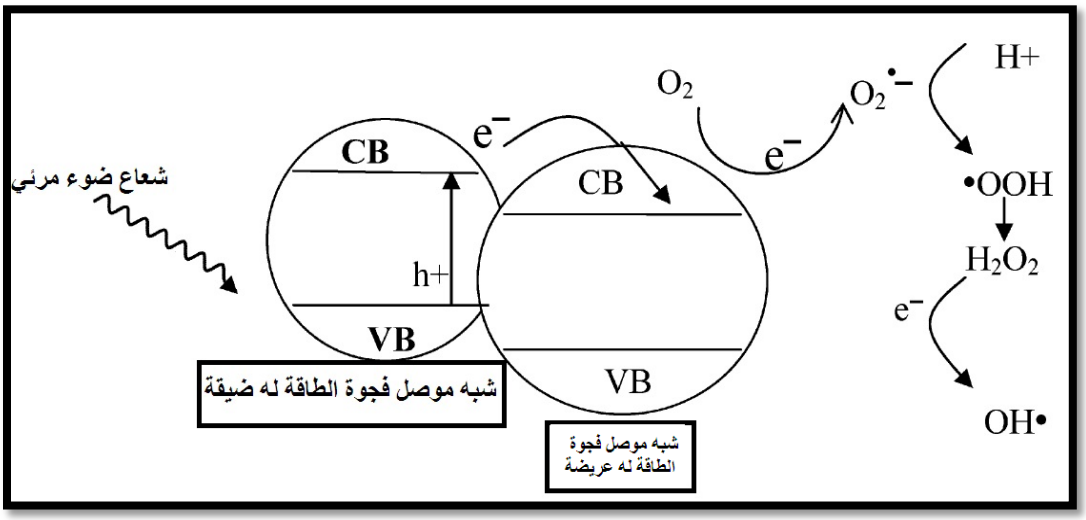
B- التحسس بالاقتران مع أشباه الموصلات Semiconductor coupling

المبدأ الاساسي لهذه العملية يشبه مبدأ التحسيس بالصبغة لكن بدل الصبغة العضوية يستعمل شبه موصل اخر له فجوة طاقة اقل ، اذ يتم امتصاص الضوء من قبل شبه الموصل ذو

فجوة الطاقة الاقل و تثار الالكترونات فيه و تنتقل الى حزمة التوصيل في الوقت الذي يبقى فيه اوكسيد الخارصين غير مثار ، بعد ذلك يتم حقن الالكترونات المثارة الى حزمة التوصيل في اوكسيد الخارصين و التي تنتقل الى السطح وتعمل على توليد جذور حرة فعالة تعمل على اكسدة الملوثات العضوية وكما مبين ذلك في الشكل (1-4) ، ومن اهم اشباه الموصلات المستعملة لهذا الغرض Bi_2S_3، CdS، CdSe، V_2O_5 [83, 92-94] .



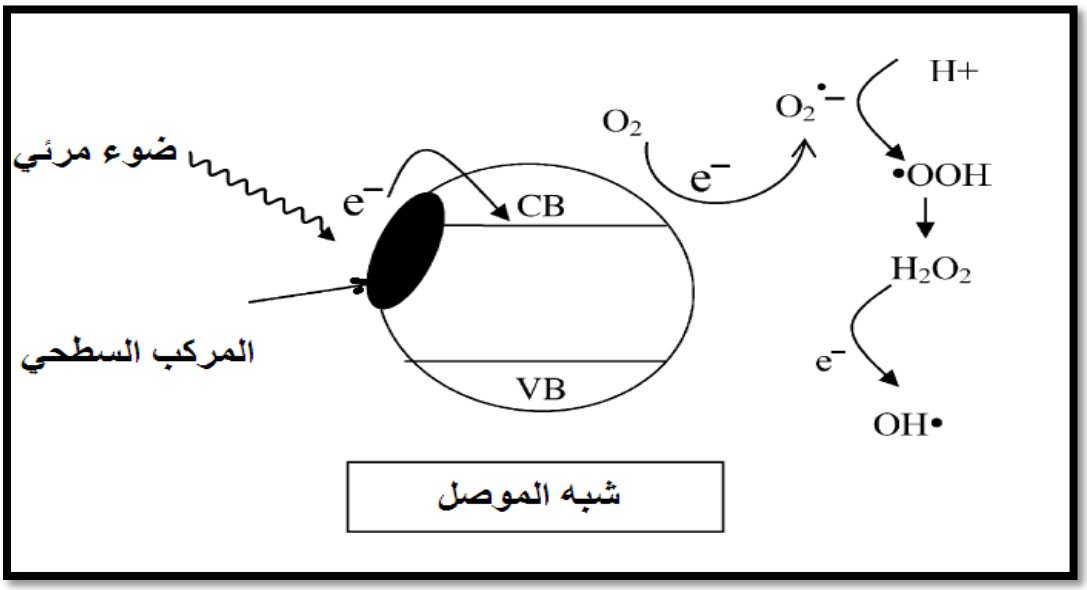
الشكل (1-3) الية تحسيس السطح بالصبغة لأشباه الموصلات وجعلها فعالة في الضوء المرئي



الشكل (1-4) الية تحسس ZnO للضوء المرئي بطريقة الاقتران مع شبه موصل اخر

C- التحسس بتكوين المركب السطحي Surface-complex sensitization

هذه الطريقة تشبه الى حد بعيد طريقة التحسس بالصبغات لكنها افضل [95]. في هذه التقنية يتكون مركب سطحي بين الملوثات العضوية و العامل المحفز بوساطة آواصر قوية ويكون هذا المركب متحسس جيد للضوء المرئي و يعمل على حقن الالكترونات الى حزمة التوصيل Conduction band (CB) في شبه الموصل[96] كما موضح بالشكل (1-5) .



الشكل (1-5) الية تحسس شبه الموصل بوساطة تكوين المركب السطحي

و الخطوات المتبقية في الميكانيكية تشبه طريقة التحسس بالصبغة. مقدار التحطيم الضوئي يعتمد على قدرة المركب السطحي على الامتزاز ،كذلك يمكن أن يتعرض المركب السطحي لتحطيم ذاتي أثناء التحفيز الضوئي وهذا يمكن أن يقلل من نشاط شبه الموصل في الضوء المرئي .

D- التحسس بالبوليمر Polymer sensitization

من الممكن جعل ZnO يتحسس الضوء المرئي بوساطة اقترانه مع بعض البوليمرات مثل (PFT) poly(fluorine-co-thiophene) بدل الصبغات [97]، مما أدى إلى امتصاص الضوء حتى طول موج 500 nm يؤدي البوليمر المقترن PFT الدور نفسه الذي تؤديه الصبغة في طريقة التحسس بالأصباغ . ان جهد اختزال البوليمر PFT اقل من ZnO وهذا يعزز انتقال الالكترونات الى حزمة التوصيل(CB) Conduction band في شبه الموصل. ويفضل استخدام البوليمرات على استخدام الاصباغ لان البوليمرات تكون حساسيتها للضوء مستقرة في

المحاليل المائية بسبب ذوبانيتها القليلة في الماء مقارنة بالأصباغ [82].

2-6-6-1 تعديل فجوة الطاقة لشبه الموصل بإضافة المشوبات المعدنية و غير المعدنية

Band gap modification by doping with metallic and non-metallic

يتم تعديل فجوة الطاقة لأشباه الموصلات عن طريق تشويب شبه الموصل بوساطة مشوبات معدنية او غير معدنية اذ ان عملية التشويب توفر امكانية تعديل الصفات الكهربائية

والضوئية لأشباه الموصلات و تنقسم هذه الطريقة الى عدة تقنيات هي :

A- تعديل فجوة الطاقة لـ ZnO بالمشوبات غير المعدنية

Band gap modification by doping with non-metallic

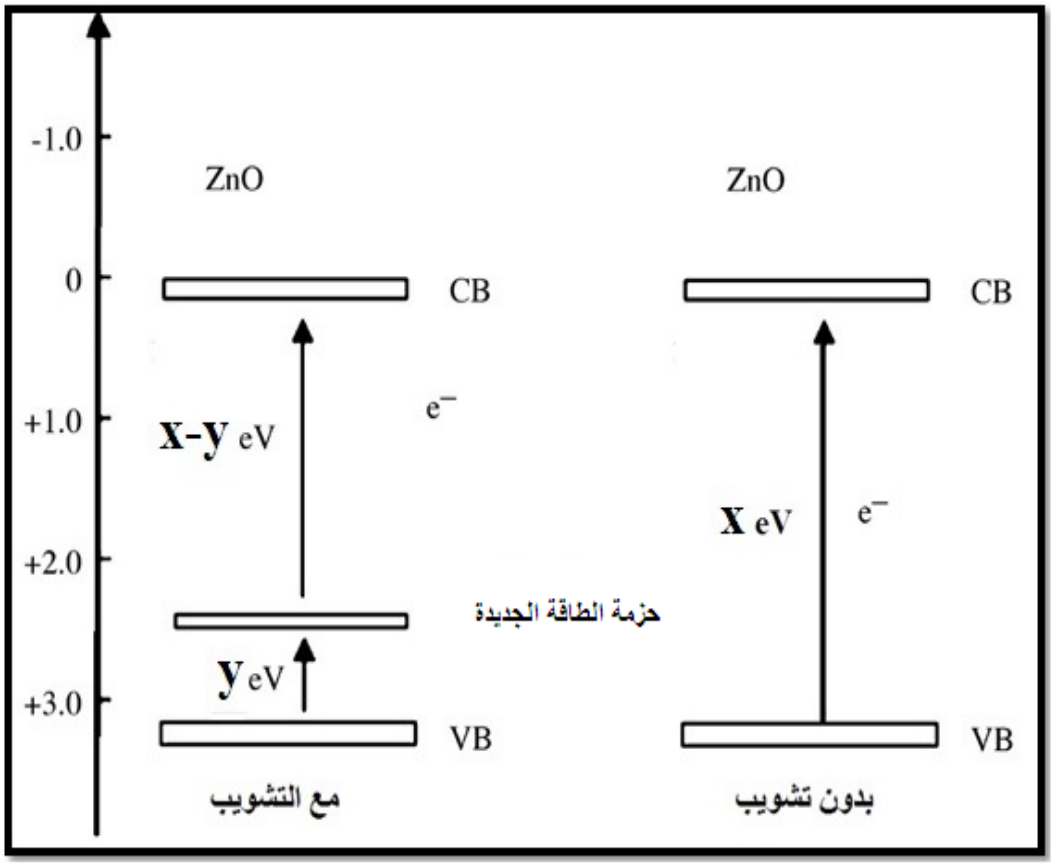
يمكن تعديل فجوة الطاقة لـ ZnO بوساطة تشويبه بأحد العناصر اللافلزية التي تعمل على تعديل فجوة الطاقة فيه ومن اهم هذه العناصر المستعملة في تشويب اشباه الموصلات هي النيتروجين ، و الهالوجينات ، و البورون ، و الكاربون ، والكبريت، و اكثر عنصر اظهر فعالية عالية في جعل ZnO يتحسس الضوء المرئي هو عنصر النيتروجين اذ ان التشويب بعنصر النيتروجين يعمل على تحفيز ZnO للامتصاص في الضوء المرئي[85]، اذ يتم تعويض عنصر النيتروجين بدل الاوكسجين، النيتروجين المعوض يعمل على توليد حزمة جديدة قريبة من حزمة التكافؤ VB لـ ZnO ، تعمل هذه الحزمة الجديدة على جعل انتقال الالكترونات الى حزمة التوصيل CB يتم بمرحلتين كما في الشكل (1-6) وهذا الانتقال يتم بامتصاص فوتونات بطاقة اقل يوفرها الضوء المرئي[98] .

B- تعديل فجوة الطاقة لـZnO بالمشوبات المعدنية

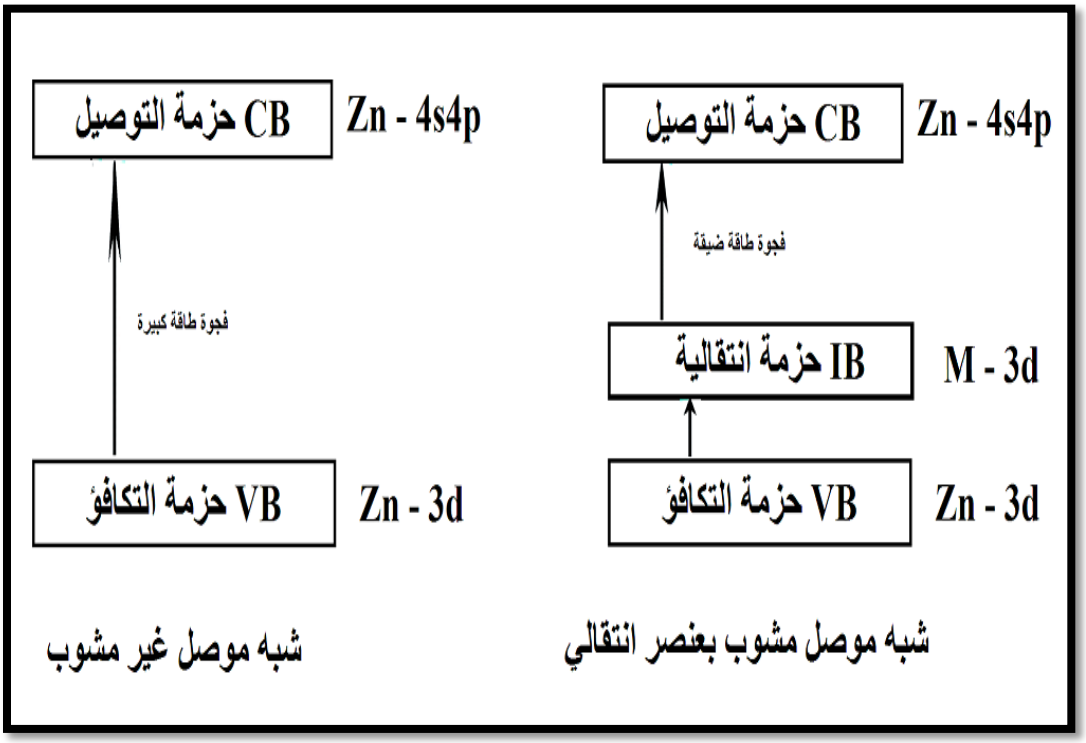
Band gap modification by doping with metallic

يتم تشويب ZnO بعناصر انتقالية مختلفة مثل النحاس و الكوبالت و المنغنيز ، اذ يتم استبدال ايونات الخارصين Zn^{+2} بأحد ايونات العناصر الانتقالية في الشبكة البلورية لZnO ، اذ تتكون حزمة انتقالية بين حزمة التوصيل (تتكون حزمة التوصيل من اوربيتالات 4p،4s في Zn) وحزمة التكافؤ في ZnO ويحدث التبادل الالكتروني sp-d بين الالكترونات في اوربيتالات 4p،4s في Zn و الكترونات اوربيتال d في العناصر الانتقالية وهذا يؤدي الى وصول

الالكترونات الى حزمة التوصيل باقل مقدار من الطاقة بعبارة اخرى ينتقل الالكترون الى حزمة التوصيل بفعل اشعاع بطول موجي اعلى (في المنطقة المرئية) وهذا يجعل ZnO فعال في الضوء المرئي كما في الشكل(1-7) . ومن الامثلة على هذا النوع من التشويب هو التشويب بعنصر الكوبلت. عندما يتم تشويب ZnO بعنصر الكوبلت تظهر ثلاث حزم ضمن المنطقة المرئية لطيف الامتصاص لZnO وظهرت هذه الحزم عند (564nm،610nm،652nm) نتيجة تشويبه بعنصر الكوبلت[99] ، وكذلك تشويبه بعنصر الفضة [90] هذه الحزم تقابل الحزم الناتجة من انتقالات d-d نتيجة انقسام مستويات اوربيتالات 3d في الكوبلت داخل الشبكة البلورية لـ ZnO.
بالرغم من ان التشويب يحدث خللاً في حزمة التوصيل لكنه يودي الى تضييق فجوة الطاقة . من جهة اخرى فان التشويب بالعناصر الانتقالية المعدنية يؤدي في بعض الحالات الى زيادة في فجوة الطاقة كما في حالة تشويب ZnO بعنصر المنغنيز[100]



الشكل (1-6) الية تضييق حزمة الطاقة نتيجة اضافة المشوبات غير المعدنية لـZnO



الشكل (1- 7) التشويب بالعناصر الانتقالية المعدنية

7-1 سيلينيد الكادميوم Cadmium Selenide

سيلينيد الكادميوم هو مركب غير عضوي الصيغة الكيميائية لـه CdSe . وهو مادة صلبة لونها احمر غامق يميل الى السواد، تصنف على أنها من أشباه الموصلات من النوع n ، ويمتلك فجوة طاقة ضيقة 1.74 eV [101].وتركز الكثير من البحوث الحالية على سيلينيد الكادميوم و بالخصوص جسيماتها النانوية. اذ تظهر جسيماته النانوية خاصية تدى خاصية الحبس الكمومي quantum confinement وتنتج هذه الخاصية عندما يكون حجم الجسيمات صغير جداً، الحبس الكمومي يعتمد على الحجم ، وهذا يعني أن خصائص جسيمات CdSe النانوية قابلة للتناغم بناءً على حجمها [102]. وهذا التغير يؤدي الى تغير في الانتقالات الالكترونية بحسب حجم الجسيمات .بصورة عامة فان الخصائص البصرية والكهربائية تعتمد بقوة على الحجم في الجسيمات النانوية ل CdSe. الجسيمات الكبيرة لـ CdSe لا تعدَ مهمة بقدر الجسيمات النانوية التي تمتلك خواص مميزة جداً جعلت استعمالها واسع النطاق ، اذ تستعمل في الأجهزة البصرية الالكترونية ، اجهزة الليزر ، المتحسسات النانوية Nano sensing والتصوير الطبي الحيوي والخلايا الشمسية ذات الكفاءة العالية ، كذلك يكون CdSe شفافاً للأشعة تحت الحمراء لذلك يستعمل في المقاومات الضوئية photoresistors و الاجهزة التي تستعمل الاشعة تحت الحمراء . و الميزة الاساسية لـه

هي التحسس في الضوء المرئي على نطاق واسع جداً ويتغير مدى التحسس بتغير الحجم للجسيمات النانوية له [103].

1- 8 الاصباغ Dyes

هي مواد عضوية لها القابلية على امتصاص الضوء بأطوال موجية انتقائية ضمن المنطقة المرئية ، و تكون لها الفة للمادة الاساس و قد تحتاج الى مواد مثبتة للون . و تستعمل الاصباغ في المحاليل المائية عادة ، و هي تختلف عن الطلاء الدهني الذي لا يذوب في الماء. و تقسم الاصباغ الى صنفين رئيسين [104] بحسب مصدرها وهما :

اولاً : الاصباغ الطبيعية Natural dyes

و هي الاصباغ التي يكون منشأها طبيعي و يتم استخلاصها غالباً من النباتات من الجذور واللحاء والأوراق والخشب[105]

ثانياً : الاصباغ المركبة او المصنعة Manufactured dyes

و هي الاصباغ التي يتم تصنيعها بصورة رئيسة من الصناعات البتروكيميائية ، يكون هذا النوع اكثر انتشاراً و استعمالاً اذ يصل عدد الصبغات المصنعة الى اكثر من 10000 نوع مختلف منها .

1-8-1 اصناف الاصباغ Types of Dyes

تصنف الأصباغ تبعاً لذوبانيتها في الماء وخصائصها الكيميائية الى عدة انواع مختلفة و هي :

1- الأصباغ الحامضية Acidic dyes

هي صبغات سالبة قابلة للذوبان في الماء والتي يتم استعمالها لتلوين الألياف مثل الحرير والصوف والنايلون وألياف الأكريليك . يعزى ارتباط الألياف ، على الأقل جزئيا ، إلى تكوين الملح بين مجموعات الأيونات السالبة في الأصباغ والمجموعات الموجبة في الألياف. الأصباغ الحامضية لا تستعمل على الألياف السيليلوزية . معظم ملونات الاغذية الاصطناعية من هذا النوع . ومن الأمثلة على هذا النوع ، acid red 14 و Acid red 88 [106].

2- الاصباغ القاعدية Basic dyes

هـي صـبغات موجبـة قابلـة للـذوبان فـي المـاء والتـي تسـتعمل بشـكل أساسـي فـي تلـوين اليـاف الأكريليك ، وتستعمل ايضاً لتلوين الصوف والحرير. عادة ما يضاف حمض الأسيتيك إلـى حـوض الصبغة للمساعدة في امتصاص الصبغة على الألياف. كما تستعمل الأصباغ الأساسية في تلوين الورق. ومن الامثلة على هذه الصبغة Rhodamine B [17].

3- الاصباغ الدائمة او المباشرة Permanent or direct dyes

تستعمل الأصباغ الدائمة في تلوين القطن والورق والجلود والصوف والحرير والنايلون. كما أنها تستعمل ككواشف لدرجة الحامضية pH و الملوثات البيولوجية مثل direct yellow-12 و Direct Red 28 و Direct yellow-27 .

4- الاصباغ الفعالة Effective Dyes

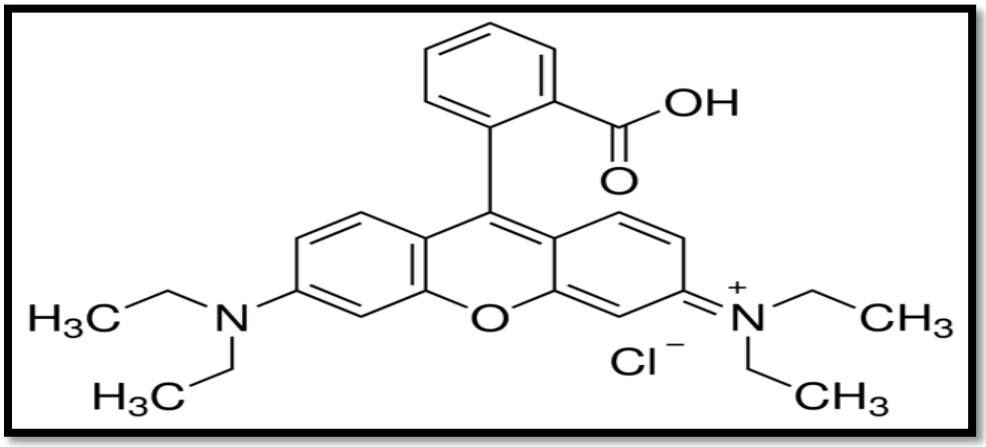
هي الاصباغ التي تكون اواصر تساهمية مع الالياف و تعدَ من الاصباغ الثابتة . وتكون الأصباغ الفعالة ، مثل Procion-MX و Cibacron-F و Drimarene-K ، سهلة الاستعمال للغاية لأن الصبغة يمكن استعمالها في درجة حرارة الغرفة. تعدَ الأصباغ الفعالة الخيار الأفضل لصبغ القطن والألياف السيليلوزية.

2-8-1 صبغة الرودامين B Rhodamine B (Rh-B)

هو مركب كيميائي واحد الاصباغ القاعدية الاسم النظامي IUPAC هو

[9-(2-carboxyphenyl)-6-Diethylamino-3-xanthenylidene]diethylammonium chloride

وتستعمل كصبغة تتبع داخل المياه لتحديد معدل تدفقها واتجاهها. وهي من الاصباغ المتألقة وبالتالي يمكن اكتشافها بسهولة وبتكلفة زهيدة بمقاييس الفلورو. تستعمل صبغات الرودامين على نطاق واسع في تطبيقات التكنولوجيا الحيوية مثل المجهر الفلوري ، قياس التدفق الخلوي ، التحليل الطيفي . الشكل (1-8) يوضح الصيغة التركيبية لها. وهو مركب ضار وسام للبشر والحيوانات ويسبب تهيج الجلد والعينين والجهاز التنفسي ، والسرطنة ، والتسمم النمائي ، والسمية العصبية تجاه الكائنات الحية [107, 108]



شكل (1-8) الصيغة البنائية لصبغة الرودامين B

9-1 التشعيع بضوء الشمس Irradiation with sunlight

اشعة الشمس هي جزء من الإشعاع الكهرومغناطيسي القادم من الشمس ، يتكون من حوالي 5-7% من الأشعة فوق البنفسجية و 46% من الضوء المرئي و 47% أشعة تحت حمراء[109]. وهو مزيج من الضوء الساطع والحرارة الإشعاعية. ويحمل ضوء الشمس مقدار هائل من الطاقة تصل الى W/m^2 164 على مدار 24 ساعة [110]. وفي المدة الاخيرة اصبح الاهتمام باستثمار الطاقة الشمسية بوصفها مصدراً للطاقة يتزايد خصوصاً في انتاج الطاقة الكهربائية في الخلايا الشمسية ، كذلك يستعمل في تنقية المياه وتطبيقات الحفاظ على البيئة من الملوثات. تم تطبيق التحطيم الضوئي للعديد من الأصباغ العضوية الضارة والملوثات غير العضوية في مياه الصرف الصناعي باستعمال الأكاسيد TiO_2 و ZnO التي تعدَ من اهم المحفزات الضوئية وباستعمال إشعاع الشمس وكانت النتائج مقبولة اذ وصلت نسبة التحطيم الى اكثر من 50% خلال مدة زمنية قياسية [111]. وكما هو معلوم ان فجوة الطاقة لأوكسيد الخارصين و ثنائي اوكسيد التيتانيوم تكون عريضة جداً و طيف الامتصاص لها يكون ضمن منطقة الاشعة فوق البنفسجية ، وبما ان نسبة الاشعة فوق البنفسجية النافذة من الغلاف الجوي تكون اقل من 10% بسبب وجود طبقة الاوزون التي تحجب نسبة كبيرة جداً من الاشعة فوق البنفسجية اذ يتحول فيها جزء كبير من غاز الأوكسجين إلى الأوزون بسبب الأشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس، لذلك فان طبقة الاوزون تحول دون وصول الموجات فوق البنفسجية بتركيز كبير إلى سطح الأرض [112]. اما الضوء المرئي في الاشعاع الشمسي فنسبته عالية ولأجل الاستفادة منه في عملية التحطيم الضوئي المحفز للملوثات العضوية تم تعديل خصائص المحفزات الضوئية

باستعمال العديد من التقنيات المختلفة كما مر ذكره سابقاً ، و تركز الأبحاث الآن على تحقيق كفاءة تحفيزية عالية مع هذه المواد خاصة مع الضوء المرئي ، إن استعمال ضوء الشمس لإجراء عملية التحلل الضوئي من شأنه أن يجمع بين المزايا الاقتصادية ومعالجة سهلة لتدفقات المياه الكبيرة [113] الناتجة من الصرف الصناعي او الصرف الصحي .

1- 10 طلب الأوكسجين الكيميائي Chemical Oxygen Demand (COD)

طلب الاوكسجين الكيميائي Chemical Oxygen Demand (COD) هو اختبار لقياس غير مباشر لكميات المركبات العضوية الموجودة في الماء. معظم تطبيقات COD تستعمل لتحديد كمية الملوثات العضوية الموجودة في المياه السطحية و مياه الصرف الصحي، مما يجعل COD مقياساً مهماً جداً في تحديد نوعية المياه و نقاوتها [114] . ويعبر عن ذلك بوحدات mg/L او ppm ، الذي يشير إلى كتلة الأكسجين المستهلك في أكسدة المواد الكيمياوية الموجودة في الماء أكسدة تامة لكل لتر من المحلول . وتوجد هناك ثلاثة أنواع من اختبار COD : النوع الأول يتضمن مياه النهر بمدى يتراوح ما بين 0-150 mg/L ، والنوع الثاني يتضمن مياه الصرف الذي يتراوح مداه ما بين 150-1500 mg/L أما النوع الأخير فيتضمن المياه الثقيلة بمدى يتراوح أكثر من 1500 mg/L [115].ويستعمل فحص COD في عمليات التحطيم الضوئي للتأكد من تمام عملية التحطيم الضوئي للصبغات العضوية الملونة و تحويلها الى CO_2 ونواتج اخرى غير عضوية .

1-11 اصناف الأوكسجين الفعالة Reactive oxygen species (ROS)

هي عبارة عن اصناف فعالة كيميائياً تحتوي على الاوكسجين مثل البيرو كسيدات و فوق الاوكسيد و جذر الهيدروكسيل [116]. ويمكن ان تتولد الجذور الحرة نتيجة تعرض الماء الى اشعة مؤينة اذ تبدأ العملية بفقدان الماء الكترون ليصبح فعالاً جداً بعدها بتفاعل متسلسل من ثلاث خطوات يتحول الماء الى جذر الهيدروكسيل ($^{\bullet}OH$) و جذر فوق الاوكسيد ($O_2^{-\bullet}$). وبطبيعة الحال ، فإن هذه المواد المؤكسدة ذات نشاط أعلى من جزيئات الأوكسجين الاعتيادي يمكن أن تدمر بالكامل مختلف الملوثات العضوية في مياه الصرف الصحي[117]. ان دراسة هذه الاصناف بصورة مباشرة صعب جداً لأنها فعالة ويصعب الحصول عليها بشكل مستقل ، لذلك تم البحث عن طرائق غير مباشرة لقياس نسبتها . ويتم قياس نسبة الاصناف الفعالة ومدى تأثير كل صنف بوساطة اضافة قانصات scavengers ، وهذه القانصات تكون خاصة بتثبيط نشاط صنف محدد او

بأكثر من صنف و من خلال انخفاض نسبة تأثير اصناف الاوكسجين الفعالة ROS يتم تحديد نسبة كل صنف [118].

12-1 مراجعة الادبيات والدراسات السابقة

Review literature and previous studies

قُدّمت العديد من الدراسات الخاصة بعملية إزالة الاصباغ من المياه الملوثة باستعمال تقنيات مختلفة باستعمال ZnO النقي و المشوب بمشوبات معدنية وغير معدنية و كذلك باقترانه مع اشباه موصلات اخرى و من بين هذه الدراسات :

1- Yanxue Chen وجماعته اذ حضّروا المتراكب النانوي ZnO/CdSe بشكل ابر نانوية بواسطة الترسيب الكهربائي ودراسة فعاليته الضوئية ، و اظهرت النتائج تحسن في الصفات الكهروضوئية للمتراكب و تم تطبقيه في الخلايا الشمسية و اظهرت النتائج ان التيار الكهربائي الناتج اعلى بكثير ما جعله بديلاً واعداً في الخلايا الشمسية بدل الصبغات الحساسة [119].

2- Jianwei Miao وجماعته اذ حضّروا المتراكب النانوي ZnO/CdSe بشكل قضبان نانوية Nano rods وتم ترسيب دقائق CdSe على قضبانZnO بواسطة الترسيب الكهربائي لزيادة كفاءته الكهروضوئية و استخدامه في عمليات انتاج الهيدروجين من الماء بعملية فصل الماء كهربائياً باستخدام الضوء بعملية تدعى photoelectrochemical (PEC) و اظهرت النتائج اداء ممتاز للمتراكب النانوي المحضر في هذه العملية [120] .

3- Clive Eley وجماعته اذ حضّروا المتراكبات CdS/ZnO،CdSe/ZnO، CdTe/ZnO لتطوير الكفاءة التحفيزية الضوئية ل ZnO وقد اظهرت النتائج زيادة في التحفيز الضوئي في المتراكب CdTe/ZnO اكثر من المتراكب CdSe/ZnO اما المتراكب CdS/ZnO فهو اقلها فعالية [121].

4- Yang Guo و جماعته اذ حضّروا ZnO و تشوبيه بنقاط كمية من الكاربون لزيادة فعاليته التحفيزية الضوئية ، اظهرت النتائج زيادة في كفاءة التحطيم الضوئي لصبغة methylene blue باستعمال ZnO المشوب بالنقاط الكمية من الكاربون[122].

5- Kurtis S. Leschkies وجماعته اذ قاموا بترسيب نقاط كمية من CdSe بواسطة الترسيب الكهربائي الكيميائي على اسلاك نانوية من ZnO لتطوير فعاليته الضوئية واستعماله في التطبيقات الكهروضوئية في الخلايا الشمسية و اظهرت النتائج ان كفاءة الخلايا الشمسية كانت 60% حيث

كان فرق الجهد 0.6 V و التيار الناتج $2\ mA/cm^2$ [123].

6- Brooke Carlson وجماعته اذ قاموا ب ZnO بنقاط كمية من CdSe لتغيير فجوة الطاقة لـــZnO وجعله حساس في الضوء المرئي ، واظهرت النتائج انخفاضاً في قيمة فجوة الطاقة لـــZnO كلما ازداد حجم النقاط الكمية لCdSe [124].

7- Yao Wu وجماعته اذ حضّروا المتراكب ZnO/CdSe الهرمي غير المتجانس واستعماله في التحطيم الضوئي لصبغة methylene blue باستعمال الضوء المرئي ، واظهرت النتائج ان نسبة التحطيم عالية نتيجة الانخفاض في قيمة فجوة الطاقة للمتراكب النانوي [125].

8- Morasae Samadi و جماعته اذ حضّروا ZnO المشوب بعناصر فلزية و عناصر لا فلزية لغرض تعديل فجوة الطاقة ، واظهرت النتائج ان فجوة الطاقة انخفضت و اصبح ZnO فعال في الضوء المرئي و تم استخدامه في تحطيم الفينول [126].

9- Mohammad Abbas Mahmood و جماعته اذ حضّروا ZnO المشوب بـ Mn و اظهرت النتائج ان فجوة الطاقة انخفضت بنسبة كبيرة و بالتالي تزداد الفعالية التحفيزية الضوئية في الضوء المرئي [127].

10- Hassan A. Habeeb Alshamsi وجماعته اذ حضّروا اوكسيد الخارصين النانوي المشوب بالفضة Ag-ZnO واظهرت النتائج زيادة في فعاليته الضوئية في تحطيم صبغة Cibacron Brilliant Yellow 3G-P dye [128].

11- Jilla Saffari و جماعته اذ حضّروا المتراكب Fe_3O_4/ZnO و دراسة الفاعالية الضوئية له في تحطيم عدد من الصبغات العضوية المختلفة و كانت كفاءته التحفيزية عالية جداً[129].

12- J. Nayak و جماعته اذ حضّروا المتراكب CdS–ZnO بشكل قضبان نانوية ، و تمت دراسة فعاليته التحفيزية كمحفز ضوئي في التحطيم الضوئي للمركب العضوي 3،4-dihydroxy benzoic acid ، واظهرت النتائج زيادة كبيرة في كفاءة التحطيم الضوئي[130].

13- Youlei Lai و جماعته اذ حضّروا اوكسيد الخارصين النانوي بشكل flower-like ، و تمت دراسة فعاليته التحفيزية في التحطيم الضوئي لصبغة Rhodamine B و وجد ان شكل اوكسيد الخارصين النانوي يؤثر بصورة مباشرة على كفاءة عملية التحطيم الضوئي[131] .

14- L. Gomathi وجماعته اذ قاموا بدراسة التحطيم الضوئي لعدد من الصبغات ومن ضمنها صبغة Rhodamine-B وذلك باستعمال TiO_2 النقي و المشوب بأيونات Mo^{6+} كمحفزات ضوئية وباستعمال ضوء الشمس المباشر، و اظهرت النتائج ان ثنائي اوكسيد التيتانيوم المشوب كان اداءة التحفيزي افضل في عملية التحطيم الضوئي[132].

15- K. Byrappa وجماعته قاموا بدراسة التحطيم الضوئي لصبغة Rhodamine B باستعمال ضوء الشمس و ZnO المحضر بطريقة hydrothermal كعامل محفز ضوئي ، و اظهرت النتائج ان نسبة التحطيم عالية و الاداء التحفيزي جيد جداً [133].

16- M. Ahmad وجماعته فقد درسوا التحطيم الضوئي لصبغة Rhodamine B باستعمال الضوء المرئي و (ZnO/CNTs) بوصفه عاملاً محفزاً ضوئياً ، واظهرت النتائج ان كفاءة التحطيم لأوكسيد الخارصين قد ارتفعت بعد اقترانه بأنابيب الكاربون النانوية و تكوين المتراكب (ZnO/CNTs)[134].

17- R. Nagaraja و جماعته فقد درسوا التحطيم الضوئي لصبغة Rhodamine B باستعمال الاشعة فوق البنفسجية و ضوء الشمس و باستعمال ZnO النانوي بشكل باودر ، اظهرت النتائج ان كفاءة التحطيم الضوئي باستعمال الاشعة فوق البنفسجية اعلى بكثير من استعمال ضوء الشمس [135].

13-1 الهدف من الدراسة Objective of the study

الهدف الرئيس من هذه الدراسة هو تحضير اوكسيد الخارصين ZnO و جعله يتحسس الضوء المرئي و بما ان اوكسيد الخارصين له فجوة طاقة band gap عريضة فأنه يمتص الاشعاع في المنطقة فوق البنفسجية UV تكون فعاليته قليلة في تحفيز تفاعلات التحطيم الضوئي ضمن الاشعاع للمنطقة المرئية، من جهة اخرى يمتلك CdSe فجوة طاقة اضيق من ZnO و يمتص الاشعاع ضمن المنطقة المرئية، لذلك تم تحضير متراكب ZnO/CdSe بنسب مختلفة الذي يمتص الاشعاع ضمن المنطقة المرئية و له فعالية تحفيزية عالية جداً لتحفيز تفاعلات الاكسدة الضوئية للملوثات العضوية و اهمها الاصباغ الذائبة في الماء بوساطة اقترانه مع سيلينيد الكادميوم CdSe اذ تم تحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe واستثمار فعاليته التحفيزية في التحطيم الضوئي للملوثات العضوية باستعمال الضوء المرئي و تم استعماله في تحطيم صبغة Rhodamine B في المحلول المائي . حيث يعتبر التحطيم الضوئي طريقة صديقة للبيئة و يتم فيها استخدام طاقة اقل و حيث تهدف الدراسة الى تحضير عامل محفز ضوئي يعمل ضمن المنطقة المرئية ويمكن استخدامه في ضوء الشمس و بالتالي توفير الطاقة و استغلال الموارد الطبيعية للطاقة

1-2 الاجهزة المستخدمة Instruments

في هذه الدراسة تم استخدام العديد من الاجهزة و الادوات واهمها مُدرجة في الجدول (1-2)

جدول (1-2) الاجهزة المستخدمة

No.	الجهاز المستخدم	موديل الجهاز	الشركة المُصنعة والمنشأ	مكان العمل
1	UV-Visible spectrophotometer، double beam	PC 1650	Shimadzu، Japan	جامعة القادسية / كلية التربية
2	UV-Visible spectrophotometer، single beam	UV-7310	Jenway , UK	جامعة القادسية / كلية التربية
3	Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)	MIRA3	TESCAN، China	مختبر الابحاث المركزي / جامعة مشهد – ايران
4	Atomic force microscope (AFM)	AA3000	Angstrom Advanced Inc.، USA	المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية ابن الهيثم جامعة بغداد – العراق
5	X-Ray Diffraction (XRD)	D2 Phaser	Bruker AXS Gmbh، Germany	مختبر الابحاث المركزي / جامعة مشهد – ايران
6	UV-Vis-NIR Diffuse Reflectance solid state Spectrophotometer (DRS)	UV-1800	Shimadzu، Japan	مختبر الابحاث المركزي / جامعة مشهد – ايران
7	Shaker water bath	CL002	K&K Scientific، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية
8	Ultra centrifuge	CL008	JANETZI - T5، Belgium	جامعة القادسية / كلية التربية
9	Ultrasound path	405 power sonic	Hwashin، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية
10	Furnace	K-MF03	K&K Scientific، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية
11	Electric Balance	BL 210S، ± 0.0001g	Sartorius، Germany	جامعة القادسية / كلية التربية
12	Hot plate stirrer	LMS-1003	Labtech، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية
13	Oven	LDO-060e	Labtech، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية
14	pH meter	HI 83141	Hanna، Romania	جامعة القادسية / كلية التربية
15	Vacuum Oven	K-VO27	K&K، Korea	جامعة القادسية / كلية التربية

2-2 المواد المستعملة Materials

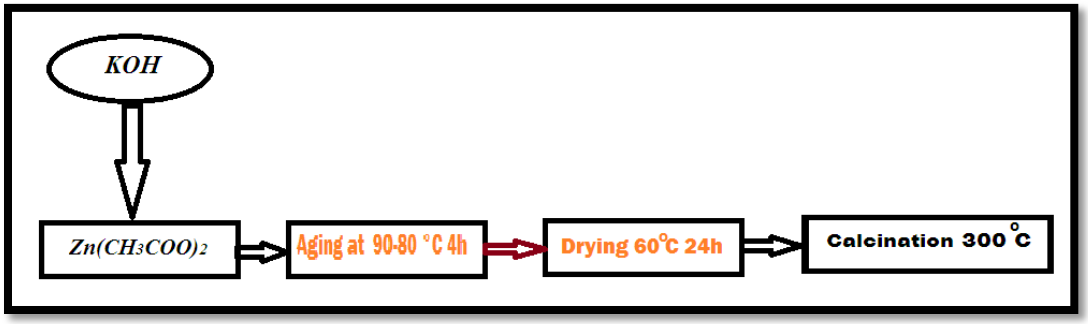
تم استعمال المواد المدرجة في الجدول (2-2) اذ تم استعمال هذه المواد من دون عمليات تنقية اضافية

جدول (2-2) المواد المستعملة

No.	المادة	نسبة النقاوة	الشركة المُجهزة	الوزن الجزيئي	الصيغة الجزيئية
1	Rhodamine B	95%	Sigma-Aldrich	479.02 g/mol	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
2	Selenium powder	99.5%	Sigma-Aldrich	78.96 g/mol	Se
3	Ethanol	99%	CHEM-LAP	46.07 g/mol	C_2H_5OH
4	Hydrochloric Acid	38%	B.D.H Company	36.5 g/mol	HCl
5	Potassium Iodide	98%	B.D.H Company	166 g/mol	KI
6	THF (tetrahydrofuran)	98%	B.D.H Company	72 g/mol	C_4H_8O
7	Potassium Hydroxide	98%	B.D.H Company	56 g/mol	KOH
8	Cadmium Chloride	98%	B.D.H Company	183 g/mol	$CdCl_2$
9	Sodium Borohydride	98%	B.D.H Company	38 g/mol	$NaBH_4$
10	Sodium Hydroxide	98%	B.D.H Company	40 g/mol	NaOH
11	Zinc Acetate	98%	B.D.H Company	183.48 g/mol	$Zn(CH_3COO)_2$

3-2 تحضير اوكسيد الخارصين النانوي Preparation of Nano-zinc oxide

تم تحضير اوكسيد الخارصين بطريقة sol-gel في المحلول المائي ، اذ تعدَ طريقة جيدة لتحضير اوكسيد الخارصين و تم اتباع طريق التحضير المتبعة بدراسات سابقة مع بعض التعديلات عليها [136] و تتم هذه الطريقة بإذابة 2.195 g من خلات الخارصين $Zn(CH_3COO)_2$ في 100 mL من الماء المقطر ، ويتم تحريكه باستمرار بوساطة محرك مغناطيسي تحت الضغط الجوي الاعتيادي. وفي اناء اخر يتم اذابة 1.122 g من هيدروكسيد البوتاسيوم في 10 mL من الماء المقطر. ثم يُضاف محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الى محلول خلات الخارصين تحت التحريك المستمر بشكل قطرات و بعد عدة دقائق يتحول المحلول الى هلام ابيض حليبي. بعد تكون الهلام الحليبي يُنقل المزيج الهلامي الى الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 80-90 °C من دون تحريك لمدة 4 ساعات لإجراء عملية التعتيق aging ، وخلال هذه الفترة تتكون دقائق ZnO النانوية و تبدأ بالترسب في قعر الاناء .ثم بعد ذلك يتم فصل الراسب بوساطة جهاز الطرد المركزي ويُغسل بالماء المقطر باستعمال الحمام المائي بالموجات الصوتية ، بعد ذلك يتم تجفيف الجسيمات الناتجة بدرجة حرارة 60° C مدة 24 ساعة ، واخيراً تتم عملية التكليس calcination عند 300 °C . وكما موضح بالشكل (2-1)



شكل (2-1) مخطط توضيحي يوضح خطوات تحضير اوكسيد الخارصين الاساسية

4-2 تحضير سيلينيد الكادميوم النانوي

Preparation of Nano-cadmium selenide

يتم تحضير الجسيمات النانوية من سيلينيد الكادميوم CdSe بعدة خطوات كما جاء في دراسات سابقة مع بعض التعديلات [137-139] : تبدأ هذه الخطوات بمزج 25 mg من مسحوق عنصر السلينيوم Se مع 30 mL من الماء المقطر ثم يتم اضافة 30 mg من $NaBH_4$ ، بعد اضافة $NaBH_4$ يتم تحريك المزيج الناتج ذي اللون البني الغامق بقوة مدة ساعة كاملة في درجة

حرارة المختبر في جو خامل (تيار مستمر من غاز النيتروجين) . و بعد مرور ساعة من التحريك المستمر سوف يتغير لون الخليط من اللون البني الى محلول متجانس عديم اللون دلالة على ذوبان جميع مسحوق عنصر السيلينيوم و يتكون محلول NaHSe ، وفي اثناء هذه العملية يتحرر غاز الهيدروجين لذلك يتوجب الحذر من خطر الانفجار . بعد اكتمال الخطوة الاولى و الحصول على محلول NaHSe يتم تحضير المحلول الثاني الذي هو محلول $CdCl_2$ بتركيز 0.016 M ، و يحضر من اذابة 300 mg من $CdCl_2$ في 100 mL من الماء المقطر، و يتم اضافة محلول NaOH لضبط قيمة pH عند 12-11 ويكون المحلول ابيض حليبي . و الخطوة الاخيرة هي اضافة المحلول الاول (محلول NaHSe) بشكل قطرات الى المحلول الثاني (محلول $CdCl_2$) مع استمرار التحريك ، سوف يتغير لون المحلول الابيض مباشرة الى اللون البني الفاتح دلالة على تكون جسيمات CdSe ، ثم يبدأ اللون يصبح غامق اكثر مع استمرار الاضافة . و بعد اكتمال اضافة المحلول الاول الى المحلول الثاني و تكون محلول عالق ذي لون بني غامق ، يتم وضعه في وعاء الضغط Autoclave و في درجة حرارة 70° C مدة 24 ساعة. و بعدها يتم فصل العالق بوساطة جهاز الطرد المركزي ، ثم يتم غسله و تجفيفه عند درجة حرارة 40° C مدة 24 ساعة .

5-2 تحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe

Preparation of the ZnO / CdSe nanoparticle

يتم تحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe باتباع خطوات متسلسلة متبعة في راسات سابقة [138-140] حيث تم اجراء بعض التعديلات عليها و دمج خطوات من اكثر من طريقة واحدة . تبدأ عملية التحضير بإضافة 1 g من اوكسيد الخارصين الى 50 mL من الماء المقطر مع التحريك المستمر مدة 30 دقيقة الى ان يتكون محلول عالق متجانس . ثم يُضاف50ml محلول $CdCl_2$ بتركيز 0.016 M مع استمرار التحريك لمدة 30 دقيقة . و بعد ذلك يتم ضبط pH المحلول عند 12-11 بوساطة محلول 0.1 M من NaOH . و يتم تحضير محلول NaHSe كما مر ذكره سابقاً . ثم تتم اضافة محلول NaHSe الى محلول $CdCl_2$ مع ZnO بشكل قطرات وتحت الجو الخامل نفسه و التحريك المستمر، يبدأ لون محلول $CdCl_2$ مع ZnO يتغير من الابيض الحليبي الى البني الفاتح ثم يزداد غمقاً مع استمرار الاضافة . ثم يُنقل المحلول العالق الناتج الى فرن كهربائي مدة 3 ساعات من دون تحريك و بدرجة حرارة 70° C. واخيراً يتم غسل العالق بالماء المقطر وفصله بوساطة جهاز الطرد المركزي ثم تجفيفه بدرجة حرارة 60° C مدة

24 ساعة . و باتباع الخطوات نفسها اعلاه تم تحضير المتراكب نفسه ZnO/CdSe بنسب مختلفة اذ تم تحضير المتراكبات ZnO/CdSe(1%)، ZnO/CdSe(5%)، ZnO/CdSe(10%) وذلك بتغيير النسب المولية للمواد البادئة المشاركة في التفاعل .

6-2 تشخيص المواد المحضرة Characterizations

تم تشخيص المواد المحضرة باستعمال التقنيات الآتية :

1-6-2 حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction (XRD)

هي تقنية من التقنيات التحليلية غير الاتلافية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية ، والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة للمواد البلورية، كذلك حجم البلورات (في حالة الجسيمات النانوية) ونوع الرابطة الكيميائية . وهي تقنية تحليل كمي و نوعي في الوقت نفسه . تعتمد هذه التقنيات على مراقبة تبعثر حزمة من الأشعة السينية الساقطة على العينة كتابع لزاوية السقوط والتبعثر،والاستقطاب، وطول الموجة . و يتم إنتاج قمم حيود الأشعة السينية عن طريق التداخل البنائي لحزمة أحادية اللون من الأشعة السينية التي تنعكس عند زوايا محددة من كل مجموعة من طبقات الشبكة البلورية في العينة [141]. تمت دراسة الخواص البلورية للمواد المحضرة باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية باستعمال ضوء احادي الطول الموجي (1.5104 nm) من مصدر Cu-Kα مع استعمال النيكل كمرشح . يؤخذ المدى من زوايا الانحراف (2θ) في هذا القياس بين (°10-°80).

2-6-2 المجهر الالكتروني الماسح

Field - Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

هو تقنية تحليلية تستعمل لفحص البنى السطحية الجزيئية وخصائصها الإلكترونية. تستعمل تقنيات الفحص المجهري لإنتاج صور مكبرة للفضاء الحقيقي للسطح و يتم معرفة كيف يبدو. بشكل عام يوفر هذا الفحص المعلومات المجهرية التي تبين كيف يتم ترتيب الذرات على السطح و شكل وحجم السمات الطبوغرافية التي تُكون السطح والعناصر والمركبات التي يتكون منها السطح .

3-6-2 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

هو جهاز يستعمل في مجال تقنيا ت النانو لمعرفة تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية

والميكروية ورسمها. و يتألف الجهاز من ابرة ذات ابعاد ميكروية تقوم بالمرور على السطح المراد مسحه، تكون هذه الابرة مثبتة إلى حامل افقي بينما تكون هي نفسها عمودية على هذا الحامل وعلى السطح المراد مسحه ، و يتم إسقاط شعاع ليزري على الحامل والذي يرتفع وينخفض مع ارتفاع الابرة وانخفاضها وبالتالي مع تنوع تضاريس السطح من ارتفاع وانخفاض، ويتم التقاط منعكس الشعاع الليزري على الحامل على مستقبل وبالتالي يتم تحديد تضاريس السطح الممسوح ورسمها تبعاً لحركة منعكس الشعاع الليزري.

2-6-4 طيف انعكاس - انتشار الاشعة فوق البنفسجية

UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS)

إن التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) هو تقنية تحليل كمي و نوعي و من التقنيات غير الاتلافية ، تستعمل لتشخيص و حساب الامتصاصية ، النفاذية والانعكاسية لأنواع مختلفة من المركبات وتوفر معلومات عن الترابط الإلكتروني في الجزيء [142]. تم تسجيل أطياف الامتصاص باستعمال جهاز الطيف الضوئي الموجي SHIMADZU UV-1800 في مدى طول موجي (200-800 nm) ، و من خلال قياس امتصاص الضوء يتم تحديد الصفات الضوئية و قيمة فجوة الطاقة band gap للمواد المحضرة.

2-7 التحطيم الضوئي لصبغة Rh-B Photodegradation of Rh-B dye

2-7-1 تحديد الطول الموجي الاعظم لصبغة Rh-B

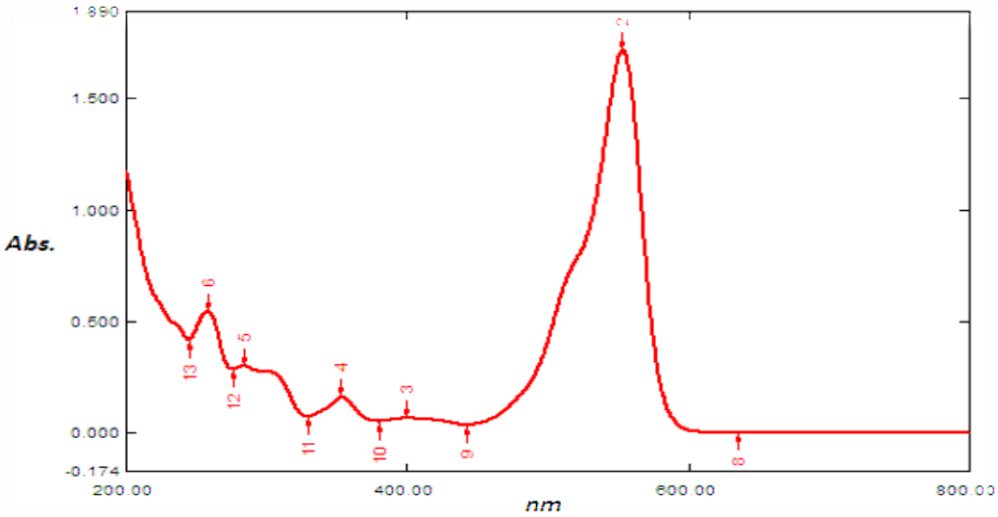
Determine the lambdamax of Rh-B dye

لتحديد أقصى طول موجي لصبغة Rh-B تم تسجيل أطياف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية و المرئية لمحلول الصبغة بتركيز (30 mg/L) ضمن مدى طول موجي (200-800 nm). و تم تحديد الطول الموجي الأعظم لمحلول الصبغة من أعلى امتصاص له في طيف الأشعة فوق البنفسجية اذ كان الطول الموجي الاعظم هو λ_{max} = 553 nm كما في الطيف في الشكل (2-2)

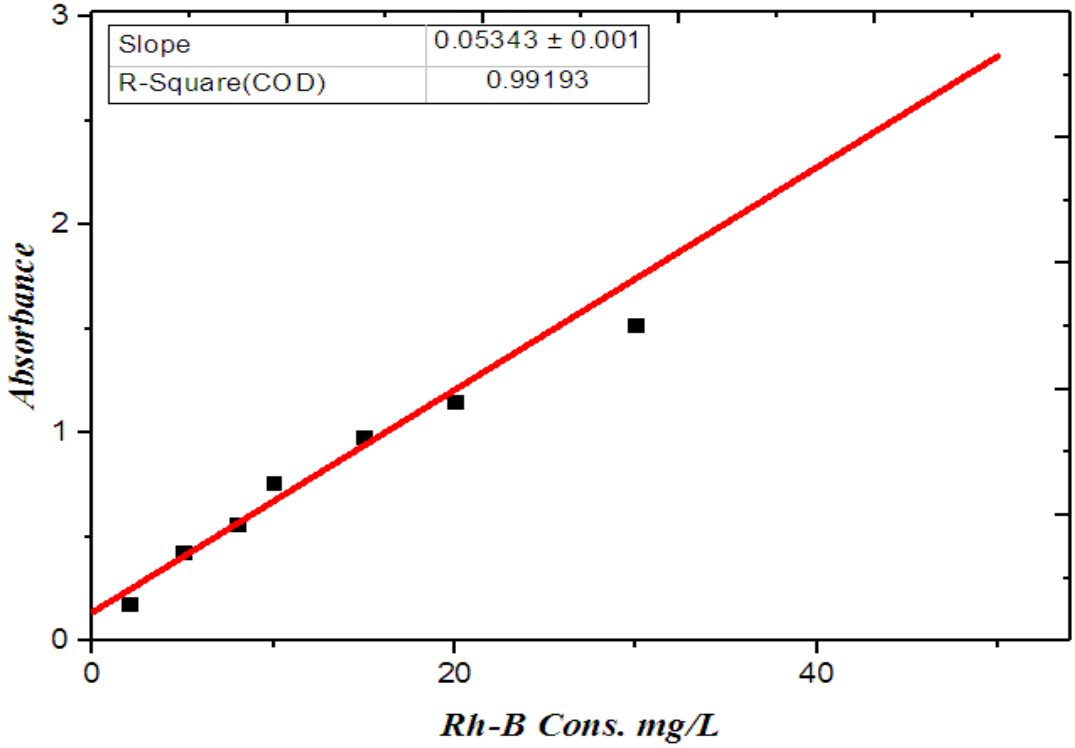
2-7-2 منحنى المعايرة لصبغة Rh-B Calibration Curve of Rh-B

تم رسم منحنى المعايرة لصبغة الرودامين ب Rh-B بوساطة تحضير سلسلة محاليل

بتراكيز مختلفة (1-50 mg/L) . تم قياس قيم الامتصاص لهذه المحاليل عند قيمة λ_{max} المحددة للصبغة وتم رسمها مقابل قيم التركيز Rh-B كما في الشكل (2- 3). و تم استعمال منحنيات المعايرة في نطاق التركيز الذي يقع في منطقة تطبيق قانون بير لامبرت.



شكل (2 – 2) طيف الامتصاص لصبغة Rh-B



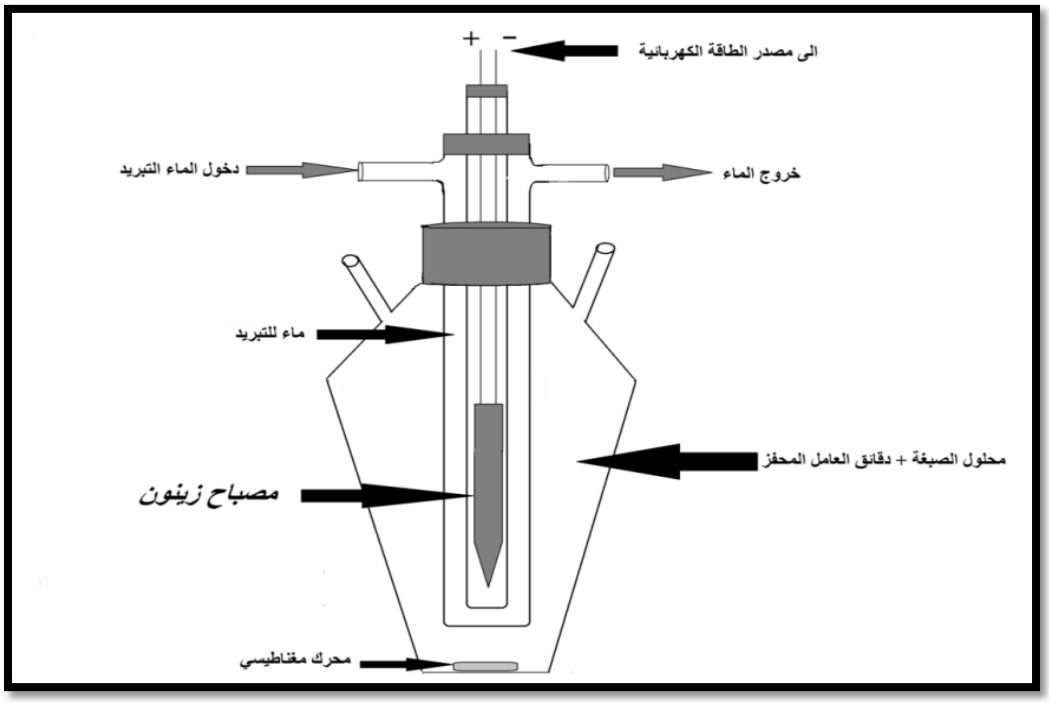
شكل (2 – 3) منحنى المعايرة لصبغة الرودامين ب Rh-B

2- 7-3 تحضير محاليل الصبغة Preparation of dye solutions

تم تحضير محاليل الصبغة بتراكيز مختلفة وذلك بإذابة 50mg من مسحوق الصبغة في 10 mL الماء المقطر و بعد ذوبان الصبغة بصورة تامة يتم نقل المحلول الى قنينة حجمية بسعة 1000 mL ثم يتم اكمال الحجم الى العلامة بالماء المقطر .

2-7-4 جهاز التشعيع الضوئي Photo-reactor

يتألف الجـــــــــهاز من اناء زجاجي لاحتواء الصـــبغة ، و مصباح زينون نوع Germany (400 W – 40E Osram) يعمل على التيار المستمر 12 V ومحاط بأسطوانة زجاجية مبردة Water jacket تسمح بجريان الماء للتبريد و المحافظة على درجة حرارة التفاعل ثابتة ، وكما موضح بالشكل (2- 4)



شكل(2-4) شكل تخطيطي يوضح جهاز التشعيع الضوئي

2- 7 -5 اختيار افضل عامل مساعد Choose the best photocatalyst

تم اجراء تجارب التحطيم الضوئي لاختيار العامل المحفز الافضل ، اذ تم تحضير عدد من المحاليل لصبغة Rh-B بتركيز 10 mg/L و قياس الامتصاصية لها عند λ_{max} للصبغة و تم التشعيع اولا من دون استعمال أي عامل مساعد و تسجيل تأثير التشعيع لمقارنته مع النتائج بعد

استعمال العوامل المساعدة ، وبعد ذلك وبتجارب منفردة تم استعمال كل من اوكسيد الخارصين غير المشوب ZnO و سيلينيد الكادميوم CdSe و المتراكب المحضر ZnO/CdSe بنسب مختلفة(5%،10% 1%) ، اجريت التجارب باستعمال 1 g/L من العامل المحفز و بدرجة حرارة 30 °C و عند الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الصبغة ، تم تحريك المحلول بوجود العوامل المساعدة في الظلام مدة 120 دقيقة للتأكد من عملية الاتزان بين السطح و المادة الممتزة عليه، وبعد ذلك تم التشعيع مدة 240 دقيقة . تم قياس الامتصاصية قبل التشعيع و بعده لكل العينات لتحديد تأثير استعمال العامل المحفز و اي العوامل المساعدة هو الافضل و الاكثر كفاءة في عملية التحطيم الضوئي .

2- 7 -6 حساب زمن الامتزاز للصبغة

Determination of the adsorption time of the dye

من أجل التحري عن سلوك امتزاز صبغة Rh-B ، تم تحضير عشر محاليل من الصبغة بتركيز 20 mg/L و 1.5 g/L من العامل المحفز الافضل ، تم وضع هذه المحاليل في الظلام مع الرج المستمر مدة 120 دقيقة ، اذ تم قياس الامتصاصية قبل اضافة العامل المحفز لكل النماذج ، و بعد التحريك تم قياس الامتصاصية للعينات خلال فترات زمنية مختلفة لتحديد زمن الامتزاز .

2- 8 دراسة العوامل المؤثرة على عملية التحطيم الضوئي

Study of the factors affecting the process of photodegradation

2- 8-1 تأثير كمية العامل المحفز Effect of catalyst loading

تم دراسة تأثير كمية العامل المحفز على تحطيم صبغة Rh-B وذلك من خلال اخذ كميات مختلفة من العامل المحفز وتم اخذ الكميات(0.25 - 3.0 g) مع تركيز ثابت للصبغة (20 mg/L) . تمت التجارب في الـ pH الطبيعي لمحلول Rh-B ودرجة حرارة 30 C° . وتم تسجيل الامتصاصية الابتدائية قبل اضافة العامل المحفز وكذلك الامتصاصية بعد 120 دقيقة في الظلام لتحديد كمية المادة الممتزة وكذلك الامتصاصية بعد تشعيع العينة في الضوء مدة 240 دقيقة اذ يتم تحديد افضل كمية للعامل المساعد الذي يكون فيه افضل تحطيم ضوئي للصبغة.

2- 8 -2 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية الابتدائية للمحلول على كفاءة تحطيم صبغة Rh-B اذ تم استعمال كمية ثابتة من العامل المحفز 1.5 g/L وكذلك تركيز ثابت 20 mg/L من صبغة Rh-B و تم تغيير الدالة الحامضية pH باستعمال محاليل HCl و NaOH بتركيز 0.1 M وقياس القيم بوساطة جهاز قياس الدالة الحامضية pHmeter و تمت دراسة القيم (4-12) لمعرفة الدالة الحامضية الافضل التي يكون فيها التحطيم الضوئي بأعلى كفاءة و بثبوت ظروف التجربة الاخرى و كمية العامل المحفز و تركيز الصبغة ، سجلت الامتصاصية لمحلول الصبغة بعد التحريك في الظلام و الوصول الى حالة الاتزان بين المادة الممتزة والسطح . تم قياس الامتصاصية بعد التشعيع مدة 240 دقيقة وتم تحديد افضل دالة حامضية التي تكون فيها كفاءة التحطيم الضوئي بأعلى نسبة .

2-8 -3 تأثير تركيز الصبغة Effect of dye concentration

لمعرفة تأثير تركيز الصبغة الابتدائي على كفاءة عملية التحطيم الضوئي تم تحضير سلسلة محاليل لصبغة Rh-B (5 - 50 mg/L) واستعمال كمية ثابتة من العمل المساعد 1 g/L ، تم تحريك العينات في الظلام للوصول الى الاتزان بين السطح و الصبغة الممتزة وقياس الامتصاصية لها قبل التشعيع ، و بعد الاتزان تم تشعيع العينات مدة 60 دقيقة ، اذ تم قياس الامتصاصية لكل نموذج خلال مُدد زمنية مختلفة لغرض حساب معدل سرعة التحطيم الضوئي . تمت التجارب عند افضل قيمة لـpH و افضل كمية للعامل المساعد .

2-9 دراسة اصناف الاوكسجين الفعالة Study of Reactive Oxygen Species

لأجل دراسة تأثير اصناف الاوكسجين الفعالة المتكونة نتيجة التحفيز الضوئي و التي تعدَ الاساس في عمليات التحطيم الضوئي تم استعمال القانصات Scavengers الآتية : يوديد البوتاسيوم KI ، كحول الأثيل و tetrahydrofuran (THF) .و تمت عملية الدراسة بتحضير محلول الصبغة بتركيز 20 mg/L وكمية من العامل المحفز 1.5 g/L و عند pH=10 و بعدها يُضاف كمية من العامل المقتنص للجذور الحرة 10 mmol/L ويتم حساب تأثير العامل المقتنص على عملية التحطيم و ذلك بحساب الانخفاض في كفاءة التحطيم الضوئي نتيجة اضافة العامل المقتنص .

2-10 دراسة الطلب الكيميائي للأوكسجين Chemical Oxygen Demand

تتضمن طريقة عمل فحص COD أخذ 3 mL من نموذج محلول الصبغة مع 3 mL من نموذج COD الذي يكون مداه 0-150 ppm ومزجهما جيدا ، ثم وضع النموذج في الهاضمة Digester مدة ساعتين اذ تصل درجة حرارة المزيج إلى 150°C ومن ثم تبريد النماذج وقياس كمية COD بوساطة جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية.

11-2 اعادة استعمال العامل المحفز Reuse the photocatalyst

تم استعمال العامل المحفز لأكثر من مرة اذ بعد كل مرة يتم فصل العامل المحفز و غسله بالماء المقطر ثم تجفيفه و اعادة استعماله لأكثر من مرة ، ويتم قياس كفاءة التحطيم الضوئي بعد كل مرة يُعاد فيها استعمال العامل المحفز، اذ تم اجراء التجارب تحت نفس الظروف

12-2 التحطيم الضوئي بوساطة ضوء الشمس باستعمال ZnO النقي كعامل محفز ضوئي

Photodegradation by sunlight using pure ZnO as a photocatalyst

تمت دراسة التحطيم الضوئي بوساطة ضوء الشمس وذلك بوضع محاليل الصبغة بتركيز 20 mg/L في الظلام لحين الوصول الى اتزان الامتزاز، بعدها تم التشعيع 240 دقيقة تحت اشعة الشمس المباشرة . و تمت عمليات التشعيع بأخذ (0.25-2 g/L) من العامل المحفز ZnO لتحديد كمية المحفز المناسبة ، وعند قيم pH (3،5،7،9،11) و بعد تحديد قيمة الدالة الحامضية المناسبة ، و بعدها تم تغيير تركيز الصبغة 5 - 50 mg/L ، تمت عملية التشعيع لمدة 240 دقيقة اذ بدأت عملية تعريض محلول الصبغة لضوء الشمس المباشر من الساعة التاسعة صباحاً الى الساعة الواحدة بعد الظهر . اذ تمت دراسة اهم العوامل المؤثرة على عملية التحطيم الضوئي مثل كمية العامل المحفز و الدالة الحامضية و تأثير تركيز الصبغة الابتدائي .

3 - 1 تشخيص المواد المحضرة Characterization of prepared materials

3- 1- 1 حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction (XRD)

ان تأثر المواد بالأشعة السينية يكون نتيجة تفاعل الأشعة السينية بالدرجة الأساس مع الإلكترونات . عندما تصطدم فوتونات الأشعة السينية بالإلكترونات، تحيد بعض فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي. إذا لم تفقد فوتونات الأشعة السينية أي طاقة تسمى العملية بالتبعثر المرن . هذه هي الأشعة السينية التي نقيسها في تجارب الحيود والتي تقدم لنا معلومات عن توزع الإلكترونات في المواد. ومن جهة أخرى، في عملية التبعثر غير المرن اذ تنقل الأشعة السينية بعض طاقتها إلى الإلكترونات فيكون للأشعة السينية المنعكسة طول موجة مختلف عن طول موجة الأشعة السينية الساقطة اي تكون طاقة الفوتونات اقل [143]. من خلال تقنية XRD يتم تحديد الشكل البلوري . كذلك الحجم البلوري باستعمال معادلة ديباي- شيرر Debye-Scherer على النحو الآتي :

$$\mathbf{D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}} \quad \text{.....} \quad (1\text{-}3)$$

اذ ان :

D / حجم الحبيبة النانوية .

K / ثابت عديم الوحدة ويعتمد على شكل البلورة وغالبا ما يكون بحدود = 0.9

β /عرض القمة عند متوسط الارتفاع .

θ / زاوية براغ .

λ / الطول الموجي (nm).

كذلك تم حساب المسافة البينية بين المستويات الذرية من خلال تطبيق قانون براغ **Bragg's Law**

$$\mathbf{d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}} \quad \text{.....} \quad (3\text{-}2)$$

اذ ان :

d / مقدار المسافة بين المستويات الذرية

n / عدد صحيح يمثل عدد الطبقات

معادلة Debye-Scherer محدودة في المقياس النانوي فهي غير قابلة للتطبيق في حدود أكبر من (0.1 الىmicrometer 0.2)، وهي تقيس الحد الأدنى لحجم الحبيبة وسبب ذلك وجود الكثير من المؤثرات على عرض القمة وبسبب اختلاف حجم البلورات للمادة المراد دراستها [144]. اظهر نمط حيود الاشعة السينية لأوكسيد الخارصين النقي المحضر بطريقة sol – gel كما في شكل (3-1) ، ان القمم الظاهرة تشير الى وجود بلورات اوكسيد الخارصين بشكل مكعب cubic و سداسي الاوجه wurtzite ، اذ ظهرت قمم واضحة وحادة عند الزاوية 32.0253، 34.6686 ، 36.4966، 47.7734 ، 56.8286 ، 63.0893 ، 68.1749 وهذا مطابق لنتائج الدراسات السابقة [136, 145, 146]، كما يبين الجدول (3– 1) البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لأوكسيد الخارصين النقي.

البيانات المذكورة في جدول (3 – 1) تبين ان البلورات بالحجم النانوي اذ يبلغ متوسط الحجم 35.507nm ، كذلك تتمتع بنظام عالي البلورية.

جدول (3 – 1) البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لأوكسيد الخارصين

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Lattice Strain	Average Size (nm)
1	32.0253	0.3936	2.79478	13.46	0.0060	35.507
2	34.6686	0.2952	2.58750	14.71	0.0041	
3	36.4966	0.2952	2.46199	30.91	0.0039	
4	38.8628	0.1968	2.31737	12.04	0.0024	
5	47.7734	0.4428	1.90388	10.88	0.0044	
6	56.8286	0.4428	1.62015	25.10	0.0036	
7	63.0893	0.4428	1.47361	22.42	0.0031	
8	68.1749	0.3936	1.37555	21.08	0.0025	
9	69.8838	0.1800	1.34492	100.00	0.0011	
10	70.1000	0.1200	1.34464	46.44	0.0007	

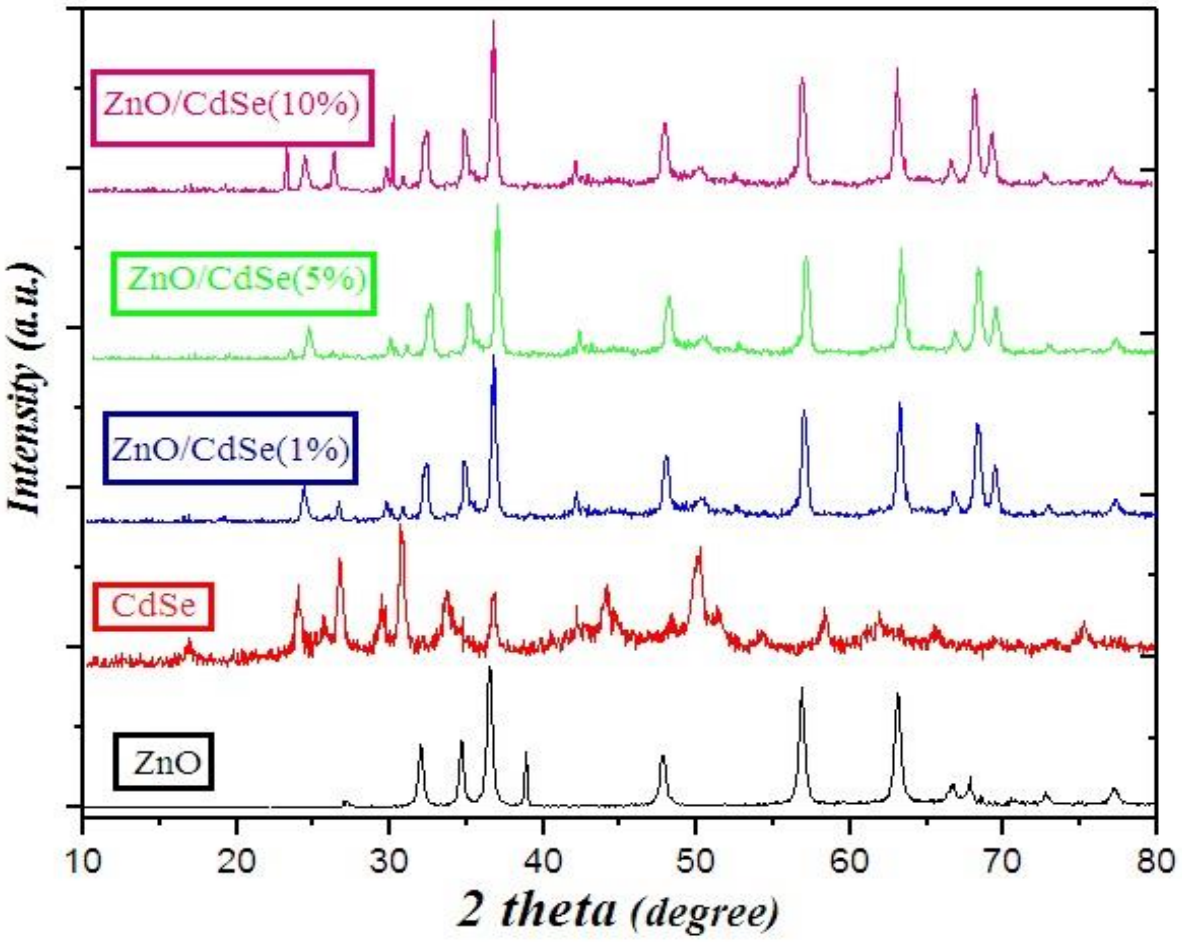
ومن جهة اخرى اظهر نمط حيود الاشعة السينية ل CdSe قمم حيود واضحة عند الزاوية 23.7271 ، 25.461، 29.2230 ، 30.5067 ، 33.4845 ، 36.5376 ، 43.9210 ، 50.0161 و 58.3137 وهذه النتائج تدل على تكون CdSe ضمن المستوى النانوي و بشكل بلورات مكعبة cubic وذلك بالمقارنة مع نتائج دراسات سابقة تم فيها تحضير سيلينيد الكادميوم النانوي و تشخيصه [137, 147-149] . الجدول (3 – 2) يوضح البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لسيلينيد الكادميوم CdSe

جدول (3 – 2) البيانات الخاصة بالبلورات النانوية لسيلينيد الكادميوم CdSe

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Lattice Strain	Average Size (nm)
1	23.7271	0.2460	3.75002	58.30	0.0051	27.616
2	25.4618	0.5904	3.49834	15.67	0.0051	
3	29.2230	0.3936	3.05607	33.18	0.0066	
4	30.5067	0.3444	2.93034	100.00	0.0055	
5	33.4845	0.2952	2.67625	49.97	0.0043	
6	36.5376	0.1968	2.45932	46.16	0.0042	
7	43.9210	0.3936	2.06151	32.44	0.0042	
8	48.1950	0.5904	1.88820	12.56	0.0058	
9	50.0161	0.6888	1.82364	66.92	0.0064	
10	58.3137	0.2952	1.58238	29.42	0.0023	

نمط حيود الاشعة السينية XRD للمتراكب المحضر ZnO/CdSe اظهر قمم عند زوايا مطابقة لقمم زوايا الحيود الرئيسة لـــ ZnO عند 32.0253، 34.6686، 36.4966، 38.8628 ، 47.7734، 56.8286، 63.0893 ، 68.1749، 69.8838 دلالة على عدم تأثر اوكسيد الخارصين بنمو دقائق CdSe على سطحه و بالإضافة الى قمم الحيود الخاصة ب ZnO ظهرت القمم الخاصة بـــCdSe عند 25.4618 ، 29.2230 ، 30.5067 ، 43.9210 ، 50.0161 دلالة

على نمو دقائق CdSe على سطح ZnO ، وبسبب عدم اختفاء اي قمة من قمم ZnO هذا يدل على نمو CdSe بشكل غير متجانس على سطح ZnO وبشكل يشبه core-shell لكن مغطى جزئياً بدقائق CdSe و ليس بالكامل ، هذه النتائج مطابقة لما جاء في دراسات سابقة [150-154] قام فيها الباحثون بتحضير متراكب ZnO/CdSe لكن بطرائق مختلفة عن طريقة التحضير في الدراسة الحالية ، و الجدول (3-3) يوضح البيانات الخاصة بالمتراكب المحضر ZnO/CdSe . عندما نتفحص الشكل (3-1) نلاحظ وضوح القمم التي تخص CdSe مع زيادة نسبته في المتراكب ، وخصوصاً القمم عند 25.4618 و30.0314 دلالة على زيادة نمو CdSe على سطح ZnO . كذلك نلحظ ان الحجم البلوري لبلورات المتراكب ZnO/CdSe اصبح اقل من الحجم البلوري لأوكسيد الخارصين ZnO النقي المحضر سابقاً و السبب في هذا يعود الى طريقة تحضير المتراكب و عملية التحريك الاضافية كذلك عملية التعتيق في وعاء الضغط و المعاملة الحرارية كلها تؤدي الى تغيير في الشكل الخارجي للبلورات كذلك تضاريس السطح [155] .



الشكل (3 – 1) نمط حيود الاشعة السينية لـــZnO،CdSe و المتراكب ZnO/CdSe

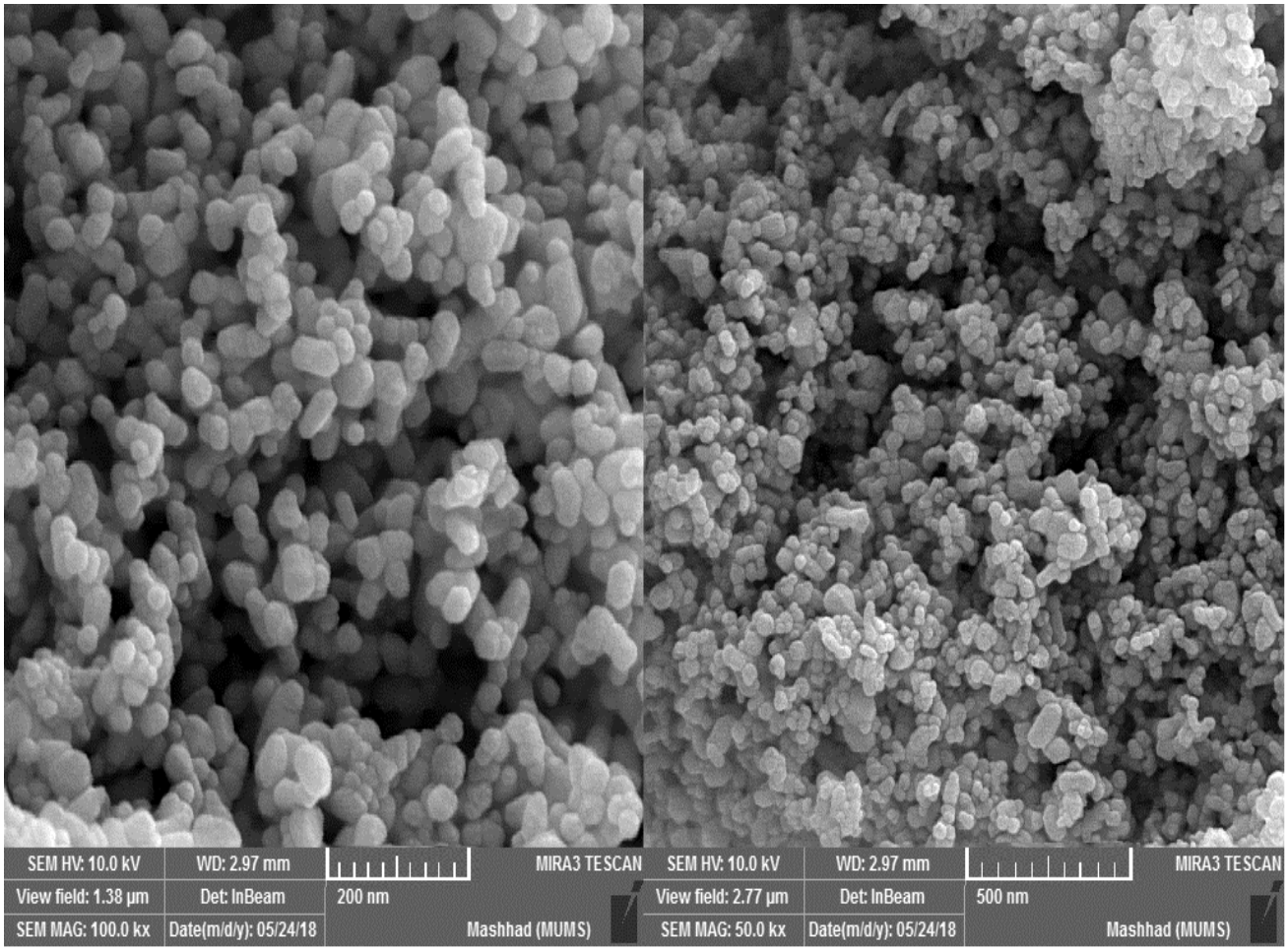
جدول (3 – 3) البيانات الخاصة بالبلورات النانوية للمتراكب ZnO/CdSe

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Lattice Strain	Average Size (nm)
1	23.7271	0.2460	3.75002	34.30	0.0051	
2	25.4618	0.5904	3.49834	22.12	0.0114	
3	30.0314	1.1808	2.97563	2.16	0.0192	
4	32.1597	0.3936	2.78340	35.09	0.0065	
5	34.7308	0.1968	2.58301	33.23	0.0027	
6	36.5938	0.2952	2.45567	100.00	0.0036	
7	42.3940	1.1808	2.13216	3.14	0.0133	
8	47.8652	0.3444	1.90044	27.63	0.0034	24.34
9	50.1366	0.5904	1.81954	7.79	0.0055	
10	56.9258	0.3936	1.61761	61.96	0.0032	
11	63.1738	0.3936	1.47184	62.12	0.0028	
12	66.7456	0.3936	1.40149	11.85	0.0026	
13	69.3766	0.2460	1.35463	29.85	0.0016	

3– 1- 2 المجهر الالكتروني الماسح

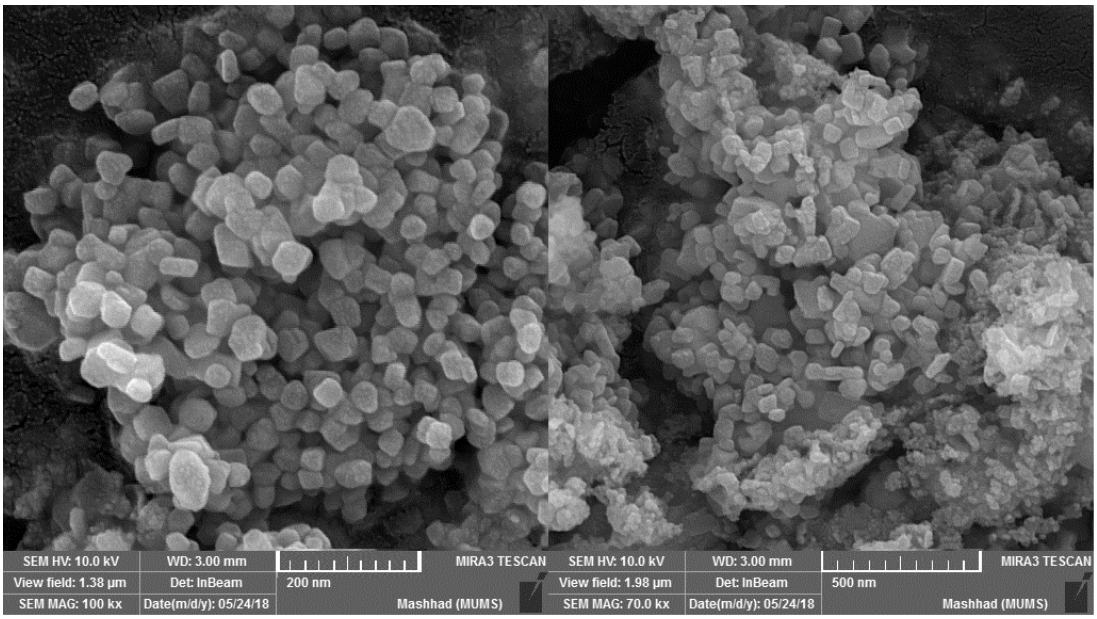
Field-Emission Scanning Electron Microscopy FE-SEM

تعدَ تقنية المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM تقنية شائعة تستعمل لتحديد مورفولوجيا السطح ،اذ اظهرت نتائج الفحص لعينة ZnO ان حجوم الجسيمات متجانسة بنسبة عالية جداً كذلك الشكل متجانس ايضاً ، وكان الشكل السائد تقريباً هو الشكل المكعب cubic و نسبة قليلة جداً من الجسيمات الكروية spherical و سداسية الاوجه wurtzite . الشكل (3 - 2) يوضح صور المجهر الالكتروني الماسح بأكثر من مقياس للحجم [156].



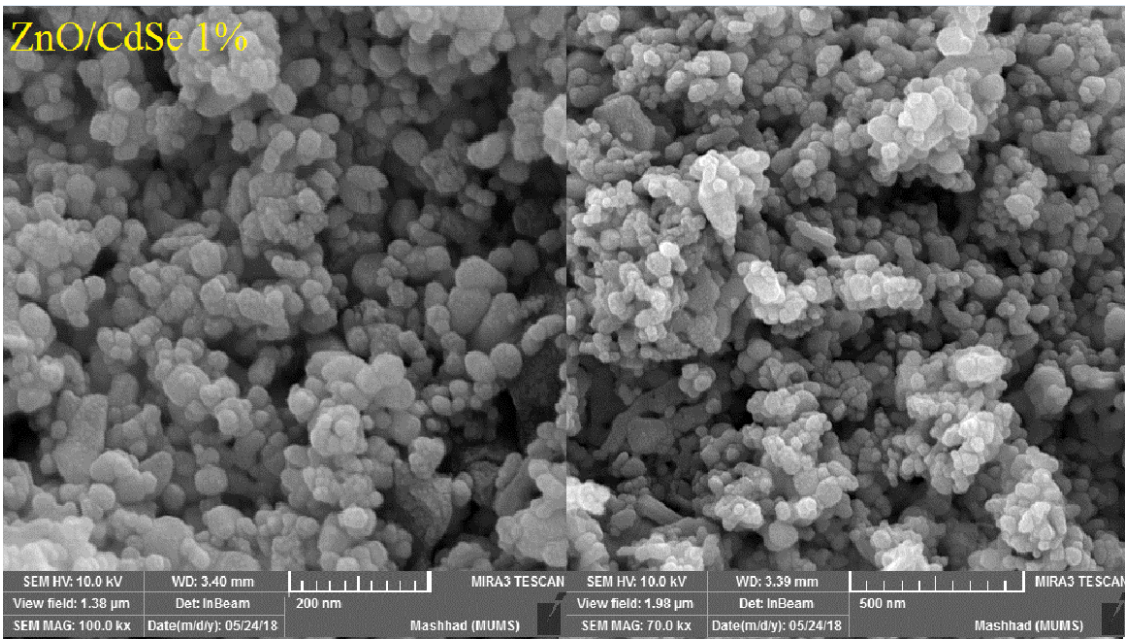
شكل (3 – 2) صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لأوكسيد الخارصين ZnO

وكذلك أظهرت صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لسيلينيد الكادميوم CdSe ان جسيماته المتكونة غير متجانسة الحجم بصورة تامة ، و الشكل الاكثر هو سدادي الاوجه غير منظم الشكل (3 – 3) يوضح صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لـ CdSe .

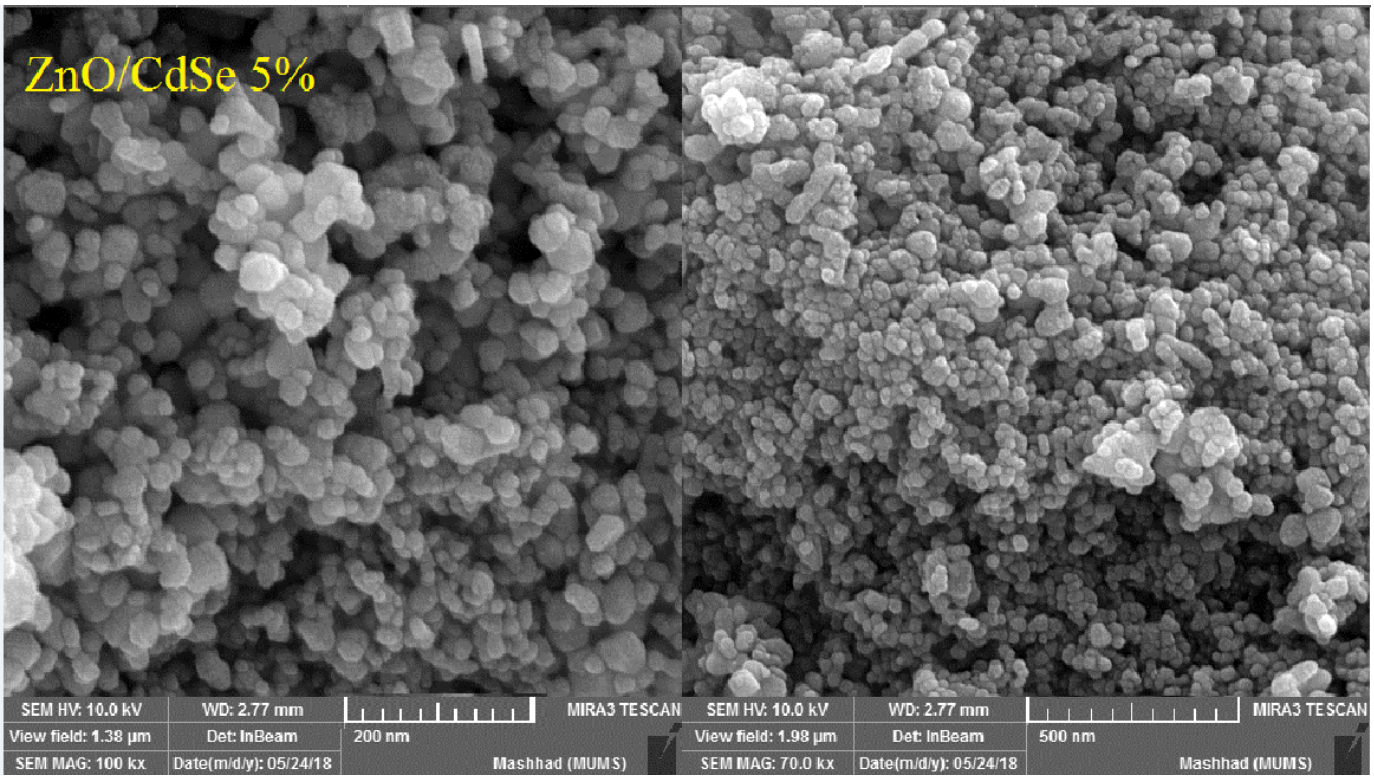


شكل (3 – 3) صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لـ CdSe

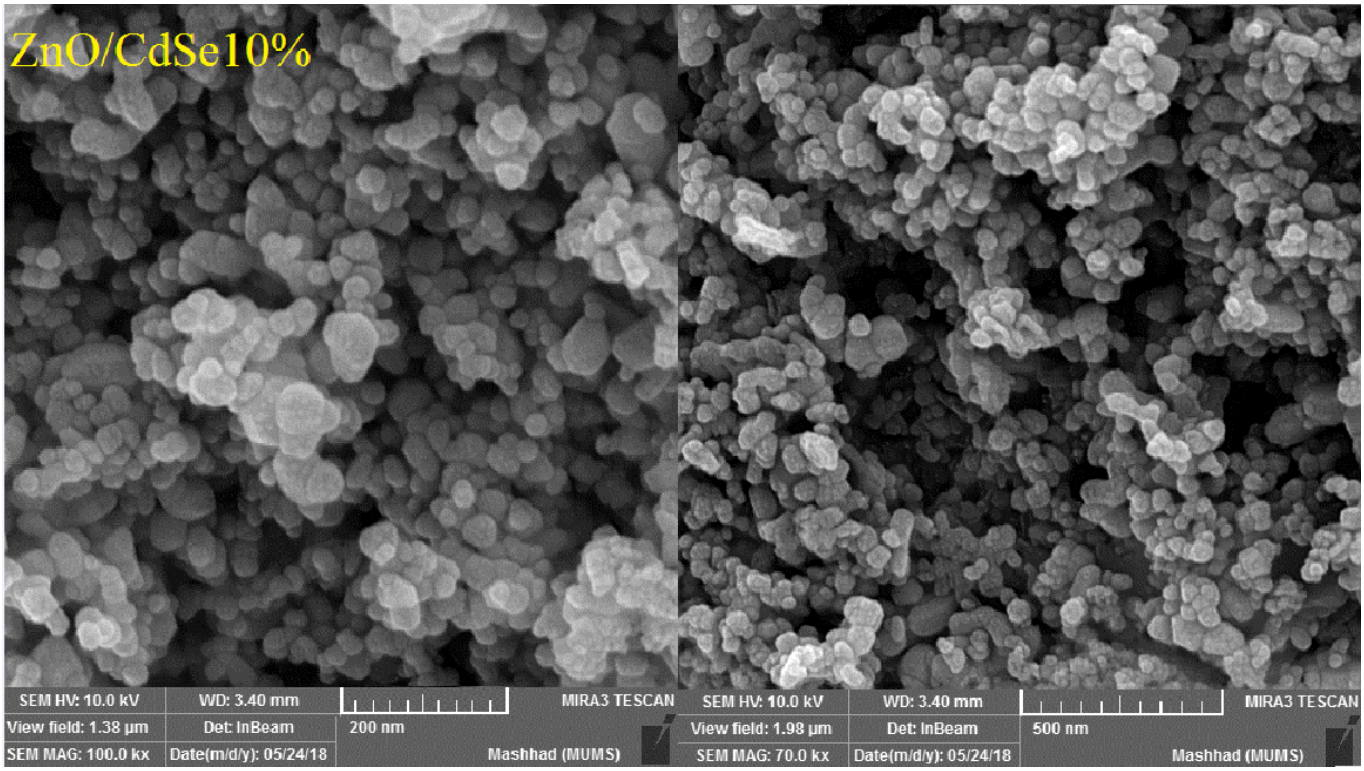
اما المتراكب النانوي ZnO/CdSe المحضر فقد اظهرت صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM ان نمو دقائق CdSe بشكل غير متجانس على سطح ZnO وبشكل يشبه core-shell اي مغطى جزئياً بدقائق CdSe و ليس بالكامل . كذلك وجود بعض التجمعات لدقائق ZnO بسبب ارتباطها بدقائق CdSe، الاشكال(3-4)،(3-5)،(3-6) توضح صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM لدقائق المتراكب النانوي المحضر .



شكل (3 – 4) صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 1%



شكل (3 – 5) صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 5%



شكل (3 – 6) صور المجهر الالكتروني الماسح FE-SEM للمتراكب ZnO/CdSe 10%

3 – 1 – 3 مجهر القوة الذرية Atomic force microscopy AFM

يعدّ مجهر القوة الذرية من التقنيات المهمة المستعملة في تقنيات النانو لمعرفة تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية ورسمها ويمكن حساب العديد من العوامل المهمة الخاصة بسطح المادة النانوية و من اهم هذه العوامل:

1- متوسط الخشونة Mean Rroughness .

2- جذر مربع متوسط الخشونة للسطح Root Mean Square roughness .

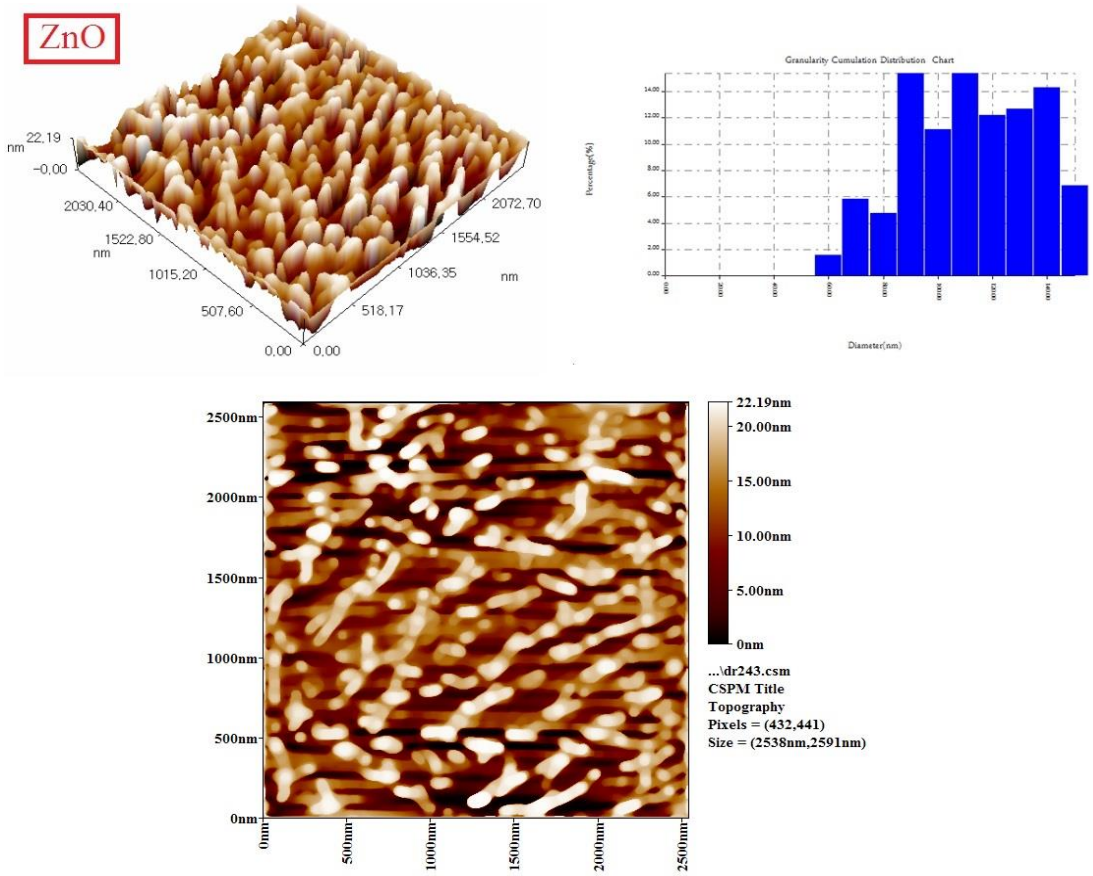
3- انحدار السطح Surface Skewness والذي يوضح تماثل منخفضات valleys وقمم peaks السطح حول المحور ، فاذا كانت قيمة انحدار السطح تساوي صفر فهذا يعني ان القمم تماثل المنخفضات ، اما اذا كانت قيمته قيمة سالبة فهذا يعني ان المنخفضات اكثر من القمم ، و اذا كانت القيمة موجبة فهذا يعني ان القمم اكثر من المنخفضات .

4- معامل انحناء (تفرطح) السطح surface Kurtosis الذي يستعمل لمعرفة مقدار حدة السطح ، عندما تكون قيمته تساوي 3 فان المنحني يكون بشكل مقوس او ما يعرف بمنحني الجرس ، و فيه يكون تفرطح القمم يساوي الانخفاضات و يسمى السطح Mesokurtic الذي يعني ان القمم لها نفس التفرطح Kurtosis ، اما اذا كانت قيمة معامل تفرطح السطح surface Kurtosis اكبر من 3 فان تفرطح القمم اكثر من الانخفاضات ، اما اذا كانت قيمة معامل تفرطح السطح surface Kurtosis اقل من 3 فان تفرطح القمم اقل من الانخفاضات و السطح يسمى Platykurtic [157]. و اظهرت نتائج فحص العينات ان القمم على سطح اوكسيد الخارصين ZnO متجانسة متوسط الخشونة عالي و عدد القمم peaks اقل من عدد الانخفاضات valleys و السطح من نوع Platykurtic . كذلك وجد ان سطح CdSe حبيبي اكثر و متوسط الخشونة اعلى من ZnO وظهر ايضاً ان عدد القمم اكبر من عدد الانخفاضات و السطح من نوع Platykurtic ايضاً اذ يكون تفرطح القمم اقل من الانخفاضات . كذلك اظهرت نتائج الفحص ان المتراكب النانوي ZnO/CdSe له قمم اقل عدداً و متوسط الخشونة اقل بكثير من ZnO النقي وذلك بسبب نمو دقائق CdSe على سطحه ومليء العديد من الانخفاضات مما قلل من حدة القمم و تكون مقوسة اكثر اذ ظهرت قيمة معامل تفرطح السطح surface Kurtosis اقرب الى 3 ، وهذا يعني ان تفرطح القمم متماثل بنسبة عالية مع الانخفاضات ، الجدول (3-4) يوضح قيم العوامل الاساسية التي تحدد صفات السطح ، الاشكال (3-7) و (3-8) و (3-9) توضح الصور ثلاثية الابعاد وثنائية

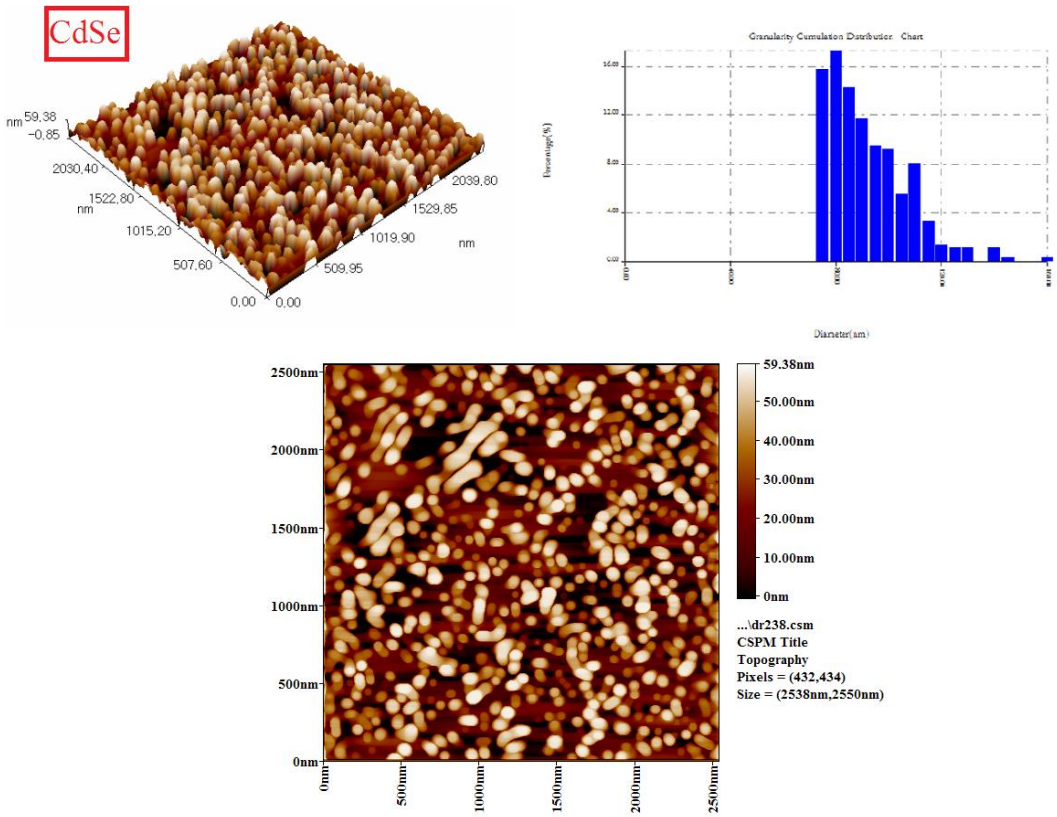
الابعاد و مخططات توزيع التراكم الحبيبي Granularity Cumulation Distribution chart لكل من ZnO و CdSe و ZnO/CdSe .

جدول (3-4) قيم العوامل الاساسية التي تحدد صفات السطح

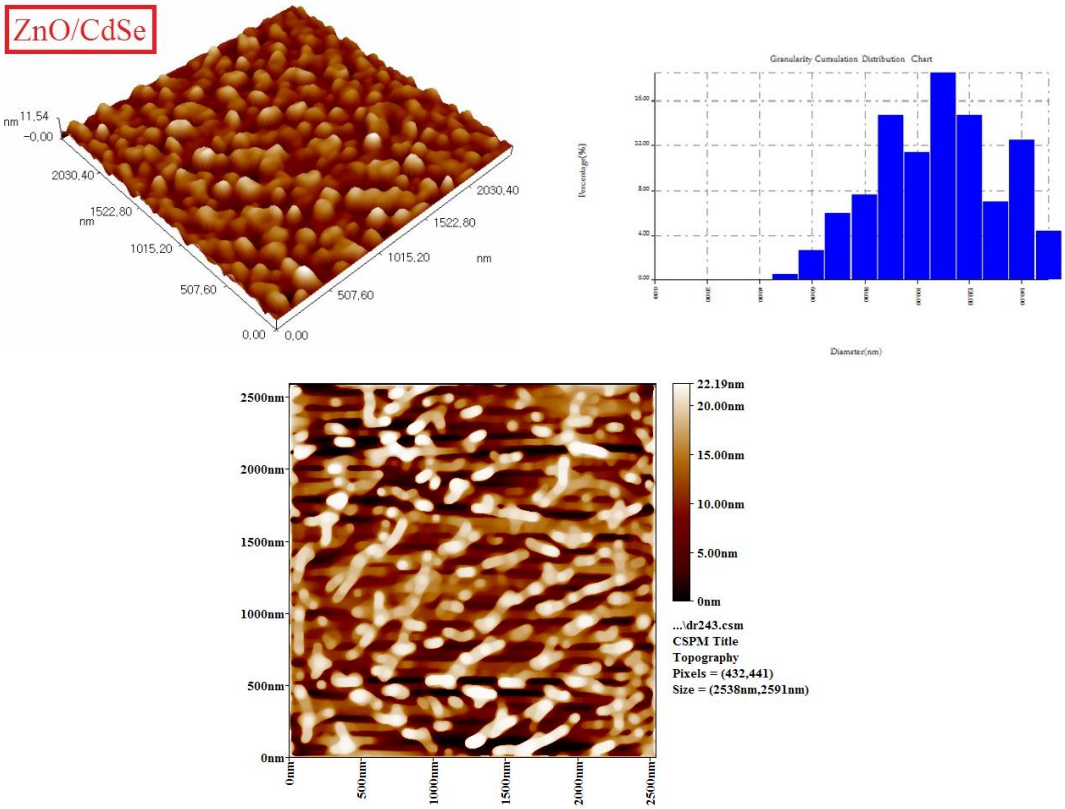
Amplitude Factors	ZnO	CdSe	ZnO/CdSe
mean roughness (R_a)(nm)	5.53	15	1.42
root mean square roughness (R_q)(nm)	6.23	17.3	1.77
surface Skewness R_{sk}	-0.234	0.011	0.121
surface Kurtosis R_{Ku}	1.91	1.79	2.86



شكل (3-7) الصورة ثلاثية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لأوكسيد الخارصين ZnO



شكل (3-8) الصورة ثلاثية الابعاد وثنائية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لـ CdSe



شكل (3-9) الصورة ثلاثية الابعاد و مخطط توزيع التراكم الحبيبي لـــ ZnO/CdSe

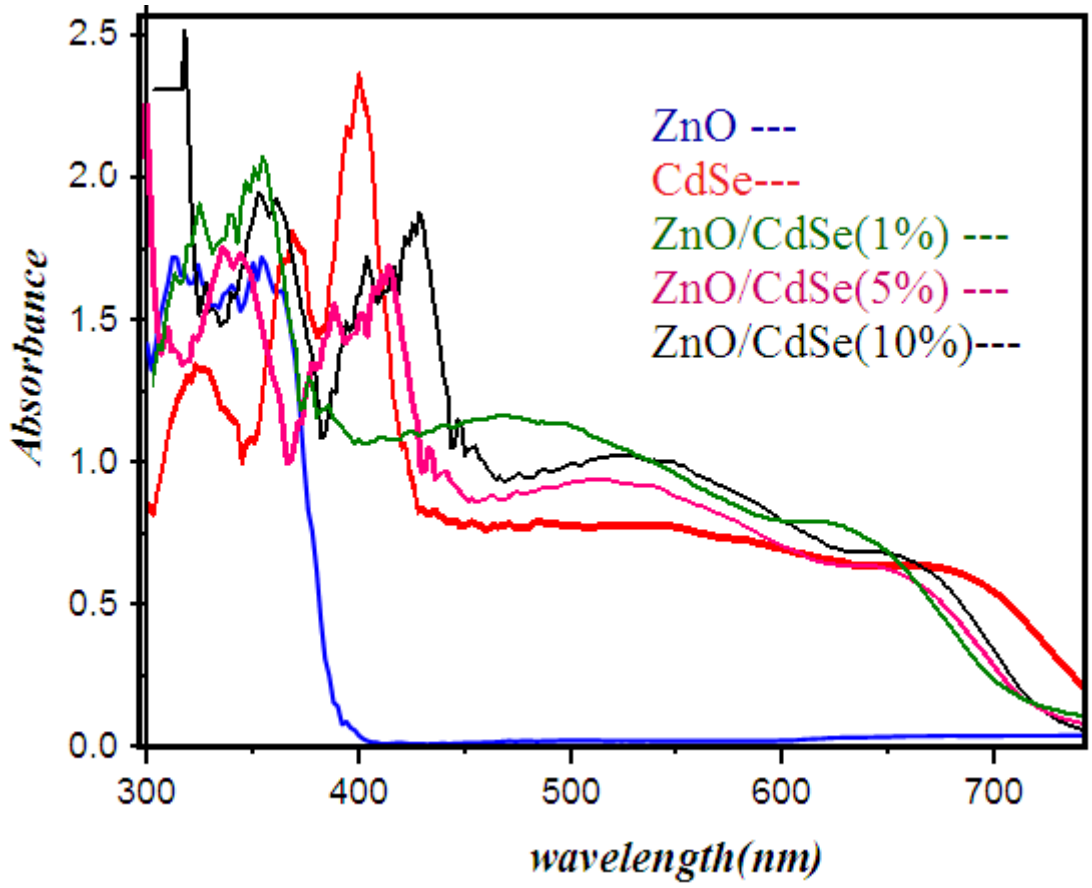
3 – 1 – 4 طيف انعكاس - انتشار الاشعة فوق البنفسجية

UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS)

يتم تحديد الصفات الضوئية optical properties ومقدار فجوة الطاقة band gap بوساطة قياس و دراسة انعكاس الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للمواد النانوية المحضرة ، اذ اظهر طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية ضمن المدى (200-800 nm) لأوكسيد الخارصين ZnO قمم امتصاص قوية ضمن المنطقة فوق البنفسجية القريبة بحدود 354nm كما في الشكل (3-10) الذي يوضح طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لأوكسيد الخارصين و سيلينيد الكادميوم و ZnO/CdSe بنسب (1,5,10%) ، واظهر طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لسيلينيد الكادميوم CdSe قمم امتصاص قوية ضمن المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية كما كان متوقعاً اذ يمتاز سيلينيد الكادميوم CdSe بمدى امتصاص واسع ضمن المنطقة المرئية [158] اذ نلاحظ ان بداية الامتصاص تكون في المنطقة المرئية و تزداد الامتصاصية بالاقتراب للمنطقة فوق البنفسجية وتكون امتصاصية قوية . اما طيف الامتصاص للمتراكب النانوي ZnO/CdSe اظهر انزياح احمر Redshift نحو المنطقة المرئية ذات الطول الموجي الاعلى بسبب نمو دقائق CdSe على سطح ZnO و لوحظ ان هذا الانزياح يزداد طردياً مع زيادة نسبة سيلينيد الكادميوم CdSe الذي ينمو على سطح اوكسيد الخارصين ZnO كما موضح بالشكل (3-10) ولحساب مقدار طاقة الفوتونات الممتصة يتم استعمال معادلة حساب طاقة الفوتون

$$\mathbf{Eg} = \frac{\mathbf{1240\ eV}}{\boldsymbol{\lambda}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3\text{-}3)$$

وكما هو معلوم فان فعالية المحفزات الضوئية تعتمد بالدرجة الاساس على مقدار فجوة الطاقة



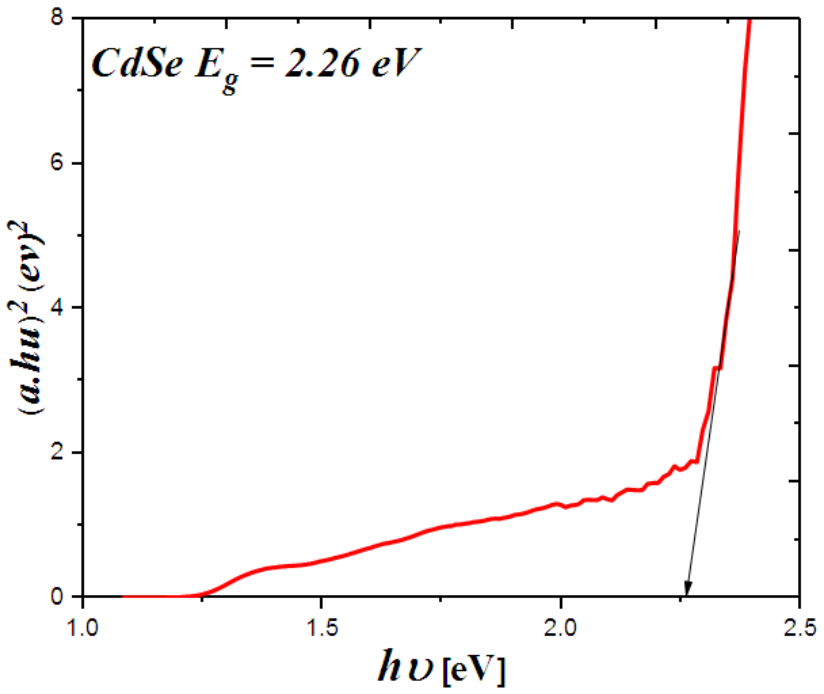
شكل (3-10) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمتراكب النانوي ZnO/CdSe بنسب مختلفة و ZnO و CdSe

Band gap ، ولحساب فجوة الطاقة يتم تطبيق معادلة توك Tauc equation [159]

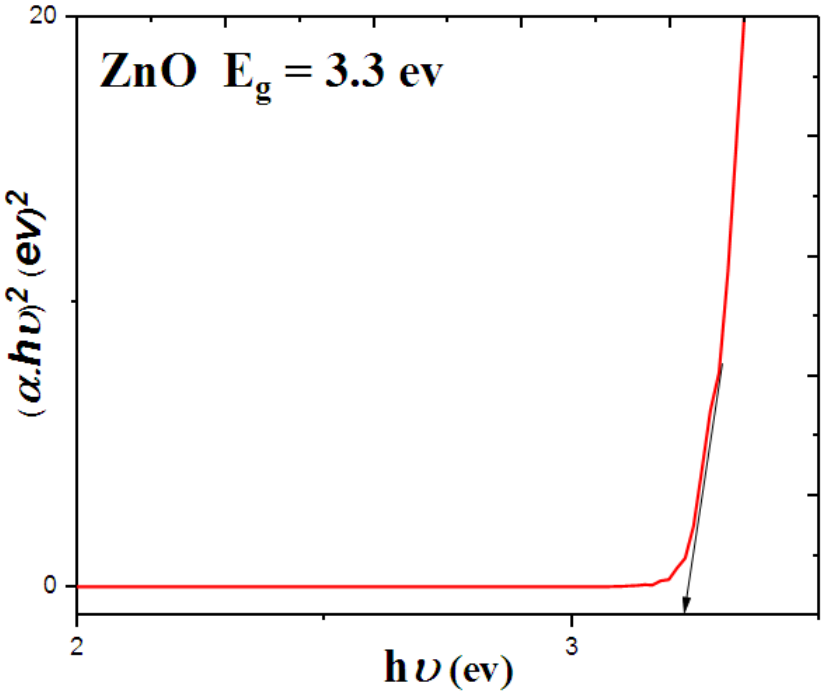
$$h\nu = (h\nu - E_g)^2 \quad \text{.....(4-3)}$$

واظهرت النتائج بعد رسم مخطط توك Tauc plot ان فجوة الطاقة للمواد المحضرة تنخفض مع زيادة نسبة سيلينيد الكادميوم CdSe في المتراكب المحضر ZnO/CdSe كما موضح بالأشكال (3-11) و (3-12) و (3-13) التي توضح مخططات توك Tauc plot للمواد المحضرة . ان قيمة فجوة الطاقة تتغير بتغير حجم الدقائق النانوية ،اذ تزداد قيمة فجوة الطاقة كلما انخفض حجم الدقائق النانوية ، والتغير يكون كبيراً جداً، اي ان التناسب عكسي بين حجم الدقائق و قيمة فجوة الطاقة [101] .عند تشويب شبه الموصل بمواد اخرى او تحضير مادة متراكبة جديدة فان كثير من صفاتها وخصائصها تتغير و تنتج صفات جديدة تختلف نسبياً عن صفات المواد المكونة لها وهذا ما تم ملاحظته في المتراكب النانوي ZnO/CdSe الذي تم تحضيره فقد اظهرت النتائج ان

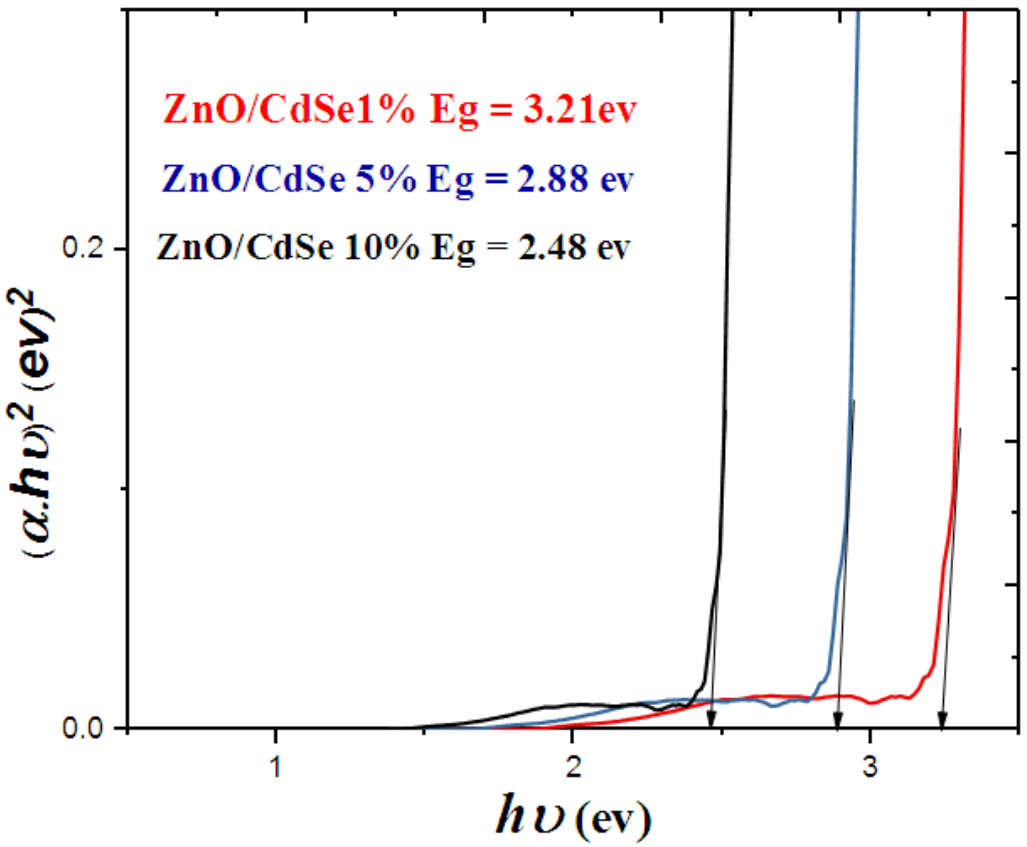
قيمة فجوة الطاقة E_g تغيرت كثيراً و بتناسب عكسي مع زيادة كمية سيلينيد الكادميوم CdSe.



شكل (3-11) رسم معادلة توك Tauc plot لسيلينيد الكادميوم النانوي CdSe



شكل (3-12) رسم معادلة توك Tauc plot لأوكسيد الخارصين النقي ZnO



شكل (3-13) رسم معادلة توك Tauc plot للمتراكب النانوي ZnO/CdSe

3-2 دراسة فعالية التحفيز الضوئي Photocatalyst activity

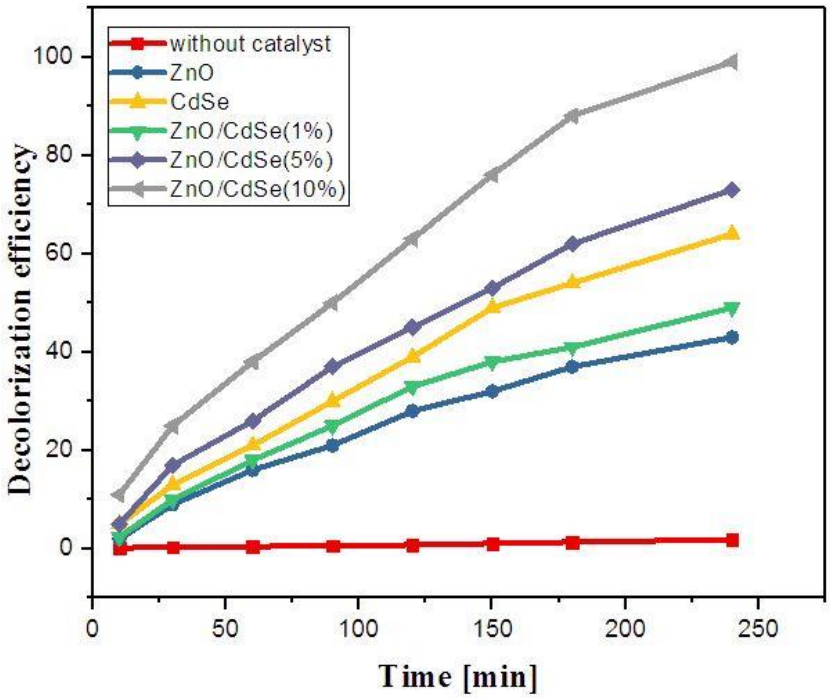
3-2-1 تحديد المحفز الضوئي الافضل Determine the best photocatalyst

بعد تحضير عدد من المحاليل لصبغة Rh-B بتركيز 10 mg/L و قياس الامتصاصية لها عند λ_{max} للصبغة، اذ تمت عملية التشعيع اولا من دون استعمال أي عامل مساعد و كانت نسبة التحطيم صغيرة بعد استعمال العوامل المساعدة ، وبعد ذلك وبتجارب منفردة تم استعمال كل من اوكسيد الخارصين غير المشوب ZnO و سيلينيد الكادميوم CdSe و المتراكب المحضر بنسب مختلفة ZnO/CdSe . اجريت التجارب باستعمال 1 g/L من العامل المحفز و بدرجة حرارة 30 °C و عند الدالة الحامضية الطبيعية لمحلول الصبغة ، وبعد تحريك المحلول بوجود العوامل المساعدة في الظلام لمدة 120 دقيقة للتأكد من عملية الاتزان بين السطح و المادة الممتزة عليه، وبعد ذلك تم التشعيع مدة 240 دقيقة . تم قياس الامتصاصية قبل التشعيع و بعده لكل العينات لتحديد تأثير استعمال العامل المحفز و اي العوامل المساعدة هو الافضل ، وقد اظهرت النتائج

للتجارب التي تم اجرائها ان كفاءة التحفيز الضوئي لأوكسيد الخارصين ZnO تزداد باقترانه مع سيلينيد الكادميوم CdSe وان الزيادة في كفاءة اوكسيد الخارصين ZnO تزداد بزيادة نسبة CdSe في المتراكب النانوي وكما في الشكل (3-14) .اذ تم قياس كفاءة التحطيم الضوئي بتطبيق المعادلة (3-5)

$$\textbf{Efficiency}\ (\%) = \frac{C_o - C}{C_o} X100\% \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5-3)$$

اذ ان C_o التركيز الابتدائي و C التركيز النهائي للصبغة .



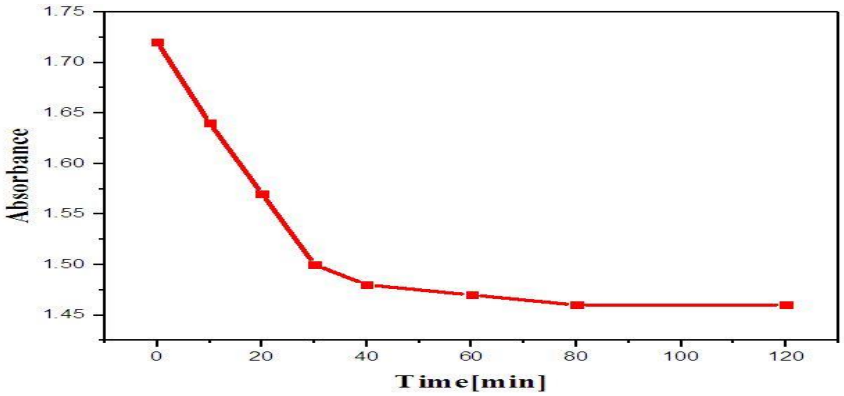
شكل (3-14) الفعالية التحفيزية للمحفزات الضوئية المختلفة (الصبغة 10 mg/L , العامل المحفز 1 g/L)

3-2-2 قياس زمن الامتزاز للصبغة

Determination of adsorption time for dye

بعد تحضير عشرة محاليل من صبغة Rh-B بتركيز 20 mg/L و 1 g/L من العامل المحفز الافضل ZnO/CdSe(10%) ، تم وضع هذه المحاليل في الظلام مع الرج المستمر مدة 120 دقيقة ، اذ تم قياس الامتصاصية قبل اضافة العامل المحفز لكل النماذج ، و بعد التحريك تم قياس الامتصاصية للعينات خلال مُدد زمنية مختلفة ، وتم تحديد زمن اتزان الامتزاز للصبغة على سطح

العامل المحفز ، و وجد ان الامتصاصية بقيت ثابتة بعد 80 دقيقة من التحريك في الظلام دلالة على حالة الاتزان بين السطح وجزيئات الصبغة الممتزة . ولضمان الامتزاز التام تم اعتبار زمن الامتزاز يساوي 90 دقيقة . وكما موضح بالشكل (3-15) .



شكل (3-15) تحديد زمن الامتزاز (تركيز الصبغة 20 mg/L ، كمية العامل المحفز 1 g/L ، درجة الحرارة 30°C)

3-3 دراسة العوامل المؤثرة في عملية التحطيم الضوئي

Study of the factors affecting the process of photodegradation

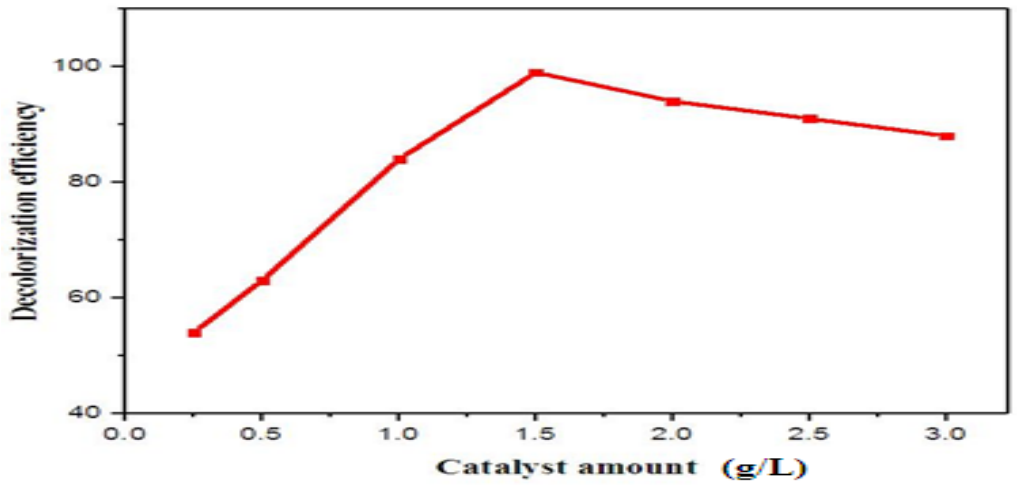
3-3-1 تأثير كمية المحفز الضوئي Effect of the amount of photocatalyst

اظهرت نتائج التجارب التي تم اجرائها لتحديد الكمية الافضل من العامل المحفز ان الكمية التي يكون فيها العامل المحفز بأفضل اداء له هي 1.5 g/L ، اذ تم اختبار الكميات (0.25g،0.5g،1g،1.5g،2.0 g،2.5 g،3.0 g) ، وجد ان كفاءة التحفيز تزداد بزيادة كمية العامل المحفز لحين الوصول الى كمية محددة بعدها تبدأ كفاءة العامل المحفز تنخفض مع زيادة العامل المحفز كما موضح بالشكل (3-16) الذي يوضح تأثير كمية العامل المحفز على مقدار كفاءة التحطيم الضوئي ان أسباب هذا الانخفاض في كفاءة التحطيم الضوئي في وقت معين هو تجمع جسيمات المحفز بتراكيز عالية مما أدى إلى انخفاض في عدد المواقع النشطة على سطح العامل المحفز، وكذلك تحدث زيادة في تشتت الضوء الذي يصل الى جسيمات المحفز وبالتالي يؤدي إلى الانخفاض في كمية الإشعاع الذي يمر من خلال المحلول[42, 160].

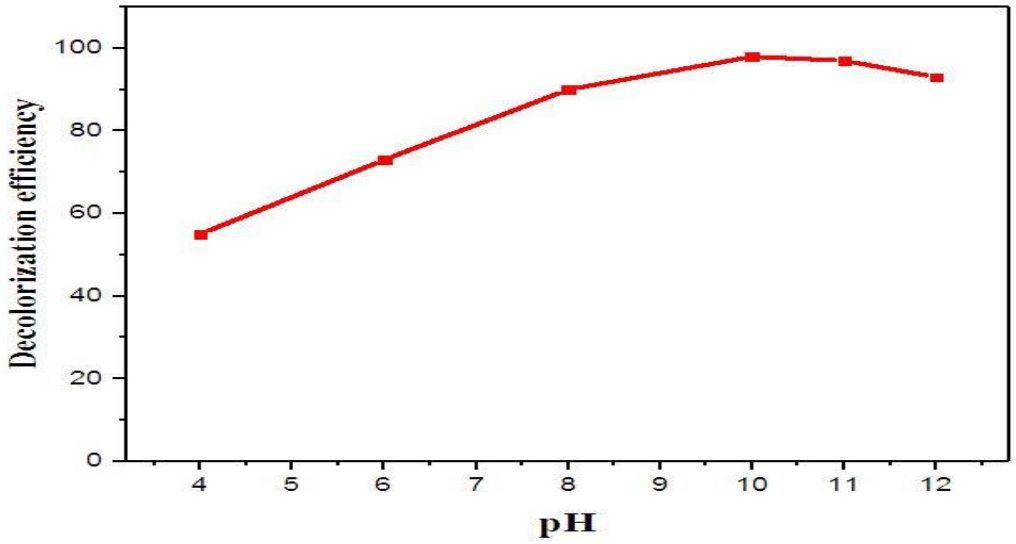
3-3-2 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

يتم دراسة تأثير قيم الأس الهيدروجيني على كفاءة إزالة اللون في نطاق الأس

الهيدروجيني 12-4 عند تركيز الصبغة 20 mg/L وكمية المحفز 1.5 g/L، ودرجة حرارة 30° C. يوضح الشكل (3-17) نتائج كفاءة التحطيم الضوئي بعد 240 دقيقة من التشعيع مع قيم pH مختلفة (4،6،8،10،12) ويمكن ملاحظة زيادة في كفاءة التحطيم الضوئي لـ Rh-B مع زيادة قيمة الرقم الهيدروجيني من 4 حتى 10 ، و اظهر العامل المحفز ZnO/CdSe(10%) أقصى كفاءة في الرقم الهيدروجيني 10 ، وبعد هذه القيمة يحدث انخفاض بسيط في كفاءة التحطيم الضوئي . ويمكن تفسير هذا السلوك على اساس نقطة الشحنة الصفر **Point of Zero Charge (pzc)** هو مفهوم يتعلق بظاهرة الامتزاز ، ويصف الحالة عندما تكون كثافة الشحنة الكهربائية على سطح المادة صفراً ، و عادة ما يتم تحديد قيمة pzc بالنسبة إلى الرقم الهيدروجيني، و بعبارة اخرى تمثل نقطة الشحنة الصفرية قيمة الرقم الهيدروجيني التي تظهر فيها مادة صلبة مغمورة في إلكتروليت شحنة كهربائية تساوي صفر[161-163] على السطح ونقطة الشحنة الصفرية pzc لأوكسيد الخارصين تساوي 9.0 [42, 164]، وبالتالي يكون السطح لأوكسيد الخارصين مشحون بشحنة موجبة عندما يكون pH المحلول اقل من pH_{zpc} وبالتالي ينخفض مقدار ايونات الهيدروكسيل التي تعدَ العنصر الاساس في عملية التحطيم الضوئي ، في حين يحمل شحنة سالبة عندما يكون pH المحلول اكبر من pH_{zpc}. سطح ZnO يكون مشحوناً بالشحنة الموجبة عند pH اقل من 9 و اكثر من هذه القيمة يكون مشحون بشحنة سالبة بسبب امتزاز ايونات OH^- . ان وجود هذه الكميات الكبيرة من ايونات الهيدروكسيل على سطح جسميات العامل المحفز النانوي و بظروف ملائمة لتكوين جذور الهيدروكسيل $OH^{\bullet}$ هو السبب الرئيس وراء زيادة كفاءة التحطيم الضوئي مع زيادة pH المحلول .



شكل (3-16) تأثير كمية العامل المحفز الضوئي على كفاءة عملية التحطيم الضوئي (تركيز الصبغة 20mg/L، درجة الحرارة 30°C ، زمن التشعيع 240 دقيقة)



شكل (3-17) تأثير الدالة الحامضية على كفاءة التحطيم الضوئي ((تركيز الصبغة 20 mg/L، كمية العامل المحفز 1.5 g/L ، درجة الحرارة 30C° ، زمن التشعيع 240 دقيقة)

3-3-3 تأثير تركيز الصبغة Effect of dye concentration

اظهرت النتائج ان معدل سرعة تفاعل التحطيم الضوئي لصبغة Rh-B تنخفض مع زيادة التركيز الابتدائي للصبغة ، لان زيادة تركيز الصبغة سوف يزيد جزيئات الصبغة الممتزة على سطح العامل المحفز اكثر واكثر، وهذه الزيادة تؤدي الى انخفاض المواقع الفعالة active sites المتاحة اللازمة لتكوين الجذور الحرة التي تعدَ الاساس في عملية التحطيم الضوئي، كذلك يسبب انعدام وجود أي اتصال مباشر بين جزيئات الصبغة مع الفجوات h^+ الموجودة على سطح العامل المحفز [41]، اضافة الى ذلك فان عدد الفوتونات التي تصل الى سطح العامل المحفز سوف تنخفض ايضاً بسبب امتصاص الضوء من قبل جزيئات الصبغة نفسها [165]. يمكن وصف حركيات معدل التحطيم الضوئي لمعظم الملوثات العضوية بشكل جيد من خلال معادلة المرتبة الاولى، والتي تعطى بوساطة المعادلات الآتية :

$$\ln C_o/C = kt \quad \text{.....} \quad (6\text{-}3)$$

$$C = C_o^{-kt} \quad \text{.....} \quad (7\text{-}3)$$

الشكل (3-18) يظهر التمثيل الخطي لمعادلة سرعة التفاعل من المرتبة الاولى اذ تظهر بشكل خط مستقيم دلالة على ان التفاعل من المرتبة الاولى ، الشكل (3-19) يبين طيف الامتصاص لصبغة الرودامين ب و نلاحظ فيه ان قمم الامتصاص للصبغة عند الطول الموجي الاعظم لها 553 nm

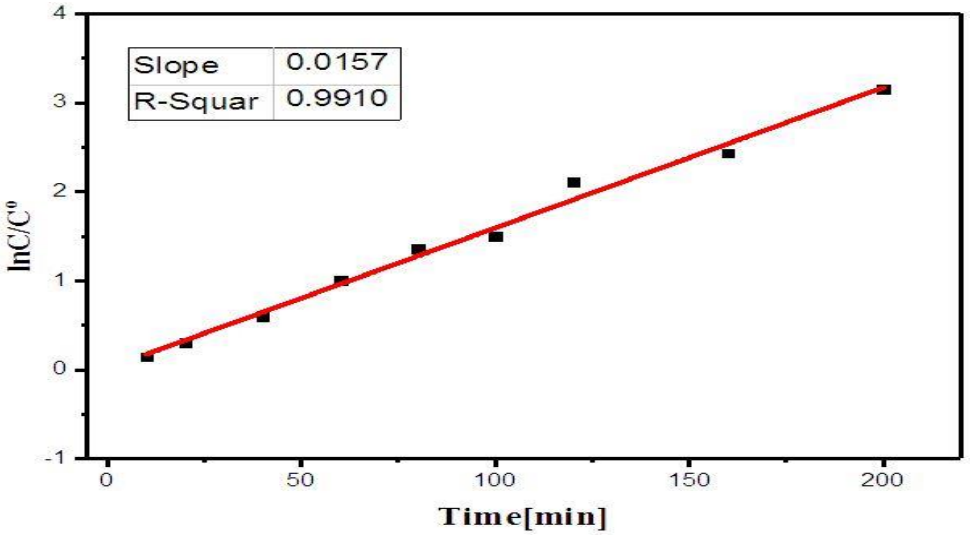
بدأت تنخفض الى ان اختفت ولم تظهر اي قمم جديدة دلالة على التحطم التام للصبغة. ولدراسة تأثير التركيز الابتدائي على سرعة تفاعل التحفيز الضوئي غير المتجانس بنجاح نستخدم علاقة لانجميور – هينشلوود Langmuir-Hinshelwood [165] معادلة (3-8) اذ يتم دراسة تأثير التركيز الاولي على معدل سرعة عملية التحطيم الضوئي.

$$R=-d[Dye]/dt=(kK_{Dye}[Dye])/(1+K_{(Dye)}+[Dye]_o)=k_{app}[Dye] \quad (8\text{-}3)$$

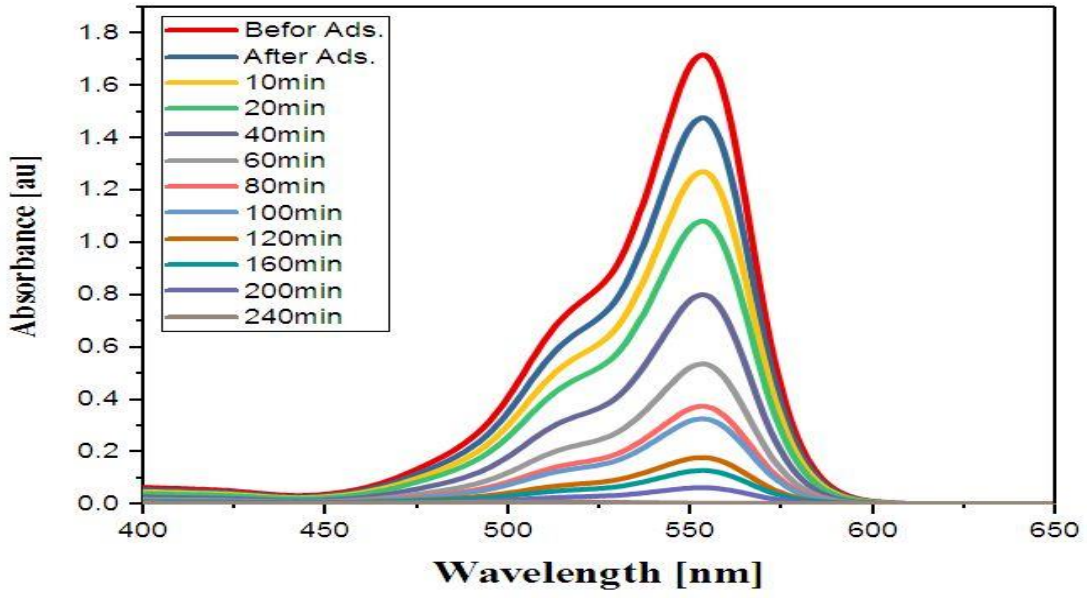
اذ ان : $[Dye]_o$ التركيز الاولي للصبغة ، $[Dye]$ تركيز الصبغة في اي لحظة ، K_{Dye} هو ثابت توازن امتزاز لانجميور – هينشلوود L-H ، k ثابت التفاعل السطحي ، k_{app} ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الاولى . وبصورة عامة يمكن استعمال تعبير لانجميور – هينشلوود L-H في حالة استعمال تراكيز ابتدائية اقل من 60mg/L و برسم التعبير الخطي لمعادلة لانجميور – هينشلوود L-H معادلة (3-9) اذ يتم رسم قيم مقلوب ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الاولى $1/k_{app}$ مقابل التراكيز الابتدائية للصبغة $[Dye]_o$ نحصل علاقة خطية مستقيمة كما في الشكل(3-20)

$$1/(k_{app})=1/(kK_{(Dye)}) + ([Dye]_o)/k \quad (9\text{-}3)$$

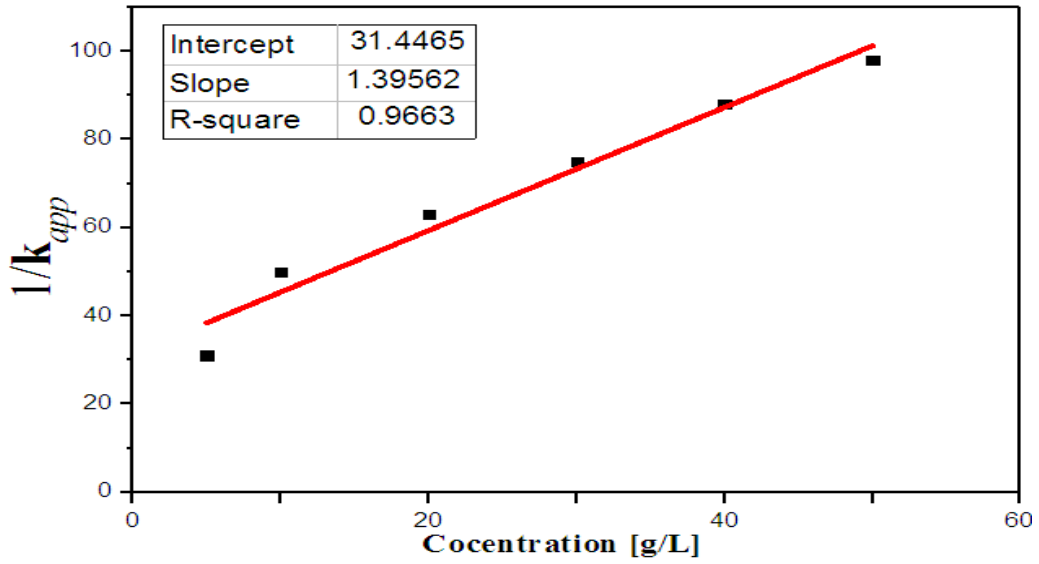
اذ ان $(1/k)$ يمثل الميل slope و المقدار $1/(kK_{(Dye)})$ يمثل القاطع intercept مع محور الصاد . وبعد رسم التطبيق الخطي لعلاقة لانجميور – هينشلوود L-H تم حساب قيم k و K_{Dye} وكانت تساوي 0.7194 mg/(L.min) و 0.04436 L/mg على التوالي .



شكل (3-18) العلاقة الخطية لسرعة التفاعل من المرتبة الاولى



شكل (3-19) طيف الامتصاص لصبغة الرودامين ب عند الطول الموجي الاعظم 553 nm

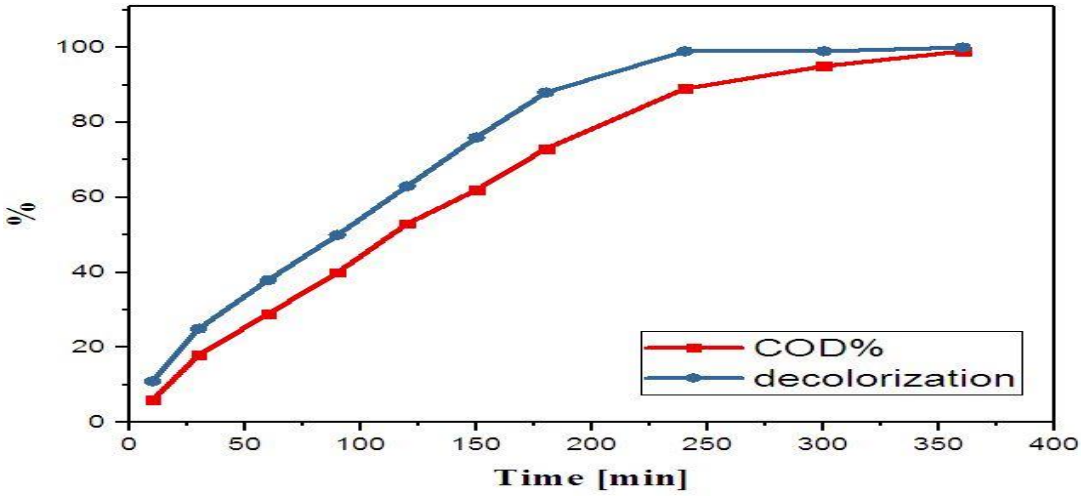


شكل (3-20) التعبير الخطي لمعادلة لانجميور – هينشلوود L – H

3-4 تحليل طلب الأوكسجين الكيميائي Chemical oxygen demand analysis

بما أن خفض الطلب على الأوكسجين الكيميائي (COD) يعكس مدى تحطم الأنواع العضوية ، فقد تم دراسة النسبة المئوية للتغير في COD لعينة الصبغة (التركيز الابتدائي 20 mg/L في الظروف المثلى (كمية العامل المحفز 1.5 g/L ، pH=10) مع زمن التشعيع باستعمال الضوء

المرئي . من خلال نتائج فحص COD يمكن ملاحظة أنه باستعمال الضوء المرئي كانت النسبة المئوية لانخفاض COD تساوي89% في 240 دقيقة. إن نسبة انخفاض الـ COD أقل من نسبة إزالة اللون، ان الاختلاف في النسب المئوية بين ازالة اللون و بين COD قد تكون ناتجة عن تكوين نواتج عضوية غير ملونة اي انها تمتص في مناطق غير المنطقة المرئية . لذلك ، و لتحقيق التحطيم الكامل للصبغة ، يتطلب وقت تشعيع اطول ، اذ كانت نسبة انخفاض COD بعد 360 دقيقة تساوي 99% ، الشكل (3-21) يوضح نسبة ازالة اللون و نسبة انخفاض COD الذي يمثل التحطيم التام للصبغة.



شكل (3-21) نسبة ازالة اللون و نسبة انخفاض COD خلال زمن التشعيع

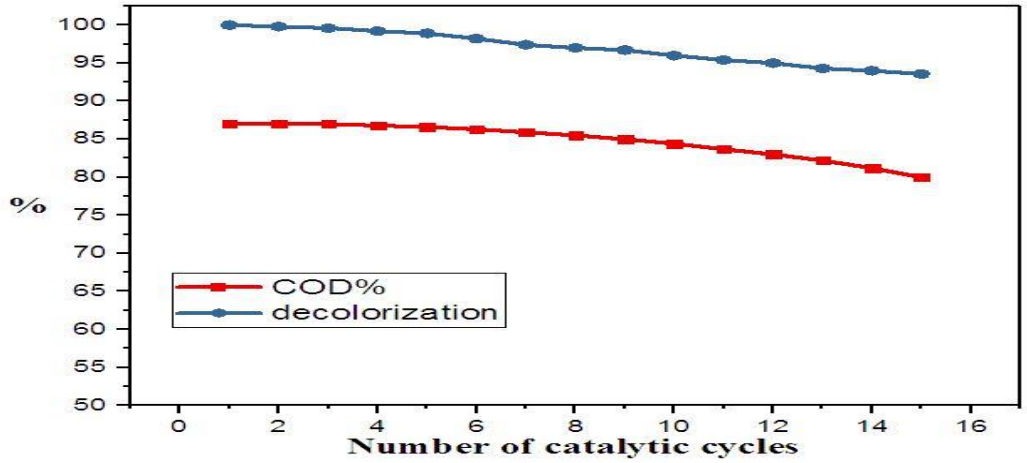
3- 5 اعادة الاستعمال للعامل المحفز Reuse of catalyst

تقاس متانة المحفزdurability بالعدد الإجمالي للدورات التحفيزية catalytic cycles التي يمكن أن يمر بها حتى ينخفض نشاطه وتكون هناك حاجة إلى استبداله. لذلك فإن المحفز عالي التحمل يكون مفضلاً اكثر في الإنتاج الاقتصادي اذ تكون الحاجة اقل لاستبدال المحفز[10]. في هذه الدراسة تم استعمال المحفز لعدد من المرات وأظهر فعالية عالية وكفاءة عالية لإزالة اللون، الشكل (3-22) يوضح كفاءة المحفز في تفاعل التحطيم الضوئي مع عدد مرات إعادة الاستعمال .

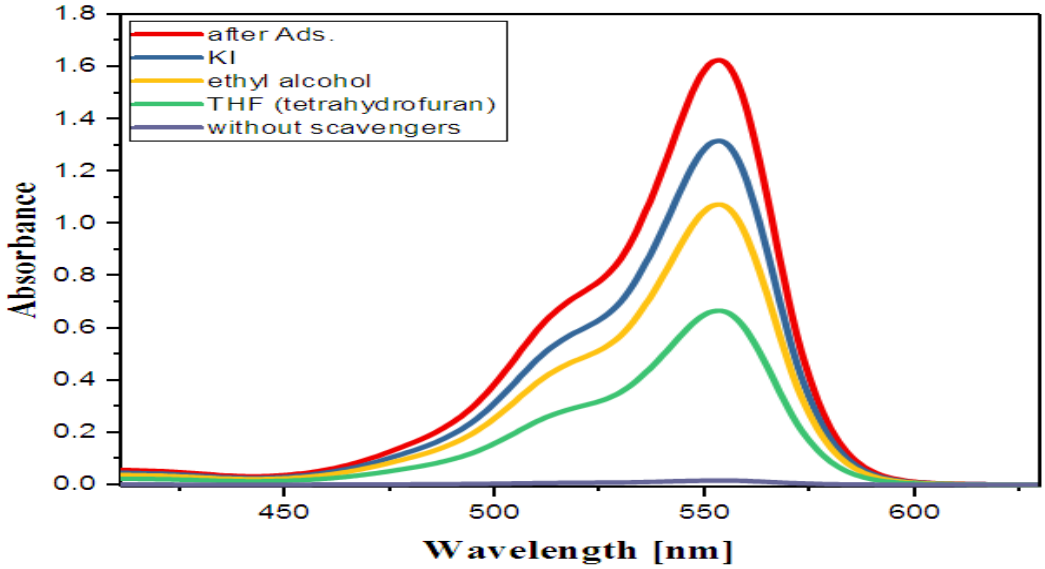
3-6 اصناف الاوكسجين الفعالة Reactive oxygen species

يتم دراسة اصناف الاوكسجين الفعالة ROS باستعمال عدد من الـــــــــقانصات scavengers التي تعمل على تثبيط نشاط الجذور الحرة وايقافها او تعمل الى ايقاف تكوينها في تفاعل التحطيم الضوئي ، ولكل صنف من اصناف الاوكسجين الفعالة قانصات خاصة تعمل على

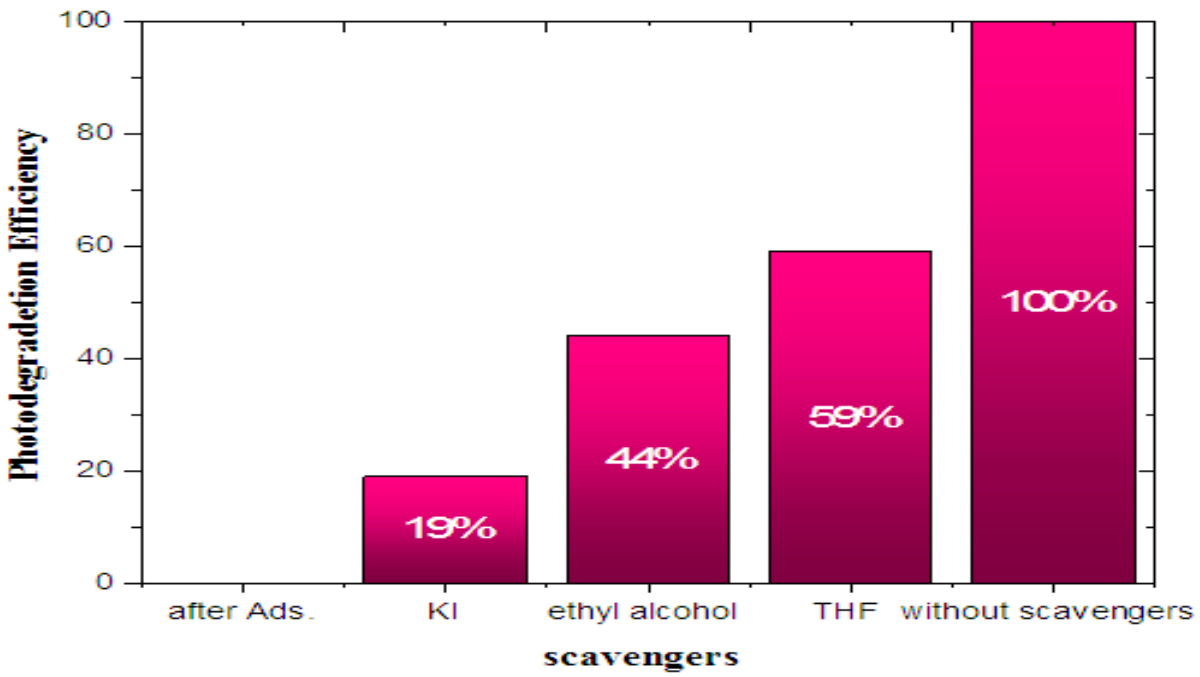
ايقاف عملها . الشكل (3-23) يوضح طيف الامتصاص للصبغة مع استعمال و من دون استعمال عدد من القانصات الخاصة ، اذ يُلحظ انه بعد استعمال القانصات ان هناك قمم امتصاص موجودة عند طول 553nm دلالة على وجود كمية من الصبغة لم تتحطم ، السبب يعود الى ان القانصات تعمل على تثبيط نشاط الاصناف الاوكسجين الفعالة ROS. اظهرت النتائج ان استعمال يوديد البوتاسيوم KI ادى الى انخفاض في نسبة التحطيم الضوئي الى 19% اما استعمال كحول الأثيلين انخفضت نسبة التحطيم الضوئي الى 34% ، اما استعمالTHF ادى الى انخفاض نسبة التحطيم الى 59%، وكما موضح بالشكل (3-24) . وهذه النتائج تعني ان اهم جزء فعال هو جذر الهيدروكسيل $OH^{\bullet}$ يأتي بعده جذر فوق الاوكسيد $O_2^{-\bullet}$.



شكل (3-22) كفاءة المحفز في تفاعل التحطيم الضوئي مع عدد مرات إعادة الاستخدام



شكل (3-23) تأثير استعمال القانصات على طيف الامتصاص لصبغة Rh-B عند λ_{MAX}



شكل (3-24) تأثير استعمال القانصات على كفاءة التحطيم الضوئي

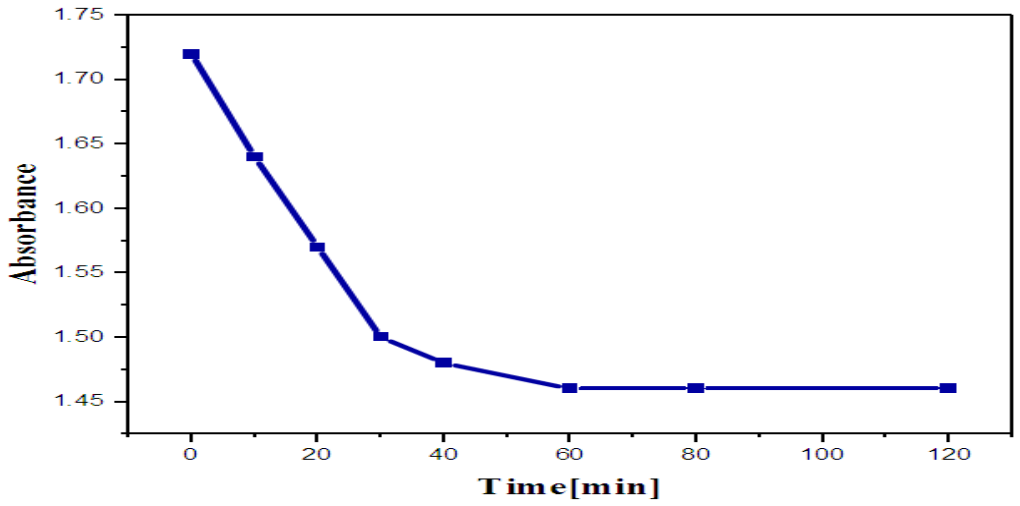
3-7 التحطيم الضوئي لصبغة Rh-B باستعمال ZnO النقي و ضوء الشمس

Photodegradation of Rh-B dye using pure ZnO and sunlight

3-7-1 زمن الامتزاز الصبغة على سطح ZnO

The adsorption time of dye on ZnO surface

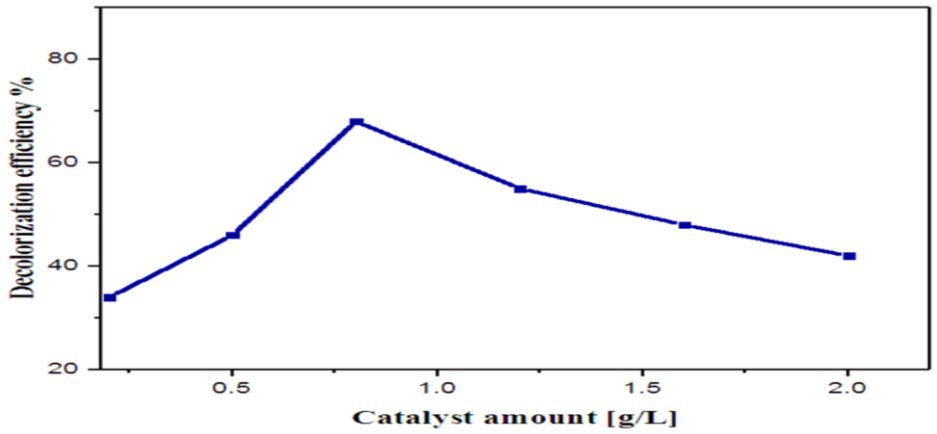
يحدث تحطيم الأصباغ في الغالب على سطح المحفز الضوئي [46]. من أجل دراسة سلوك امتزاز صبغة B-Rh تم تحضير المحاليل للصبغة من طريق خلط 100 mL من محلول الصبغة بتركيز 20 mg/L مع مقدار ثابت من المحفز الضوئي ZnO 1 g/L عند 30°C ، والدالة الحامضية الطبيعية للـــ Rh-B. تم رج المحاليل في الظلام مدة 120 دقيقة. ثم تم قياس الامتصاصية عند λmax 553nm لتحديد الانخفاض في تركيز الصبغة نتيجة امتزازه على سطح ZnO. واظهرت النتائج التجريبية في الشكل (3-25) أن زمن الامتزاز كان 60 دقيقة



شكل (3-25) امتزاز الصبغة على سطح ZnO

3-7-2 تأثير كمية ZnO Effect of ZnO loading

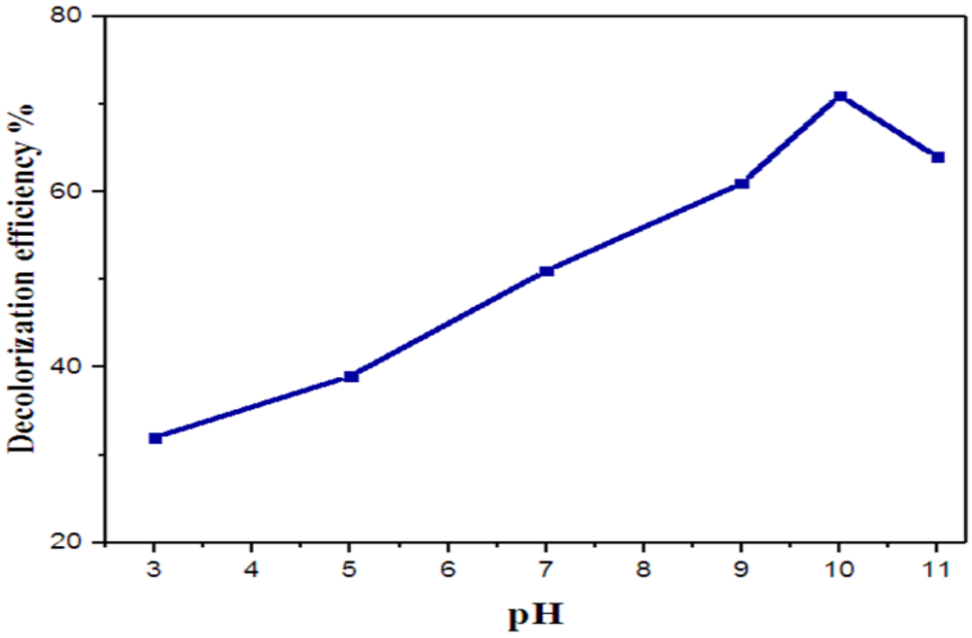
أجريت التجارب من خلال تغيير كمية ZnO من 0.25- 2 g/L وتركيز لمحاليل الصبغة 20 mg / L و عند pH الطبيعية لـ Rh-B.الشكل (3-26) يوضح كفاءة إزالة اللون بالنسبة لمقدار ZnO بالنسبة لصبغة Rh-B. ولوحظ أن هناك زيادة في معدل التحطيم الضوئي مع زيادة كمية المحفز ويصبح ثابتاً عند مستوى معين ثم ينخفض. وإن مقدار المحفز الضوئي الأمثل لكفاءة إزالة الصبغة هو0.8 g/L. أسباب هذا الانخفاض في كفاءة التحطيم الضوئي في وقت معين هو تجميع جزيئات المحفز بتراكيز عالية مما تسبب في انخفاض عدد المواقع النشطة على سطح المحفز الضوئي [45, 166] وكذلك زيادة في تشتت الضوء بسبب جزيئات المحفز الذي يؤدي لتقلص في مرور الاشعاع خلال العينة [42, 160].



شكل (3-26) تأثير كمية ZnO على كفاءة التحطيم الضوئي

3-7-3 تأثير الدالة الحامضية Effect of pH

يوضح الشكل (3-27) نتائج كفاءة التحطيم الضوئي بعد 240 دقيقة من التشعيع مع قيم pH مختلفة (3،5،7،9،11) ويمكن ملاحظة زيادة في كفاءة التحطيم الضوئي لصبغة Rh-B مع زيادة قيمة الرقم الهيدروجيني من 3 إلى 11 ، وكانت أقصى كفاءة عند الرقم الهيدروجيني 10 ، ويمكن تفسير هذا السلوك بالاعتماد على pH_{pzc} للمادة كما مر سابقاً اذ ان pH نقطة الشحنة الصفر لـ ZnO تساوي 9.0 .

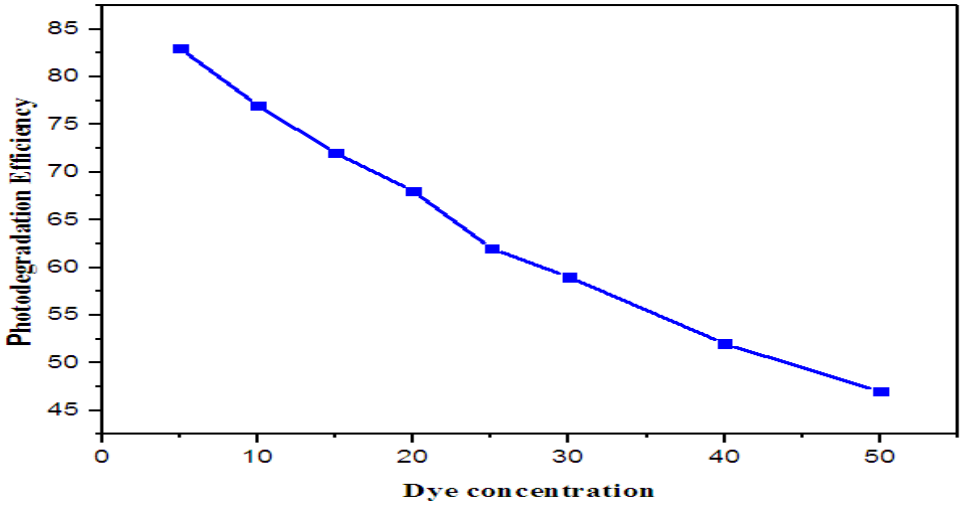


(3-27) تأثير الدالة الحامضية على كفاءة التحطيم الضوئي المحفز

4-7-3 تأثير تركيز الصبغة الابتدائي Effect of dye concentration

اظهرت النتائج أن تركيز الصبغة الابتدائي يؤثر على كفاءة التحطيم الضوئي بشكل واضح. مع زيادة تركيز الصبغة الابتدائي ، تنخفض كفاءة التحطيم الضوئي بشكل ملحوظ [166] يعزى هذا التأثير السلبي للتركيز الأولي للصبغة الى انخفاض امتزاز ايونات الهيدروكسيل OH على سطح المحفز بسبب امتزاز جزيئات الصبغة ، الذي ينتج عنه الحد من تكوين جذور الهيدروكسيل[41] . يرتبط معدل التحطيم الضوئي بمعدل تكوين جذور الهيدروكسيل ، والذي يعدّ اساسي في عملية التحطيم الضوئي. في الوقت نفسه ، مع زيادة تركيز الصبغة الابتدائي ، يقل طول مسار الفوتونات التي تدخل المحلول[165] وبالتالي يتناقص تكوين جذور الهيدروكسيل التي يمكنها

مهاجمة الملوثات ، مما يؤدي إلى تقليل كفاءة إزالة اللون. يبين الشكل (3-28) تأثير التركيز الأولي للصبغة على كفاءة التحطيم الضوئي بتغير التركيز الأولي من 5 mg/L - 50 مع كمية محفز 0.8 g/L و pH=10 .



الشكل(3-28) تأثير تركيز الصبغة الابتدائي على عملية التحطيم الضوئي

1- ان المواد النانوية المحضرة ZnO،CdSe و ZnO/CdSe تمتلك نظاماً بلورياً ، وبأكثر من شكل بلوري .

2- ان طريقة الترسيب الكيميائي طريقة جيدة لتحضير المتراكب النانوي ZnO/CdSe .

3- يزداد تحسس اوكسيد الخارصين للضوء المرئي طردياً مع زيادة نسبة سيلينيد الكادميوم CdSe في المتراكب .

4- نسبة التحطيم الضوئي تزداد بزيادة قيمة pH و التحطيم يكون افضل في بيئة ذات طبيعة قاعدية .

5- تتم ازالة اللون بصورة تامة و تحول الصبغة الى مواد عضوية غير ملونه ثم يكتمل التحطيم بعد استمرار تعرض محلول الصبغة للضوء مدة اطول .

6- المتراكب المحضر يتمتع باستقرار كيميائي عالٍ و يمكن اعادة استعماله لمرات متعددة قبل فقـــــــــدان فعاليتـــــــــــه .

بالاستناد على ما تقدم من نتائج نقترح التوصيات الآتية لغرض اكمال البحث العلمي :

1- استعمال المتراكب النانوي ZnO/CdSe بوصفه عاملاً محفزاً لتحطيم الصبغات الحامضية acidic dyes وصبغات اخرى .

2- استعمال ضوء الشمس المباشر وكذلك استعمال الاشعة فوق البنفسجية في عملية التحطيم الضوئي وباستعمال المتراكب النانوي الذي تم تحضيره ZnO/CdSe بوصفه عاملاً محفزاً ضوئياً .

3- تشويب اوكسيد الخارصين الذي تم تحضيره بأشباه موصلات اخرى مثل CdS ، V_2O_5 .

4- استعمال المتراكب النانوي ZnO/CdSe في تطبيقات انتاج الطاقة المستدامة في الخلايا الشمسية .

5- تشويب ZnO الذي تم تحضيره بعناصر لا عضوية اخرى مثل الكبريت و الكاربون ودراسة فعاليته الضوئية .

[1] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes, Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, World Scientific, (2010) 337-346.

[2] V. Garg, R. Kumar, R. Gupta, Dyes and Pigments 62 (2004) 1-10 .

[3] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology 83 (2008) 769-776.

[4] R. Broséus, S. Vincent ,K. Aboulfadl, A. Daneshvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost, Water research 43 (2009) 4707-4717.

[5] J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi, Energy & Environmental Science 5 (2012) 7647-7656.

[6] A. Zouboulis, A. Avranas, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 172 (2000) 153-161.

[7] A. Zularisam, A. Ismail, R. Salim, Desalination 194 (2006) 211-231.

[8] Z. Han, L. Liao, Y. Wu, H. Pan, S. Shen, J. Chen, Journal of hazardous materials 217 (2012) 100-106.

[9] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, ACS applied materials & interfaces 4 (2012) 4024-4030.

[10] S. Olveira, S.P. Forster, S. Seeger, Journal of Nanotechnology 2014 (2014)

[11] A. Hounslow, Water quality data: analysis and interpretation, CRC press, 2018.

[12] A.G. Prado, J.D. Torres, E.A. Faria, S.l.C. Dias, Journal of Colloid and Interface Science 277 (2004) 43-47.

[13] A.S. Garcez, S.C. Núñez, J.L. Lage-Marques, A.O.C. Jorge, M.S. Ribeiro, Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology 102 (2006) e93-e98.

[14] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Advances in colloid and interface science 209 (2014) 172-184.

[15] Y. Shao, B. Ren, H. Jiang, B. Zhou, L. Liping, J. Ren, L. Dong, J. Li, Z. Liu, Journal of hazardous materials 333 (2017) 222-231.

[16] E.H. Braswell, The Journal of Physical Chemistry 88 (1984) 3653-3658.

[17] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G.E. Beheir, M. Refaat, Water research 44 (2010) 1449-1461.

[18] D. Kang, X. Yu, M. Ge, F. Xiao ,H. Xu, Journal of Environmental Sciences 54 (2017) 1-12.

[19] S.O. Ganiyu, E.D. van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, M.A. Oturan, Separation and Purification Technology 156 (2015) 891-914.

[20] H. Zhou, D.W. Smith, Journal of Environmental Engineering and Science 1 (2002) 247-264.

[21] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan, Global nest: the Int. J 6 (2004) 222-230.

[22] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, A. Kettrup, Dyes and pigments 60 (2004) 61-68.

[23] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical reviews 93 (1993) 341-357.

[24] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Environment international 35 (2009) 402-417.

[25] C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe, Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications, John Wiley & Sons, 2009.

[26] J. Staehelin, J. Hoigne, Environmental Science & Technology 16 (1982) 676-681.

[27] J.P. Stowell, J.N. Jensen, Water research 25 (1991) 83-90.

[28] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catalysis today 53 (1999) 51-59.

[29] A.M. El-Dein, J. Libra, U. Wiesmann, Chemosphere 52 (2003) 1069-1077.

[30] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, P. Kalliokoski, Water Science and Technology 33 (1996) 67-73.

[31] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Dyes and pigments 62 (2004) 2.275-69

[32] A. Mokrini, D. Ousse, S. Esplugas, Water Science and Technology 35 (1997) 95-102.

[33] C.M. Sharpless, K.G. Linden, Environmental science & technology 35 (2001) 2949-2955.

[34] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Separation and Purification Technology 61 (2008) 103-108.

[35] V. Kavitha, K. Palanivelu, Chemosphere 55 (2004) 1235-1243.

[36] C. Shaw, C. Carliell, A. Wheatley, Water research 36 (2002) 1993-2001.

[37] S.G. Kumar, K.K. Rao, Applied Surface Science 391 (2017) 124-148.

[38] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 536-551.

[39] W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, Chemosphere 41 (2000) 1233-1238.

[40] A.O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Catalysts 3 (2013) 189-218.

[41] E. Regulska, D. Małgorzata Bruś, J. Karpińska, International Journal of Photoenergy 2013 (2013).

[42] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, Journal of hazardous materials 141 (2007) 581-590.

[43] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, Journal of Hazardous materials 141 (2007) 645-652.

[44] A. Akyol, M. Bayramoğlu, Journal of Hazardous Materials 124

(2005) 241-246.

[45] R. Melo, E.B. Neto, M. Moura, T.C. Dantas, A.D. Neto, H. Oliveira, Journal of Water Process Engineering 7 (2015) 196-202.

[46] S. Chakrabarti ,B.K. Dutta, Journal of hazardous materials 112 (2004) 269-278.

[47] M. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Journal of hazardous materials 133 (2006) 226-232.

[48] E.M. Alrobayi, A.M. Algubili, A.M. Aljeboree, A.F. Alkaim, F.H. Hussein, Particulate Science and Technology 35 (2017) 14-20.

[49] L. Filipponi, D. Sutherland, Publications Office of the European Union, Luxembourg (2013).

[50] C. Rao, G. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards, Advances In Chemistry: A Selection of CNR Rao's Publications (1994-2003) World Scientific, 2003, pp. 227-233.

[51] T.J. Buschman, E.K. Miller, science 315 (2007) 1860-1862.

[52] A.K. Engel, P. Fries, W. Singer, Nature Reviews Neuroscience 2 (2001) 704.

[53] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, Nature 466 (2010) 470.

[54] R. Narayanan, Green Chemistry Letters and Reviews 5 (2012) 707-725.

[55] T.N. Kopylova, S.Y. Nikonov, E.N. Telminov, R.M. Gadirov, K.M. Degtyarenko, V. Burtman, Nanostructure Science and Technology 2003.

[56] J. Hagen, Industrial catalysis: a practical approach, John Wiley & Sons, 2015.

[57] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, Applied catalysis A: general 338 (2008) 52-57.

[58] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Japanese journal of applied physics 44 (2005) 8269.

[59] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar Energy Materials and Solar Cells 77 (2003) 65-82.

[60] A.H. Battez, R. González, J. Viesca, J. Fernández ,J.D. Fernández, A. Machado, R. Chou, J. Riba, Wear 265 (2008) 422-428.

[61] C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, B. Jiang, H. Fu, Chemical Communications 48 (2012) 2858-2860.

[62] J.L.G. Fierro, Metal oxides: chemistry and applications, CRC press, 2005.

[63] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Chemical engineering journal 185 (2012) 1-22.

[64] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, Journal of applied physics 98 (2005) 11.

[65] C. Klingshirn, ChemPhysChem 8 (2007) 782-803.

[66] W.W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, D.C. Adriano, Analytica chimica acta 436 (2001) 309-323.

[67] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier, 2012.

[68] J. Nicholson, L. Parker, Journal of materials science 33 (1998) 2251-2254.

[69] J.L. Ferracane, Materials in dentistry: principles and applications, Lippincott Williams & Wilkins, 2001.

[70] N. Greenwood, A. Earnshaw, ISBN 0-7506-3365-4 p 1181 (1997)

[71] M.A. Abdulsattar, Superlattices and Microstructures 85 (2015) 813-819.

[72] S. Mahmud, M. Johar Abdullah, G.A. Putrus, J. Chong, A. Karim Mohamad, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry 36 (2006) 155-159.

[73] F.C .Porter, Zinc handbook: properties, processing, and use in

design, Crc Press, 1991.

[74] B. Liu, H.C. Zeng, Journal of the American Chemical Society 125 (2003) 4430-4431.

[75] J.J. Wu, S.C. Liu, Advanced materials 14 (2002) 215-218.

[76] L. Spanhel, M.A. Anderson, Journal of the American Chemical Society 113 (1991) 2826-2833.

[77] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, 2013.

[78] A. Bakin, A. El-Shaer, A.C. Mofor, M. Al-Suleiman, E. Schlenker, A. Waag, physica status solidi c 4 (2007) 158-161.

[79] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Energy & Environmental Science 4 (2011) 2922-2929.

[80] J. Lv, W. Gong, K. Huang, J. Zhu, F. Meng, X. Song, Z. Sun, Superlattices and Microstructures 50 (2011) 98-106 .

[81] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 6 (2005) 186-205.

[82] R. Qiu, D. Zhang, Y. Mo, L. Song, E. Brewer, X. Huang, Y. Xiong, Journal of hazardous materials 156 (2008) 80-85.

[83] Y .Bessekhouad, D. Robert, J. Weber, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 569-580.

[84] L. Jianhua, Y. Rong, L. Songmei, Rare Metals 25 (2006) 636-642.

[85] D. Li, H. Haneda, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 155 (2003) 171-178.

[86] Q. Ling, J. Sun, Q. Zhou, Applied Surface Science 254 (2008) 3236-3241.

[87] M. Saif, M. Abdel-Mottaleb, Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 2863-2874.

[88] S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, N. Gohar, Journal of hazardous materials 170 (2009) 560-569.

[89] D. Chatterjee, A. Mahata, Catalysis Communications 2 (2001) 1-3.

[90] A. Hagfeldt, N. Vlachpoulos, The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells, Elsevier, 2018, 183-239.

[91] R. Abe, K. Hara, K. Sayama ,K. Domen, H. Arakawa, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 137 (2000) 63-69.

[92] L. Wu, C.Y. Jimmy, X. Fu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244 (2006) 25-32.

[93] S.M. Ji, H. Jun, J.S. Jang, H.C. Son, P.H. Borse, J.S. Lee, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 189 (2007) 141-144.

[94] W. Ho, C.Y. Jimmy, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 247 (2006) 268-274.

[95] D. Jiang, Y. Xu, B. Hou, D. Wu, Y. Sun, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 1787.1791-

[96] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 593-602.

[97] L. Song, R. Qiu, Y. Mo, D. Zhang, H. Wei, Y. Xiong, Catalysis Communications 8 (2007) 429-433.

[98] D. Li, H. Haneda, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 160 (2003) 203-212.

[99] M. Naeem, S. Hasanain, A. Mumtaz, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2007) 205-210.

[100] S. Ekambaram, Y. Iikubo, A. Kudo, Journal of alloys and compounds 433 (2007) 237-240.

[101] R. Moradian, N. Ghobadi ,M. Roushani, M. Shamsipur, Journal of the Iranian Chemical Society 8 (2011) S104-S109.

[102] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P.V. Kamat, Journal of the American Chemical Society 128 (2006) 2385-2393.

[103] A.L. Efros, M. Rosen, Annual Review of Materials Science 30 (2000) 475-521.

[104] G. Booth, H. Zollinger, K. McLaren, W.G. Sharples, A. Westwell, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000).

[105] R. Burgess, Harvesting color: How to find plants and make natural dyes, Artisan Books, 2011.

[106] W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, Journal of colloid and interface science 398 (2013) 152-160.

[107] A.P. Bedmar, L. Araguas, Detection and the Prevention of Leaks from Dams, CRC Press, 2002.

[108] D. Slate, T.P. Algeo, K.M. Nelson, R.B. Chipman, D. Donovan, J.D. Blanton, M. Niezgoda, C.E. Rupprecht, PLoS neglected tropical diseases 3 (2009) e549.

[109] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. Sorrell, International journal of hydrogen energy 27 (2002) 991-1022.

[110] D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, Chemical Physics Letters 401 (2005) 579-584.

[111] B. Neppolian, H. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Chemosphere 46 (2002) 1173-1181.

[112] E.A. Parson, Protecting the ozone layer: science and strategy, Oxford University Press, 2003.

[113] A. Sanjuán, G. Aguirre, M. Alvaro, H. García, Applied Catalysis B: Environmental 15 (1998) 247-257.

[114] C.N. Sawyer, P.L. McCarty, G.F. Parkin, Chemistry for environmental engineering, McGraw-Hill New York, 1994.

[115] O. Tekoglu, C. Ozdemir, Ohrid, Republic of Macedonia (2010).

[116] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Chemical reviews 116 (2016) 3029-3085.

[117] J. Wang, Y.-Y. Zhang, Y. Guo, L. Zhang, R. Xu, Z.-Q. Xing, S.-X. Wang, X.-D. Zhang, Dyes and Pigments 80 (2009) 271-278.

[118] X. Han, Y. Li, D. Li, C. Liu, Environmental science & technology 51

(2017) 3784-3793.

[119] Y. Chen, L. Wei, G. Zhang, J. Jiao, Nanoscale research letters 7 (2012) 516.

[120] J. Miao, H.B. Yang, S.Y. Khoo, B .Liu, Nanoscale 5 (2013) 11118-11124.

[121] C. Eley, T. Li, F. Liao, S.M. Fairclough, J.M. Smith, G. Smith, S.C.E. Tsang, Angewandte Chemie International Edition 53 (2014) 7838-7842.

[122] Y. Guo, H. Wang, C. He, L. Qiu, X. Cao, Langmuir 25 (2009) 4678-4.684

[123] K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C.B. Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, E.S. Aydil, Nano Letters 7 (2007) 1793-1798.

[124] B. Carlson, K. Leschkies, E.S. Aydil, X.-Y. Zhu, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 8419-8423.

[125] Y. Wu, F. Xu, D. Guo, Z. Gao, D. Wu, K. Jiang, Applied Surface Science 274 (2013) 39-44.

[126] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films 605 (2016) 2-19.

[127] M.A. Mahmood, S. Baruah, J. Dutta, Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 531-535.

[128] Alshamsi, Hassan A. Habeeb, and Batool S. Hussein. Oriental Journal of Chemistry 34 (2018) 1898-1907.

[129] J. Saffari, N. Mir, D. Ghanbari, K. Khandan-Barani, A. Hassanabadi, M.R. Hosseini-Tabatabaei, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26 (2015) 9591-9599.

[130] J. Nayak, S. Sahu, J. Kasuya, S. Nozaki, Applied Surface Science 254 (2008) 7215-7218.

[131] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, T. Ding, Applied Catalysis B:

Environmental 105 (2011) 335-345.

[132] L.G. Devi, B.N. Murthy, S.G .Kumar, Chemosphere 76 (2009) 1163-1166.

[133] K. Byrappa, A. Subramani, S. Ananda, K.L. Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Bulletin of Materials Science 29 (2006) 433-438.

[134] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, N. Khalid, Ultrasonics sonochemistry 21 (2014) 761-773.

[135] R. Nagaraja, N. Kottam, C. Girija, B. Nagabhushana, Powder technology 215 (2012) 91-97.

[136] C. Bhakat, P.P. Singh, Int J Mod Eng Res 2 (2012) 2452-2454.

[137] M.R. Gaeeni, M. Tohidian, M. Majles-Ara, Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 7598-7603.

[138] B. Rakgalakane, M. Moloto, Journal of Nanomaterials 2011 (2011) 59.

[139] F. Aldeek, C. Mustin, L. Balan, G. Medjahdi, T. Roques-Carmes, P. Arnoux, R. Schneider, European Journal of Inorganic Chemistry 2011 .801-794 (2011)

[140] Y. Tang, X. Hu, M. Chen, L. Luo, B. Li, L. Zhang, Electrochimica Acta 54 (2009) 2742-2747.

[141] Y. Chuang, W. Lee, Y. Kung, A. Sorini, B. Moritz, R. Moore, L. Patthey, M. Trigo, D. Lu, P. Kirchmann, Physical review letters 110 (2013) 127404 .

[142] J. Torrent, V. Barrón, Q. Liu, Geophysical Research Letters 33 (2006) L02401,1- 4.

[143] L.V. Azároff, X-ray Diffraction, McGraw-Hill Companies, 1974.

[144] P. Scherrer, Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer, 1912, pp. 387-409.

[145] N. Lepot, M. Van Bael, H. Van den Rul, J. D'Haen, R. Peeters, D. Franco, J. Mullens, Materials Letters 61 (2007) 2624-2627.

[146] D. Ramimoghadam, M.Z.B. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, Chemistry Central Journal 7 (2013) 71.

[147] S. Suresh, C. Arunseshan, Applied Nanoscience 4(2014)179-184.

[148] P.K. Bajpai, S. Yadav, A. Tiwari, H.S. Virk, Recent advances in the synthesis and characterization of chalcogenide nanoparticles, Solid State Phenomena, Trans Tech Publ(2015) 187-233.

[149] G. Ramalingam, J. Madhavan, Archives of Applied Science Research 3 (2011) 217-224.

[150] S. Choi, Y. Chae, S. Ham, W. Lee, N. Myung, K. Rajeshwar, The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 20146-20153.

[151] Q. Lu, G. Shan, Y. Bai, L. An, International Journal of Nanoscience 5 (2006) 299-306.

[152] C.-J. Lin, L.-C. Kao, Y. Huang, M.A. Bañares, S.Y.-H. Liou, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 1388-1393.

[153] I.d.C.C.L. Rocha, A.F.V. da Fonseca, R.L. Siqueira, J.L. Ferrari, E. Raphael, M.A. Schiavon, Journal of Photonics for Energy 8 (2018) 044001.

[154] B. Wu, Z. Lin, M. Sheng, S. Hou, J. Xu, Applied Surface Science 360 (2016) 652-657.

[155] N. Rajput, International Journal of Advances in Engineering & Technology 7 (2015) 1806.

[156] K. Hayat, M. Gondal, M.M. Khaled, S .Ahmed, A.M. Shemsi, Applied Catalysis A: General 393 (2011) 122-129.

[157] M. Raposo, Q. Ferreira, P. Ribeiro, Modern research and educational topics in microscopy 1 (2007) 758-769.

[158] G.R. Amiri, S. Fatahian, S. Mahmoudi, Materials Sciences and Applications 4 (2013) 134.

[159] A. Tumuluri, K.L. Naidu, K.J. Raju, Int. J. Chem. Tech. Res 6 (2014) 3353-3356.

[160] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Journal of photochemistry and

photobiology A: chemistry 162 (2004) 317-322.

[161] M. Kosmulski, Journal of Colloid and Interface Science 337 (2009) 439-448.

[162] R.H. Yoon, T. Salman, G. Donnay, Journal of colloid and interface science 70 (1979) 483-493.

[163] A. Degen, M. Kosec, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 667-673.

[164] R.A. Palominos, M.A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla, Catalysis Today 144 (2009) 100-105.

[165] H. Pouretedal, A. Kadkhodaie, Chinese Journal of Catalysis 31 (2010) 1328-1334.

[166] D. Mijin, J. Radivojević, P. Jovančić, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 13 (2007) 33-37.

ABSTRACT

This study includes the preparation of ZnO and CdSe by sol-gel method. The ZnO / CdSe nanocomposite was also prepared by depositing CdSe particles on the surface of ZnO at different amounts. The structural morphological and optical properties of the photocatalysts were studied using various techniques such as X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM), and diffuse reflectance spectroscopic (DRS). The growth of CdSe nanoparticles on the surface of ZnO particles is heterogeneous and similar core-shell structure. The catalytic activity of the ZnO / CdSe nanoparticles was investigated in the photodegradation of the Rhodamine B by applying a heterogeneous photocatalysis process using the ZnO / CdSe as a photocatalyst and using visible light. The factors affecting the photodegradation process were examined. The effect of the catalyst amount was studied within the concentrations of (0.25 - 3.0 g / L), dye concentration within the concentrations (5 - 50 mg / L) and pH within the range (4-12). The experiments were performed by exposing the aqueous solutions to the dyes containing photocatalysts for visible radiation. The decolorization rate was estimated by calculating the residual concentration using optical and COD techniques. The disappearance of the dye applies to the Langmuire-Hinshelwood model of the first order. decolorization ratio was 99% and chemical oxygen demand analysis was 89%. photodegradation and its effects on the same dye were investigated using ZnO and sunlight. The effect of reactive oxygen species (ROS) was also studied.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al- Qadisiyah
College of Education
Department of Chemistry

Synthesis and Identification of ZnO/CdSe Nanocomposite and Using in Photodegradation of Rhodamine–B dye

A Thesis submitted

By the student (Mohammed Abbas Mohammed Al - Budairi) to
Deanship of Faculty of Education - University of Qadisiyah

It is part of the requirements for a master's degree in Chemistry / Physiology

Bachelor of Chemistry - University of Qadisiyah 2011

Supervised by

Asst. prof. D Hassan Abbas Habib

2019 AC 1440 AH

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Al- Qadisiyah
College of Education
Department of Chemistry

Synthesis and Identification of ZnO/CdSe Nanocomposite and Using in Photodegradation of Rhodamine-B dye

A Thesis submitted

By the student (Mohammed Abbas Mohammed Al - Budairi) to
Deanship of Faculty of Education - University of Qadisiyah

It is part of the requirements for a master's degree in Chemistry Physiology

Bachelor of Chemistry - University of Qadisiyah 2011

Supervised by

Asst. prof. D Hassan Abbas Habib

2019 AC

1440 AH