جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بابل

كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الفيزياء

عنوان البحث:

تطبيقات التحفيز الضوئي في المتراكبات البوليمرية

بحث تقدم به الطالب:

علي محمد طاهر

الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الفيزياء كجزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في الفيزياء

بأشراف

د.مجيد علي حبيب

1443ه 2023م

بسم الله الرحم الرحيم

﴿﴿واصبر لحكم ربك فأنك بأعيننا وسبح بحمد ربك حين تقوم﴾﴾

صدق الله العظيم

الاهداء

الى النور الذي شق دجى الظلالة

الى مدينة العلم والبابها

الى الشفاه التي اكثرت الدعاء لي كلما نطقت

الى القلوب التي ازدادت بي فخرا كلما نبضت

الى الشمعتين التين اضاءتا لي الطريق . . . . والدي العزيزين . . عطفا وحنانا

الى من علمني ومن سيعلمني شيئا . . .

اهدي هذا الجهد المتواضع

الشكر والتقدير

الشكر لله عز الوجل واسجد له لنعمه وتوفيقه لي واصلي واسلم على اشرف المرسلين سيدنا محمد واله الطيبين الطاهرين

واتوجه بالشكر الكبير لأستاذي الفاضل د.مجيد علي حبيب

لتفضله بقبول الاشراف على بحثي ولما قدمه لي من نصح وتوجيه كان له الاثر الكبير في اخراج بحثي على النحو الذي هو عليه الان.

الخلاصة

تضمن البحث دراسة موضوع التحفيز الضوئي وانواع البلوليمرات التي تستخدم كمحفزات ضوئية مثل ثاني اوكسيد التيتانيوم كما تطرق البحث الى تطبيقات المركبات البوليمرية كمحفزات ضوئية واليات التحفيز الضوئي للمركبات البوليميرية .

فقد تم اكتشاف تاثير ثاني اوكسيد التيتانيوم في عام 1967 بواسطة البروفيسور فيجوشيما خروج فقاعات من سطح الالكترود وهذه الفقاعات لا تخرج عندما لا يكون هناك ضوء ووجد فيما بعد ان هذه الفقاعات تتكون من غاز الاوكسجين كذلك اكد ايضا على تولد غاز الهيدروجين على اللاكترود المقابل والذي كان من البلاتين ان الماء تحلل الى اوكسجين وهيدروجين .

ان ما حدث على اوكسيد التيتانيوم هو تحفيز ضوئي وعرفت هذه الظاهرة باسم تأثير هوندا فوجيشيما وقد تم نشر تلك النتائج في بحث علمي في عام 1972 وقد جذبت نتائج هذا البحث انتاباه الكثير من العلماء حول العالم وقد استخدمه العلماء اليابانيون هذه الطريقة في استخلاص الهيدروجين في الماء باستخدام ضوء الشمس للحصول على مصدر نظيف للطاقة وقد اثبت فوجوشيما التجربة التي قام بها امكانية استخلاص الهيدروجين حيث قام بطلاء سطح منزله بطبقة رقيقة من ثاني اوكسيد التيتانيوم وفي يوم مشمس وصافي استطاع ان يستخلص حوالي 7 لتر من الهيدروجين لكل التر مربع ولكن نظرا لانخفاض كفاءة تحويل الطاقة اعتبرت عملية التحفيز الضوئي غير مناسبة لتحويل الطاقة .

ولكن هذا لم يثني البروفيسور فوجوشيما الذي اتجه الى الاستفادة من خاصية الاكسدة القوية لثاني اوكسيد التيتانيوم في الضوء كمادة محللة .

في العام 1989 م قام بتجربة طلى فيها سقف وجدران غرفة عمليات في مستشفى بثاني اوكسيد التيتانيوم وكانت النتيجة هي انخفاض مقدار التلوث البكتيري في تلك الغرفة واصبحت تلك المادة منذ ذلك الوقت تستخدم كمادة مضادة للبكتريا وفي انظمة تنقية الهواء .

وفي العام 1995 اكتشفت ظاهرة جديدة ادت الى اتساع تطبيقات التحفيز الضوئي باستخدام ثاني اوكسيد التيتانيوم حيث لوحظ عند طلاء الزجاج بمادة ثاني اوكسيد التيتانيوم وتعرضه لأشعة الشمس فان قطرات الماء تصبح مسطحه على سطحه وهذه خاصية تعرف باسم سوبر أي hydrophobicity أي محب للماء ومزيج من البحوث التي عملها فوجوشيما باستخدام بحوث الذرية ،لاحظ ان الاشعة فوق

البنفسجية قد انتزعت بشكل جزئي ذرة الاوكسجين من سطح ثاني اوكسيد التيتانيوم وكانت هذه المناطق التي انتزع منها الاوكسجين تعرف باسم محبه للماء وتعرف بمصطلح hydrophobicity أي مناطق لها زاوية اتصال كبيرة بين السطح والماء في حين ان المناطق التي لم تنتزع منها ذرات الاوكسجين هي مناطق حارة وتكون فيه زاوية اتصال الماء مع السطح صغيرة وقدرت مساحة المناطق المحبه للماء 30nm * 50nm ومناطق اخرى كارهه للماء هيدروليك بنفس المساحة تقريبا وهذا جعل قطرات الماء على السطح مسطحة بدل من ان تكون كروية وهذا شكل طبقة رقيقة من الماء على سطح الماء انتشر على المساحات المحبه للماء هيدروليك من السطح .

واذا كان هناك اثر زيت على السطح فان قطرات الماء عند هطول المطر سوف تنساب تحت طبقة الزيت وتزيله بسهولة وهذه التقنية اصبحت تستخدم الان وتعرف باسم التنظيف الذاتي والان يتم استخدام طلاء ثاني اوكسيد التيتانيوم على الجهة الخارجية لنوافذ الكبيرة و مرايا السيارات .

الفهرس

التسلسل	العنوان	رقم الصفحة
1	الاية القرانية	أ
2	الاهداء	ب
3	الشكر والتقدير	ت
4	الخلاصة	ث-ح
6	الفصل الاول /التحفيز الضوئي	9 - 1
7	المبحث الاول الاول/تعريف التحفيز الضوئي	5 - 1
8	المبحث الثاني /تطبيقات التحفيز الضوئي	11 - 6
10	الفصل الثاني /دور المركبات البوليمرية في التحفيز الضوئي	22 - 12
11	الفصل الثالث/ المناقشة والاستنتاجات	23-22
	المصادر	28-25

الفصل الاول

المبحث الاول/التحفيز الضوئي

المبحث الثاني/تطبيقات التحفيز الضوئي

المبحث الاول
التحفيز الضوئي

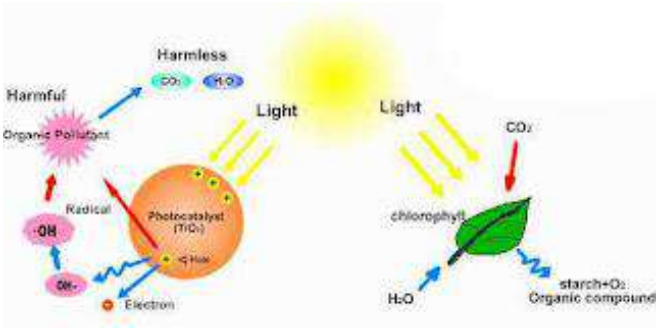
1-1 تعريف التحفيز الضوئي

كلمة تحفيز0 ضوئي **photocatalysis** هي كلمة مركبة من جزئيين الجزء الاول photo وتعني الضوء والجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز.

عملية التحفيز الضوئي هي عملية فيزيائية كيميائية لها تطبيقات مفيدة سوف تظهر اثارها على حياتنا في ان يحظى كل منا بهواء نظيف خالي من الجراثيم والبكتيريا و ماء نقي وصحي .

تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة بدون ان تتأثر هذه المادة او ان تستنزف. تعرف هذه المادة باسم الـ catalyst أي المحفز. وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له. وبالتالي فان عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي بدون ان يكون لها دور في التفاعل نفسه.

لتوضيح الفكرة اكثر نأخذ مثالا من الطبيعة فمثلا مادة الكلوروفيل Chlorophyll في النباتات هي محفز ضوئي طبيعي. والفرق بين الكلوروفيل والمحفز الصناعي هو ان الكلوروفيل يقوم بامتصاص ضوء الشمس لتحويل الماء وثاني اكسيد الكربون إلى اكسجين وجلوكوز، ولكن المحفز الصناعي يعطي مركب مؤكسد قوي جدا يعمل على كسر روابط المواد العضوية السامة والبكتيريا عند تعرضه لضوء الشمس او الضوء العادي ويحولها إلى ثاني اكسيد الكربون وماء كما هو موضح في الشكل(1-1).



شكل(1-1) دور الكرورفيل في عملية التحفيز الضوئي وعلى اليسار يوضح دور ثاني اكسيد التيتانيوم في التحفيز الضوئي.

ويمكن استخدام هذا المبدأ ايضا في معالجة المياه وتنقيتها، وكذلك تحلل اكاسيد النيتروجين السامة في الهواء، وتنقية الهواء في غرف المنازل واماكن العمل وغيرها من التطبيقات المفيدة.

ان دور المحفز الضوئي واستخداماته يمكن ان نقسمها لفئات اساسية هي:

1- تنقية المياه.

2- منع التلوث.

3- مضاد للبكتيريا.

4- التخلص من الروائح الكريهة.

5- تنقية الهواء.

كل هذه التطبيقات تعتمد على ضوء الشمس او الاشعة فوق البنفسجية من أي مصدر في وجود مادة التحفيز الضوئي فما هي المادة السحرية التي سوف تقوم بهذه الاعمال مستفيدة من اشعة الشمس هذا ما سنوضحه في الجزء التالي من هذا المقال.

ان اشباه الموصلات semiconductors مواد اشباه الموصلات تمتلك فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل لذلك يمكن ان تعمل كمحفز ضوئي .

ولكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص مادة شبه الموصل طاقة من اشعة الشمس مثلا او من مصدر اشعة فوق بنفسجية مساوية على الاقل لفجوة الطاقة فتنتقل الكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فيصبح لدينا الكترون في حزمة التوصيل وفجوة موجبة في حزمة التكافؤ. الفجوة الموجبة تعتبر مؤكسد قوي يمكنه اكسدة الجزئيات.

من بين مواد اشباه الموصلات الممكن استخدامها كمحفز ضوئي مادة ثاني اكسيد التيتانيوم Titanium Dioxide والذي له الرمز الكيميائي TiO_2 وفجوة الطاقة في TiO_2 هي $Eg=3.2eV$ وهذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي يساوي 388nm وهذا الفوتون يقع في مدى الاشعة فوق البنفسجية. ويعتبر ثاني اكسيد التيتانيوم الانسب للاستخدام كمحفز ضوئي لان ثاني اكسيد التيتانيوم خامل و مقاوم للتأكل كذلك يحتاج الى معالجة وتحضير اقل من غيره من اشباه الموصلات، وهذا يجعله متوفرا بسعر منخفض التكلفة كما انه يتفاعل في ظروف عادية.

عندما يمتص ثاني اكسيد التيتانيوم الاشعة فوق البنفسجية من اشعة الشمس او من أي مصدر ضوئي يعمل في مدى الاشعة فوق البنفسجية فان طاقة الاشعة فوق البنفسجية كافية لتحرير الكترون وفجوة موجبة.

يصبح الكترون حزمة التكافؤ في ثاني اكسيد التيتانيوم مثارا عند امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية وينتقل الالكترون e^- إلى حزمة التوصيل تاركا خلفه فجوة موجبة في حزمة التكافؤ h^+ ويصبح ثاني اكسيد التيتانيوم في هذه الحالة مثارة.

فجوة الموجبة +h في ثاني اكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين و هيدروكسيل. ويتفاعل الالكترون-e مع جزيء الاكسجين ويعطي انيون مؤكسد قوي جدا. تستمر هذه العملية طالما هناك ضوء متوفر. (1)

في الواقع وجد ان استخدام الطاقة للتخلص من هذه المصادر المتعددة للتلوث البيئي سبب مشكلة اخرى وهي زيادة نسبة انبعاث ثاني اكسيد الكربون في الجو والتي سببت ارتفاع درجة حرارة الكرة الارضية والتي تعرف باسم global warming ، ومن الحكمة هنا ان لا نستمر في استخدام الطاقة كوسيلة مضادة لمكافحة التلوث لأنها بالفعل سببت في مشكلة اخرى لا تقل خطورة عن مشكلة التلوث وفي نفس الوقت لا يمكن ايقاف النهضة التكنولوجية والصناعية. وفي مثل هذه الظروف لابد من البحث عن بديل لحل هذه المعضلة من خلال ايجاد مادة جديدة لا تسبب ضرر اضافي للبيئة وفي نفس الوقت تعمل على اعادة الظروف البيئية لوضعها الاصلي باستخدام مصادر الطاقة الطبيعية مثل اشعة الشمس والتي هي جزء من التوازن البيئي ومصدر رخيص لطاقة لا تنضب. من هنا جاءت اهمية عملية التحفيز الضوئي **photocatalysis** .
اكتشف البروفيسور فوجيشيما تأثير ثاني اكسيد التيتانيوم في العام 1967 بواسطة بطريقة غير متوقعة عندما عرض الكترود من ثاني اكسيد التيتانيوم في محلول مائي

لضوء قوي، لاحظ فوجيشيما خروج فقاعات من سطح الالكترود، وهذه الفقاعات لا تخرج عندما لا يكون هناك ضوء.

وجد فيما بعد ان هذه الفقاعات تتكون من غاز الاكسجين. كذلك اكد ايضا على تولد غاز الهيدروجين على الالكترود المقابل والذي كان من البلاتين. وبهذا استنتج ان الماء تحلل إلى اكسجين وهيدروجين. ما حدث على سطح ثاني اكسيد التيتانيوم هو تحفيز ضوئي وعرفت هذه الظاهر فيما بعد باسم تأثير هوندا فوجيشيما Honda-Fujishima. وقد تم نشر تلك النتائج في بحث علمي في عام 1972 وقد جذبت نتائج هذا البحث انتباه الكثير من العلماء حول العالم. وقد استخدم العلماء اليابانيون هذه الطريقة في استخلاص الهيدروجين من الماء باستخدام ضوء الشمس للحصول على مصدر نظيف للطاقة. وقد اثبت فوجيشيما بتجربة قام بها إمكانية استخلاص الهيدروجين حيث قام بطلاء سطح منزله بطبقة رقيقة من ثاني اكسيد التيتانيوم وفي يوم مشمس وصافي استطاع ان يستخلص حوالي7 لتر من الهيدروجين لكل متر مربع. ولكن نظرا لانخفاض كفاءة تحويل الطاقة اعتبرت عملية التحفيز الضوئي غير مناسبة لتحويل الطاقة. ولكن هذا لم يثني البروفيسور فوجيشيما الذي اتجه الى الاستفادة من خاصية الاكسدة القوية لثاني اكسيد التيتانيوم في الضوء كمادة محللة ففي العام 1989 قام بتجربة طلى فيها سقف وجدران غرفة عمليات في مستشفى بثاني اكسيد التيتانيوم وكانت النتيجة هي انخفاض مقدار التلوث البكتيري في تلك الغرفة واصبحت تلك المادة منذ ذلك الوقت تستخدم كمادة مضادة للبكتيريا وفي انظمة تنقية الهواء.

في العام 1995 اكتشفت ظاهرة جديدة ادت الى اتساع تطبيقات التحفيز الضوئي باستخدام ثاني اكسيد التيتانيوم. حيث لوحظ عند طلاء زجاج بمادة ثاني اكسيد التيتانيوم وتعرضه لأشعة الشمس فان قطرات الماء تصبح مسطحة على سطحه.

وهذه خاصية تعرف باسم superhydrophilicity أي محبة للماء وبمزيد من الدارسات التي قام بها فوجيشيما وزملائه باستخدام ميكروسكوب القوة الذرية atomic force microscope (AFM) لاحظ ان الاشعة فوق البنفسجية قد انتزعت بشكل جزئي ذرات الاكسجين من سطح ثاني أكسيد التيتانيوم. وكانت هذه المناطق التي انتزع منها الاكسجين تعرف باسم محبة للماءتعرف بالمصطلحhydrophilic أي مناطق لها زاوية اتصال كبيرة بين السطح والماء،في حين ان المناطق التي لم تنتزع منها ذرات الاكسجين هي مناطق كاره للماء وتعرف بالمصطلح hydrophobic وتكون فيه زاوية اتصال الماء مع السطح صغيرة. وقدرت مساحة المناطق المحبة للماء بـ 30nm×50nm ومناطق اخرى كاره

للماء Hydrophilic بنفس المساحة تقريبا. وهذا جعل قطرات الماء على السطح مسطحة بدلا من ان تكون كروية، وهذا شكل طبقة رقيقة منتظمة من الماء على السطح لان الماء انتشر علي المساحات المحبة للماء hydrophilic من السطح. فاذا كان هناك اثار زيت على السطح فان قطرات الماء عند هطول المطر مثلا سوف تنساب تحت طبقة الزيت وتزيله بسهولة. وهذه تقنية اصبحت تستخدم الان وتعرف باسم التنظيف الذاتي والان يتم استخدام طلاء من ثاني اكسيد التيتانيوم على الجهة الخارجية لنوافذ المباني الكبيرة ومرايا السيارات (2).

المبحث الثاني

تطبيقات التحفيز الضوئي

1- الهواء الداخلي وصحة البيئة

عملية التحفيز الضوئي معروفة جيدًا لإزالة الملوثات العضوية في المرحلة الغازية مثل المركبات العضوية المتطايرة (VOCs) ، والتي لها تطبيقات محتملة كبيرة للتحكم في الملوثات في البيئات الداخلية مثل المساكن ومباني المكاتب والمصانع والطائرات والمركبات الفضائية(3).

لزيادة نطاق عملية التحفيز الضوئي في التطبيق على الهواء الداخلي ، فإن قدرات التطهير لهذه التقنية قيد التحقيق.

التطهير مهم في تطبيقات الهواء الداخلي بسبب خطر التعرض للملوثات الضارة المحمولة جواً. يعتبر الهباء الحيوي مساهمًا رئيسيًا في تلوث الهواء الداخلي ، وقد تم توثيق أكثر من 60 نوعًا من البكتيريا والفيروسات والفطريات على أنها مسببات الأمراض المعدية المحمولة جواً. تشمل الأمراض المنقولة عن طريق الهباء الجوي السل ، والفيلق ، والإنفلونزا ، ونزلات البرد ، والنكاف ، والحصبة ، والحصبة الألمانية ، والجدري ، وداء الرشاشيات ، والالتهاب الرئوي ، والتهاب السحايا ، والدفتيريا ، والحمى القرمزية. تشمل التقنيات التقليدية لتنظيف الهواء الداخلي استخدام فلاتر الفحم النشط ، وفلاتر HEPA ، والأوزون ، وتأين الهواء ، ومرشحات الوقود الحيوي. لا تعتبر أي من هذه التقنيات فعالة تمامًا (4).

وقد تم التحقق من تطهير الهواء الداخلي عن طريق التحفيز الضوئي ، تم تطوير مرفق لإعادة تدوير مجاري الهواء لتعطيل الملوثات البيولوجية في الهواء باستخدام تقنيات التحفيز الضوئي. حققت التجارب باستخدام Serratia Marcescens في الهواء تدميرًا بنسبة 100٪ للكائنات الحية الدقيقة في حلقة إعادة تدوير في 600 دقيقة. تم تقليل هذا الوقت إلى أقل من 3 دقائق في التجارب اللاحقة.

يمكن للأكسدة الضوئية أيضًا تعطيل الكائنات الحية الدقيقة المعدية التي يمكن أن تكون أسلحة إرهاب بيولوجي محمولة جواً ، مثل عصيات الجمرة الخبيثة (الجمرة الخبيثة).

قام نايت بفحص نظام التحفيز الضوئي في عام 2003 للحد من انتشار متلازمة الالتهاب التنفسي الحاد الوخيم (سارس) على متن الرحلات الجوية ، بعد تفشي

المرض. وبالمثل ، في عام 2007 ، تبين أن فيروس إنفلونزا الطيور A / H5N2 قد تم تعطيله من المرحلة الغازية باستخدام نظام نموذج أولي ضوئي (5).

2- التطبيقات البيولوجية والطبية:

نظرًا لقدرات التطهير لعمليات التحفيز الضوئي ، يتم استكشافها لاستخدامها في التطبيقات الطبية. تم إجراء دراسات باستخدام الطلاءات على النباتات الحيوية لتنفيذ التحفيز الضوئي للأغراض المضادة للبكتيريا شيراشي وآخرون استكشف النشاط التحفيزي الضوئي لبكتيريا S. aureus ، وهي بكتيريا ممرضة شائعة في العدوى المرتبطة بالزرع ، باستخدام غشاء على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ والتيتانيوم. تم تأكيد تأثير مبيد الجراثيم للطلاء عند التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية ، ويمثل استخدام هذه الركائز التحفيزية الضوئية المغلفة استراتيجية مفيدة للسيطرة على مثل هذه العدوى المرتبطة بالزرع الطبي الحيوي.

التحفيز الضوئي قادر أيضًا على قتل الخلايا الحيوانية ، كما هو الحال في النشاط المضاد للأورام الموضح باستخدام حقن تيتانيا تحت الجلد على أورام الجلد متبوعًا بـ 40 دقيقة من الإضاءة فوق البنفسجية.

أدى هذا الإجراء إلى تقليل حجم الورم بمقدار عشرة أضعاف بعد ثلاثة أسابيع ، حيث أظهر المحفز والتحكم بالضوء وحده زيادة في حجم الورم بعوامل 30-50. كما تم توثيق استخدام التحفيز الضوئي في علاج الخلايا السرطانية في مكان آخر.

كما تم الإشارة إليه سابقًا في استراتيجيات تطهير الهواء ، يمكن استخدام التحفيز الضوئي لإزالة التهديدات البيولوجية الضارة المحمولة جوًا مثل الجمرة الخبيثة. وبهذا المعنى ، يمكن أن تكون وسيلة فعالة(6).

3- تطبيقات المختبر والمستشفى:

لا سيما في المختبرات الميكروبيولوجية وفي مناطق الاستخدام الطبي المكثف ، هناك حاجة إلى التطهير المتكرر والشامل للأسطح من أجل تقليل تركيز البكتيريا ومنع انتقال العدوى البكتيرية. الطرق التقليدية للتطهير بالمسح ليست فعالة على المدى الطويل ، وتستهلك الكثير من الموظفين والوقت. تتضمن هذه الأساليب أيضًا استخدام مواد كيميائية قاسية وعدوانية. عادة ما يكون التطهير بالأشعة فوق البنفسجية الصلبة (UVC) غير مرضٍ ، لأن عمق الاختراق غير كافٍ وهناك مخاطر صحية مهنية.

توفر الأكسدة التحفيزية الضوئية على الأسطح المطلية بثاني أكسيد التيتانيوم بديلاً للطرق التقليدية لتطهير الأسطح. فحصت الأبحاث نشاط المبيدات الحيوية للأغشية الرقيقة للتيتانيا المثبتة على الأسطح الصلبة.

تم إثبات فعالية هذه العملية باستخدام البكتيريا ذات الصلة بالنظافة مثل الإشريكية القولونية ، ص. الزنجارية ، المكورات العنقودية الذهبية ، والإشريكية البرازية. كما تم إظهار تعطيل خلايا الإشريكية القولونية (ATCC8739) المترسبة على المرشحات الغشائية أثناء التشعيع بضوء الفلورسنت كتطبيق لأسطح التطهير الذاتي.

تم أيضًا اختبار الأغشية الرقيقة المترسبة على الفولاذ المقاوم للصدأ باستخدام تقنية جديدة لأمراض القلب والأوعية الدموية بمساعدة اللهب من أجل النشاط المضاد للميكروبات على الإشريكية القولونية .

هناك مجموعة واسعة من التطبيقات لهذه المادة ذاتية التعقيم بسبب الخصائص الميكانيكية المرغوبة ومقاومة الفولاذ المقاوم للصدأ للتآكل. وقد ثبت أيضًا أن الأفلام الشفافة الموجودة على هذه الركيزة فعالة في تعقيم بكتيريا B. pumilus(7).

4-صناعة الأدوية والأغذية

نظرًا للتطبيقات المضادة للبكتيريا للأكسدة الضوئية الوسيطة ، فإن هذه العملية تبشر بالقضاء على الكائنات الحية الدقيقة في المناطق التي يكون فيها استخدام عوامل التنظيف الكيميائية أو المبيدات الحيوية غير فعال أو مقيد بموجب اللوائح ، على سبيل المثال في الصناعات الدوائية والغذائية. غير سام وتمت الموافقة عليه من قبل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية لاستخدامه في أغذية الإنسان والأدوية ومستحضرات التجميل والمواد الملامسة للأغذية [90 تم عرض فيلم التغليف المطلي بالبودرة على تثبيط الإشريكية القولونية (ATCC 11775) في المختبر عند تعريضه للإشعاع بضوء.

أظهرت الاختبارات الفعلية على الخس المقطوع المخزن في كيس من الأفلام المغلفة تحت هذا التشعيع أيضًا أن هذه الطريقة فعالة في تقليل مستعمرات الإشريكية القولونية ، مما يشير إلى أن الفيلم المطلي يمكن أن يقلل التلوث الميكروبي على أسطح المنتجات الغذائية الصلبة وبالتالي يقلل خطر نمو الميكروبات في تغليف المواد الغذائية. أظهر التحفيز الضوئي أيضًا فعاليته في تثبيط البكتيريا الأخرى المنقولة بالغذاء مثل Salmonella chloraesuis subsp. و Vibrio parahaemolyticus و Listeria monocytogenes(8).

يعد تطهير الأسطح مهمًا أيضًا في معالجة الأغذية ، حيث يمكن أن تحدث العدوى المنقولة عن طريق الأغذية بسبب انتشار ومقاومة إجراءات التنظيف للجراثيم المسببة للأمراض على أسطح معدات الإنتاج في مثل هذه الصناعات. الدراسات التي أجريت على سلالات الإشريكية القولونية (PHL 1273 توليف curli ، وهو نوع من الملحقات التي تسمح للبكتيريا بالالتصاق بالأسطح وتشكيل الأغشية الحيوية ، وقد تمكنت من تعطيل هذا الكائن باستخدام التيتانيا وأنواع مختلفة من الأشعة فوق البنفسجية. في دراسات الأحداث المظلمة ، بعد التثبيط البكتيري ، لم يتم استرداد أي زراعة بكتيرية بعد 48 ساعة ، مما يشير إلى أن متانة التطهير كانت كافية. تم الإبلاغ أيضًا عن تعاطي المنشطات بالنيتروجين لمحفز تيتانيا الضوئي في دراسة منفصلة باستخدام الضوء المرئي لتعطيل بكتيريا الإشريكية القولونية والبيوفيلم. كما تم التطهير من الإشريكية القولونية باستخدام - تحتوي على الورق وأشعة الأشعة فوق البنفسجية وقد تم عرض(9) .

5- تطبيقات وقاية النبات

من المحتمل أن يكون التطهير التحفيزي مهمًا جدًا في التحكم في الأنواع المسببة للأمراض الموجودة في المحلول المغذي في الزراعة المائية المنتشرة وتعطيلها. يمكن أن تنتقل العديد من مسببات الأمراض النباتية عن طريق الري والمياه المعاد تدويرها المستخدمة في الزراعة المائية. غالبًا ما تستخدم طرق مبيدات الجراثيم التقليدية مبيدات الآفات الكيميائية لتطهير هذه العوامل الممرضة ، ولكنها غالبًا ما تكون ضارة بالحيوانات والبشر والبيئة بسبب سُمّيتها المتبقية. يمكن استخدام التطهير الضوئي لمسببات الأمراض النباتية هذه كأداة جديدة لوقاية النبات وبديل لاستخدام المواد الكيميائية القاسية.

باستخدام غشاء رقيق على ركيزة زجاجية وإشعاع UVA، Enterobacter cloacae SM1 و Erwinia carotovora subsp. تم تعطيل فعالية Caratovora ZL1 ، البكتيريا المعوية الممرضة للنبات والتي تسبب التعفن الأساسي والعفن الطري في مجموعة متنوعة من محاصيل الخضروات ،. بحثت الدراسات اللاحقة في آثار تعاطي المنشطات بمحفز التيتانيا بأصباغ مختلفة حساسة للضوء باستخدام تشعيع الضوء المرئي. وقد تبين أن تطهير البكتيريا المسببة للأمراض النباتية التي تسبب العفن القاعدى والناعم يمكن تنفيذه بكفاءة تحت الضوء المرئي باستخدام هذه المحفزات المخدرة.

كما تبين أن التطهير الضوئي الشمسي باستخدام مفاعلات المعالجة الدفعية ومحفزات تيتانيا الضوئية فعال في تطهير خمس سلالات برية من جنس الفيوزاريوم (F.

and ،F. verticilloides ،F. anthophilum ،F. oxysporum ،equiseti (F. solani) ، أحد مسببات الأمراض النباتية الشائعة. في هذه الحالة ، تم استخدام الإشعاع الشمسي الطبيعي وتمت مقارنة التطهير الضوئي الشمسي بالتطهير الشمسي فقط لهذه الفطريات. وجد أن عملية التحفيز الضوئي أسرع من التطهير الشمسي فقط في جميع التجارب(10).

6-المياه العادمة والنفايات السائلة

يعد استخدام التحفيز الضوئي لمعالجة المياه ومياه الصرف موضوعًا موثقًا جيدًا في الأدبيات ، خاصة فيما يتعلق بالتحفيز الضوئي الشمسي. نظرًا لقدرة التحفيز الضوئي على تمعدن العديد من الملوثات العضوية ، فقد تم استخدامه لمعالجة المياه الجوفية الملوثة من خلال استخدام مفاعلات من النوع المكافئ للتركيز الشمسي. تم استخدام التحفيز الضوئي في المقياس الهندسي للمعالجة التحفيزية الضوئية الشمسية لملوثات المياه المكلورة الثابتة غير القابلة للتحلل الحيوي ، وفي النطاق الميداني لمعالجة النفايات السائلة من مصنع الراتنجات. وقد أثبتت هذه العملية أيضًا فعاليتها في معالجة مياه الصرف الصحي من مادة فلوراسيل(11).

7- معالجة المياه السطحية

في حين أن غالبية دراسات التطهير الضوئي المبلغ عنها يتم إجراؤها باستخدام الماء المقطر أو المحاليل العازلة ، فقد كانت هناك محاولات لتحديد تأثيرات المكونات الكيميائية للمياه السطحية الطبيعية على التحفيز الضوئي. لقد ثبت ، باستخدام عينات المياه السطحية ، أن وجود الأيونات غير العضوية والأحماض الدبالية يقلل من معدل التطهير الضوئي للإشريكية القولونيةُذلت جهود أخرى لتقييم تطبيقات التحفيز الضوئي باستخدام المياه الحقيقية. على سبيل المثال ، تمت دراسة دمج التحفيز الضوئي في عمليات معالجة المياه التقليدية لإزالة المواد العضوية ، والتي لها مستويات متغيرة خلال العام ، في المملكة المتحدة باستخدام ثلاث عينات من المياه السطحية.

أظهرت عينات المياه الطبيعية من نهر Cauca في كالي ، كولومبيا زيادة كبيرة في تركيز الخلايا المستزرعة للإشريكية القولونية بعد 24 ساعة من إيقاف التشعيع. لم يتم ملاحظة ذلك في تجربة التحكم باستخدام معلق E. coli في الماء المقطر. تم استنتاج أنه يجب توخي الحذر عند إجراء التنبؤات بناءً على نماذج بسيطة لأنها لا تمثل بالضرورة عينات من المياه الخام الطبيعية.

تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني ، والأيونات غير العضوية ، والمواد العضوية ، وعلى تعطيل التحفيز الضوئي للإشريكية القولونية عن طريق محاكاة الظروف الطبيعية والبيئية لهذه العوامل باستخدام عينات من الماء المقطر وماء الصنبور. أكدت نتائج هذه الدراسة وغيرها أن النتائج المعملية باستخدام عينات المياه عالية النقاء لا تمثل التطبيق الحقيقي في المياه الطبيعية(12).

8- معالجة المياه

تطبيق آخر للتطهير الضوئي هو في معالجة المياه المغذية. يعد التحكم في تكاثر الطحالب في المياه المغذية أمرًا مهمًا لأن تكاثر البكتيريا الزرقاء السامة في إمدادات مياه الشرب قد تسبب مشاكل صحية للإنسان. يمكن استخدام مبيدات الطحالب المحتوية على النحاس للسيطرة على هذه الإزهار ، ولكن هذه الطريقة تقدم مشاكل بيئية ثانوية.

تمت دراسة تثبيط التحفيز الضوئي لثلاثة أنواع من الطحالب: أنابينا ، وميكروسيستيس ، وميلوسيرا ، باستخدام حبيبات زجاجية مطلية وتشعيع ضوء الأشعة فوق البنفسجية. تم الحصول على تثبيط التحفيز الضوئي الكامل لـ Anabaena و microcystis و Melosira في حوالي 30 دقيقة ، بينما كانت كفاءة تعطيل Melosira أقل إلى حد ما بسبب الجدار السيليسي غير العضوي المحيط بالخلايا.

تم إدخال الخرز الزجاجي المجوف المغطى بطبقة عائمة في عالم متوسط مثبت في نهر ناكدونغ ، كيمهاي ، كوريا. كان هذا الوسط عبارة عن غشاء نصف نافذ بعمق 25 مترًا مربعًا و 2 مترًا. تم قياس تركيزات الكلوروفيل-أ لمدة شهر واحد ، وتبين أنه يمكن تقليل أكثر من 50٪ من تركيز الكلوروفيل-أ باستخدام المحفزات الضوئية والإشعاع الشمسي الطبيعي. ويرد في الشكل 2 صورة للعالم الوسيط التجريبي(13).

الفصل الثاني

دور المركبات البوليميرية في التحفيز الضوئي

الفصل الثاني

دور المركبات البوليميرية في التحفيز الضوئي

1-1 المقدمة

توفر المحفزات الضوئية طريقة مستدامة لمعالجة الملوثات العضوية في مياه الصرف الصحي

وتحويل غازات الدفيئة. تم نشر العديد من الدراسات حول هذا الموضوع في السنوات الأخيرة ، مما يدل على الاهتمام والاهتمام الكبير الذي يلهمه هذا الموضوع في المجتمع وكذلك في العلماء. ظهرت محفزات ضوئية مركبة تعتمد على البوليمرات الموصلة وأكاسيد المعادن كمواد جديدة واعدة ضوئيًا.

لقد ثبت أن البوليمرات الموصلة يمكن أن تحسن بشكل كبير من كفاءة التحفيز الضوئي لأكاسيد المعادن بسبب تفوقها أنشطة التحفيز الضوئي ، الموصلية العالية ، والخصائص الكهروكيميائية والبصرية الفريدة وبالتالي ، فإن مركبات أكسيد البوليمر / المعدن الموصلة تظهر استجابة ضوئية عالية وتمتلك مساحة سطح أعلى تسمح بامتصاص الضوء المرئي ، وإعادة تركيب منخفضة لحاملات الشحن ، وأداء ضوئي عالي. هنا ، نقدم لمحة عامة عن التطورات الأخيرة في

تطوير محفزات ضوئية مركّبة من البوليمر / أكسيد الفلز للملوثات العضوية التحلل وتحويل ثاني أكسيد الكربون من خلال عملية التحفيز الضوئي.

البوليمرات الموصلة ذات فجوات النطاق الضيقة تستطيع امتصاص ضوء المرئي من الشمس.هي بوليمرات موصلة شائعة تستخدم في تطبيقات تحفيز الفوسفات لمعالجة مياه الصرف الصحي وتقليل ثاني أكسيد الكربون مثل فالبوليانيلين (PANI) ، بولي (3،4-إيثيلين ديوكسيثيوفين) (بيدوت) ، بوليبيرول (PPy) ومشتقاتها. (14)

المحفزات الضوئية المركبة العضوية وغير العضوية المعتمدة على بوليمرات موصلة عضوية و ففي هذه المركبات ، تلعب البوليمرات الموصلة دورًا كمصفوفة داعمة لإقحام الجسيمات النانوية لأكسيد المعادن التحفيزي والمحسّسات للضوء في تعزيز امتصاص الضوء في الطيف المرئي ، مما يحسن التحفيز الضوئي.

أن مركبات CP (أكسيد الفلز) تعمل غالبًا كأشباه موصلات نوع pn يمكن تكييفها من خلال الجمع بين p-type CP مع أشباه الموصلات من نوع أكسيد الفلز من النوع n للتغلب على المشاكل المتعلقة بارتفاع المعدل.

تم استخدام PANI و PEDOT و PPy على نطاق واسع حيث تُستخدم لتحضير المحفزات الضوئية المركبة لعمليات التحفيز الضوئي اللازمة في التطبيقات البيئية وتقليل ثاني أكسيد الكربون .

بشكل عام ، هناك نوعان شائعان من CP / مركب على أساس أكسيد الفلز المحفزات الضوئية هي المركب الثنائي و المركب الثلاثي، فالمركبات الثنائية تحتوي على أكسيد فلز انتقالي واحد سي بي. اما المركبات الثلاثية فتتكون من ثنائي واحد مركب أكسيد الفلز (على سبيل المثال ، Fe_3O_4 / TiO_2 و ZnO / Cu_2O) وواحد CP أو أكسيد فلز واحد ومركب ثنائي من CP مع مادة أخرى ، مثل الأنابيب النانوية الكربونية و الجرافين (15).

2-2 المركبات البوليمرية المستخدمة كمحفزات ضوئية

1- مركبات أكسيد المعادن (PANI Polyaniline)

هو أحد أكثر الـ CPs شيوعًا في تطبيقات التحفيز الضوئي بسبب ثباتها العالي ، وقابليتها العالية للمعالجة ، وقابلية ضبط التوصيل و خصائصه البصرية، وبشكل عام ، تمتلك PANI سحابة إلكترونية بديلة طويلة الأمد مما أدى إلى فجوة كبيرة في نطاق الطاقة تبلغ 2.8 فولت. عند تعريضها للأشعة فوق البنفسجية المرئية وفوق البنفسجية ، يمكن لـ PANI أن تعمل بشكل استثنائي e و h (متقبل متبرع) كمحسس ضوئي.

يمكن مزج PANI مع مجموعة واسعة من أكاسيد المعادن ، مثل ZnO، Fe3O4، SnO2، Sn_3O_4 ، TiO_2 ، ، وسبينيل الفريت لتحضير المحفزات الضوئية المركبة.

- مركبات $PANI / TiO_2$

بسبب فجوة النطاق العريض ، يمتص TiO2 بشكل أساسي الأشعة فوق البنفسجية ، والتي تمثل حوالي 3-5 ٪ فقط من ضوء الشمس ، وتحد من قدرتها على التحفيز الضوئي في المرئي المنطقة. ومع ذلك ، يعطي PANI معاملات امتصاص عالية في الضوء المرئي النطاق ، وحاملات الشحن ذات الحركة العالية ، وعدم السمية ، والتوليف المنخفض التكلفة ، وفي بالإضافة إلى ذلك فهو مانح ممتاز للإلكترون. نتيجة لذلك ، غالبًا ما يتم استخدام PANI لتأخير إعادة تركيب أزواج ثقب الإلكترون ، وتعزيز كفاءة فصل الشحنة ، وتحسين كفاءة التحفيز الضوئي لثاني أكسيد التيتانيوم. بشكل عام ، غالبًا ما تكون مركبات $PANI / TiO_2$ ملفقة من خلال عملية أكسدة كيميائية في الموقع. نشاط التحفيز الضوئي.

يمكن تقليل نسبة $PANI / TiO_2$ بشكل كبير بسبب التجمعات الناتجة عن جسيم TiO_2 الاصطدامات ومع ذلك ، فإن جزيئات الأنيلين تميل إلى إنشاء حاجز أمام التجمع عمليات الجسيمات النانوية TiO_2 و PANI تحمي سطح TiO_2 من الانسداد بواسطة الوسطاء. (16)

كان من المفترض أن يكون التأثير التآزري بين PANI و TiO_2 يزيد من نشاط التحفيز الضوئي للمركبات التي تم الحصول عليها كما أن هناك هياكل نانوية

مختلفة TiO_2 يمكن دمجها مع PANI ، مثل مثل nanorods، mesoporous، nanobelts ، و nanotubes.

يمكن تقليل طاقة فجوة النطاق لمركبات PANI / TiO2 إلى 2.77 - 3.1 فولت.

- مركب PANI / ZnO: هو أيضًا أحد أشباه الموصلات التي تم فحصها على نطاق واسع بسبب وفرة وتكلفة منخفضة وسمية منخفضة.

مركب من PANI و ZnO الغني بالعيوب باستخدام طريقة الامتصاص الكيميائي. ال يمكن لـ PANI أحادي الطبقة أن يثبت سطح ZnO. بالإضافة إلى ذلك ، من المتوقع أن سطح ZnO المغطى بجزيئات PANI ينتج عنه محفز ZnO القائم على PANI مع نشاط تحفيزي ضوئي أعلى ، مع منع التآكل الضوئي لـ ZnO ، حتى بالنسبة لـ الشكل أحادي الجزيئي لـ PANI. تحت إشعاع الضوء المرئي ، جزيئات PANI إنشاء انتقال π-π * وتسليم الإلكترونات المثارة إلى نطاق التوصيل (CB) من ZnO ، مما يقلل من طاقة فجوة النطاق لـ ZnO [25]. مركب PANI / ZnO من المتوقع أن تكون المحفزات الضوئية مرشحة واعدة لتصميم النشاط العالي ، المحفزات الضوئية عالية الثبات والضوء المرئي في المستقبل.

2-مركبات PEDOT وأكاسيد المعادن

يُعرف PEDOT بأنه بوليمر موصل يعرض فجوة نطاق ضيقة (E = 1.69 eV)

وقدرة ممتازة على امتصاص الضوء في المناطق المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء. تُظهر المحفزات الضوئية القائمة على PE DOT استقرارًا جيدًا ، وقابلية جيدة لإعادة التدوير ، وقابلية إعادة الاستخدام (17).

لذلك ، تم إقران PEDOT بشكل شائع مع مجموعة واسعة من أكاسيد المعادن مثل

المحفزات الضوئية المركبة. من بينها ، غالبًا ما يتم دمج TiO_2 و ZnO مع PEDOT

في تحضير المركبات لتطبيقات التحفيز الضوئي.

- مركب PEDOT / TiO_2: يعتبر PEDOT بمثابة CP جذاب للاقتران مع TiO2

في المواد المركبة لتطبيقات التحفيز الضوئي المدفوعة بالضوء المرئي. على غرار PANI،

يمكن تحريضه ضوئيًا تحت إشعاع الضوء المرئي لنقل الإلكترونات إلى CB of TiO_2 ، مما يؤدي إلى فصل الثقوب بشكل فعال (h +) والإلكترونات (e−) ويزيد من عدد الشحنات المثارة ضوئيًا المتاحة لدفع التفاعلات الضوئية بشكل كبير.

تم تطوير مركب PEDOT / TiO_2 للتغلب على العيوب المتعلقة بالجزء السفلي نقل الفوتون لسطح TiO_2 عن طريق الدمج في طبقة البوليمر. عمومًا، تعتبر سماكة طلاء PEDOT معلمة مهمة خلال عملية التصنيع ويجب التحكم فيها ، بحيث يمكن أن تكون ناقلات الشحنة الضوئية

يتم نقلها بسهولة من واجهة البوليمر الخارجية إلى طبقة TiO_2 الداخلية. حديثاً، ليو وآخرون. أظهر أداء التحفيز الضوئي المحسن لـ PEDOT إلى TiO_2 الألياف النانوية عن طريق تحسين معدل تحول الثقوب الضوئية .

تم تصنيع مركب الألياف النانوية PEDOT / TiO2 عن طريق الغزل الكهربائي والتكلس

لتشكيل TiO2 ، متبوعًا بإدخال PEDOT باستخدام بلمرة طور البخار.

مركب PEDOT / ZnO: تم استخدام PEDOT لزيادة نشاط التحفيز الضوئي لـ ZnO بسبب مانح الإلكترون الفعال وناقل الإلكترون الجيد عند الضوء المرئي تشعيع.

فقد تم تسخين بسيطة في الحالة الصلبة لتحضير المركبات النانوية PEDOT / ZnO في شكل مسحوق مع اختلاف محتوى ZnO بين (10 - 20) ٪ بالوزن. يمكن للنشاط التحفيزي لهذه المركبات النانوية يتم تعزيزها من خلال دمج الجسيمات النانوية ZnO تحت كل من الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي الإشعاع ، والذي يمكن أن يُعزى إلى الشحنة العالية للفصل بين الإلكترون وأزواج الفتحات في المركب الذي تم الحصول عليه(18).

3-مركبات PPy وأكاسيد المعادن

نظرًا للموصلية الفائقة ، وحركة حامل الشحنة العالية ، ومعامل الامتصاص العالي في الضوء المرئي ، والاستقرار البيئي الجيد ، يعد البولي بيرول (PPy) واحدًا من

معظم المرشحين الواعدين لتطوير محسسات ضوئية مستقرة لتحسين نشاط التحفيز الضوئي وكفاءة تحويل الضوء الشمسي لأكاسيد المعادن.

- مركب PPy / TiO_2: تم استخدام المركبات النانوية PPy / TiO_2 بشكل أساسي في التحلل التحفيزي pho للأنواع العضوية. حاليا ، هناك العديد من الطرق التي يمكن

تُستخدم لتخليق المركبات النانوية PPy / TiO_2 ، مثل الترسيب المشترك الأنودي ، وتقنيات التجميع الذاتي ، والبلمرة الكهروكيميائية الضوئية ، والحرارة المائية ، بالنسبة للتطبيقات البيئية العملية ، تم اعتبار طريقة الأكسدة الكيميائية في الموقع من أكثر التقنيات الواعدة نظرًا لبساطتها ، قابلية استنساخ جيدة ، وإمكانية إنتاج على نطاق واسع. تم تحضير المركبات النانوية PPy / TiO_2 بنجاح باستخدام أكسدة كيميائية سهلة لدور pyr في محلول TiO2 sol المحضر.

بالنسبة لهذا المركب ، كان فيلم PPy يبلغ حوالي 2-3 نانومتر مغلف على سطح TiO_2 ، والذي من المفترض أن يزيد من نشاط التحفيز الضوئي لـتحلل رودامين ب وتقليل ثاني أكسيد الكربون. علاوة على ذلك ، الهياكل النانوية PPy (أي الألياف النانوية والأغلفة النانوية) ، يمكن تصنيعها بواسطة البيرول المؤكسد مباشرة (Py) مونومرات في محلول تحت ظروف أكسدة معتدلة ودرجة حرارة منخفضة (ديميتريجيفيتش وآخرون) (19).

طورت طريقة بسيطة من خطوة واحدة حرارية مائية لتصنيع المركبات النانوية [PPy / TiO2]. وفقًا لهذه الطريقة ، 4.5 نانومتر TiO_2 تم إقران الجسيمات النانوية إلكترونيًا بحبيبات 200-300 نانومتر PPy لتشكيل مستقر مركب ، قادر على التحفيز الضوئي الفعال للضوء المرئي. في هذا المركب ، تعمل جزيئات PPy كمحسّسات ضوئية للضوء المرئي ، ونشاط التحفيز الضوئي لـ

يزيد المركب من خلال نقل الإلكترون المعزز من PPy المتحمس إلى TiO_2 الجسيمات النانوية. الأهم من ذلك ، لقد ثبت أن التركيز العالي من ticles TiO2 النانوية المستخدم في المركب يمكن أن يزيد بشكل كبير من كفاءة التحفيز الضوئي لـ

- مركب PPy / ZnO: فيما يتعلق بنشاط التحفيز الضوئي ، يتبرع PPy بالإلكترونات المستحثة بالفوتون إلى ZnO تحت إشعاع الضوء المرئي ، مما

يؤدي إلى تحسن في نشاط التحفيز الضوئي وانخفاض في إعادة تركيب حاملات الشحنة.

لإنشاء فيلم ضوئي مرن ، مركب جديد من صفائف ZnO-microrod و تم تطوير PPy المودع بالكهرباء مؤخرًا. لتحضير المركب فيلم ، الجزء العلوي من ZnO microrod مغطى أولاً بقشرة PPy رقيقة جدًا ، بينما الجزء السفلي من ZnO microrod مغطى بطبقة قاعدية سميكة PPy. في هذا المركب ، غلاف PPy العلوي يعمل كمحسس ضوئي من خلال الامتصاص من الضوء المرئي ثم تحويل الفوتونات إلى ناقلات حرة (أي الإلكترونات و ثقوب) ، في حين أن الطبقة السفلية PPy الأساسية ستثبت ZnO-microrods على ركيزة مرنة وتسهل نقل الإلكترون إلى الركيزة.

قد كان اقترح أن الفصل الحامل المعجل في واجهة ZnO / PPy يؤدي إلى أ تحسين كبير في نشاط التحفيز الضوئي لأغشية ZnO / PPy المركبة . علاوة على ذلك ، نظرًا للهيكل الفريد الذي يدمج المرونة ، فإن التحفيز الضوئي الذي يحركه ضوء الشمس الخصائص ، والقوة الميكانيكية العالية ، تظهر أفلام ZnO / PPy المركبة إمكانات عالية لاستخدامها في الإلكترونيات المرنة والتطبيقات الأخرى في المجال البيئي(20).

4-المركبات الثلاثية من CP / أكاسيد المعادن

بناءً على القسم أعلاه ، يمكن استنتاج أن المركبات الثنائية لـ CPs و يمكن أن تعزز أكاسيد المعادن بشكل كبير نشاط التحفيز الضوئي لمجاري أشباه الموصلات الفردية في منطقة الضوء المرئي. ومع ذلك ، استعادة وإعادة استخدام المحفزات الضوئية تعتبر أيضًا عوامل مهمة للتطبيقات العملية. في الآونة الأخيرة ، أدت المركبات الثلاثية المستندة إلى CPs وأكاسيد المعادن إلى رؤى جديدة في تصميم وتطوير محفزات ضوئية جديدة متعددة المكونات ذات استخدامات متعددة وغير عادية الممتلكات. لذلك ، يتم إعداد وتصميم متعدد المكونات تعتبر المركبات النانوية لتحسين الأداء التحفيزي ذا أهمية كبيرة. لديها قد تم إثبات أن تشكيل مخطط Z غير المتجانس يمكن أن يثبت بشكل فعال قابلية تنقل الناقل ، في حين أن التفاعلات التآزرية للمكونات يمكن أيضًا الحفاظ على قدرة الأكسدة والاختزال للإلكترونات المتولدة والثقوب لفترة طويلة جدًا. حاليًا ، يتم تحضير المركبات النانوية الثلاثية على أساس CPs وأكاسيد المعادن لجذب إنشاء روابط غير متجانسة في مخطط Z مزيدًا من الاهتمام للتحسينات في خواص أكاسيد الفلزات والمحفزات الضوئية الثنائية المركبة بسبب ميزتين متفوقتين:-

(1) تثبيط تآكل وتثبيت CPs

(2) التعزيز التآزري

من المكونات الثلاثة. من المعتقد بشدة أن المركب النانوي الثلاثي لـ CP ، أكسيد الفلز ومركب آخر سيظهر نشاط تحفيزي ضوئي معزز في من حيث طاقة فجوة النطاق المنخفضة ، ومعدل إعادة التركيب المصغر والامتصاص القوي لـ الضوء المرئي بسبب تأثير التآزر بين المكونات(21).

3-2 آليات إجراء التحفيز الضوئي المستجيب للضوء المرئي مركبات البوليمر / أكسيد المعادن:-

فيما يتعلق بالآلية العامة ، فإن المحفز الضوئي لأشباه الموصلات يمكّن من امتصاص الضوء المرئي من الطيف الشمسي ، مما يتسبب في إثارة الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى CB ويولد أزواج ثقوب إلكترونية. هذه الإلكترونات و ثم يتم نقل الثقوب إلى سطح الحافز الضوئي المركب من أجل التحلل و أكسدة ثاني أكسيد الكربون أو الملوثات. في التركيبات الثنائية للبوليمرات الموصلة وأكاسيد المعادن ، يعمل إجراء البوليمرات كمحسس ضوئي مرئي لتوليد الإلكترونات الضوئية من VB إلى CB ، والتي يمكن نقلها إلى CB من أكاسيد الفلزات. هذا هو الحال بشكل خاص فيما يتعلق بمركب PANI / TiO_2 ، وعمليات الإثارة الضوئية و يمكن أن تتطابق البوليمرات مع بعضها البعض.

إن CB لـ TiO_2 أقل قليلاً من LUMO لـPANI ، وبالتالي يمكن أن يعمل TiO_2 كمغسلة للإلكترونات المولدة ضوئيًا في المركب محفز ضوئي. علاوة على ذلك ، فإن HOMO لـ PANI أعلى من VB لـ TiO_2 ، وبالتالي يمكن أن تعمل PANI كمستقبل للثقوب المتولدة ضوئيًا في كيس البيانات الضوئية المركب. وبالتالي ، فإن الامتصاص والتوصيل الكهربائي لثنائي PANI – TiO_2 مركب تحت إشعاع الضوء المرئي معزز بشكل كبير ، وأعداد أكبر من

يتم إنشاء أزواج ثقب الإلكترون. خاصة ، تحت إشعاع الضوء المرئي ، سوف تقوم PANI تمتص الفوتونات لتحريض الإلكترونات في LUMO ، بينما يمتص TiO_2 الأشعة فوق البنفسجية – المرئية ضوء لإثارة الإلكترونات في CB. بسبب الإمكانات المختلفة لـ PANI و TiO2 ، مثل المذكورة سابقًا ، يمكن نقل الإلكترونات المثارة في LUMO الخاص بـ PANI إلىCB من TiO_2 و h المتولدة

يمكن الانتقال من VB من TiO_2 إلى HOMO من PANI. المستعمل الإلكترونات الضوئية الموجودة على سطح المركب على تقليل H + لتشكيل H2 أو التفاعل مع O2 الممتص على السطح لتوليد • جذور OH ، التي تلعب دورًا رئيسيًا في التحلل من الملوثات. وفي الوقت نفسه ، تمكن الثقوب الضوئية الملوثات من أكسدة المنتجات المعدنية يمكن أن تتطابق مع بعضها البعض.

إن CB لـ TiO_2 أقل قليلاً من LUMO لـPANI ، وبالتالي يمكن أن يعمل TiO_2 كمغسلة للإلكترونات المولدة ضوئيًا في المركب محفز ضوئي. علاوة على ذلك ، فإن HOMO لـ PANI أعلى من VB لـ TiO_2 ، وبالتالي يمكن أن تعمل PANI

كمستقبل للثقوب المتولدة ضوئيًا في كيس البيانات الضوئية المركب. وبالتالي ، فإن الامتصاص والتوصيل الكهربائي لثنائي $PANI - TiO_2$ مركب تحت إشعاع الضوء المرئي معزز بشكل كبير (22).

الفصل الثالث

المناقشة و الاستنتاجات

المناقشة

فقد تم اكتشاف تاثير ثاني اوكسيد التيتانيوم في عام 1967 بواسطة البروفيسور فيجوشيما خروج فقاعات من سطح الالكترود وهذه الفقاعات لا تخرج عندما لا يكون هناك ضوء ووجد فيما بعد ان هذه الفقاعات تتكون من غاز الاوكسجين كذلك اكد ايضا على تولد غاز الهيدروجين على اللاكترود المقابل والذي كان من البلاتين ان الماء تحلل الى اوكسجين وهيدروجين .

يصبح الكترون حزمة التكافؤ في ثاني اكسيد التيتانيوم مثارا عند امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية وينتقل الالكترون e^- إلى حزمة التوصيل تاركا خلفه فجوة موجبة في حزمة التكافؤ h^+ ويصبح ثاني اكسيد التيتانيوم في هذه الحالة مثارة.

فجوة الموجبة +h في ثاني اكسيد التيتانيوم تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين و هيدروكسيل. ويتفاعل الالكترون-e مع جزيء الاكسجين ويعطي انيون مؤكسد قوي جدا. تستمر هذه العملية طالما هناك ضوء متوفر. (1)

في الواقع وجد ان استخدام الطاقة للتخلص من هذه المصادر المتعددة للتلوث البيئي سبب مشكلة اخرى وهي زيادة نسبة انبعاث ثاني اكسيد الكربون في الجو والتي سببت ارتفاع درجة حرارة الكرة الارضية والتي تعرف باسم global warming ، ومن الحكمة هنا ان لا نستمر في استخدام الطاقة كوسيلة مضادة لمكافحة التلوث لأنها بالفعل سببت في مشكلة اخرى لا تقل خطورة عن مشكلة التلوث وفي نفس الوقت لا يمكن ايقاف النهضة التكنولوجية والصناعية.
وفي مثل هذه الظروف لابد من البحث عن بديل لحل هذه المعضلة من خلال ايجاد مادة جديدة لا تسبب ضرر اضافي للبيئة وفي نفس الوقت تعمل على اعادة الظروف البيئية لوضعها الاصلي باستخدام مصادر الطاقة الطبيعية مثل اشعة الشمس والتي هي جزء من التوازن البيئي ومصدر رخيص لطاقة لا تنضب. من هنا جاءت اهمية عملية التحفيز الضوئي photocatalysis .
اكتشف البروفيسور فوجيشيما تأثير ثاني اكسيد التيتانيوم في العام 1967 بواسطة بطريقة غير متوقعة عندما عرض الكترود من ثاني اكسيد التيتانيوم في محلول مائي لضوء قوي، لاحظ فوجيشيما خروج فقاعات من سطح الالكترود، وهذه الفقاعات لا تخرج عندما لا يكون هناك ضوء.

فيما يتعلق بالآلية العامة ، فإن المحفز الضوئي لأشباه الموصلات يمكّن من امتصاص الضوء المرئي من الطيف الشمسي ، مما يتسبب في إثارة الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى CB ويولد أزواج ثقوب إلكترونية. هذه الإلكترونات و ثم

يتم نقل الثقوب إلى سطح الحافز الضوئي المركب من أجل التحلل و أكسدة ثاني أكسيد الكربون أو الملوثات. في التركيبات الثنائية للبوليمرات الموصلة وأكاسيد المعادن ، يعمل إجراء البوليمرات كمحسس ضوئي مرئي لتوليد الإلكترونات الضوئية من VB إلى CB ، والتي يمكن نقلها إلى CB من أكاسيد الفلزات. هذا هو الحال بشكل خاص فيما يتعلق بمركب $PANI / TiO_2$ ، وعمليات الإثارة الضوئية و يمكن أن تتطابق البوليمرات مع بعضها البعض.

الاستنتاجات

1- ان عملية التحفيز الضوئي هي عملية فيزيائية كيميائية لها تطبيقات مفيدة سوف تظهر اثارها على حياتنا في ان يحظى كل منا بهواء نظيف خالي من الجراثيم والبكتريا ونشرب ماء نقي وصحي ونحظى بنوافذ نظيفة وقد نحصل في المستقبل القريب من هذه التقنية على مصادر طاقة غير ظاهرة من الهيدروجين المستخلص من الماء .

2- ان اهم تطبيقات التحفيز الضوئي في المجالات الصحية ومجال تنقية المياه كما تم التطرف المركبات البوليمرية التي تستخدم كمحفزات ضوئية وقد شرح انه لتحضير المحفزات الضوئية المركبة لعمليات التحفيز الضوئي اللازمة في التطبيقات البيئية وتقليل ثاني أكسيد الكربون تستعمل PANI و PEDOT و PPy لتحقيق هذا الغرض.

3- الية التحفيز الضوئي لأشباه الموصلات تتضمن امتصاص الضوء المرئي من الطيف الشمسي ، والتي تؤدي الى إثارة الإلكترونات من نطاق التكافؤ (VB) إلى CB ويولد أزواج ثقوب إلكترونية. هذه الإلكترونات و ثم يتم نقل الثقوب إلى سطح الحافز الضوئي المركب من أجل التحلل و أكسدة ثاني أكسيد الكربون أو الملوثات حيث يعمل إجراء البوليمرات كمحسس ضوئي مرئي لتوليد الإلكترونات الضوئية من VB إلى CB ، والتي يمكن نقلها إلى CB من أكاسيد الفلزات في التركيبات الثنائية للبوليمرات الموصلة وأكاسيد المعادن ،. هذا هو الحال بشكل خاص فيما يتعلق بمركب PANI / TiO_2 ، وعمليات الإثارة الضوئية و يمكن أن تتطابق البوليمرات مع بعضها البعض.

4- ان زيادة كفاءة عملية التحفيز الضوئي تعتبر من العوامل المهمة ومن اجل الوصل لافضل النتائج اجريت العديد من البحوث في مختلف المعامل البحثية

5- تتم عملية التحفيز الضوئي في ضوء المرئي ولس قاصرا على الاشعة فوق البنفسجية حيث يتم الاستفادة من الانارة العادية في المنازل في تنقية الهواء والتخلص من الجراثيم وغيرها من التطبيقات الاخرى.

المصادر

1- كيف يعمل التحفيز الضوئي/tatweernajah
https://tatweernajah.blogspot.com/2013/10/blog-/post_426.html

2-كيف يعمل التحفيز الضوئيPhotocatalysis /د.فلاح سكيك/ منتدى الفيزياء التعليمي http://www.hazemsakeek.com

3-C. Guillard, T.-H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, and P. Lejeune, "Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 11, no. 1-2, pp. 107–113, 2008.

4- J.-H. Kau, D.-S. Sun, H.-H. Huang, M.-S. Wong, H.-C. Lin, and H.-H. Chang, "Role of visible light-activated photocatalyst on the reduction of anthrax spore-induced mortality in mice," *PLoS ONE*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, 2009

5-C. Guillard, T.-H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, and P. Lejeune, "Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 11, no. 1-2, pp. 107–113, 2008.

6-J.-H. Kau, D.-S. Sun, H.-H. Huang, M.-S. Wong, H.-C. Lin, and H.-H. Chang, "Role of visible light-activated photocatalyst on the reduction of anthrax spore-induced mortality in mice," *PLoS ONE*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, 2009.

7-K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Bactericidal activity of copper-deposited TiO_2 thin film under weak UV light illumination," *Environmental Science and Technology*, vol. 37, no. 20, pp. 4785–4789, 2003.

8-P. Evans and D. W. Sheel, "Photoactive and antibacterial TiO_2 thin films on stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9319–9324, 2007.

9-H. Matsubara, M. Takada, and S. Koyama, “Research on application of photoactive TiO_2 to paper,” *Kinoshi Kenkyu Kaishi*, vol. 34, pp. 36–39, 1996.

10-K. S. Yao, D. Y. Wang, C. Y. Chang et al., “Photocatalytic disinfection of phytopathogenic bacteria by dye-sensitized TiO_2 thin film activated by visible light,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 4-7, pp. 1329–1332, 2007.

11-J. Blanco and S. Malato, “Solar photocatalytic mineralization of real hazardous waste water at pre-industrial level,” in *Proceedings of the ASME/JSME/JSES International Solar Energy Conference*, D. E. Klett, R. E. Hogan, and T. Tanaka, Eds., pp. 103–109, San Francisco, Calif, USA, 1994

12-J. Marugán, R. van Grieken, C. Sordo, and C. Cruz, “Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions,” *Applied Catalysis B*, vol. 82, no. 1-2, pp. 27–36, 2008.

13-A. J. Feitz, T. D. Waite, G. J. Jones, B. H. Boyden, and P. T. Orr, “Photocatalytic degredation of the blue-green algal toxin Microcystin-LR in a natural organic-aqueous matrix,” *Environmental Science and Technology*, vol. 33, no. 2, pp. 243–249, 1999.

14-Zhou, Q.; Shi, G. Conducting Polymer-Based Catalysts. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2868–2876

15-Kumar, R.; Ansari, M.O.; Parveen, N.; Oves, M.; Barakat, M.A.; Alshahri, A.; Khan, M.Y.; Cho, M.H. Facile route to a conducting ternary polyaniline@TiO_2/GN nanocomposite for environmentally benign applications: Photocatalytic degradation of pollutants and biological activity. RSC Adv. 2016, 6, 111308–111317

16-Gilja, V.; Novakovi´c, K.; Travas-Sejdic, J.; Hrnjak-Murgi´c, Z.; Kralji´c Rokovi´c, M.; Žic, M. Stability and Synergistic Effect of Polyaniline/TiO2 Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewater. Nanomaterials 2017, 7, 41

17-Katanˇci´c, Z.; Chen, W.-T.; Waterhouse, G.I.N.; Kuši´c, H.; Lonˇcari´c Boži´c, A.; Hrnjak-Murgi´c, Z.; Travas-Sejdic, J. Solar-active photocatalysts based on TiO2 and conductive polymer PEDOT for the removal of bisphenol A. J. Photochem. Photobiol. A 2020, 396, 112546

18-ethelenedioxythiophene)/ZnO nanocomposite and photocatalytic activity. Nanoscale Res. Lett. 2014, 9, 89. [CrossRef] 69. Yan, H.; Zhang, L.; Shen, J.; Chen, Z.; Shi, G.; Zhang, B. Synthesis, property and field-emission behaviour of amorphous polypyrrole nanowires. Nanotechnology 2006, 17, 3446–345

19- Liu, Z.; Liu, Y.; Poyraz, S.; Zhang, X. Green-nano approach to nanostructured polypyrrole. Chem. Commun. 2011, 47, 4421–4423.

20-Ong, W.L.; Low, Q.X.; Huang, W.; van Kan, J.A.; Ho, G.W. Patterned growth of vertically-aligned ZnO nanorods on a flexible platform for feasible transparent and conformable electronics applications. J. Mater. Chem. 2012, 22, 8518–8524

21- Yan, B.; Wang, Y.; Jiang, X.; Liu, K.; Guo, L. Flexible Photocatalytic Composite Film of ZnO-Microrods/Polypyrrole. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 29113–29119

22-Li, C.; Zhou, T.; Zhu, T.; Li, X. Enhanced visible light photocatalytic activity of polyaniline–crystalline TiO2–

halloysite composite nanotubes by tuning the acid dopant in the preparation. RSC Adv. 2015, 5, 98482–98491