



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية - وزارة التعليم العالي والبحث العلمي-

جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي- كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم علوم المادة

رقم الطلب:

سلسلة:

## أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه ل.م.د في الفيزياء

التخصص: فيزياء المواد و أنصاف النواقل

الموضوع:

## " تحضير ودراسة الطبقات الرقيقة المرسبة على مساند مسامية"

من إعداد الطالبة:

شحات خديجة

تاريخ المناقشة: 2023/7/16

أمام اللجنة المكونة من السادة:

<u>الصفة</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>الإسم و اللقب</u>
رئيسا	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	أستاذ التعليم العالي	قوميدان فيصل
ممتحنا	جامعة محمد الصديق بن يحي - جيجل	أستاذ التعليم العالي	بوزرارة فرحات
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف - مسيلة	أستاذ تعليم العالي	مزا هي ف. الزهراء
مساعد مشرف	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	أستاذ التعليم العالي	محجوب ع. الحكيم
مشرفا ومقررا	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	أستاذ التعليم العالي	مسيف عبلة

## الإهداء

إلى صاحب السيرة الطيبة، صاحب الفكر المستنير، مرشدي و ملهمي، إلى من انتظر شوقاً لرؤيتي في أعلى المراتب، إلى أبي الغالي حفظه الله و أطال في عمره و رعاه...

إلى من أثبت علم الوراثة الحديث أنها وراء ذكاء الأبناء، إلى روح أمي الطاهرة رحمها الله و أسكنها فسيح جناته مع الأنبياء و الصديقين...

إلى من لهم الأثر البالغ في تذليل الكثير من الصعاب و العقبات، إلى مصدر فخري و اعتزازي إخوتي حفظهم الله و رعاهم، عبد العزيز، إسماعيل، عبد المجيد، محمد و عبد الحلیم و كل أفراد أسرهم جميعاً.

إلى اللواتي كثيراً ما أخفين سرورهن و فرحتهن خوفاً على مشاعري، إلى اللواتي دائماً يقمن بدعمي و تحفيزي، إلى أخواتي و أخص بالذكر:

الدكتورة نجمة و زوجها و أبنائها.

الأستاذة رقية و زوجها و أبنائها.

إلى من أفضلها عن نفسي، حبيبتي و صديقتي، إلى من هي سبب نضالي في هذه الحياة. غنيمتي في هذه الحياة ابنتي قرة عيني- أنفال-.

إلى الكتاكيت الصغار الذين أتمنى لهم حظاً وافراً من العلم، ينالون به أعلى المراتب: نور اليقين، عبد الجليل، إسلام ، آية.

إلى جميع أساتذتي الكرام

إلى كل من أعرفهن و أحترمهن و أجلهن صديقاتي...

# شكر و عرفان

قال الله تعالى في كتابه العزيز: ﴿...وَمَنْ يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ...﴾ سورة لقمان. الآية (12)

و قال نبيه الكريم صلى الله عليه و سلم: (مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ، لَمْ يَشْكُرِ اللَّهَ عَزَّ وَجَلَّ).

الحمد لله حمدا كثيرا مباركا فيه. ها نحن اليوم نخطو خطواتنا الأخيرة من أجل إنهاء هذا العمل المتواضع تحت إشراف الأستاذة مسيف عبلة و مساعد المشرف الأستاذ محبوب عبد الحكيم.

إن كل عبارات الشكر و الامتنان لتعجز عن التعبير عن جميل العرفان و الشكر و الامتنان للأستاذة المشرفة على هذا العمل. الأستاذة مسيف عبلة نظير مجهوداتها، لإكمال هذا العمل على أكمل وجه، فكل الاحترام و التقدير لك أستاذتي الفاضلة.

كلمة شكر لا تكفي و لا تفي، بمقدار ما نريد أن نوصله لكم من الشكر الجزيل أستاذنا الفاضل محبوب عبد الحكيم، إلا أننا لا نملك سوى هذه العبارات، لنعبر بها عن امتناننا الكبير. فشكرا لكم على كل ما قدمتموه.

شكر خاص لأعضاء لجنة المناقشة كل باسمه، لتفضلهم بتخصيص جزء من وقتهم الثمين، لقراءة و مناقشة هذه الرسالة و إثرائها بأرائهم. الأستاذة:

الأستاذة: قوميدان فيصل رئيسا، الأستاذة: مزاهي فاطمة الزهراء مناقشا و الأستاذة: بوزرارة فرحات مناقشا، الذي لا يفوتني شكره مرة أخرى على المساعدات المقدمة لإجراء بعض التحاليل.

شكرا للزميلة الدكتورة نهاد روابح، للصديقة الوفية الدكتورة رانيا قارة، و لتلميذتي السابقة الدكتورة فائزة صالح. لقد كتبت شموعا، أضاعت دربي في اللحظات الحالكة جزاكن الله عن ذلك خير الجزاء.

لكل الذين قامو بدعمي بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، من الجامعة الأم (جامعة العربي بن مهيدي- أم البواقي-) أو من جامعات أخرى، أخص بالذكر الأستاذ قولي مصطفى و المهندسين (عبد الغاني، الياس عبد الغاني، مختار و الياس) من جامعة سطيف، لكم مني ألف تحية و ألف شكر.

شكر خاص لزوج أختي الأستاذ لخداري عبد المجيد و لكل أفراد أسرتي، خاصة إخوتي لأنهم تقاسموا معي عناء تحضير هذه الرسالة منذ أول لحظة.

ألف شكر و ألف اعتذار من ابنتي أنفال، لصبرها معي طيلة مدة تحضير هذه الرسالة. وفقك الله

حبيبتي.

# الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

01	.....	مقدمة عامة
		الفصل الأول- دراسة مرجعية
05	.....	I-1-1-1- الخزفيات
05	.....	I-1-1-1-1- تعريف الخزفيات
05	.....	I-2-1-1-1- بنية الخزفيات
05	.....	I-1-2-1-1-1- الروابط الكيميائية للخزفيات
06	.....	I-2-2-1-1-1- البنية المجهرية
06	.....	I-3-1-1-1- خصائص الخزفيات
06	.....	I-1-3-1-1-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية
07	.....	I-2-3-1-1-1- الخصائص الحرارية
08	.....	I-3-3-1-1-1- الخصائص الكهربائية
08	.....	I-4-3-1-1-1- الخصائص الميكانيكية
08	.....	I-4-1-1-1- طرق تحضير الخزفيات
08	.....	I-1-4-1-1-1- تهيئة المسحوق
09	.....	I-2-4-1-1-1- التشكيل
09	.....	I-3-4-1-1-1- المعالجة الحرارية
09	.....	I-5-1-1-1- التلييد
09	.....	I-1-5-1-1-1- أنواع التلييد
11	.....	I-2-5-1-1-1- عوامل تنشيط التلييد
12	.....	I-2-1-1- الكاولان
13	.....	I-1-2-1-1- بنية الكاولان
14	.....	I-2-2-1-1- خصائص الكاولان

14	.....1-2-2-1-I الخصائص الفيزيائية
14	.....2-2-2-1-I الخصائص الميكانيكية
14	.....3-2-2-1-I الخصائص الحرارية
15	.....3-2-1-I التحولات الحرارية للكاولان
18	.....4-2-1-I الاستعمالات الرئيسية للكاولان
19	.....3-1-I الخزفيات المسامية
19	.....1-3-1-I تعريف المسامية
20	.....2-3-1-I انماط توزيع المسامات
20	.....3-3-1-I طرق تحضير الخزفيات المسامية
21	.....4-3-1-I تطبيقات الخزفيات المسامية
22	.....4-1-I النشاء
22	.....1-4-1-I أنواع النشاء
23	.....2-4-1-I التركيبة الكيميائية للنشاء
23	.....3-4-1-I الخصائص الفيزيائية للنشاء
23	.....4-4-1-I البنية البلورية و المجهرية لجزئ النشاء
24	.....5-4-1-I التفكك الحراري لجزئ النشاء
24	.....5-1-I أكسيد الزنك ( $ZnO$ )
25	.....1-5-1-I اختياره
25	.....2-5-1-I خصائصه
25	.....1-2-5-1-I الخصائص البلورية
26	.....2-2-5-1-I الخصائص الضوئية
27	.....3-2-5-1-I الخصائص الكهربائية
28	.....4-2-5-1-I الخصائص الكيميائية والتحفيزية
30	.....5-2-5-1-I الخصائص الإلكترونية
33	.....1-2-I عموميات حول المركبات النانوية لأكسيد الزنك
33	.....1-1-2-I تعريف المركبات النانوية

33	.....2-1-2-I أنواع المركبات النانوية لأكسيد الزنك
34	.....2-2-I الطبقات الرقيقة
34	.....1-2-2-I تعريف الطبقات الرقيقة
34	.....2-2-2-I طرق تحضير الطبقات الرقيقة
35	.....1-2-2-2-I طريقة الصول- جال
37	.....3-2-2-I تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك
40	.....4-2-2-I تطبيقات الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك
41	.....1-3-I ظاهرة التلوث المائي
41	.....1-1-3-I تعريف ظاهرة التلوث المائي و أسبابها
41	.....2-3-I الأصباغ
41	.....1-2-3-I تعريفها
42	.....2-2-3-I أنواعها
42	.....1 2-2-3-I أصباغ الأزو
43	.....2-2-2-3-I تحضيرها
43	.....3-2-2-3-I تأثيرها على العضوية (سميتها)
44	.....3-3-I طرق تنقية المياه (طرق إزالة الأصباغ)
45	.....4-3-I الامتزاز
45	.....1-4-3-I تعريف الامتزاز
45	.....2-4-3-I أنواع الامتزاز
47	.....3-4-3-I العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز
47	.....1-3-4-3-I العوامل المتعلقة بالمادة المازة
47	.....2-3-4-3-I العوامل المتعلقة بالمادة الممتزة
47	.....3-3-4-3-I حموضة الوسط
48	.....4-3-4-3-I درجة حرارة الوسط
48	.....5-3-4-3-I زمن التماس
48	.....5-3-I التحفيز الضوئي

48	.....1-5-3-I تعريف التحفيز الضوئي غير المتجانس.
49	.....2-5-3-I مبدأ التحفيز الضوئي غير المتجانس.
50	.....3-5-3-I معدلات الازالة و حركية التحفيز الضوئي غير المتجانس.
51	.....4-5-3-I العوامل المؤثرة على سرعة تحطيم الملونات عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس
	<b>الفصل الثاني- الأجهزة و المواد الأولية المستعملة - طرق التحضير المتبعة-</b>
66	.....1-II أجهزة التحليل المستعملة.
66	.....1-1-II التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية (DRX)
66	.....1-1-1-II مبدأ العمل -قانون براغ.
67	.....2-1-1-II تحديد الأطوار البلورية.
67	.....3-1-1-II قياس الاجهادات و التشوهات الحاصلة في الشبكة البلورية.
68	.....4-1-1-II ثابت الشبكة وأبعاد الخلية.
69	.....5-1-1-II قياس حجم الحبيبات.
70	.....6-1-1-II جهاز التحليل المستعمل.
70	.....2-1-II قياس المسامية.
70	.....1-2-1-II مبدأ القياس.
72	.....2-2-1-II جهاز التحليل المستعمل.
73	.....3-1-II التحليل باستعمال الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-vis).
73	.....1-3-1-II التعريف.
73	.....2-3-1-II الامتصاصية.
74	.....3-3-1-II الانعكاسية.
75	.....4-3-1-II قياس فجوة الطاقة.
75	.....5-3-1-II جهاز التحليل المستعمل.
76	.....4-1-II التحليل عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (MEB).
76	.....1-4-1-II التعريف ومبدأ العمل.
76	.....2-4-1-II التأثيرات مادة – إشعاع.
77	.....3-4-1-II جهاز التحليل المستعمل.

78	.....التحليل باستعمال مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء(FTIR)
78	.....التعريف 1-5-1-II
78	.....مبدأ التحليل 2-5-1-II
78	.....جهاز التحليل المستعمل 3-5-1-II
79	.....التحليل الحراري التفاضلي(ATD) والحراري الكتلي(ATG)
79	.....المبدأ 1-6-1-II
79	.....جهاز التحليل المستعمل 2-6-1-II
80	.....التحليل باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)
80	.....التعريف 1-7-1-II
80	.....المبدأ 2-7-1-II
81	.....جهاز التحليل المستعمل 3-7-1-II
82	.....المواد الأولية المستعملة وتحليلها 2-II
82	.....المواد الأولية المستعملة في تحضير المساند الخزفية 1-2-II
82	.....كاولان جبل دباغ من النوع (DD1) 1-1-2-II
82	.....التحليل الكيميائي لمسحوق الكاولان (DD1) 1-1-1-2-II
83	.....التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX) 2-1-1-2-II
84	.....التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) 3-1-1-2-II
85	.....التحليل الحراري التفاضلي والحراري الكتلي لمسحوق (DD1) 4-1-1-2-II
86	.....التحليل الحبيبي لمسحوق الكاولان (DD1) 5-1-1-2-II
87	.....التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء (FTIR) 6-1-1-2-II
89	.....نشأة الذرة 2-1-2-II
89	.....صيغتها الكيميائية 1-2-1-2-II
90	.....التركيب الكيميائي لنشأة الذرة 2-2-1-2-II
91	.....التحليل الحبيبي و التحليل المورفولوجي لنشأة الذرة 3-2-1-2-II
92	.....تحليل مسحوق نشأة الذرة بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX) 4-2-1-2-II
92	.....التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء(FTIR) 5-2-1-2-II

94	..... II -2-2- المواد الأولية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة
96	..... II-2-3- الملون المستعمل (Orange II)
96	..... II -2-3-1- تعريفه
96	..... II-2-3-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية
97	..... II-2-3-3- طيف امتصاصه
98	..... II-2-3-4- سبب اختياره
98	..... II-3- طرق التحضير
98	..... II-3-1- تحضير المساند الخزفية المسامية على شكل أقراص (Les pastilles)
101	..... II-2-3-2- تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم
101	..... II-2-3-1- تقنية غمس-سحب (Dip-Coating)
102	..... II -2-2-3- خطوات تحضير الطبقات الرقيقة
105	..... II -3-3- تحضير محلول الملون (Orange II)
105	..... II -4- تقييم نشاط التحفيز الضوئي غير المتجانس
106	..... II -1-4- البروتوكول التجريبي الخاص بالتحفيز الضوئي
	<b>الفصل الثالث- تحليل العينات المحضرة</b>
112	..... III-1- تحليل المساند الخزفية المسامية
112	..... III-1-1- التحليل بجهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)
116	..... III-2-1- التحليل بواسطة جهاز قياس المسامية
120	..... III-3-1- التحليل باستعمال مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)
121	..... III-4-1- التحليل باستعمال المجهر الالكتروني الماسح (MEB)
124	..... III-5-1- تأثير إضافة النشاء على الكتلة الحجمية للعينات المحضرة
126	..... III-2- تحليل الطبقات الرقيقة
126	..... III-1-2- الطبقات الرقيقة أكسيد الزنك النقي (غير المطعم)
127	..... III-1-1-2- التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية (DRX)
131	..... III-2-1-2- التحليل باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)
133	..... III-3-1-2- التحليل باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

134	.....III-2-1-4- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
135	.....III-2-1-5- التحليل باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)
136	.....III-2-2- الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير النقي (المطعم)
137	.....III-2-2-1- الطبقات الرقيقة المطعّمة بالكوبالت Co
137	.....III-2-2-1-1- التحليل بجهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)
141	.....III-2-2-2-1- التحليل بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)
144	.....III-2-2-3- التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)
145	.....III-2-2-4- التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)
146	.....III-2-2-5- التحليل بمجهر القوة الذرية (AFM)
147	.....III-2-2-2- الطبقات الرقيقة المطعّمة بالألمنيوم Al
147	.....III-2-2-2-1- التحليل بالأشعة السينية (DRX)
151	.....III-2-2-2-2- التحليل بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)
154	.....III-2-2-2-3- التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

#### الفصل الرابع- نشاط التحفيز الضوئي للعينات المحضرة

160	.....IV-1- التحفيز الضوئي باستعمال الأشعة فوق البنفسجية
160	.....IV-1-1- التحفيز الضوئي باستعمال الأشعة فوق البنفسجية للعينات النقية
160	.....IV-1-1-1- دراسة التحلل المائي والضوئي للملون (Orange II)
162	.....IV-1-1-2- دراسة الامتزاز
162	.....IV-1-1-2-1- تأثير إضافة النشاء
164	.....IV-1-1-2-2- تأثير وجود الطبقات الرقيقة
167	.....IV-2-1- نشاط التحفيز الضوئي للعينات (DD1Zn)
167	.....IV-2-1-1- أطياف الامتصاص
170	.....IV-2-2-1- بيانات الانعكاسية للعينات المستعملة
171	.....IV-3-1- نشاط التحفيز الضوئي للعينات (DD1AZn)
171	.....IV-3-1-1- أطياف الامتصاص
173	.....IV-3-2-1- بيانات انعكاسية العينات المستعملة

174	.....3-3-1-IV معدلات الازالة
177	.....4-3-1-IV حركية التفاعل
180	.....5-3-1-IV آلية التفاعل
182	.....4-1-IV إعادة الاستعمال
182	.....1-4-1-IV إعادة تدوير المحفز دون إخضاعه للمعالجة الحرارية
184	.....2-4-1-IV إعادة تدوير المحفز بعد إخضاعه للمعالجة الحرارية
185	.....5-1-IV التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية للعينات (DD1AZnCo)
186	.....1-5-1-IV أطياف الامتصاص
186	.....2-5-1-IV معدلات الازالة
189	.....3-5-1-IV آلية التفاعل
190	.....4-5-1-IV حركية التفاعل
192	.....2-IV التحفيز الضوئي باستعمال أشعة الشمس
190	.....1-2-IV أطياف الامتصاص
193	.....2-2-IV بيانات انعكاسية العينات المستعملة
194	.....3-2-IV معدلات الازالة
197	.....4-2-IV آلية التفاعل
198	.....5-2-IV حركية التفاعل

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول دراسة مرجعية

- 6 الشكل (1-I): البنية المجهرية لعينة خزفية (أ)، رسم تخطيطي للبنية المجهرية للخزفيات (ب).....
- 7 الشكل (2-I): قيم طاقة الربط لبعض الروابط الكيميائية التي تحتويها المركبات الخزفية.....
- 11 الشكل (3-I): أمثلة على الهياكل المجهرية الحقيقية (المقاطع المستوية) لـ (1) المرحلة الأولية من التليد، (2) المرحلة المتوسطة، (3) المرحلة النهائية.....
- 13 الشكل (4-I): البنية البلورية للكاولينيت.....
- 14 الشكل (5-I): بعض الخصائص الفيزيائية للكاولان.....
- 15 الشكل (6-I): بعض الخصائص الحرارية للكاولان.....
- 16 الشكل (7-I): مخطط توضيحي لمنحنيات التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي لعينة خزفية.....
- 18 الشكل (8-I): البنية البلورية للميليت و للكريستوباليت.....
- 20 الشكل (9-I): بيانات أنماط توزيع الفراغات.....
- 24 الشكل (10-I): صور حقيقية بالمجهر الإلكتروني الماسح لأشكال حبيبات بعض أنواع النشاء: (أ) الزرة، (ب) الموز الأخضر، (ج) القمح و (د) البطاطا.....
- 26 الشكل (11-I): اشكال بنية أكسيد الزنك البلورية.....
- 29 الشكل (12-I): صورة لتغيرات شحنة سطح أكسيد الزنك حسب (pH) الوسط.....
- 30 الشكل (13-I): وضعية كلا من حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ في الحالات: (1) نصف ناقل، (2) عازل، (3) ناقل.....
- 31 الشكل (14-I): رسم تخطيطي للبنية الإلكترونية لأكسيد الزنك السداسي.....
- 32 الشكل (15-I): تمثيل مبسط للبنية الإلكترونية لنصف ناقل مثالي (نقي)، من النوع n و من النوع p.....
- 33 الشكل (16-I): صور المجهر الإلكتروني الماسح لبعض المركبات النانوية لأكسيد الزنك.....
- 35 الشكل (17-I): مخطط يوضح بعض تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة.....
- 36 الشكل (18-I): مخطط توضيحي لتحضير مركبات نانوية مختلفة بطريقة الصول-جال.....
- 38 الشكل (19-I): بنية الكوبالت Co.....
- 40 الشكل (20-I): رسم تخطيطي يوضح جوار شوائب الألمنيوم Al في هيكل وورترزيت لأكسيد الزنك (ZnO).....

- 42 ..... الشكل (21-I): التركيب الكيميائي لصبغة نسيجية.
- 43 ..... الشكل (22-I): التركيب الجزيئي (a) لأصباغ أزو أحادية، (b) أصباغ أزو ثنائية.
- 44 ..... الشكل (23-I): بعض طرق معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية.
- 45 ..... الشكل (24-I): ملخص لأهم خصائص الامتزاز الفيزيائي.
- 46 ..... الشكل (25-I): الامتزاز الفيزيائي.
- 46 ..... الشكل (26-I): ملخص لأهم خصائص الامتزاز الكيميائي.
- 47 ..... الشكل (27-I): الامتزاز الكيميائي.
- 50 ..... الشكل (28-I): مخطط توضيحي لآلية التحفيز الضوئي غير المتجانس.
- الفصل الثاني الأجهزة و المواد الأولية المستعملة - طرق التحضير المتبعة.**
- 66 ..... الشكل (1-II): صورة توضح مبدأ انعراج الأشعة السينية.
- 68 ..... الشكل (2-II): تغيرات مواضع القمم حسب الاجهادات المطبقة.
- 69 ..... الشكل (3-II): تحديد قيمة عرض نصف الارتفاع.
- 70 ..... الشكل (4-II): صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية.
- 71 ..... الشكل (5-II): مبدأ عمل مقياس المسامية الزئبقي.
- 72 ..... الشكل (6-II): نمط توزيع الفراغات لعينة خزفية.
- 72 ..... الشكل (7-II): صورة لجهاز مقياس المسامية الزئبقي.
- 73 ..... الشكل (8-II): أهم الانتقالات الممكنة نتيجة الإثارة بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية.
- 75 ..... الشكل (9-II): بيان تغيرات الانعكاسية و المشتق الأول للانعكاسية بدلالة طول الموجة.
- 76 ..... الشكل (10-II): صورة لمطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية المستعمل.
- 77 ..... الشكل (11-II): (أ) رسم بياني لنواتج تفاعل المادة - إلكترون (ب) إجابة التفاعل لحزمة الإلكترون مع سطح العينات.
- 77 ..... الشكل (12-II): صورة المجهر الإلكتروني الماسح تابع لجامعة أم البواقي.
- 79 ..... الشكل (13-II): صورة لمطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء المستعمل.
- 80 ..... الشكل (14-II): جهاز التحليل الحراري الكتلّي و التفاضلي المستعمل (مأخوذة من البطاقة التقنية للجهاز).
- 81 ..... الشكل (15-II): مخطط لمبدأ عمل مجهر القوة الذرية (AFM).

- 81 ..... الشكل (II-16): صورة لجهاز مجهر القوة الذرية (AFM)
- 84 ..... الشكل (II-17): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان (أ) -(DD1) غير المكلسن، (ب)- (DD1) المكلسن عند درجة الحرارة (600°C).....
- 84 ..... الشكل (II-18): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق (DD1) المستعمل.....
- 86 ..... الشكل (II-19): التحليل الحراري التفاضلي والكتلي لمسحوق (DD1) تحت سرعة تسخين (5°C/min).....
- 87 ..... الشكل (II-20): منحنى التحليل الحبيبي للكاولان (DD1) المكلسن.....
- 89 ..... الشكل (II-21): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق (DD1) قبل و بعد الكلسنة.....
- 90 ..... الشكل (II-22): أ- صورة لحبات الذرة، ب- بنية جزئ نشاء الذرة.....
- 91 ..... الشكل (II-23): بنية جزئ (أ) الأميلوز، (ب) الأميلوبكتين.....
- 91 ..... الشكل (II-24): (أ)- صورة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق نشاء الذرة، (ب)- توزيع حجم الحبيبات لنشاء الذرة.....
- 92 ..... الشكل (II-25): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق نشاء الذرة.....
- 94 ..... الشكل (II-26): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق نشاء الذرة.....
- 97 ..... الشكل (II-27): طيف امتصاص (Orange II).....
- 98 ..... الشكل (II-28): مخطط توزيع الصفة الغالبة بالنسبة لـ (pH) في محلول (Orange II).....
- 99 ..... الشكل (II-29): صورة (أ) الساحق الآلي و ملحقاته، (ب) آلة الكبس المحوري وملحقاتها.....
- 100 ..... الشكل (II-30): مخطط يوضح المراحل المتبعة لتحضير المساند الخزفية.....
- 102 ..... الشكل (II-31): صورة للجهاز المستعمل للطلاء بتقنية غمس-سحب.....
- 103 ..... الشكل (II-32): المخطط المتبع مع الأدوات و المواد المستعملة خلال عملية تحضير الطبقات الرقيقة.....
- 104 ..... الشكل (II-33): صورة للفرن المستعمل في المعالجة الحرارية.....
- 106 ..... الشكل (II-34): منظومة التحفيز الضوئي المستعملة خلال هذا العمل.....
- الفصل الثالث تحليل العينات المحضرة**
- 113 ..... الشكل (III-1-أ -): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1150°C).....

- 114 الشكل (III-1-ب -): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1200°C).....
- 114 الشكل (III-1-ج -): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1250°C).....
- 115 الشكل (III-1-د -): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1300°C).....
- 117 الشكل (III-2): مقارنة نمط توزيع المسامات للعينات المحضرة من (DD1) ومن (DD1+10% نشاء) الملبدة عند درجتي حرارة مختلفة.....
- 119 الشكل (III-3): تغيّر متوسط قطر المسام و نسبة المسامية بدلالة درجة حرارة التلييد للعينات المحضرة من (DD1 + 10% نشاء).....
- 120 الشكل (III-4): تأثير درجة حرارة التلييد على نمط توزيع المسامات للعينات المحضرة من (DD1+10% نشاء).....
- 121 الشكل (III-5): منحنيات الأشعة تحت الحمراء للعينات المحضرة من (DD1) و من (DD1+10% نشاء) ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 122 الشكل (III-6): صور المجهر الإلكتروني الماسح للمساند المحضرة انطلاقاً من (DD1) فقط و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 123 الشكل (III-7): صور المجهر الإلكتروني الماسح للمساند المحضرة انطلاقاً من (DD1+10% نشاء) و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 126 الشكل (III-8): تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة درجات حرارة التلييد للعينات المحضرة من DD1 و من (DD1+10% نشاء).....
- 127 الشكل (III-9): منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1Zn).....
- 128 الشكل (III-10): منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1AZn).....
- 130 الشكل (III-11): كتلة أكسيد الزنك المرسبة على نوعين من المساند التي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة.....
- 132 الشكل (III-12): بيان تغيرات الانعكاسية للعينات (DD1Zn) و للعينات (DD1AZn).....
- 133 الشكل (III-13): قيم فجوة الطاقة Eg للعينات (DD1Zn) و (DD1AZn).....

- 134 ..... الشكل (III-14): منحنيات أطيف الأشعة تحت الحمراء للعينات (DD1AZn) .....
- 135 ..... الشكل (III-15): صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات (DD1AZn) .....
- 136 ..... الشكل (III-16): صور مجهر القوة الذرية ثلاثية الأبعاد (5µm. µm5) للعينات (DD1Zn) .....
- 138 ..... الشكل (III-17): أطيف انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1AZnCo) .....
- 139 الشكل (III-18): انحراف قمم الانعراج بدلالة نسبة التطعيم بالكوبالت Co للعينات  
.....(DD1AZnCo)
- 140 الشكل (III-19): تغيرات متوسط حجم الحبيبات و كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم بالكوبالت  
..... للعينات (DD1AZnCo)
- 142 ..... الشكل (III-20): أطيف الانعكاسية للعينات (DD1AZnCo) .....
- 143 ..... الشكل (III-21): أطيف الامتصاصية للعينات (DD1AZnCo) .....
- 144 الشكل (III-22): تغيرات قيم فجوة الطاقة بدلالة تركيز الكوبالت Co للعينات  
.....(DD1AZnCo)
- 145 ..... الشكل (III-23): أطيف الأشعة تحت الحمراء للعينات (DD1AZn) و (DD1AZnCo) .....
- 146 ..... الشكل (III-24): صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات (DD1AZnCo) .....
- 147 ..... الشكل (III-25): صور ثلاثية الأبعاد بمجهر القوة الذرية (AFM) للعينات (DD1AZnCo) .....
- 148 ..... الشكل (III-26): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1AZnAl) .....
- 149 الشكل (III-27): انحراف قمم الانعراج للعينات (DD1AZnAl) بدلالة نسبة  
التطعيم بالألمنيوم .....
- 150 الشكل (III-28): حجم الحبيبات و كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم  
..... للعينات (DD1AZnAl)
- 152 الشكل (III-29): منحني تغيرات انعكاسية الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بنسب  
مختلفة من الألمنيوم (3%، 5% و 7%) مرسبة على المساند المحضرة من (10 + DD1 % نشاء)  
ومعالجة عند (1150°C) .....
- 153 ..... الشكل (III-30): منحنيات تغيرات الامتصاصية للعينات (DD1AZnAl) .....
- 154 ..... الشكل (III-31): قيم فجوة الطاقة للعينات (DD1AZnAl) بدلالة تركيز الألمنيوم Al .....
- 155 ..... الشكل (III-32): صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات (DD1AZnAl) .....

## الفصل الرابع-

### نشاط التحفيز الضوئي للعينات المحضرة

- 161 الشكل (1-IV): منحى تغيرات الامتصاصية في غياب المحفز للمحلول الملون (Orange II).....
- 163 الشكل (2-IV): منحنيات امتصاصية محلول (Orange II) في الظلام بوجود المساند من النوع (أ) -DD1-، (ب) -DD1A-.....
- 163 الشكل (3-IV): صور المحاليل و المساند من النوع: (أ) - (DD1)، (ب) - (DD1A) بعد 6 ساعات من الامتزاز.....
- 165 الشكل (4-IV): تغيرات امتصاصية محلول (Orange II) ، بدلالة طول الموجة عند ازمنة مختلفة في وجود: (أ) - العينات (DD1Zn)، (ب) - العينات (DD1AZn).....
- 166 الشكل (5-IV): صور العينات من النوع: (أ) - (DD1Zn)، (ب) - (DD1AZn) وكذا محلول الملون بعد 6 ساعات من الامتزاز.....
- 167 الشكل (6-IV): قيم نسبة إزالة الملون (Orange II) (D%) عن طريق الامتزاز عند أزمنة مختلفة من التلامس في وجود العينات من النوع: (أ) - (DD1Zn) و (ب) - (DD1AZn).....
- 169 الشكل (7-IV): منحنيات تغير طيف الامتصاصية للملون، بدلالة طول الموجة، عند أزمنة مختلفة من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية في وجود العينات من النوع (DD1Zn)، المساند المستعملة معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 170 الشكل (8-IV): تغير لون المحلول بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس لمدة 6 ساعات تحت الأشعة فوق البنفسجية، و باستعمال العينات (DD1Zn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 171 الشكل (9-IV): منحنيات تغير انعكاسية قبل وبعد استعمال العينات (DD1Zn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 172 الشكل (10-IV): منحنيات طيف الامتصاص للملون بدلالة طول الموجة عند أزمنة مختلفة في وجود العينات (DD1AZn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 173 الشكل (11-IV): صورة للمحلول الملوث بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس لمدة 6 ساعات و باستعمال العينات (DD1AZn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 175 الشكل (12-IV): تغيرات انعكاسية قبل وبعد استعمال العينات (DD1AZn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....

- 175 الشكل (13-IV): معدلات ازالة الملون المدروس (Orange II) بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV) في وجود العينات (1) (DD1Zn)، (2) (DD1AZn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 177 الشكل (14-IV): معدلات ازالة الملون المدروس (Orange II) تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) لمدة 6 ساعات باستعمال العينات (DD1Zn) و العينات (DD1AZn)، المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 179 الشكل (15-IV): تغيرات  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  للعينات (DD1AZn) بدلالة زمن التعرض للأشعة فوق البنفسجية. المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 181 الشكل (16-IV): معدلات إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال العينة (DD1AZn) (1150°C) في وجود محاليل مثبطة لعمل الجذور الحرة.....
- 183 الشكل (17-IV): قيم إزالة الملون المدروس بعد ثلاث استعمالات متتالية دون أي معالجة.....
- 183 الشكل (18-IV): بيان تغيرات الانعكاسية بدلالة طول الموجة وكذا صور العينة DD1AZn بعد كل استعمال في إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي.....
- 185 الشكل (19-IV): (أ)-تغيرات الانعكاسية بدلالة طول الموجة للعينة المعالجة حرارياً (DD1AZn) بعد كل استعمال في إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي و (ب)-قيم إزالة الملون المدروس بعد استعمالين متتاليين للمحفز (DD1AZn) (1150°C) بعد معالجته حرارياً.....
- 188 الشكل (20-IV): تغيرات الامتصاصية لمحلول الملون في وجود العينات (DD1AZnCo) بنسب مختلفة من الكوبالت.....
- 189 الشكل (21-IV): صورة لمحلول الملون المدروس بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس لمدة 4 ساعات تحت الأشعة فوق البنفسجية باستعمال العينات (DD1AZnCo).....
- 190 الشكل (22-IV): معدلات إزالة الملون باستعمال العينة (5% Co) (DD1AZnCo) في وجود المحاليل المثبطة.....
- 191 الشكل (23-IV): تغيرات كلا من: أ- النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و ب-  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  للعينات (DD1AZnCo) بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية.....
- 193 الشكل (24-IV): تغيرات الامتصاصية لمحلول الملون في وجود العينات (DD1AZnAl) المحرصة ضوئياً بأشعة الشمس.....

- 194 الشكل (25-IV): تغيرات انعكاسية العينات (DD1AZnAl) قبل و بعد استعمالها كمحفزات  
ضوئية تحت أشعة الشمس.....
- 197 الشكل (26-IV): معدلات إزالة الملون عن طريق كلا من الامتزاز والتحفيز الضوئي عن طريق  
أشعة الشمس في وجود العينات (DD1AZnAl).....
- 198 الشكل (27-IV): معدلات الازالة في وجود المحاليل المثبطة لعمل الجذور الحرة باستعمال العينة  
(5%) (DD1AZnAl). المحرصة ضوئيا بأشعة الشمس لمدة 4 ساعات.....
- 199 الشكل (28-IV): تغيرات كلا من أ-النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و ب-  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  للعينات (DD1AZnAl) بدلالة  
زمن الإضاءة بأشعة الشمس.....

## قائمة الجداول

### الفصل الأول دراسة مرجعية

- 6 ..... الجدول (1-I): جدول يوضح بعض الخصائص الحرارية لبعض المواد الخزفية.....
- 22 ..... الجدول (2-I): مكونات بعض أنواع النشاء.....
- 26 ..... الجدول (3-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ).....
- 27 ..... الجدول (4-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ).....
- 28 ..... الجدول (5-I): اهم الخصائص الكيميائية لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ).....
- 37 ..... الجدول (6-I): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت.....
- 38 ..... الجدول (7-I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم.....

### الفصل الثاني الأجهزة و المواد الأولية المستعملة - طرق التحضير المتبعة

- 83 ..... الجدول (1-II): التركيب الكيميائي للكاولان المستعمل (DD1).....
- 88 ..... الجدول (2-II): قيم الامتصاص لمسحوق الكاولان (DD1) قبل و بعد الكلسنة.....
- 89 ..... الجدول (3-II): بعض خصائص نشاء الذرة.....
- 90 ..... الجدول (4-II): التركيب الكيميائي لنشاء الذرة.....
- 93 ..... الجدول (5-II): قمم الامتصاص في مسحوق نشاء الذرة.....
- 94 ..... الجدول (6-II): المواد الكيميائية المستعملة و بعض خصائصها الفيزيائية.....
- 97 ..... الجدول (7-II): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للملون (Orange II).....
- 106 ..... الجدول (8-II): الشروط التجريبية المتبعة.....

### الفصل الثالث تحليل العينات المحضرة

- 116 ..... الجدول (1-III): نسبة المسامية، متوسط قطر المسام و إجمالي مساحة سطح المسام للعينات المحضرة من (DD1) و من ( $10\% + DD1$  نشاء) الملبدة عند درجتي حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}C$ ) و ( $1250^{\circ}C$ ).....
- 118 ..... الجدول (2-III): نسبة المسامية، متوسط قطر المسام و إجمالي مساحة سطح المسام للعينات المحضرة من ( $10\% + DD1$  نشاء) الملبدة عند درجات حرارة مختلفة.....
- 125 ..... الجدول (3-III): قطر، كتلة، و كذا نسبة تقلص العينات المحضرة من الكاولان دون نشاء بدلالة درجة حرارة التلييد.....

- 125 الجدول (4-III): قطر، كتلة، وكذا نسبة تقلص العينات المحضرة من الكاولان مع إضافة النشاء بدلالة درجة حرارة التليد.....
- 131 الجدول (5-III): قيم متوسط حجم الحبيبات (D) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المرسبة على نوعين من المساند ومعالجة عند نفس درجات الحرارة.....
- 141 الجدول (6-III): ثوابت الشبكة وحجم الخلية للعينات (DD1AZnCo) بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم (36-1451).....
- 151 الجدول (7-III): ثوابت الشبكة و حجم الخلية للعينات (DD1AZnAl) بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم (36-1451).....
- الفصل الرابع نشاط التحفيز الضوئي للمحفزات المحضرة**
- 164 الجدول (1-IV): نسبة إزالة الملون عند ازمنة مختلفة عن طريق الامتزاز في وجود المساند من النوع (DD1) و (DD1A).....
- 179 الجدول (2-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZn).....
- 188 الجدول (3-IV): قيم نسبة إزالة ملون (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الطبقات الرقيقة (DD1AZnCo)، تحت الأشعة فوق البنفسجية.....
- 192 الجدول (4-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZnCo).....
- 195 الجدول (5-IV): معدلات إزالة ملون (Orange II) عند فترات زمنية مختلفة من الإضاءة بأشعة الشمس في وجود العينات (DD1AZnAl).....
- 199 الجدول (6-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZnA).....

## أهم المصطلحات

باللغة الإنجليزية	باللغة العربية
Ceramics	الخرفيات
Kaolin Djebel Debbagh (DD)	كاولان جبل دباغ
Clays	الأطيان
Sintering	التلبيد
Porosity	مسامية
Mullite phase	طور الميليت
Samples	العينات
Reflectance (R%)	الانعكاسية
Absorbance (A)	الامتصاصية
Wavenumber	العدد الموجي
Atomic force microscopy (AFM)	مجهر القوة الذرية
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء
X-ray diffraction (XRD)	إنحراف الأشعة السينية
Nanoparticles	الدقائق النانوية
Dip- Coating	تقنية غمس-سحب

Thin films	الطبقات الرقيقة
Band gap energy ( $E_g$ )	طاقة الفجوة
Dislocation density ( $\delta$ )	كثافة الانحلاعات
Wavelength ( $\lambda$ )	طول الموجة
Substrats	المساند (الركائز)
Calcination	الكلسنة
Heterogeneous photocatalysis	التحفيز الضوئي غير المتجانس
Adsorption	الإمتزاز
Photolysis	التحلل الضوئي
Degradation Rate (D%)	معدل التدهور
lattice constant	ثابت الشبكة
Doping	التطعيم
Semiconductors	أنصاف النواقل
Dyes	الأصبغ
Water pollution	التلوث المائي

مقدمة عامة

في الآونة الأخيرة احدث علم النانوتكنولوجيا وتطبيقاته ثورة حقيقية على الساحة العلمية، تسارعت الاكتشافات في هذا المجال بخطى عملاقة، فزادت الأبحاث من أجل تحضير المركبات النانوية. بل تعدت هذه الأبحاث فيما بعد إلى اختبار هذه المركبات، وتوسعت بذلك مجالات استعمالها، كالألواح الشمسية، الإلكترونيات و البصريات، في الطب، في البيولوجيا، بطاريات الليثيوم، وفي مجال الحفاظ على البيئة والمحيط وعلاج الاختلالات التي تصيبهما. نظرا للخصائص الفريدة التي تبديها هذه المركبات، حضيت طرق تحضيرها بالاهتمام الأكبر من قبل الباحثين، وكانت الأكاسيد المعدنية نصف الناقلة مثل (ZnO) و (SnO<sub>2</sub>) و (TiO<sub>2</sub>) هي المكونات الرئيسية لهذه المركبات النانوية في اغلب الأحيان.

من جهة أخرى ونتيجة ارتفاع الأنشطة الصناعية، تزايدت ظاهرة التلوث البيئي بصفة عامة، والتلوث المائي على وجه الخصوص، ونظرا لأهمية الماء في الحياة البيئية، عملت العديد من الجهات على محاولة إيجاد حلول لهذه الكارثة البيئية، المتمثلة في التلوث المائي، خاصة الناتج عن المخلفات الصناعية، التي غالبا ما يتم تصريفها مباشرة في المسطحات المائية دون معالجة. تعتبر مخلفات الصناعات النسيجية المسبب الرئيسي لهذا التلوث، على اعتبار أنها تحوي على ملوثات عضوية، تتمثل أساسا في الأصباغ والملونات، التي هي في أغلب الأحيان عبارة عن مركبات عضوية، ذات ذوبانية عالية في الماء، سامة وغير قابلة للتحلل بيولوجيا. وهكذا أصبح القضاء على هذه الأصباغ من المياه، الموضوع الرئيسي للعديد من الدراسات والأبحاث الحالية. ففي هذا الصدد، تم استخدام العديد من الطرق و الأساليب الفيزيائية والكيميائية، و يعتبر كل من الامتزاز والتحفيز الضوئي تقنيتين واعدتين في ميدان تنقية المياه بإزالة الأصباغ منها.

بالرغم من مزايا تقنية الامتزاز والدور المنظور للمواد النانوية كمواد مازة في إزالة الأصباغ من الماء، و الاستخدام على نطاق واسع لهذه التقنية، إلا أنها بالإضافة إلى كونها تستغرق وقتاً طويلاً، لا تؤدي إلى تدهور الصبغة، بل تقلل فقط من تركيزها في المسطحات المائية، لهذا اعتبرت العديد من الدراسات التحفيز الضوئي غير المتجانس، أحد أكثر العلاجات فعالية في مجال تنقية المياه من الملوثات العضوية، لأنه يمكن تطبيقه بسهولة، و بتكلفة منخفضة، وله القدرة على أكسدة الأصباغ وتحويلها بالكامل إلى (H<sub>2</sub>O) و (CO<sub>2</sub>).

يعتبر أكسيد الزنك (ZnO) هو احد أشباه الموصلات الأكثر استعمالا كمحفز ضوئي في مجال تنقية المياه. يعتمد التطبيق الواسع له في التحفيز الضوئي غير المتجانس بشكل أساسي على خصائصه البصرية، المورفولوجية، وكذا نشاطه التحفيزي الضوئي المرتفع، علاوة على ذلك عدم سميته. كما هو معروف بالإضافة إلى تأثير العديد من العوامل على معدل التحلل الضوئي باستخدام أكسيد الزنك، فإن المساحة النوعية وقدرة الامتزاز تلعبان دوراً كبيراً في تحسين معدل الإزالة. في هذا الصدد، استخدمت العديد من الدراسات هياكل نانوية خاصة لـ (ZnO)، حيث عززت هذه الهياكل نشاط التحفيز الضوئي مقارنة

بالجسيمات النانوية. أكدت الدراسات مؤخرًا أن المحفز المسامي قادر على تعزيز نشاط التحفيز الضوئي لعدة أسباب لعل أهمها تعزيز قدرة الامتزاز، و توفير مساحة نوعية عالية، لهذا اجتذب المحفز المسامي الكثير من الاهتمام في الوقت الحالي، وخاصة الجسيمات النانوية المسامية، والتي يتم استخدامها مباشرة في تحلل الملوثات العضوية، أو يتم تحميلها في ركائز مسامية، كطريقة جديدة للحصول على محفزات أكثر كفاءة. على الرغم من فعالية هذه الهياكل المسامية للجسيمات النانوية في مجال التنقية، فإن مشكلة الاسترداد تبقى أكبر عقبة أمام القضاء على هذه المحفزات بعد الاستخدام، وهنا جاء اقتراح استعمال الطبقات الرقيقة، كبديل للمساحيق النانوية، وكحل أمثل لمشكل الاسترجاع بعد الاستعمال.

تعرف الطبقات الرقيقة بصفة عامة، والطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بصفة خاصة، بأنها أنواع المركبات النانوية، القابلة للاسترداد المستخدمة في التحفيز الضوئي غير المتجانس، من أجل التخلص من الملوثات العضوية من الماء، تحت الاضاءة بالأشعة فوق البنفسجية، أو ضوء الشمس. حتى الآن تم استخدام طريقة (sol-gel) على نطاق واسع لتحضير أغشية (ZnO)، وهي طريقة بسيطة، سهلة وسريعة التحضير، غير مكلفة، وتشمل هذه الطريقة، الطلاء بتقنية الدوران، والطلاء بتقنية (سحب-غمس). في الواقع، بسبب المساحة النوعية المنخفضة، غالبًا ما حد ذلك من تطبيق الطبقات الرقيقة في إزالة الاصباغ، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، لذلك ركزت الدراسات الحالية على تحسين النشاط التحفيزي الضوئي للأغشية الرقيقة، باستخدام تقنيات واستراتيجيات مختلفة، مثل التطعيم بعناصر مختلفة، تحضير طبقات رقيقة مسامية، أو الاقتران بمواد أخرى. في السنوات القليلة الماضية، أظهر باحثون آخرون، أن نشاط التحفيز الضوئي للأغشية الرقيقة، يعتمد إلى حد كبير على نوع الركائز المستعملة، إلا أنه لوحظ قلة ان لم نقل انعدام الاعمال المهمة بتحضير محفزات ضوئية على شكل طبقات رقيقة لأكسيد الزنك، باستعمال مساند مسامية خزفية. هذه المساند إضافة الى كونها اقتصادية، صديقة للبيئة تمتاز بمسامية عالية، ما يجعل الطبقات الرقيقة المرسبة عليها تتسم بالمظهر المسامي، الذي يوفر مساحة نوعية كبيرة مقارنة بمساحة الركيزة المستعملة من جهة. من جهة أخرى، تمنح هذه الطبقات وظيفة مزدوجة في عملية التنقية حيث تجمع بين خاصيتي الامتزاز والتحفيز عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس. هذه الاستراتيجية حديثة منتهجة في الرفع من معدل التنقية غير انها مقتصرة في الوقت الحالي على الجسيمات النانوية دون الطبقات الرقيقة.

نظرا لما سبق، فإن الدراسة الواردة في هذه الأطروحة، تهدف الى ترسيب محفزات ضوئية على شكل طبقات رقيقة على مساند خزفية مسامية محضرة مخبريا. تستعمل هذه المحفزات في إزالة ملون عضوي من محلول مائي ملوث، بكفاءة عالية و في أقل وقت ممكن، وتكون سهلة الاسترجاع بعد الاستعمال. للحصول على محفز بمساحة نوعية عالية، فعّال، اقتصادي، سهل الاسترداد و مزدوج الوظيفة تم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بطريقة sol-gel (تقنية غمس-سحب) على ركائز خزفية مسامية. هذه الأخيرة تم تحضيرها مخبريا من مادة خزفية محلية و هي كاولان جبل الدباغ-قالمة صنف (DD1)، مع

إضافة نسبة محددة من مادة عضوية (نشاء الذرة). المعالجة الحرارية للمساند الخزفية تمت عند درجات حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ )، لمدة ساعتين، بمعدل تسخين ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) بعد ترسيب الطبقات الرقيقة عليها تكلسن عند ( $500^{\circ}\text{C}$ ) لمدة ساعتين. العينات المتحصل عليها تختبر في إزالة الملون المختار، و الأكثر كفاءة منها تم تطعيمها بعنصر الكوبالت والألمنيوم من أجل زيادة فاعليتها.

تحليل العينات المحضرة، تم بإستخدام عدة أجهزة منها: جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، جهاز قياس المسامية الزئبقي، مطياف للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis)، مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومجهر القوة الذرية (AFM). أما تقييم نشاط التحفيز الضوئي لهذه العينات، في إزالة صبغة Orange II (OII) (وهو الملون المختار في هذه الدراسة) في وسط مائي فقد تم تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) وتحت اشعة الشمس كمصدر اقتصادي للإضاءة.

الخطوات المتبعة في إعداد ماسبق ذكره و النتائج المتحصل عليها مدرجة في هذه الاطروحة حيث قسمت على النحو التالي:

- مقدمة عامة أين تم التطرق فيها إلى أهمية موضوع البحث و الهدف منه.
- ثم الجزء النظري متبوع بالجزء التطبيقي، سنتطرق إلى محتوى كل جزء فيما يلي:
- **الجزء النظري:** متمثل في الفصل الأول و هو عبارة عن عموميات و دراسة نظرية مقسمة الى ثلاث محاور:

- ✓ المحور الأول : خاص بعموميات حول الخزفيات
- ✓ المحور الثاني: خاص بدراسة نظرية حول الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها، بصفة خاصة طريقة سائل-هلام و تقنية غمس-سحب.
- ✓ المحور الثالث: خاص بدراسة نظرية حول التلوث المائي وطرق المعالجة بما فيها التحفيز الضوئي غير المتجانس

- **الجزء التطبيقي:** يشتمل على ثلاث فصول (الثاني، الثالث و الرابع)
- ❖ **الفصل الثاني:** خصص هذا الفصل إلى عرض المواد الأولية المستعملة، طرق التحليل و الأجهزة المستعملة في هذا العمل، بالإضافة الى الطرق التجريبية المتبعة لتحضير العينات المطلوبة (المساند) و (الطبقات الرقيقة).

- ❖ **الفصل الثالث:** و يمثل الجزء الأول من عرض النتائج و مناقشتها، حيث تم التطرق فيه إلى نتائج تحليل العينات المحضرة. في البداية تم عرض نتائج تحليل المساند المحضرة من المادة الخزفية الكاولينيتية (DD1) بدون إضافة وبإضافة النشاء. ثم التطرق إلى نتائج تحليل الطبقات الرقيقة من

المحفزات الضوئية و المكونة من أكسيد الزنك النقي (ZnO) او من أكسيد الزنك المطعم (بالألومنيوم Al او بالكوبالت Co)، المرسية على هذه المساند.

- ❖ **الفصل الرابع:** و هو الجزء الثاني من عرض النتائج و مناقشتها، حيث خصص لعرض نتائج استعمال المحفزات المرسية على المساند الخزفية، المحضرة مخبريا، في إزالة الملون الملوث المختار في هذه الدراسة و هو (Orange II). عملية التنقية تمت عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، باستعمال الاشعة فوق البنفسجية و اشعة الشمس.
- تم ختم هذه الأطروحة بخلاصة عامة تم تلخيص فيها أهم النتائج المتحصل عليها و الآفاق المستقبلية للبحث.

# الفصل الأول

## عموميات

### حول الخزفيات، الطبقات الرقيقة وطرق تحضيرها والتحفيز الضوئي

#### مقدمة

تنقسم الدراسة النظرية في هذا العمل إلى ثلاث محاور. المحور الأول تم التطرق فيه لبعض العموميات حول المواد المستعملة خلال هذه الدراسة، لقد اشتمل هذا المحور على دراسة عامة حول الخزفيات مع شيء من التفصيل بالنسبة للكاولان، الذي يعتبر أحد فروع الخزفيات فهو ذو أهمية بالغة في الوقت الحالي، ويعود ذلك إلى مجال التطبيق الواسع. علاوة على ذلك، فقد تناول هذا المحور مفاهيم هامة حول كلا من النشاء وأكسيد الزنك. المحور الثاني جاء فيه عموميات حول الطبقات الرقيقة خاصة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك وتطبيقاتها. المحور الثالث كان خاص ببعض المفاهيم حول ظاهرة التلوث المائي، طرق تنقية المياه خاصة من الملوثات العضوية كالأصباغ، أهمية التحفيز الضوئي غير المتجانس في ذلك وكذا العوامل المؤثرة فيه.

## المحور الأول

### عموميات حول المواد المستعملة

#### I-1-1- الخزفيات

##### I-1-1-1- تعريف الخزفيات

يشمل مصطلح الخزفيات التقليدية تلك المواد المشتقة من مواد خام طبيعية، مثل الأتبان و رمل الكوارتز بعد مزجها بالماء و تشكيلها، ثم معالجتها حراريا لتصبح صلبة. يتم تصنيع الخزفيات التقليدية من مواد خام طبيعية سيليكاتية و هي مركبات تعتمد على السيليكا ( $SiO_2$ ) أو ألومينوسيليكاتية غير معدلة أو معدلة كيميائياً يعني: (ألومينا [ $Al_2O_3$ ] بالإضافة إلى السيليكا) [1]. إضافة إلى ذلك، يمكن تصنيف المواد الخام المستخدمة في الخزف التقليدي إلى ثلاث مجموعات: الطين، السيليكا و الفلدسبار.

أما التعريف الحديث للخزفيات، فيطلق على المواد غير العضوية و اللامعدنية ذات النقاوة العالية. تحضيرها يكون بنفس طريقة تحضير الخزفيات التقليدية، خاصة في المراحل الأولى، لكن يتم بدقة أكبر. أغلب الخزفيات عبارة عن مركبات ثنائية العناصر مثل: ( $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$ ) أو متعددة العناصر مثل الميليت ( $3Al_2O_3$ ،  $2SiO_2$ )، الكورديت ( $2MgO$ ،  $2Al_2O_3$ ،  $5SiO_2$ ) و الانورثيت ( $CaO$ ،  $Al_2O_3$ ،  $2SiO_2$ ).

تتميز الخزفيات التقليدية ببنية بلورية غير منتظمة و مسامية. أبسطها تلك التي بها طور واحد، و أعقدها التي بها عدة أطوار بلورية أو زجاجية متجاورة، أما الخزفيات التقنية أو الحديثة، فهي ذات بنية متجانسة منتظمة قليلة المسامية.

##### I-2-1-1- بنية الخزفيات

تحديد خصائص الخزفيات يرتبط بالبنية البلورية للخزفيات التي ترتبط بدورها بطبيعة الروابط الكيميائية لهذه المواد. أما البنية المجهرية فلها علاقة مباشرة بعدد ونوع الأطوار (بلورية أو زجاجية) بالإضافة إلى نسبة و نوعية الفراغات الموجودة بها.

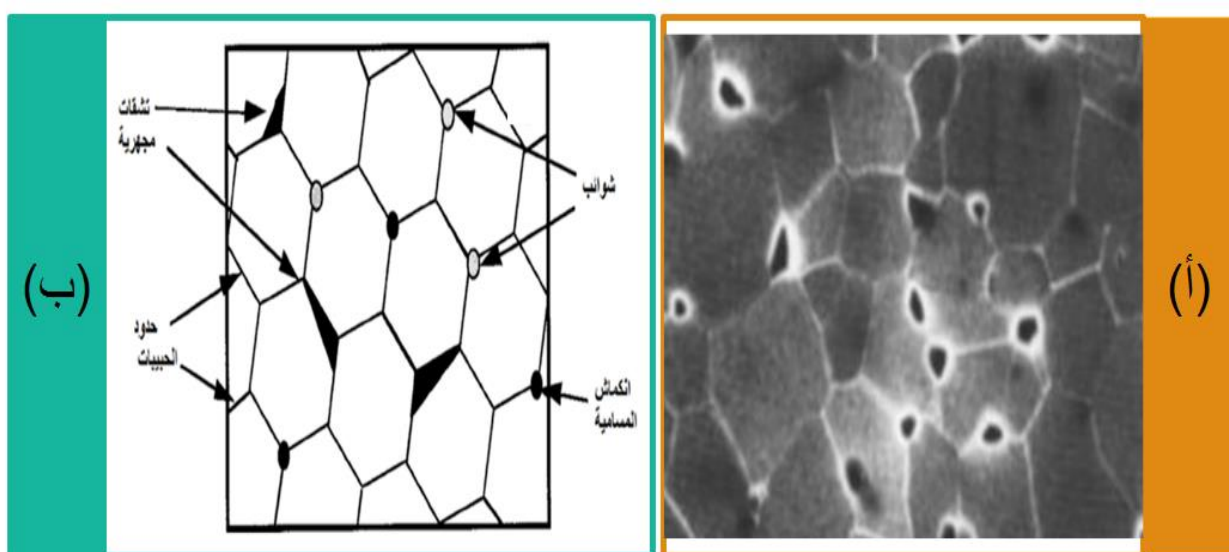
##### I-2-1-1-1- الروابط الكيميائية للخزفيات

تلعب الروابط الكيميائية التي تحتويها المركبات الخزفية سواء أكانت هذه الروابط تكافئية، أيونية أو حتى مختلطة في بعض الأحيان دورا هاما في تماسك هذه الخزفيات، علاوة على ذلك، تصنف الخزفيات وفق نوعية هذه الروابط، فمثلا: إذا كانت الروابط المكونة للعينة الخزفية كلها أيونية نحصل على بنية متراسة و أكثر كثافة نتيجة قوى التجاذب بين الأيونات المكونة لها، و يكون الأيون محاطا بأكبر عدد من الأيونات المخالفة له في الشحنة. يتكون عادة هذا النوع من الخزفيات من عنصر معدني وآخر غير معدني، أما إذا كانت الروابط التكافئية

هي السائدة، فالبنية البلورية يتحكم فيها تموضع الذرات الذي يخضع في هذه الحالة إلى عدد الروابط الحرة و تأخذ البنية البلورية للعيننة الخزفية في هذه الحالة بنية مماثلة لبنية الألماس [2].

### I-1-2-2- البنية المجهرية

تتكون البنية المجهرية للخزفيات من تجمع بلوراتها (الحبيبات)، ذات الأبعاد الصغيرة جدا في اتجاهات مختلفة، يفصل بين هذه الحبيبات ما يسمى (الحدود الحبيبية)، علاوة على ذلك تعدد الفراغات سواء المفتوحة أو المغلقة أحد عناصر البنية المجهرية للخزفيات، تتعلق البنية المجهرية للخزفيات بنقاوة المادة الأولية و بشروط التحضير. إذ أن لحجم الحبيبات و نسبة و طبيعة الفراغات تأثير كبير على خصائص الخزفيات [2].



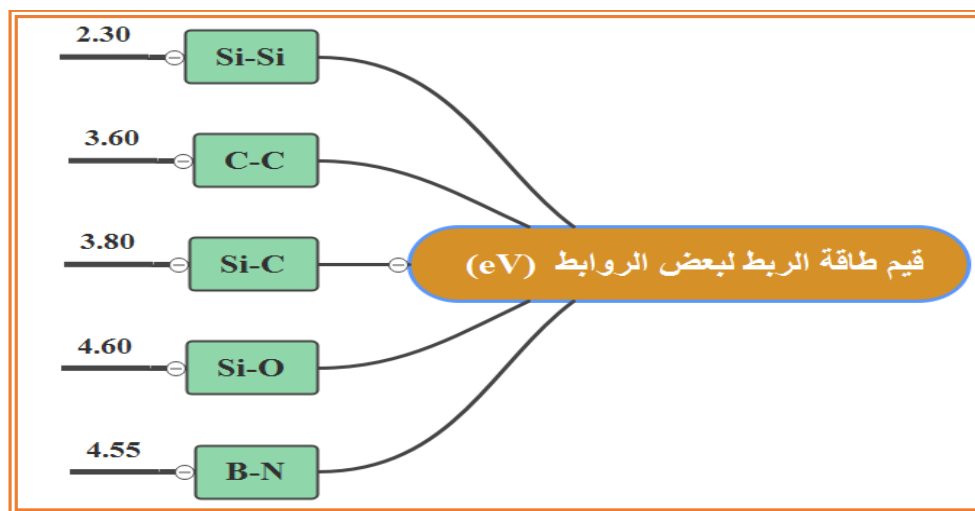
الشكل (1-I): (أ) - البنية المجهرية لعينة خزفية، (ب) - رسم تخطيطي للبنية المجهرية للخزفيات [3, 4].

### I-1-3-1- خصائص الخزفيات

تتميز الخزفيات بعدة خصائص فيزيائية و كيميائية ترتبط ارتباطا وثيقا بنوعية الروابط الكيميائية المتوفرة فيها نذكر أهمها في ما يلي [2]:

#### I-1-3-1-1- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

تتميز الخزفيات بمقاومتها الكبيرة للتآكل الكيميائي و ذلك بفضل قوة الربط بين ذراتها. الشكل (2-I) يوضح قيم طاقة بعض الروابط المتواجدة في المركبات الخزفية مقدره بالإلكترون فولت (eV) [5].



الشكل (2-I): قيم طاقة الربط لبعض الروابط الكيميائية التي تحتويها المركبات الخزفية [5].

### 2-3-1-1-I- الخصائص الحرارية

انطلاقاً من قوة الروابط المكونة للخزفيات سواء أكانت أيونية أو تكافئية و غياب شبه تام للإلكترونات الحرة فإن السبيل الوحيد لنقلها للحرارة هو اهتزاز شبكتها البلورية. تعرف الخزفيات على أنها مواد ذات ناقلية حرارية ضعيفة و درجات حرارة انصهار عالية، ما يجعل منها مواد عازلة حرارياً. الجدول (1-I) يوضح قيم درجات حرارة الانصهار و معاملات التمدد الحراري الخطي لبعض المواد الخزفية.

الجدول (1-I): بعض الخصائص الحرارية لبعض المواد الخزفية [6].

المركب	معامل التمدد الحراري ( $10^{-6} K^{-1}$ ) $\alpha$	درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )
$Al_2O_3$	8.3	2070
$MgO$	12.6	2800
$CaO$	13.9	2600
$TiO_2$	6.8	1840
$SiO_2$ (الكوارتز)	14	1710

## I-1-1-3-3- الخصائص الكهربائية

تعتبر الخزفيات عموماً نواقل رديئة للكهرباء، ذلك نتيجة طبيعة الروابط الكيميائية التي تتوفر عليها (أيونية، تكافئية أو خليط بينهما)، ما يجعل الإلكترونات مقيدة. الطريقة الوحيدة للناقلية الكهربائية في الخزفيات هو الانتشار الأيوني أو الفجوي. على سبيل المثال: (تبلغ مقاومة الميليت القيمة  $10^{13} \Omega/cm$  عند درجة حرارة الغرفة). تعتبر الخزفيات واسعة الاستعمال في الإلكترونيات و الكهربائية نتيجة خصائصها الكهربائية فهي تستعمل كمكثفات و عوازل و ذلك لخصائصها العزلية [7] و مقاومتها للتغيرات المحيطية حتى عند درجات حرارة عالية [8]. فمثلاً: (ثابت العزل للميليت تتغير قيمته في المجال (15-17) عند التردد ( $10^4$  KH) و بين (4.5-5.4) بالنسبة للكورديت، أما بالنسبة للبورسلان فيقدر ثابت العزل له بـ (6) [9].

## I-1-1-4-3- الخصائص الميكانيكية

تتميز الخزفيات بخصائص ميكانيكية مميزة بسبب قوة الروابط الكيميائية التي تتوفر عليها، مما لا يسمح بانزلاق المستويات البلورية فيها، فهي ذات معاملات مرونة عالية، فمثلاً: (معامل مرونة الألومين يقدر بـ  $380$  GPa، أما بالنسبة للألماس فيقدر بـ  $1050$  GPa). في حين إجهاد الشني للألومين يتغير بين: (300- $400$  MPa [10]). و عليه يمكننا القول: أن الخزفيات مواد صلدة غير لدنة مقاومة للتشوه و قابلة للانكسار بسهولة. فالخصائص الميكانيكية الحساسة للمواد الخزفية ترغم مستخدميها على تحضيرها بعناية و بطرق خاصة حسب مجال الاستعمال [11, 12].

## I-1-1-4-1- طرق تحضير الخزفيات

كما سبقت الإشارة إليه، فإنه حسب الخصائص المرغوب فيها و كذا مجالات الاستعمال يتم تصنيع الخزفيات، هذا التصنيع يمكن أن يكون رطباً أو جافاً [13]. قبل الحصول على القطعة الخزفية النهائية هناك عدة مراحل تمر بها المادة الأولية المستخدمة في عملية التصنيع، بداية من تهيئة المسحوق إلى المعالجة الحرارية.

## I-1-1-4-1-1- تهيئة المسحوق

عملية تهيئة المسحوق هي أولى مراحل تحضير الخزفيات، ذات أهمية كبيرة و تأثير مباشر على حجم حبيبات المادة المتحصل عليها. تبدأ هذه المرحلة بالسحق اليدوي للمادة الأولية (التي تكون على شكل كتل ترايبية أو حجرية)، يليها السحق الآلي، حيث يمكن أن يتم بجهاز سحق ميكانيكي أو جهاز سحق ذو كريات خاصة (الزركونيوم، فولاذ أو الألومينا)، هذه العملية يمكن أن تتم بصورة جافة أو رطبة أي بوجود سائل، في أغلب الأحيان يكون هذا السائل هو الماء. بعدها تأتي مرحلة التجفيف ثم سحق يدوي خفيف، تليها الغرلة و هي التي تتحكم في حجم الحبيبات النهائي، ثم عملية الكلسنة، إن تطلب الأمر ذلك [2].

## I-1-1-4-2- التشكيل

عملية التشكيل هي إعطاء الشكل النهائي للعينة في قوالب خاصة بهذا الغرض، يتم ذلك بعدة طرق نذكر منها طريقة الصب، طريقة الاستخراج (البثق) و طريقة الكبس (الضغط) و هي نوعان: الكبس الهيدروستاتيكي والكبس المحوري (أحادي أو ثنائي)، يتم بضغط مناسب يؤدي إلى تقارب الحبيبات و تماسك العينة بشكل يسمح بنقلها.

## I-1-1-4-3- المعالجة الحرارية

تعتبر عملية المعالجة الحرارية، ثالث مرحلة تمر بها القطعة الخزفية المصنّعة بعد عمليتي تهيئة المسحوق و التشكيل و هي أهم مرحلة. تعتبر عملية المعالجة الحرارية عملية معقدة حيث يصعب تحديدها بدقة.

## I-1-1-5- التليد

يمكن اختصار تعريف التليد على أنه، عملية المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة المرتفعة، يمكن أن تقارب درجات حرارة الانصهار، حيث العينات المحضرة من مساحيق مضغوطة تكون غير متماسكة، لكن بعد عملية التليد يصبح الوسط الحبيبي غير المتماسك مادة متماسكة (حالة تكاثف مثالية)، نتيجة زيادة الروابط و شدة التماسك بين حبيباتها، هذا يؤدي بدوره إلى التحسين في الخصائص الميكانيكية و الحرارية [14].

يصاحب عملية التليد تغيرات معتبرة سواء في شكل و أبعاد العينات [15, 16]، يمكن تفسير هذا التغير على مستوى أبعاد و هندسة العينات الملبدة بتقارب و تطور أكثر للحبيبات، و هذا ما يؤدي إلى تناقص حجم المسام و اختفاء تدريجي للفراغات المفتوحة و تحولها إلى فراغات مغلقة في بعض الأحيان، نتيجة زيادة في الكتلة الحجمية التجريبية للعينات، و اقترابها من الكتلة الحجمية النظرية [17]. رغم أن دراسة تطور نسبة الفراغات مؤشر مهم لتتبع عملية تليد العينات؛ لأنها مرتبطة بظاهرة التطور البلوري، إلا أن طبيعة العينة، شكل و ابعاد الحبيبات، وجود الطور السائل [18]، وكذا شروط المعالجة الحرارية من درجة الحرارة والضغط [19]. معدل تسخين وكذا نوع الأفران المستعملة في هذه المعالجة الحرارية [20]، كلها عوامل تؤثر على عملية تليد العينات و التغيرات التي تطرأ عليها. التليد أنواع حسب الشروط التجريبية التي تم فيها.

## I-1-5-1-1- أنواع التليد

يوجد قسمين من التليد: تليد طبيعي (تحت ضغط طبيعي) و تليد تحت الضغط (عادة يتم تحت ضغط يقارب من 10 إلى 70MPa، و قد يفوق أحيانا 100MPa) و هو تليد يخص حالات معينة يحصل خلاله تكثيف سريع عند درجات حرارة منخفضة، كما قد يحصل خلاله الغاء تام للمسامية و بالتالي الوصول إلى كثافة نسبية مساوية للكثافة النظرية [21]. في كلتا الحالتين يكون التليد في وجود الطور الصلب أو الطور السائل [22].

### • التلييد في الطور السائل

التلييد في وجود الطور السائل، يعنى وجود طور أو عدة أطوار سائلة، في هذه الحالة وجود الطور السائل يعمل على انتقال المادة و تقارب الحبيبات أي بمعنى آخر يعمل الطور السائل على إعادة ترتيب حبيبات المادة وتقريبها أكثر من بعضها البعض، نتيجة الضغط الذي يمارسه هذا الطور السائل على الحبيبات بعد انتشاره بين الحواف الحبيبية. تبدأ الحبيبات بالنمو بعد تغير شكلها، فيحدث التكاثر و تراص المادة الذي ينتج عنه نقصان في الفراغات، مما يسهل عملية التلييد و عليه يكون تغيير البنية المجهرية أثناء تلييد الطور السائل سريعاً، بسبب سرعة نقل المواد عبر السائل. للتلييد في الطور السائل ثلاث مراحل [21]:

✓ **مرحلة التدفق اللزج وإعادة ترتيب الحبيبات:** عندما يتشكل الطور السائل، تتكون عملية التحديد من تدفق لزج مما يسمح بإعادة ترتيب الحبيبات.

✓ **مرحلة ترسيب المحلول:** تزداد قابلية ذوبان المادة الصلبة في السائل عند نقاط التلامس بين الجسيمات. يؤدي انتقال المادة الذي يعقبه إعادة الترسيب في المناطق منخفضة الطاقة إلى التكتيف.

✓ **مرحلة تكوين الهيكل الصلب:** يتم التخلص من المرحلة السائلة تدريجياً، عن طريق تكوين بلورات جديدة أو محاليل صلبة، و الاقتراب من حالة تلييد الطور الصلب و المرحلة الأخيرة من القضاء على المسامية.

### • التلييد في الطور الصلب

في هذا النوع من التلييد، تبقى كل المكونات في الحالة الصلبة، حيث يكون الطور السائل منعدماً، أو نسبته قليلة جداً، بحيث لا يمكن الكشف عنها. يتطلب التلييد في الطور الصلب حبيبات دقيقة جداً أبعادها من رتبة الميكرومتر و درجات حرارة عالية جداً. بعد التلييد تصبح الحبيبات متعددة البلورات كبيرة مقارنة بحبيبات المسحوق قبل التلييد، و ذات أشكال مختلفة. تكون الخزفيات المحضرة عن طريق التلييد في الطور الصلب ذات مجالات استخدام محددة، على سبيل المثال الألومينا الشفافة من أجل المصاييح [21]. للتلييد في الطور الصلب أيضاً ثلاث مراحل:

#### ✓ المرحلة الأولى (المرحلة الابتدائية)

تعرف بمرحلة تشكّل العنق، في هذه المرحلة يتم تكوين روابط بين الحبيبات ويحدث تقارب و التحام جزئي، يتشكل من خلاله أعناق بين الحبيبات المتلاصقة، أما الحبيبات غير المتلاصقة يتشكل بينها حواف حبيبية. بالإضافة إلى ذلك، خلال هذه المرحلة تتم إزالة المواد العضوية و خروج جزيئات الماء الناتجة عن الرطوبة أي أنه في هذه المرحلة لا يحدث تغيير كبير على بنية المادة، و عليه لا يتعدى معدل التقلص الحاصل (5%) من الحجم الكلي، و تصل الكثافة النسبية إلى حوالي (65%).

#### ✓ المرحلة الثانية (المرحلة المتوسطة)

تسمى أيضاً بمرحلة التكاثر والنمو الحبيبي، خلال هذه المرحلة تبدأ الحبيبات بالنمو و التراص، مما يسبب ظهور المسامات المفتوحة و يرفق ذلك بتكاثر أعظمي للمادة المدروسة، كما يتم أيضاً خروج جزيئات ماء

التبلور و تظهر بنية بلورية جديدة، و تبدأ الأطوار بالتشكل، لهذا تعد هذه المرحلة أهم مرحلة خلال عملية التلييد. تتراوح الكثافة النسبية خلال هذه المرحلة ما بين (65 % إلى 90 %).

### ✓ المرحلة الثالثة (المرحلة النهائية)

تختفي فيها كل المسامات المفتوحة، و تتحول إلى مسامات مغلقة ذات شكل كروي، تتكاثر المادة في هذه المرحلة بصورة كبيرة جدا، حيث تصبح الكثافة النسبية تفوق (90 %) من الكثافة النظرية، و يمكن القول أن العينة ملبدة في هذه المرحلة، أي نهاية تشكل الأطوار، و عليه نهاية هذه المرحلة هي نهاية عملية التلييد. الشكل (3-I) يمثل هياكل مجهرية حقيقية مأخوذة خلال مراحل التلييد المختلفة.



الشكل (3-I): أمثلة على الهياكل المجهرية الحقيقية (المقاطع المستوية) لـ (1) المرحلة الأولية من التلييد، (2) المرحلة المتوسطة، (3) المرحلة النهائية [23].

### I-1-1-5-2- عوامل تنشيط التلييد

عمليا لتنظيم عملية التلييد، و التحكم في تطور البنية المجهرية للخزفيات، تتدخل عدة عوامل سواء التلييد في الطور الصلب، أو في الطور السائل [21]، هذه العوامل في حالة التلييد في الطور الصلب مقسمة أساسا إلى:

✓ **عوامل متعلقة بالمسحوق:** التركيبة الكيميائية للمسحوق، حجم و شكل الحبيبات و كذا معدل انضغاط المسحوق.

✓ **عوامل متعلقة بظروف التلييد:** درجة حرارة التلييد، مدة التلييد، جو التلييد و كذا ضغط التلييد.

أما في حالة التلييد في الطور السائل عادة لا يكون للتفاعلات الكيميائية تأثير ملحوظ، و عليه العوامل المؤثرة هي:

✓ كمية الطور السائل

✓ مقدار اللزوجة

## ✓ قابلية الطور الصلب للبلل

## ✓ قابلية ذوبان أحد الطورين في الآخر

يقصد بتنشيط التلييد، الحصول على عينات ملبدة في مدة زمنية أقل، أو التقليل من درجة حرارة التلييد. هناك عدة عوامل مساعدة على تنشيط التلييد نذكر منها:

## ● زيادة سطح التلامس

يمكن تنشيط عملية التلييد عن طريق تحضير مساحيق ذات أبعاد حبيبات صغيرة جداً، فكلما كان حجم الحبيبات أدق كلما زادت مساحة سطح التلامس بين هذه الحبيبات، مما يؤدي إلى الالتصاق الجيد بينها، و الرفع من طاقة تنشيط التلييد و خفض درجات حرارة التلييد. من جهة أخرى، يؤدي تطبيق ضغط مرتفع أثناء عمليات التشكيل إلى تقارب أكثر لحبيبات المادة من بعضها البعض، مما يؤدي إلى زيادة سطح التلامس بين الحبيبات الذي ينتج عنه تماسك أكبر. علاوة على ذلك، عند استعمال مسحوق بأبعاد مختلفة، تقوم الحبيبات الصغيرة بشغل الفراغات الموجودة بين الحبيبات ذات الأحجام الكبيرة، فيحدث تراص و يزيد سطح التلامس الذي يؤدي الى رفع نسبة التلييد.

## ● إضافة مواد مساعدة على التلييد

يمكن إضافة مواد مساعدة على التلييد، أي ترفع من طاقة تنشيطه، يكمن دور المواد المضافة في تشكيل طور أو عدة أطوار سائلة، حيث في وجود الطور السائل تنزلق و تتقارب الحبيبات من بعضها البعض، و بذلك تحدث تعبئة وتراص أكبر للحبيبات، مما يؤدي الى زيادة تكاثف المادة و تماسكها، إلا أن وجود الطور السائل بكمية كبيرة يمكن أن يؤدي إلى حدوث تشوهات [18, 24]. و منه يمكن القول أن إضافة المواد المساعدة على التلييد يجب أن يكون في شروط معينة و بنسب محددة و مضبوطة.

**I-1-2- الكاولان**

يطلق مصطلح الكاولان على المواد الصلصالية، التي تحتوي على نسبة معتبرة من الكاولينيت، يوجد في الطبيعة على شكل صخور بيضاء، أو رمادية اللون، حسب الشوائب التي يحتويها [25]. تم اكتشافه أول مرة في الصين. أصل كلمة الكاولان هي كلمة مشتقة من اسم قرية صينية اسمها كاولين (Kauling)، تقع بمنطقة (Jauchou Fu) أين تم استخراجها أول مرة [26]. يصنف الكاولين عموماً على أنه، رواسب أولية أو ثانوية. يتكون الكاولين الأساسي أو الأولي من تغيرات الصخور البلورية مثل الجرانيت، و توجد في الموقع الذي تشكلت فيه، أما رواسب الكاولين الثانوية هي رسوبية بطبيعتها، وتتكون من تآكل الرواسب الأولية [27]. الصيغة الكيميائية للكاولان  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ ، كتلته المولية (258g/mol)، اما كتلته الحجمية النظرية فتقدر بـ  $(\rho=2.6g/cm^3)$  [25].

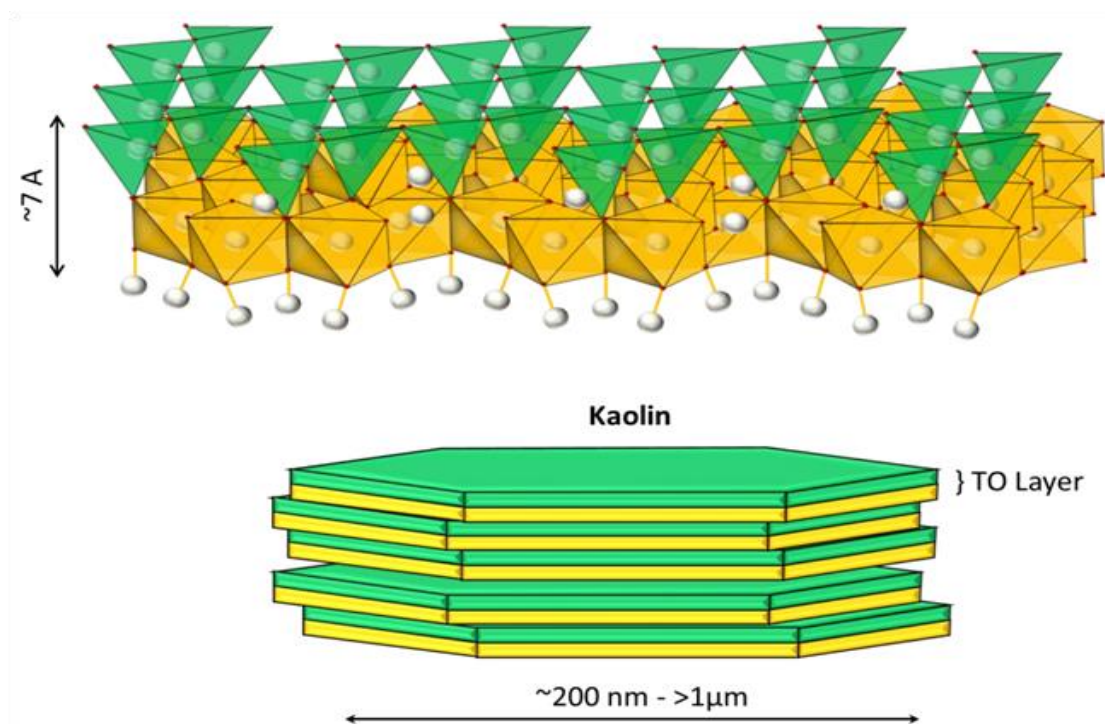
## 1-2-1-I- بنية الكاولان

يتكون الكاولان من صفائح متموضعة فوق بعضها البعض، هذه الصفائح ناتجة عن تجمع طبقات ثمانية الوجوه لعنصر الألمنيوم، تتكون من أربع أيونات الهيدروكسيد ( $OH^-$ )، مرتبطة بذرتي الألمنيوم التي بدورها ترتبط بذرتي أكسجين مكونة ( $Al_2(OH)_4(O)_2$ )، هذه الطبقة تقع تحت طبقات سداسية لرباعي السيليكون، تتكون من ذرتي سيليكون مرتبطة بثلاث ذرات أكسجين مكونة ( $Si_2O_3$ ). ترتبط الصفيحتين برابطتين تربط بين ذرتي السيليكون و ذرتي الأكسجين [28]. بالإضافة للعناصر الأساسية المكونة للكاولان ( $Al_2O_3$ ،  $H_2O$  و  $SiO_2$ ) يمكن أن يحتوي على بعض الشوائب التي هي في الغالب عبارة عن أكاسيد مثل: ( $MnO$ ،  $Fe_2O_3$  و  $Na_2O$ ،  $K_2O$ ،  $CaO$ ،  $TiO_2$ ) مع نسب ضئيلة من المواد العضوية [13, 29].

يسمى الجزء المتبلور من الكاولان بالكاولينيت، تتكون بنية الكاولينيت من تتابع رقائق رباعية و ثلاثية كما هو موضح في الشكل (4-I)، له بنية بلورية ثلاثية الميل، ابعاد خليتها الأولية هي [30]:

$$a = 5.154 A^0 \quad , \quad b = 8.942 A^0 \quad , \quad c = 7.401 A^0$$

$$\alpha = 91.69^\circ \quad , \quad \beta = 104.61^\circ \quad , \quad \gamma = 89.82^\circ$$



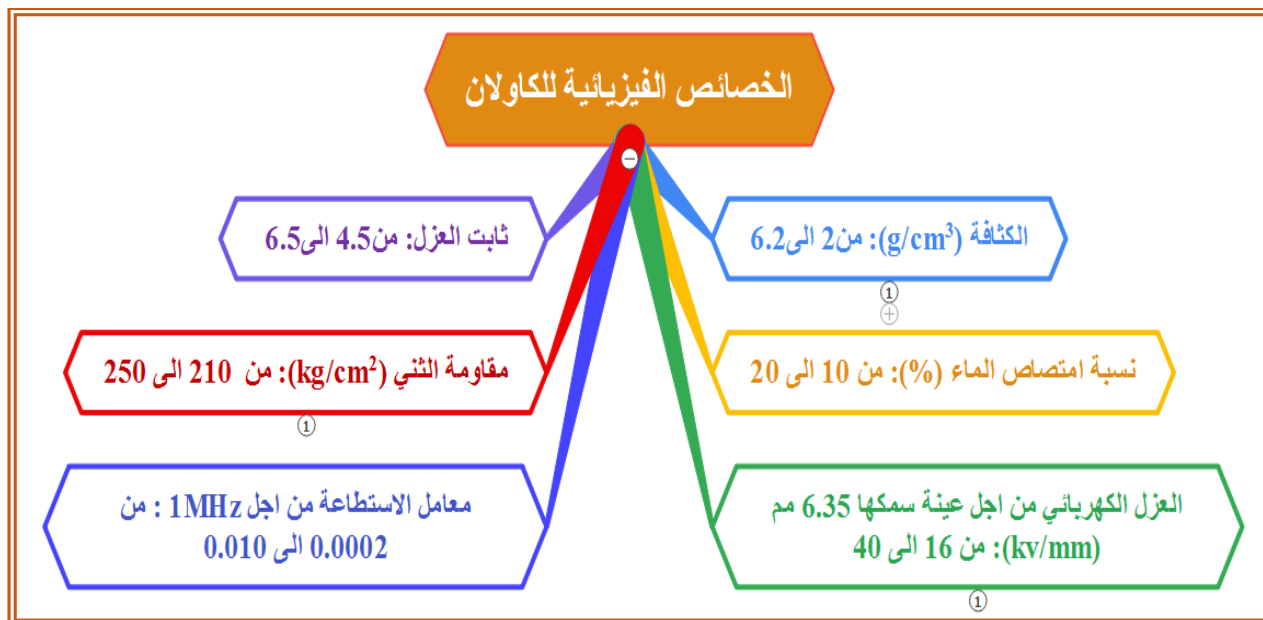
الشكل (4-I): البنية البلورية للكاولينيت: تشير الورقة الخضراء إلى طبقة السيليكا رباعية السطوح (T)، بينما تمثل الصفحة الصفراء طبقة الألومينا ثمانية السطوح (O). [31].

## 2-2-1-I- خصائص الكاولان

يتميز الكاولان بجملة من الخصائص الفيزيائية، الميكانيكية والحرارية .

## 1-2-2-1-I- الخصائص الفيزيائية

يمكن تلخيص الخصائص الفيزيائية للكاولان في الشكل (5-1).



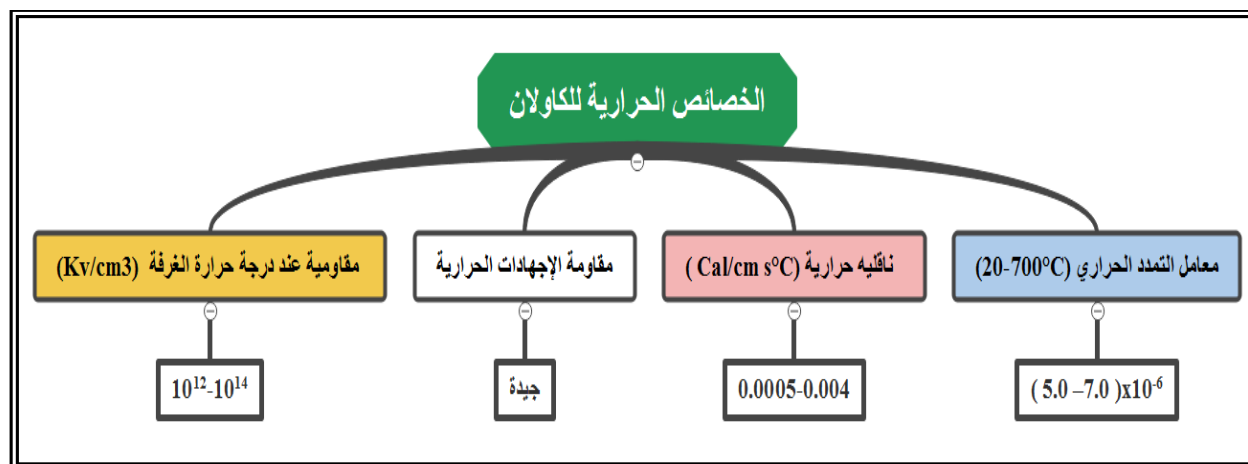
الشكل (5-1): بعض الخصائص الفيزيائية للكاولان [22].

## 2-2-2-1-I- الخصائص الميكانيكية

ما يميز الكاولان هو خصائصه الميكانيكية العالية خاصة مقاومة الشد و الثني، تتأثر هذه الخصائص الميكانيكية بعدة عوامل فمثلا: (إضافة بعض الذرات كشوائب إلى بلورة الكاولينيت) يؤدي إلى إضعاف صلابتها ما يجعلها لدنة و أكثر ليونة [32]. كما تعمل المسامية على تراجع الخصائص الميكانيكية، أما المعالجة الحرارية و حجم الحبيبات المكونة للمادة الأولية فإن تأثيرهما على الخصائص الميكانيكية عكس ذلك، فكلما زادت درجة الحرارة زادت صلابة المادة الناتجة، حجم الحبيبات المكونة للمادة الأولية تعمل هي الأخرى كعامل على رفع الخواص الميكانيكية للخزف المعالج عند درجة حرارة مرتفعة.

## 3-2-2-1-I- الخصائص الحرارية

يمكن أن نلخص بعض الخصائص الحرارية للكاولان في الشكل (6-I).

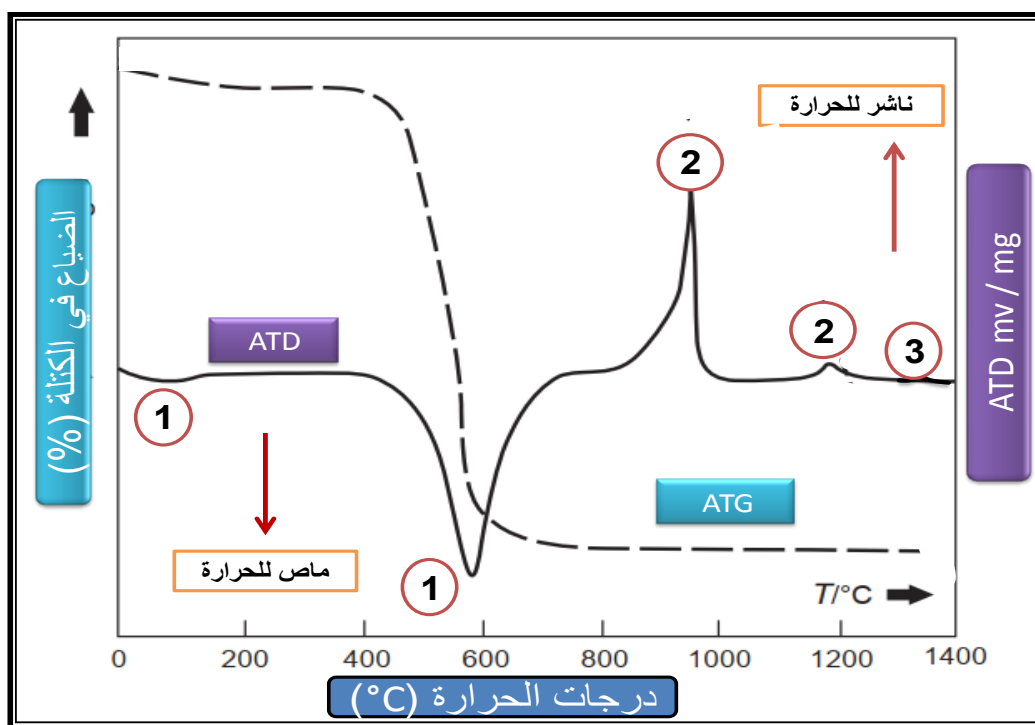
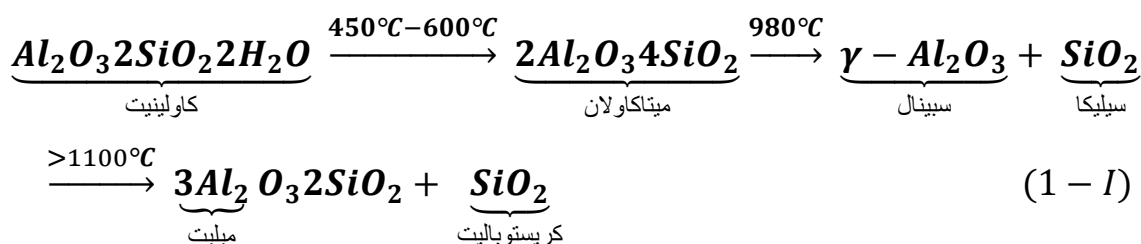


الشكل (6-I): بعض الخصائص الحرارية للكاولان [33].

### I-1-2-3- التحولات الحرارية للكاولان

خلال المعالجة الحرارية للكاولان تطرأ عليه تغيرات على مستوى البنية، و يمكن متابعة ذلك من خلال دراسة مراحل التحولات الحرارية التي يخضع لها. عمل العديد من الباحثين خلال دراساتهم على تتبع هذه التحولات، و الكشف عن التغيرات البنيوية المصاحبة لها، و كذا الأطوار الخزفية الناتجة بعد المعالجة الحرارية. أهم التقنيات المعتمدة في ذلك هي: (التحليل الحراري التفاضلي (ATD) و التحليل الحراري الكتلي (ATG)). منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لمادة الكاولان تتم عادة من درجة حرارة الغرفة إلى درجات حرارة مرتفعة تفوق ( $1300^{\circ}\text{C}$ ). بينت هذه الدراسات وجود ثلاث مجالات تحدث فيها أهم التحولات الحرارية للكاولان، كما هو مبين في الشكل (7-I). المجال الأول ( $100^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}$ ) يبرز وجود نبضتين موافقتين لتحويلين ماصين للحرارة، إحداهما بجوار ( $100^{\circ}\text{C}$ )، و يعود لخروج جزيئات ماء الرطوبة، و التي لا يصاحبها أي تغيير في البنية البلورية للكاولان. النبضة الثانية بجوار ( $500^{\circ}\text{C}$ )، تعبر عن خروج جزيئات الماء الداخلة في تركيب الكاولان، ما ينتج عنه تغيير في البنية البلورية و تشكل ما يسمى بالميتاكاولان [34]. في المجال الثاني ( $950^{\circ}\text{C}$ - $1150^{\circ}\text{C}$ ) تظهر أيضا نبضتين لكن ناشرتين للحرارة، أولاهما بجوار ( $950^{\circ}\text{C}$ ). تفسير سبب ظهور هذه النبضة كان موضوع اختلاف العديد من الباحثين، فمنهم من قال أنها ناتجة عن تحول الميتاكاولان إلى الميليت و سيليكات [23،24]، أو الميليت الأولى [34]، و منهم من بررها بتشكيل سبينال [35]. هذه الاختلافات في التفسير يمكن إرجاعها إلى نسب و نوعية الشوائب التي يحتويها الكاولان المستعملة، و التي تلعب دورا هاما في عملية التبلور. النبضات الظاهرة في المجال الثالث الذي يكون عند درجات حرارة أعلى من ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) فتعود إلى تشكل طور ميليت و الكريستوباليت على التوالي. و لقد استدل العديد من الباحثين في أعمالهم على تشكل هذين الطورين بالاستعانة بمنحنيات انعراج الأشعة السينية [36]. أجمعت كل الدراسات التي تمت على هذه التحولات الحرارية و كذا الاطوار الناتجة، إلا أن الاختلاف كان حول درجة حرارة تشكل كل طور. هذا الاختلاف راجع لعدة عوامل منها: معدل التسخين [37]، نوع الكاولان المستعمل [38]. كما تؤدي بعض

الإضافات إلى تغيير درجات حرارة حدوث هذه التحولات [39]. التحولات الطورية المصاحبة للتحولات الحرارية السابقة، يمكن التعبير عنها و تلخيصها في المعادلات التالية [40, 41]:



الشكل (7-I): مخطط توضيحي لمنحنيات التحليل الحراري الكتلّي والتفاضلي لعينة خزفية [42].

كما سبق ذكره، فإن المعالجة الحرارية للكاولان إلى غاية درجات حرارة تفوق (1200°C) ينتج عنه مركبين أساسيين هما: (الميليت و الكريستوباليت). يختلف كلا من الميليت و الكريستوباليت من حيث البنية، الصيغة الكيميائية و كذا درجات حرارة التكون.

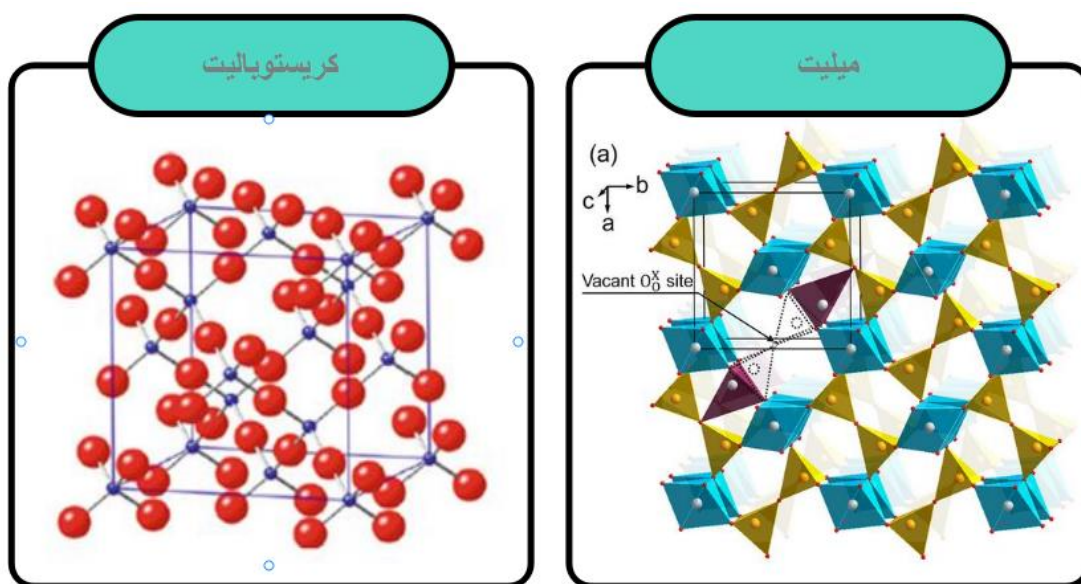
### • الميليت

الميليت مركب كيميائي المينوسيليكاتي، التركيب الرئيسي للميليت (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) المعروف باسم ميليت 3: 2 (ميليت متكافئ) [43]، يمتاز الميليت بلونه الأبيض. الميليت الطبيعي نادر الوجود في الطبيعة، تمت تسمية الميليت على اسم أحد الرواسب القليلة المعروفة في جزيرة (Mull) الإسندنديّة أين تم اكتشافه أول مرة سنة (1924م)، يُعتقد أن حدوث هذا المركب في جزيرة (Mull) كان نتيجة للأنشطة البركانية التي أعقبت (كاليدونيا)، و التي أدت فيها الرواسب المعدنية الطينية التي يتم تسخينها من خلال ملامسة الصحارة إلى إنتاج

طور الميليت بدرجة حرارة عالية [44]. يمكن تحضيره بعدة طرق [45, 46]، إلا أن تحضيره من الطين يظل الطريقة الأكثر اقتصادا، فهو طور يظهر عند المعالجة الحرارية للكاولان عند درجات حرارة تفوق ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) [43]. كما أظهرت الدراسات، أنه يمكن للميليت التبلور عند درجات حرارة أقل [43, 47]. الميليت له ببنية بلورية معينة الشكل (Orthorompique)، بثوابت الخلية ( $a=7.57\text{\AA}$ ،  $b=7.68\text{\AA}$ ،  $c=2.88\text{\AA}$ ). الشكل (4-I) يوضح صورة للميليت، تتغير كثافته ما بين ( $3.16$  و  $3.22\text{ g/cm}^3$ ) [44]، أما بنيته المجهرية، فتتغير حسب درجة الحرارة، الميليت الأولي الذي يظهر عند درجات حرارة منخفضة، شكل بلوراته شرائحية، أما الميليت الثانوي، الذي يظهر عند درجات حرارة عالية نوعا ما فيكون على شكل عصيات [48]. رغم هذا الإختلاف المورفولوجي، إلا أنه لا يمكن الفصل بينهما عند التحليل بالأشعة السينية. يعتبر الميليت طور مستقر، أي غير نشط كيميائيا ماعدا تأثيره بحمض (HF). يمتاز الميليت بخصائص حرارية جيدة (معامل التمدد الحراري ضعيف، و درجة حرارة الإنصهار عالية)، بمقاومية كهربائية عالية، و بخصائص ميكانيكية كبيرة (صلادة ومقاومة الإنحناء كبيرة). هذه الخصائص المميزة تجعله، مؤهل للاستعمال في كثير من المجالات.

#### • الكريستوباليت.

يوجد الكريستوباليت في الصخور البركانية، [49]، وهو أكثر أشكال ( $\text{SiO}_2$ ) انتشارًا في الصخور البركانية نحصل على الكريستوباليت نتيجة تبلور السيليكا ( $\text{SiO}_2$ ) عند درجات حرارة عالية تفوق ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) [28]، تبلغ كثافته ( $2.33\text{g/cm}^3$ )، يمتلك طورين مختلفين  $\alpha$  و  $\beta$ . الطور  $\alpha$  يتبلور في بنية رباعية الشكل (quadratique) ثوابت خليتها هي: ( $a=4.97\text{\AA}$ ،  $c=6.91\text{\AA}$ )، تتغير كثافته بين: ( $2.29$  و  $2.36\text{g/cm}^3$ ). أما الطور  $\beta$ ، فيتبلور في بنية مكعبة، تقدر كثافته بـ  $2.23\text{ g/cm}^3$ . يعتبر الكريستوباليت، ثاني طور يظهر بعد الميليت أثناء المعالجة الحرارية للكاولان عند درجات حرارة مرتفعة نوعا ما تفوق ( $1300^{\circ}\text{C}$ ). يتواجد الكريستوباليت  $\alpha$  عند درجات حرارة منخفضة بين [50] ( $170^{\circ}\text{C}$ - $240^{\circ}\text{C}$ ). التحول من الطور  $\alpha$  إلى الطور  $\beta$  يحدث تغيرات على الخصائص الميكانيكية للعينة تتمثل في بعض الشقوق. الشكل (8-I) يوضح البنية البلورية لكل من الميليت و الكريستوباليت.



الشكل (8-I): البنية البلورية للميليت و للكريستوباليت [51].

#### I-1-2-4- الاستعمالات الرئيسية للكاولان

يعد الكاولان من الأطنان الأكثر استخداما في العديد من المجالات، نظرا لخصائصه الفيزيائية أو الكيميائية المميزة، زيادة على توفره بكثرة و سهولة الحصول عليه بأقل تكلفة. مجالات استخدامات الكاولان متنوعة نذكر منها:

- **المواد الصيدلانية:** من أهم الاستخدامات الطبية للكاولان، هو أنه يستخدم كمسكن للطفح و الالتهابات الجلدية، كعلاج للاضطرابات المعدية للتخلص من الحموضة الزائدة. كما يدخل في تركيب بعض الأدوية للتحكم في معدلات الامتصاص والتخفيف من أثارها على المعدة [52].
- **مواد التجميل وصناعة الصابون:** تعد مادة الكاولان من المواد المهمة، التي تدخل في صناعة مواد التجميل، سواء على شكل كريمات، قناع لبشرة الوجه أو فروة الرأس، غسول أو صابون. أحيانا يستعمل لوحده دون أي إضافة للعناية بالبشرة [52].
- **صناعة الورق:** أظهرت بعض الدراسات أهمية الكاولان في صناعة الورق، حيث يساهم في تحسين مظهر و قوة الورق. خلال هذه الدراسات، وجد أن قوة الورق المصنوع تقل مع انخفاض حجم حبيبات الكاولان المستعمل. أما لمعان الورق المصنوع (مظهره)، فهو يتأثر تأثرا مباشرا بنوعية و نسبة بعض الشوائب التي تدخل في التركيبة الكيميائية للكاولان [53].
- **صناعة الدهان:** يستعمل الكاولان في الدهان أو الطلاء، حيث أظهرت بعض الدراسات أن زيادة محتوى الكاولان في نظام الطلاء يرفع من اللزوجة، و ينقص من مسامية الطلاء، مما يحسن من نوعيته.
- **صناعة مواد البناء:** تعد صناعة الأسمنت أحد اسباب انبعاث الغازات، التي تسبب ظاهرة الإحتباس الحراري. في هذا السياق، كانت المواد الجيوبوليميرية موضوع دراسات مكثفة، و كذا استعمال الطين المكلس

من أجل الحصول على الخصائص المطلوبة للتطبيقات المستقبلية في الطوب الخزفي؛ لأنها بدائل صديقة للبيئة. يتكون الجيوبوليمر من جزء غني (بالسيليكيا والألومينا) و جزء تنشيط قلوي آخر لا يحتوي على خطوات احتراق في سلسلة إنتاجه، مما يقلل بالتالي من انبعاث ثاني أكسيد الكربون [54, 55].

■ **إزالة الملوثات:** استخدمت الأطيان بشكل واسع و فعال لإزالة الملوثات كإزالة البترول، المعادن الثقيلة و الاصبغ. نظرا لما تمتاز به من مساحة نوعية كبيرة و مسامية عالية. فقد تم استخدام مادة الكاولان كمحفز للتخلص من النفايات بصفة عامة، و بصفة خاصة كمادة مازة، للتخلص من الأصبغة المنحلة في المياه الناتجة عن صناعة النسيج، و ذلك عن طريق ظاهرة الامتزاز. كما تم في الأونة الأخيرة استخدامها في صناعة ركائز لمحفزات ضوئية، من أجل إزالة الأصباغ عن طريق التحفيز الضوئي [56, 57]، و هي عملية سهلة و نظيفة (صديقة للبيئة)، لا ينتج عنها أي مركبات ثانوية، و كذا فعالة قد تصل فعاليتها إلى (100%) في بعض الأحيان. يندرج موضوع بحثنا في هذا السياق.

### I-1-3- الخزفيات المسامية

كما سبق و أشرنا، فإن المسامية في الخزفيات تلعب دورا كبيرا في العديد من التطبيقات، لذا سنتناول هذا النوع من الخزفيات بنوع من التفصيل.

#### I-1-3-1- تعريف المسامية

المسامية يمكن تقديمها على أنها، مجموعة الفراغات التي تشغل حجما ( $V_p$ ) من الحجم الكلي ( $V_t$ ) للعينة المسامية، أما نسبة المسامية، فهي تمثل النسبة المئوية للحجم الذي تشغله الفراغات ( $V_p$ ) الى الحجم الكلي ( $V_t$ ) و تعطى بالعلاقة التالية [58]:

$$P (\%) = \frac{V_p}{V_t} \quad (2 - I)$$

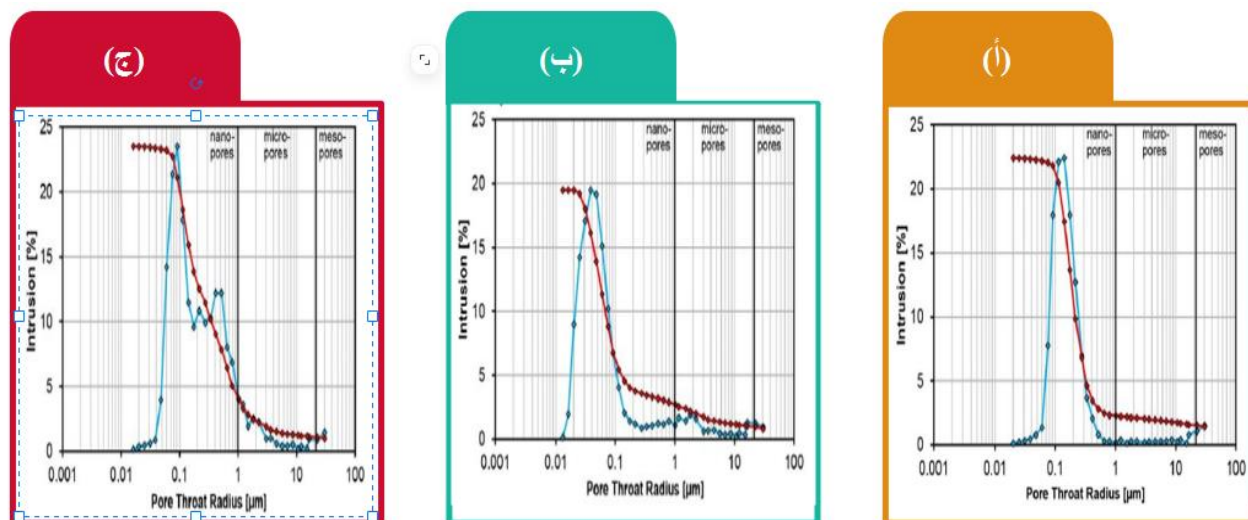
يمكن تقسيم الفراغات الى ثلاث أقسام حسب أبعادها كمايلي [59, 60]:

- ❖ فراغات كبيرة (macro-pores): وهي فراغات أحجامها أكبر من (1nm).
- ❖ فراغات متوسطة (meso-pores): وهي فراغات أحجامها من (0.1nm الى 1nm).
- ❖ فراغات دقيقة (micro-pores) : وهي فراغات يقل حجمها عن (1nm).

#### I-1-3-2- أنماط توزيع المسامات

العديد من التقنيات تم استعمالها لتقدير مسامية الأجسام، و كذا حجم و توزيع المسامات، منها طريقة امتزاز الغاز، الرنين المغناطيسي النووي، و كذا طريقة ضخ الزئبق داخل المسامات [59, 61]. لقد ورد في العديد من الدراسات، أن نمط توزيع المسامات أو الفراغات بصفة عامة، يكون عبارة عن (منحنى غوصي) و له

ثلاث حالات للتوزيع. توزيع أحادي (الشكل I-9.أ)، به قمة واحدة، أى أن متوسط حجم معظم الفراغات بهذه القمة. النوع الثاني من التوزيع ثنائي، يحتوي على قمتين (الشكل I-9.ب) أي هناك فئتين من الفراغات تتوزع في مجالين مختلفين، كل قمة تحدد متوسط حجم الفراغات لكل فئة. أما النوع الثالث من أنماط التوزيع، فهو توزيع متعدد (الشكل I-9.ج)، به عدة قمم و هذا يعني أن العينة تحتوي على فراغات مختلفة الأحجام.



الشكل (I-9): بيانات أنماط توزيع الفراغات [62].

### I-3-3-1- طرق تحضير الخزفيات المسامية

عمليا يتم الحصول على الخزفيات المسامية انطلاقا من الاطيان بصفة عامة، و الكاولان بصفة خاصة بعدة طرق و تقنيات، حسب ما ورد في الدراسات الخاصة بهذا المجال. أبرزها مايلي:

- المعالجة الحرارية مع إضافة نسب من مساحيق معدنية

إضافة نسبة من مسحوق لمعدن إلى الكاولان و معالجته حراريا، عند درجات حرارة مرتفعة نوعا ما هي احدى التقنيات المعتمدة لتحضير خزفيات مسامية، حسب ما جاء في بعض الأعمال، أن نسبة المسامية المتحصل عليها عند إضافة مسحوق الألمنيوم إلى الكاولان، و خلط المزيج لفترات مختلفة، ومعالجة المزيج عند درجات حرارة مختلفة، أوضحت النتائج أن أعلى نسبة للمسامات في هذه الخلطات المحضرة لا تتعدى (40%) وتتناقص هذه النسبة كلما زادت درجة الحرارة، إضافة الى وجود أطوار أخرى ناتجة عن أكسدة معدن الألمنيوم المضاف [63, 64].

- إضافة الأكاسيد المعدنية

جاء في بعض الدراسات، أن إضافة بعض الأكاسيد المعدنية إلى الأطين أثناء معالجتها الحرارية الى غاية (1400°C)، لها تأثير على نسبة المسامات المفتوحة، حيث لوحظ أن كلا من: ( $MgO$  و  $TiO_2$ ) يقللان من مسامية العينات المعالجة إلى غاية (1400°C)، في حين العينات التي تحتوى على ( $MoO_3$ ) تظهر أعلى نسبة للمسامات المفتوحة (65%) [39]، لأنه عمليا وجد أن إضافة ( $MoO_3$ ) يؤخر ظهور طور الميليت [65].

في عمل آخر، وجد أنه بعد إضافة نسبة من الكالسيت ( $CaCO_3$ ) إلى الكلوان المحلي كانت نسبة المسامية المتحصل عليها تفوق (66%][52). رغم نسبة المسامية العالية التي يتم الحصول عليها في مثل هذه الاعمال إلا أن طريقة تحضير الخزفيات المسامية عن طريق إضافة هذه الأكاسيد لا تخلو من السلبيات. فهذه الطريقة تحتاج الى وقت أطول، و بعض الاكاسيد المستعملة مكلفة، على غرار الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) [67].

- استعمال بعض المواد العضوية كعوامل مساعدة لتشكيل المسامات

إضافة الألياف العضوية، كإضافة الياف السليلوز، طريقة تشبع البوليمر الإسفنجي استعمال مخلفات النفط [68]، إضافة مساحيق لمواد عضوية كعوامل مشكلة للمسامات نذكر منها: (دقيق الخشب، الطحين و كذا مسحوق قشور الارز و البن) [15]. كلها بوليميرات عضوية يمكن استخدامها كعامل مشكل للمسامات أثناء تحضير الخزفيات المسامية، مع القدرة على التحكم في نسبة المسامية، شكل و حجم المسامات. النشاء بمختلف مصادرها وعلى وجه الخصوص (نشاء الذرة)، فهي واحدة من هذه البوليميرات، تستعمل بكثرة من أجل نفس الغرض [69, 70]، و ذلك بسبب تركيبها الكيميائي (مركب عضوي) يمكن حرقها و التخلص منها بسهولة، عند درجات حرارة منخفضة قبل تشكل الأطوار أثناء المعالجة الحرارية للخزفيات، و تجمع غاز ( $CO_2$ ) الناتج عن الاحتراق داخل الفراغات، كما يمكن القول أنه عامل مسامي غير مكلف و اقتصادي كما أن استخدام نسبة قليلة منه تنتج نسبة مسامية عالية تفوق (50%) بأقطار من رتبة الميكرو بالإضافة إلى ذلك، فقد أوضحت بعض الدراسات أن نسبة المسامية تزيد بزيادة نسبة المادة العضوية المضافة من جهة، و من جهة أخرى طبيعة المسامات المتشكلة تكون مفتوحة، مما يؤدي إلى زيادة المساحة الفعلية، و هو العامل المهم الذي زاد من الاهتمام بهذا النوع من الخزفيات المسامية و البحث على مجال أوسع لتطبيقها.

### I-1-3-4- تطبيقات الخزفيات المسامية

انطلاقاً من مزايا الخزفيات المسامية من مقاومة الصدم الحراري، الناقلية الضعيفة في وجود المسامات، ما جعلها تمتاز بمجال واسع لتطبيقها، فهي تستعمل بالدرجة الأولى كعوازل حرارية في الصناعات المعدنية و الزجاجية، إضافة إلى الاستعمالات التالية:

- مواد حيوية (biomaterials)

تُستخدم المواد الحيوية في مجموعة متنوعة من التطبيقات [71]. تعتبر الخزفيات المسامية أحد أنواع الخزف الحيوي، يتم استخدامها كمواد حيوية لعدة مزايا، فهي غير سامة وغير التهابية، غير حساسة، غير نشطة كيميائياً، غير مسرطنة، معمرة و مستقرة ميكانيكياً. تصف بعض الأوراق البحثية الارتباط بين الخصائص المسامية بالخصائص البيولوجية، فمثلاً تلعب مورفولوجيا المسامات و توزيعها أدواراً هامة في تكوين العظام للكائن الحي، فالخزفيات المسامية تستعمل بالدرجة الأولى في ميدان زرع العظام؛ لكون الغرسة المسامية تشكل بسهولة روابط ميكانيكية مع العظام، فتمو أنسجة هذا الأخير داخل المسامات يستوجب

مسامات بأحجام تفوق (300µm)، بسبب حجم خلايا هذه الأنسجة و كذا ضرورة وجود الأوعية الدموية [72].

- أغشية الترشيح (filtrations membranes)

تستخدم الخزفيات المسامية كأغشية الترشيح، من أجل تنقية المياه من الأجسام العالقة، تتعلق فعالية هذه التقنية بحجم المسامات. تعمل الأغشية ذات مسامات ميكرونية على إيقاف الأجسام الصلبة و بعض البكتيريا الفيروسات، الأغشية المكونة من الخزفيات التي مساماتها ذات أبعاد من (1 إلى 100nm) لا تسمح إلا بمرور الجسيمات الصغيرة جدا، كجزيئات الماء و بعض الأملاح المنحلة، أما تلك الاغشية ذات مسامات بأبعاد لا تتجاوز بعض النانومترات، فهي فعالة تستعمل من أجل معالجة المياه الصالحة للشرب [73].

- ركائز للمحفزات (catalyst supports)

بعد الإشارة إلى استعمال الخزفيات مسامية كمرشحات في مجال التنقية، فقد تم تطوير هذه التقنية و ذلك عن طريق الجمع بينها و بين تقنية التنقية عن طريق التحفيز الضوئي، فأصبحت السطوح الخزفية المسامية في أغشية التنقية (les membranes) تظلي بطبقة من المادة المحفزة [74].

### I-4-1- النشاء

كلمة النشاء (starch)، مشتقة من الكلمة الأنجلوسكسونية (ستيارك) (stearc)، و تعني القوة و الصلابة. النشاء عبارة عن مركب عضوي، يمكن اعتباره (بوليمير الجلوكوز)، يحتوي على وحدات للجلوكوز غير المائية. يستخرج النشاء عادة من بذور، و جذور و كذا درنات بعض النباتات [75, 76].

#### I-4-1-1- أنواع النشاء

هناك عدة أنواع من النشاء، منها ما هو اصطناعي و ما هو طبيعي، أي مستخرج من المصادر الطبيعية يسمى كل نوع من أنواع النشاء حسب مصدره مثل نشاء القمح، نشاء البطاطا، نشاء الأرز و كذا نشاء الذرة و هو من أنواع النشاء الطبيعي الأكثر توفرا و استعمالا، و هو النوع الذي تم استعماله في هذا العمل.

#### I-4-1-2- التركيبة الكيميائية للنشاء

يعتبر النشاء مركب غير متجانس، خاصة النشاء المستخلص من المصادر الطبيعية، يتكون من (98 إلى 99%) من اثنين من البوليميرات المتجانسة للجلوكوز (الأميلوز و الأميلوبيكتين)، تختلف نسبة كل منهما تبعا لمصدر النشاء. تتراوح نسبة الأميلوز في معظم أنواع النشاء مثل نشاء القمح، نشاء البطاطا و نشاء الذرة ما بين (20 و 30 بالمئة). أما الأميلوبيكتين فتتراوح نسبته ما بين (70 إلى 80 بالمئة) [77]، إضافة الى ذلك قد تحتوي بعض أنواع النشاء على نسب ضئيلة من المواد الدهنية، الفوسفور، البروتينات و كذا بعض الأملاح [78, 79]. الجدول (I-2) الموالي يوضح مكونات بعض أنواع النشاء.

الجدول (2-I): مكونات بعض أنواع النشاء [80, 81].

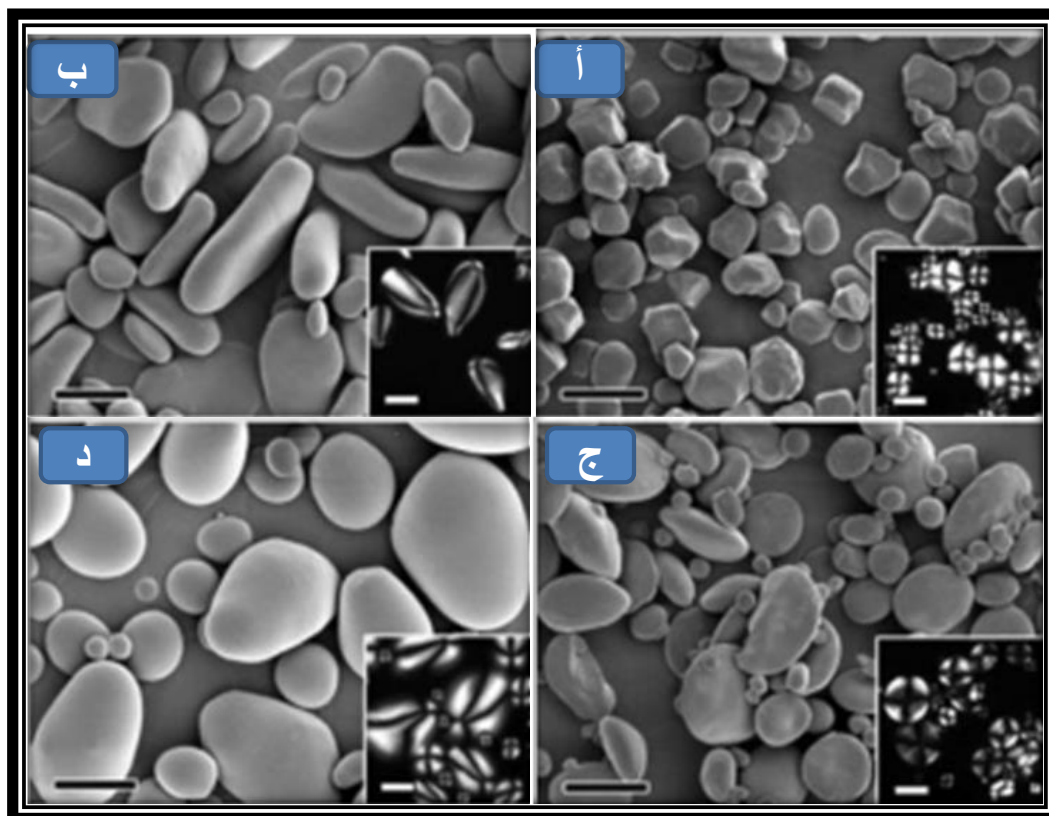
نوع النشاء	الأميلوز	مواد دهنية	البروتينات	الأملاح	الفوسفور
نشاء الذرة	29-26	0.63	0.3	0.1	0.015
نشاء البطاطا	23-19	0.05	0.06	0.3	0.04
نشاء القمح	27-26	0.24	0.33	0.3	0.05

### I-4-1-3- الخصائص الفيزيائية للنشاء

تكون النشاء النقية على شكل مسحوق أبيض لامع، عديمة الرائحة و إن كانت لها رائحة فهي راجعة للتعفن أثناء التخزين، أو إلى الزيوت التي يحتويها ( مثل نشاء الحبوب)، لزجة، حيث تختلف لزوجة النشاء حسب مصدرها، فمثلا لزوجة نشاء البطاطا كبيرة جدا، أما نشاء الذرة، فهي متوسطة اللزوجة. إضافة إلى ذلك النشاء غير قابلة للذوبان في الماء عند درجة الحرارة أقل من (50°C).

### I-4-1-4- البنية البلورية و المجهرية لجزئ النشاء

انطلاقا من نتائج التحليل عن طريق انعراج الأشعة السينية، التي قام بها (KATZ J) سنة (1930 م). فان للنشاء بنية شبه بلورية تعود للأميلوز، أما الأميلوبيكتين فانه غير متبلور [82]، في حين الفحص المجهرية لها أوضح أن حبيبات النشاء صغيرة جدا ذات أقطار من (1 إلى 100 ميكرون)، يختلف شكل و حجم هذه الحبيبات حسب مصدر النشاء، بذلك يمكن القول أن هناك تأثير لنسبة الأميلوز في النشاء على شكل و حجم الحبيبات. تأخذ حبيبات بعض أنواع النشاء الأشكال التالية: كروية، بيضاوية، متعددة الأضلاع، مستديرة، إلخ [77, 83]. الشكل (10-I) يوضح صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لحبيبات النشاء من مصادر مختلفة.



الشكل (10-I): صور حقيقية بالمجهر الإلكتروني الماسح لأشكال حبيبات بعض أنواع النشاء: (أ) الذرى، (ب) الموز الأخضر، (ج) القمح و (د) البطاطا [77].

#### 5-4-1-I- التفكك الحراري لجزئ النشاء

حبيبات النشاء لا تذوب في الماء عند درجات الحرارة التي تقل عن ( $50^{\circ}\text{C}$ )، لكن عند تسخين معلق النشاء إلى درجات الحرارة تفوق ( $50^{\circ}\text{C}$ ) و تقل عن ( $80^{\circ}\text{C}$ )، فان حبيبات النشاء تمتص الماء و تنتفخ لتعطي مطبوخ النشاء، عند استمرار التسخين تتفكك جزيئات النشاء [84]. في حالة تسخين مسحوق النشاء، فإنه يحترق احتراقاً تاماً ليعطي بخار الماء ( $\text{H}_2\text{O}$ ) و غاز ثاني أكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ ) و ذلك عند درجات الحرارة التي تقارب ( $300^{\circ}\text{C}$ ) حسب ما ورد في بعض الأعمال حول درجة حرارة احتراق المواد العضوية [69, 70].

#### 5-1-I- أكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ )

أكسيد الزنك مركب كيميائي، غير عضوي، صيغته ( $\text{ZnO}$ )، يوجد على شكل مسحوق أبيض، عديم الانحلال في الماء و الكحول، منحل قليلاً في الأحماض المخففة. يوجد أكسيد الزنك في القشرة الأرضية على شكل فلز الزنكيت و هو أكسيد الزنك الأحمر. إن أكسيد الزنك المستخدم محضر مخبرياً، و هو واسع الاستعمال فهو يستعمل كمادة مضافة في صناعة السيراميك و الزجاج، صناعة اللدائن و المطاط، المراهم و مواد التجميل صناعة الادوية و بعض المكملات الغذائية، كما أنه يستعمل في معالجة تهيج الجلد و الحروق الناتجة عن أشعة الشمس فوق البنفسجية و الإكزيما و الصدفية وغيرها من الاستعمالات [85, 86].

**I-1-5-1-1- اختياره**

أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) ، نصف ناقل، ينتمي إلى ما يسمى أكاسيد التوصيل الشفافة (TCO)، له مزايا رئيسية كالناقلية الحرارية العالية ( $0.54Wcm^{-1}K^{-1}$ )، كاشف للأشعة فوق البنفسجية، مع تسجيل استجابة عظمى عند (350nm). الاستقرار الكبير لبلورته الذي يثبتته معامل القص الكبير (45.5GPa) و كذا طاقة الربط العالية عند درجة حرارة الغرفة (60meV)، بالإضافة إلى خصائصه التحفيزية المعتبرة - و هي أهم ميزة لاختياره في هذا العمل- عدم سمية كل مركباته مقارنة بمركبات الأكاسيد الأخرى، غير مكلف و سهل التحضير [87].

**I-2-5-1-1- خصائصه**

يمتاز أكسيد الزنك بجملة من الخصائص البلورية، الضوئية، الكهربائية و التحفيزية و التي سنتناولها فيمايلي:

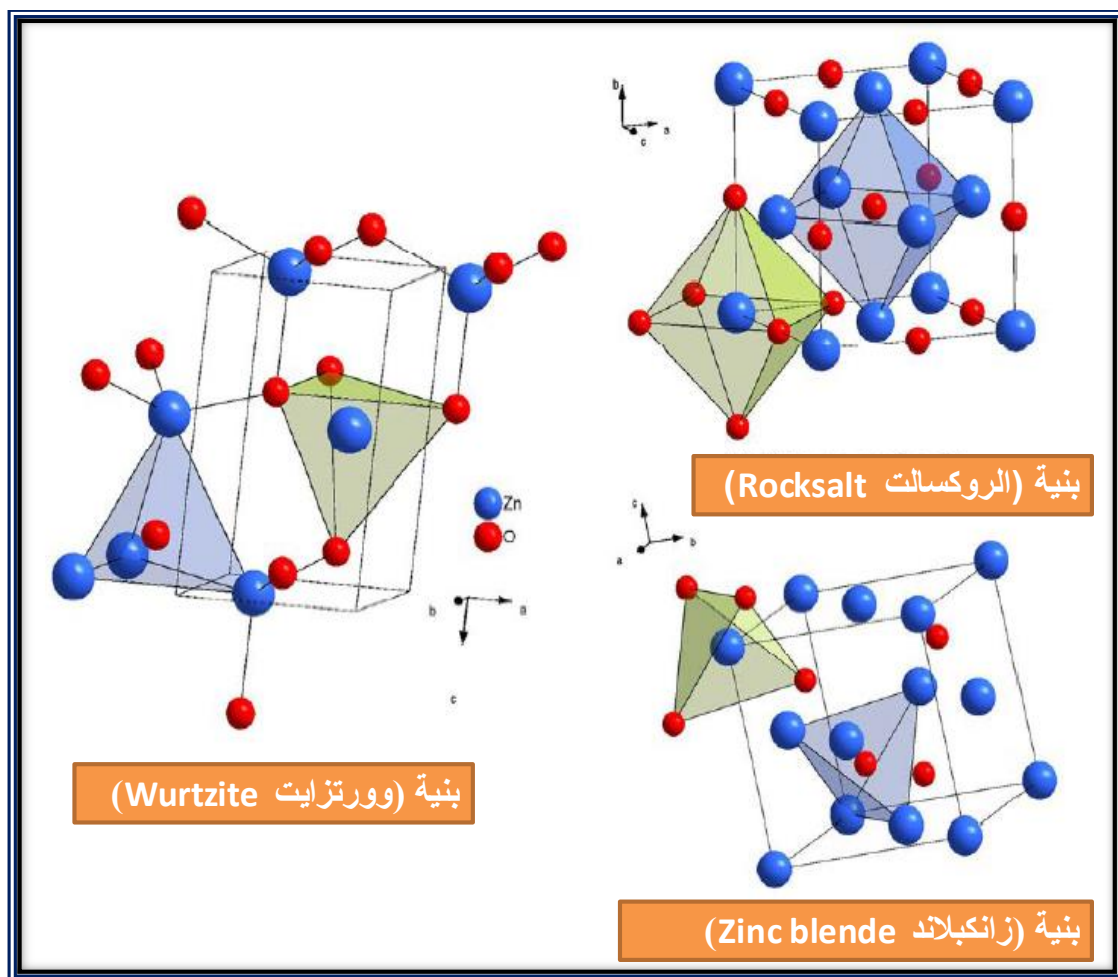
**I-1-2-5-1-1- الخصائص البلورية**

ينتمي أكسيد الزنك إلى أنصاف نواقل المجموعة (II-VI) في الجدول الدوري، تتبلور عادة هذه الأنواع من أنصاف النواقل ماعدا ( $CdO$ ) إما في بنية مكعبة ممركرة الأوجه (CFC) أو في بنية وورتزيت السداسية. وفقا لشروط التحضير يتبلور أكسيد الزنك وفق ثلاث بنى بلورية [88]:

- ✓ بنية مكعبة (الروكسالت **Rocksalt**): أي بنية ملح الصخور، تنتج تحت ضغوط عالية جدا [89, 90].
- ✓ بنية مكعبة (زانكلاند **Zinc blende**): بنية غير مستقرة، تظهر تحت ضغط عالي [91].
- ✓ بنية سداسية (وورتزيت **Wurtzite**): كبريتيد الزنك، و هي البنية الأكثر شيوعا و استقرارا تظهر تحت

الشروط العادية، و هي البنية التي تظهر عادة عند تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك.

بلوريا تنتمي بنية وورتزيت (**Wurtzite**) لأكسيد الزنك إلى القسم ( $P6_3mc$ ) [92]، في هذه البنية تكون طبقات تواجد ذرات الزنك متناوبة مع طبقات تواجد ذرات الأكسجين، يحيط بكل ذرة زنك أربع ذرات أكسجين، التي تقع عند رؤوس رباعي الأسطح، إلا أن ذرات الزنك في الواقع لا تقع في مركز رباعي الأسطح هذا، فهي تنزاح بمقدار ( $0.11A^0$ ) في اتجاه موازي للمحور C [93]. تحتل ذرات الزنك و الأكسجين (44%) من حجم البلورة و الباقي فراغات بنصف قطر ( $0.95A^0$ ). النمو البلوري في هذه البنية يكون وفق المحور C، أما ثوابت الشبكة فيها فهي: ( $a=b=3.249A^0$  و  $c=5.207A^0$ ) [94]. الشكل (11-I) يمثل البنى البلورية الثلاثة لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) .



الشكل (11-I): أشكال بنية أكسيد الزنك البلورية [95].

### 2-2-5-1-I- الخصائص الضوئية

أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) نصف ناقل، قيمة طاقة الفجوة له ( $3.37\text{eV}$ ) عند ( $300^0\text{k}$ ). في المجال المرئي و تحت الحمراء القريبة، يبدي أيضا خاصية الإنبعاث الضوئي تحت تأثير الإشعاع الضوئي ذو طاقة أعلى من طاقة الفجوة له، حيث يصدر فوتونات عادة عند طول الموجة ( $550\text{nm}$ ) الموافقة للأشعة الخضراء، و تعد هذه الإنبعاثات الخضراء أكثر الإنبعاثات شيوعا في المركبات النانوية لأكسيد الزنك. لقد قدمت العديد من الدراسات فرضيات مختلفة لتفسير لذلك [96-98]. تتم دراسة الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك من خلال عدة تقنيات نذكر منها قياس الامتصاصية الضوئية، الإنعكاسية، النفاذية و كذا للمعان الضوئي (PL).

في أعمال سابقة بينت منحنيات هذه القياسات (الإنعكاسية، النفاذية، وكذا الامتصاصية) لمختلف مركبات أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) المحضرة، سواء أكانت على شكل مساحيق نانوية، أنابيب نانوية، أو طبقات رقيقة، أن أكسيد الزنك يكون شفاف من أجل الأطوال الموجية الواقعة في المجال المرئي ( $400\text{nm}-800\text{nm}$ ). تختفي هذه الشفافية من أجل الأطوال الموجية الأقل من ( $400\text{nm}$ ) بسبب امتصاص الفوتونات. في هذه المنحنيات تظهر أن قمة الامتصاص لكل مركبات أكسيد الزنك النانوية تقع في مجال الأشعة فوق البنفسجية. هذه الخصائص

الضوئية تتغير حسب طريقة التحضير و كذا وجود الشوائب (نوع هذه الشوائب وتركيزها)، بالإضافة إلى شروط التحضير [99-101]. الجدول (3-I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك.

الجدول (3-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك  $ZnO$  [90].

$(10^4 \text{cm}^{-1})$	معامل الامتصاص
(1.9-1.8)	قرينة الانكسار عند (560nm)
(60meV)	عرض منطقة الاثارة
أكبر من (90)	النفاذية (T%) في المجال (500 - 2500nm)

### I-1-5-2-3- الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) نصف ناقل، له ناقلية كهربائية طبيعية من النوع السالب (n)، أي أن الإلكترونات هي حاملات الشحنة الغالبة، و هي ناتجة عن ذرات الزنك البينية، يمكن تغيير قيمة هذه الناقلية الكهربائية عن طريق تطعيم أكسيد الزنك بذرات عناصر العمود الثالث، أو الرابع من الجدول الدوري، حيث تحتل ذرات هذه العناصر مواقع ذرات الزنك [102]. كما يمكن التطعيم بذرات عناصر العمود السابع، هذه الذرات تحتل مواقع ذرات الأكسجين [103]. في الآونة الأخيرة أمكن الحصول على ناقلية كهربائية لأكسيد الزنك من النوع الموجب (p)، و يعتبر النتروجين أفضل مرشح لتحقيق تطعيم ( $ZnO$ ) من النوع (p)، لأن له نصف قطر و طاقة كهربائية مماثلة للأكسجين كما ورد في بعض الدراسات [104, 105]. عادة الخصائص الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، يعني المقاومة الكهربائية (la résistivité électrique) (تركيز حاملات الشحنة) تعرف من خلال قياس تأثير هول (l'effét Hall)، أو إجراء التحليل الكهربائي و رسم البيان الممثل لتغيرات التوتر بدلالة التيار (I-V)، الذي يمكن من خلاله حساب المقاومة الكهربائية، و بالتالي استنتاج الناقلية الكهربائية [106]. عمليا من خلال العديد من الدراسات لوحظ أن الناقلية الكهربائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) تتأثر بشكل كبير بتغير شروط التحضير [107]. الجدول (4-I) الموالي يوضح بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك ( $ZnO$ ).

الجدول (4-I): بعض الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك (ZnO) [110-108].

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	المقاومية القصوى
$3.71 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$	الكثافة عند حزمة التوصيل (BC)
$1.16 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$	الكثافة عند حزمة التكافؤ (BV)
$2.2 \cdot 10^7 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.5 \cdot 10^7 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	السرعة الحرارية للثقوب
$0.24m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$0.59m_0$	الكتلة الفعالة للثقوب

## 4-2-5-1-I- الخصائص الكيميائية و التحفيزية

بصفة عامة تتوقف الخصائص التحفيزية لأي مركب على طبيعته الكيميائية، و كذا خصائصه السطحية. يعد أكسيد الزنك مركب كيميائي أمفوتيري (Composé amphotère)، يمكن ان يلعب دور الحمض (يعطي بروتون  $H^+$ )، أو يلعب دور الأساس (يثبت بروتون  $H^+$ )، و ذلك حسب درجة حموضة هذا الوسط (المحلول). في الأوساط المائية، أي في وجود جزيئات الماء سطح أكسيد الزنك يكون محاط بمجموعة (OH)، و تكون شحنة سطحه متعادلة كهربائيا (نقطة صفر شحنة (PZC)) من أجل درجة حموضة معينة ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) للوسط، و هي محصورة بين: (8.5 و 9.5)، في حين يمكن لمجموعة (OH) الموجودة على سطحه أن تقدم بروتون ( $H^+$ ) فتصبح شحنة السطح سالبة، عندما يكون (pH) (درجة حموضة الوسط أو المحلول) أكبر من ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )، أو تقوم بتثبيت البروتون ( $H^+$ )، فتصبح شحنة سطحه موجبة، إذا كان (pH) (درجة حموضة الوسط أو المحلول) أقل من ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )، أي أن شحنة سطح أكسيد الزنك تتم وفق المعادلات التالية [111]:

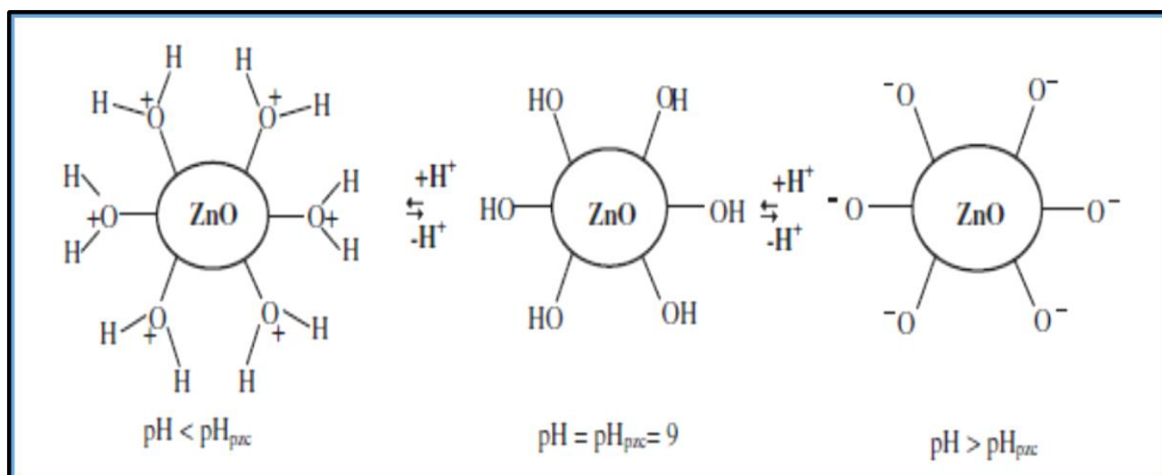
$$\text{❖ إذا كان: } \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$$



❖ إذا كان:  $pH > pH_{pzc}$



الشكل (12-I) يوضح تغيرات شحنة سطح (ZnO) حسب (pH) الوسط.



الشكل (12-I): صورة لتغيرات شحنة سطح أكسيد الزنك حسب (pH) الوسط [112].

الجدول (5-I) الموالي يوضح بعض الخصائص الكيميائية لأكسيد الزنك:

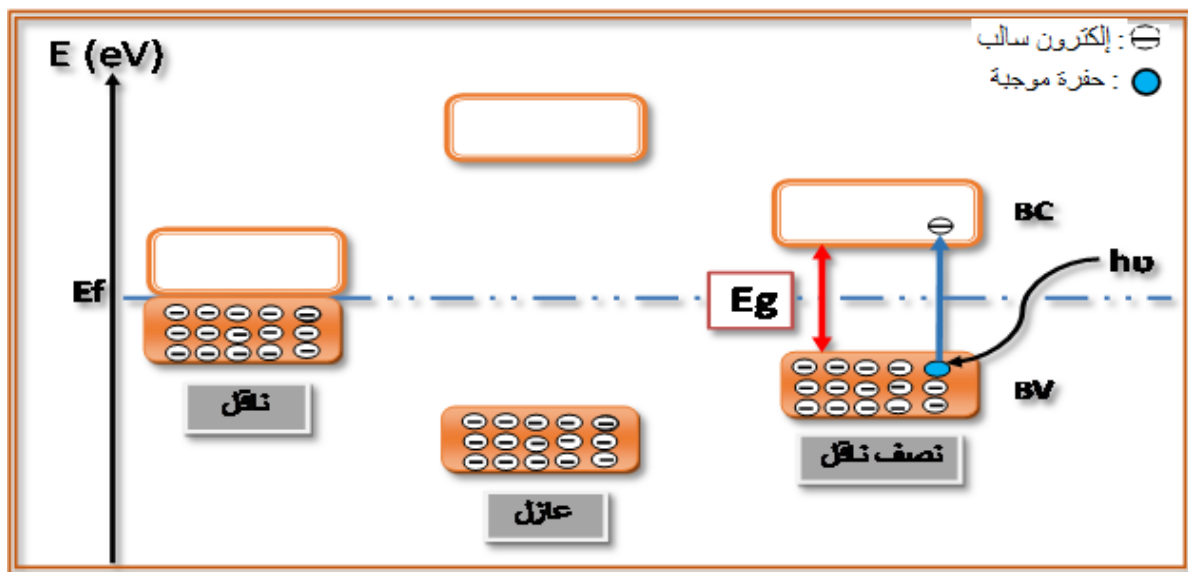
الجدول (5-I): أهم الخصائص الكيميائية لأكسيد الزنك (ZnO) [110].

أكسيد الزنك	الإسم المعدني
ZnO	الصيغة الكيميائية
81.38g/mol	الكتلة المولية
صلب، أبيض و عديم الرائحة	المظهر و الرائحة
5.606	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )
1975°C	نقطة الانصهار
(17.8°C) 0.0004	الذوبان في الماء (%)

## I-1-5-2-5- الخواص الإلكترونية

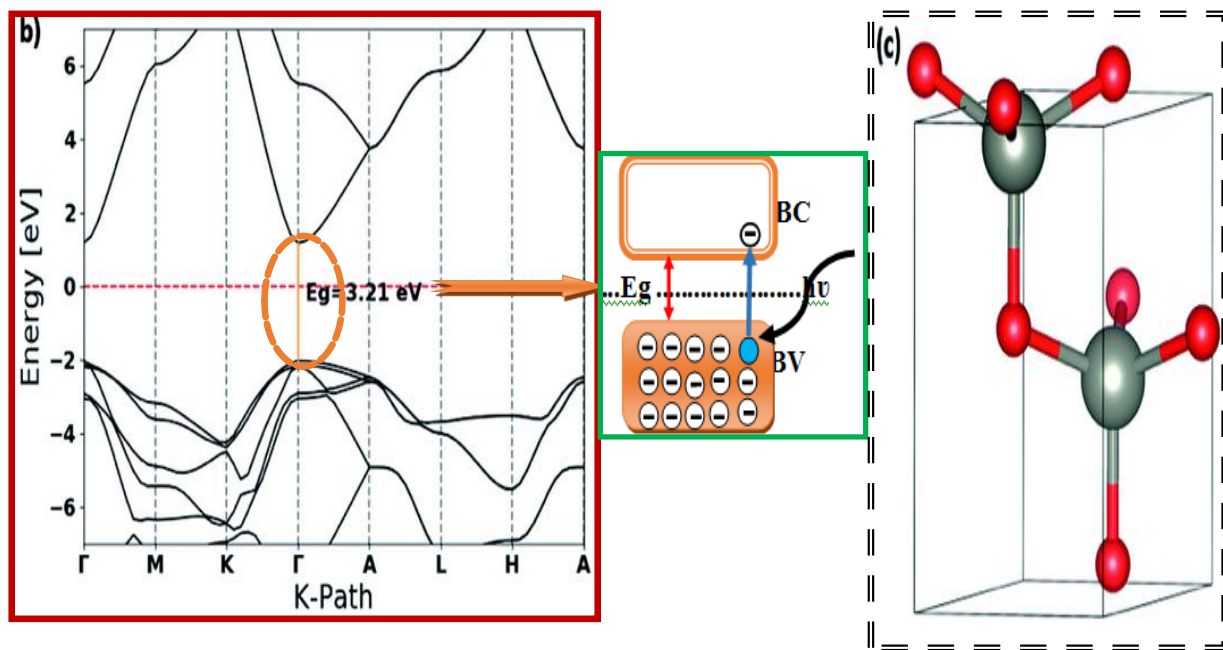
انطلاقاً من نظرية عصابات الطاقة، هناك ثلاث حالات إلكترونية، كما هو موضح في الشكل (I-13) و هي: ناقل، عازل و شبه ناقل، هذا الأخير تكون فيه حزمة التوصيل (النقل) و حزمة التكافؤ مفصولتين بمنطقة تسمى (طاقة الفجوة)، لا يمكن للإلكترونات اجتيازها، إلا إذا استقبلت طاقة أكبر أو تساوي طاقة هذه الفجوة و تسمى طاقة الفجوة ويرمز لها  $E_g$  (Energie de gap)، و هي أهم ما يميز أشباه النواقل عن النواقل و العوازل.

أكسيد الزنك ( $ZnO$ )، أحد أشباه النواقل (نصف ناقل)، يتكون من اتحاد ذرة معدن الزنك مع ذرة الأكسجين يعطى التوزيع الإلكتروني لذرة الزنك كمايلي: ( $Zn: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ )، المدار ( $4s$ ) لذرة الزنك يكون حزمة التوصيل (النقل)، أما التوزيع الإلكتروني لذرة الأكسجين فهو: ( $O: 1s^2 2s^2 2p^4$ )، حيث المدار ( $2p$ ) لذرة الأكسجين يكون حزمة التكافؤ [90]. فجوة الطاقة لأكسيد الزنك تمثل الفرق بين القيمة العظمى لحزمة التكافؤ و القيمة الصغرى في حزمة التوصيل، اللتان تقعان على نفس الشاقول، كما هو موضح في الشكل (I-15)، أي أن أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) هو شبه ناقل، ذو طاقة فجوة مباشرة، قيمتها عند درجة حرارة الغرفة هي ( $3.2 \text{ eV}$ )، و هو ما يفسر شفافيته العالية في منطقة الأشعة المرئية، و عليه يبدي نفاذية عالية في هذه المنطقة. بالنسبة للطبقات الرقيقة، تتغير هذه القيمة نتيجة التطعيم [113]، تركيز المحلول [114]، درجة حرارة المعالجة الحرارية و مدتها و كذا طريقة التحضير [115]. على الرغم من طاقة الفجوة الكبيرة لأكسيد الزنك، إلا أن حزمة التوصيل بها إلكترونات تعود الى فراغات الأكسجين، الناتجة من عدم التكافؤ الجزئي، أو بسبب ذرات الزنك البينية [116]، فهو نصف ناقل من النوع ( $n$ )، إضافة إلى ذلك، يكون مستوى فيرمي قريب من حزمة التوصيل.



الشكل (I-13): وضعية كلا من حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ في الحالات: (1) نصف ناقل، (2) عازل، (3) ناقل [117].

الشكل (14-I) يوضح رسم تخطيطي للبنية الإلكترونية لأكسيد الزنك السداسي.



الشكل(14-I): رسم تخطيطي للبنية الإلكترونية لأكسيد الزنك السداسي [118, 119].

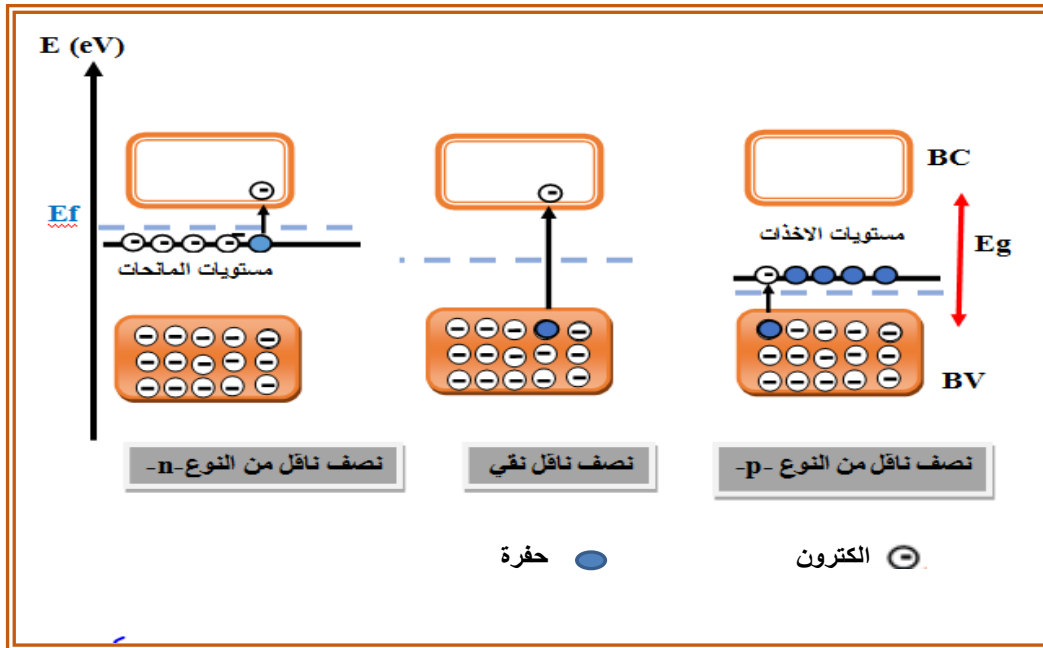
### • التطعيم

نصف الناقل الخالي من التطعيم، يسمى نصف ناقل ذاتي أو نقي (Intrinsic)، يمكن تغيير بعض خصائصه عن طريق التطعيم (Dopage)، يتم ذلك بإدخال ذرات خارجية إلى الشبكة البلورية له و تكون إما:

- كشوائب بينية (Impureté interstitielle): تتموضع خلاله الذرات الشائبة في موقع بين الذرات الخاصة بالشبكة البلورية.
- كشوائب استبدالية (Impureté Substitutionnelle): تتموضع خلاله الذرات الشائبة مكان احدى ذرات الشبكة البلورية.

تعمل هذه الشوائب في الحالتين، على تكوين مستويات طاقة جديدة، تقع بين حزمة التوصيل و حزمة التكافؤ لهذا يصنف التطعيم إلى صنفين: (تطعيم سالب n و آخر موجب p) حسب الشوائب المستعملة. في حالة أكسيد الزنك، للحصول على تطعيم من النوع السالب، يتم استبدال ذرات الزنك أو الاكسجين بذرات عناصر العمود الثالث (III) مثل الألمنيوم (Al)، أو بذرات عناصر العمود الرابع (IV) مثل السيليسيوم (Se)، خلال هذا النوع من التطعيم تنشأ مستويات طاقة أسفل حزمة التوصيل تسمى مستويات المانحات، أما التطعيم من النوع الموجب (P)، فلقد تم اجراؤه من طرف (Aoki) و آخرون سنة (2002م) [120]، حيث نظريا يمكن أن يتم اما باستبدال ذرات الزنك بذرات عناصر المجموعة الأولى مثل: (Na أو K) [121]، أو باستبدال ذرات الأكسجين بذرات عناصر العمود الخامس، كالنيتروجين (N)، إلا أنه تجريبيا، وجد أنه بإمكان ذرات

النتروجين أن تشغل مواقع ذرات الزنك [122]، خلال هذا التطعيم تنشأ مستويات طاقة أعلى حزمة التكافؤ، تسمى مستويات الأخذات كما هو موضح في الشكل (15-I).



الشكل (15-I): تمثيل مبسط للبنية الإلكترونية لنصف ناقل مثالي (نقي)، من النوع n، و من النوع p [95].

## المحور الثاني

### دراسة نظرية حول الطبقات الرقيقة

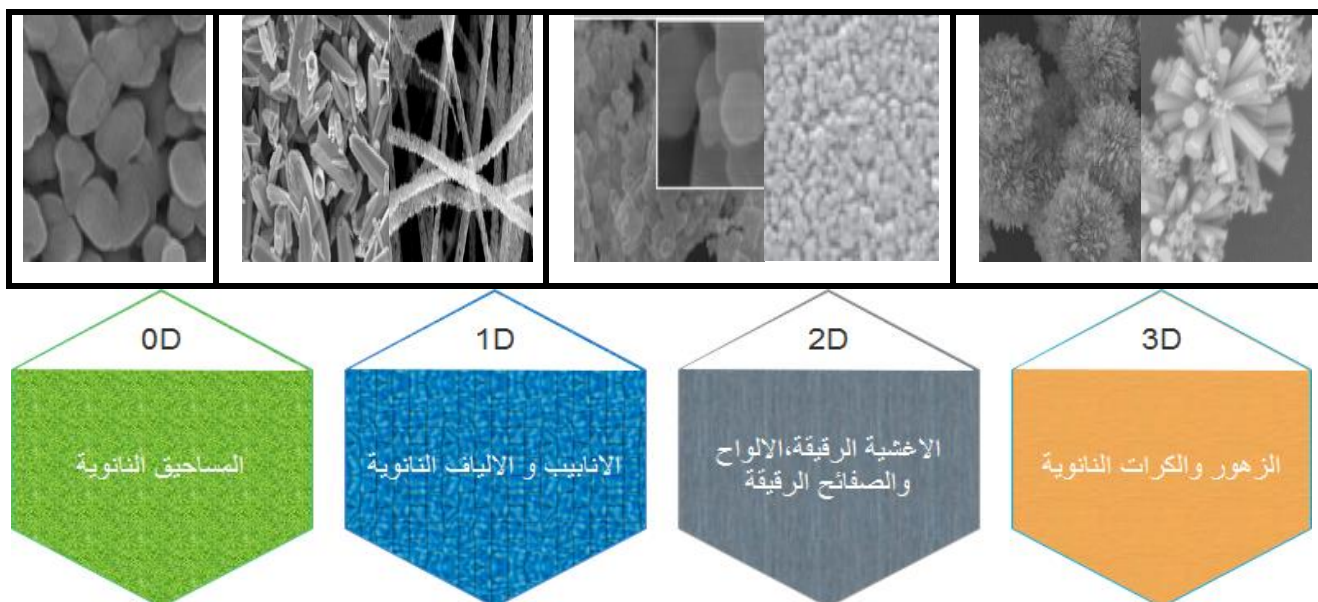
#### I-2-1- عموميات حول المركبات النانوية لأكسيد الزنك

##### I-2-1-1- تعريف المركبات النانوية

كلمة نانو (nano) مشتقة من الكلمة الإغريقية نانوس (nanos)، التي تعني قزم أو صغير جدا، يقصد بالمركبات النانوية بصفة عامة، تلك المركبات التي تتراوح أبعادها ما بين (1nm و 100nm)، هذه المركبات النانوية يمكن تصنيفها حسب أبعادها إلى مركبات نانوية ذات صفر بعد (0D)، أحادية البعد (1D) و هي تلك التي يقل مقياس أحد أبعادها عن (100nm)، ثنائية البعد (2D)، وهي التي يقل مقياس بعدين من أبعادها عن (100nm)، و كذلك ثلاثية البعد (3D)، تلك التي تقل أبعادها الثلاثة عن (100nm) [123].

##### I-2-1-2- أنواع المركبات النانوية لأكسيد الزنك

أظهرت الأعمال المخبرية، أن العديد من البنى النانوية لأكسيد الزنك تم تحضيرها، تختلف أشكالها و أبعادها حسب الطرق التجريبية المتبعة، و كذا شروط تحضيرها، و تخضع للتصنيف السابق و هي: مساحيق نانوية (0D)، الألياف، الأنابيب النانوية (1D)، الأغشية الرقيقة و اللوحات النانوية (2D) [124]، [125] و أخيرا الصنف الرابع هو، الزهور و الكرات النانوية (3D) [126-129]. الشكل (I-16) يوضح بعض صور المجهر الإلكتروني الماسح لهذه المركبات.



الشكل (I-16): صور المجهر الإلكتروني الماسح لبعض المركبات النانوية لأكسيد الزنك [130].

**I-2-2-2- الطبقات الرقيقة**

نظرا للخصائص الميكانيكية، الكهربائية، المغناطيسية، الإلكترونية و كذا الضوئية الفريدة، التي تبديها كل المركبات النانوية بصفة عامة و الطبقات الرقيقة بصفة خاصة، مقارنة بخصائص المادة في الحالة العادية كل هذا جعل الاهتمام بطرق تحضير المركبات النانوية و توسيع مجالات استعمالها يزداد يوما بعد يوم. جاء هذا الاهتمام بعد الصرخة التي أطلقها العالم البروفيسور الأمريكي ريتشارد فينمان (Richard Feynman) بعنوان (هناك متسع كبير في القاع) (there's plenty of room at the bottom)، و ذلك خلال حفل تكريمه من قبل الجمعية الأمريكية للفيزياء سنة (1959م)، أشاد هذا العالم بعلاقة بنية المادة هذه و خصائصها، و ذلك بعد إعادة ترتيبها عما كانت عليه في حالتها الطبيعية. و من هذا المنطلق يندرج ضمن هذا العمل تحضير طبقات رقيقة لأكسيد الزنك، و محاولة تحسين الخصائص التحفيزية لها، لتطبيقها في مجال تنقية المياه، و ذلك باستعمال محلول لملون كإنموذج للملوثات العضوية.

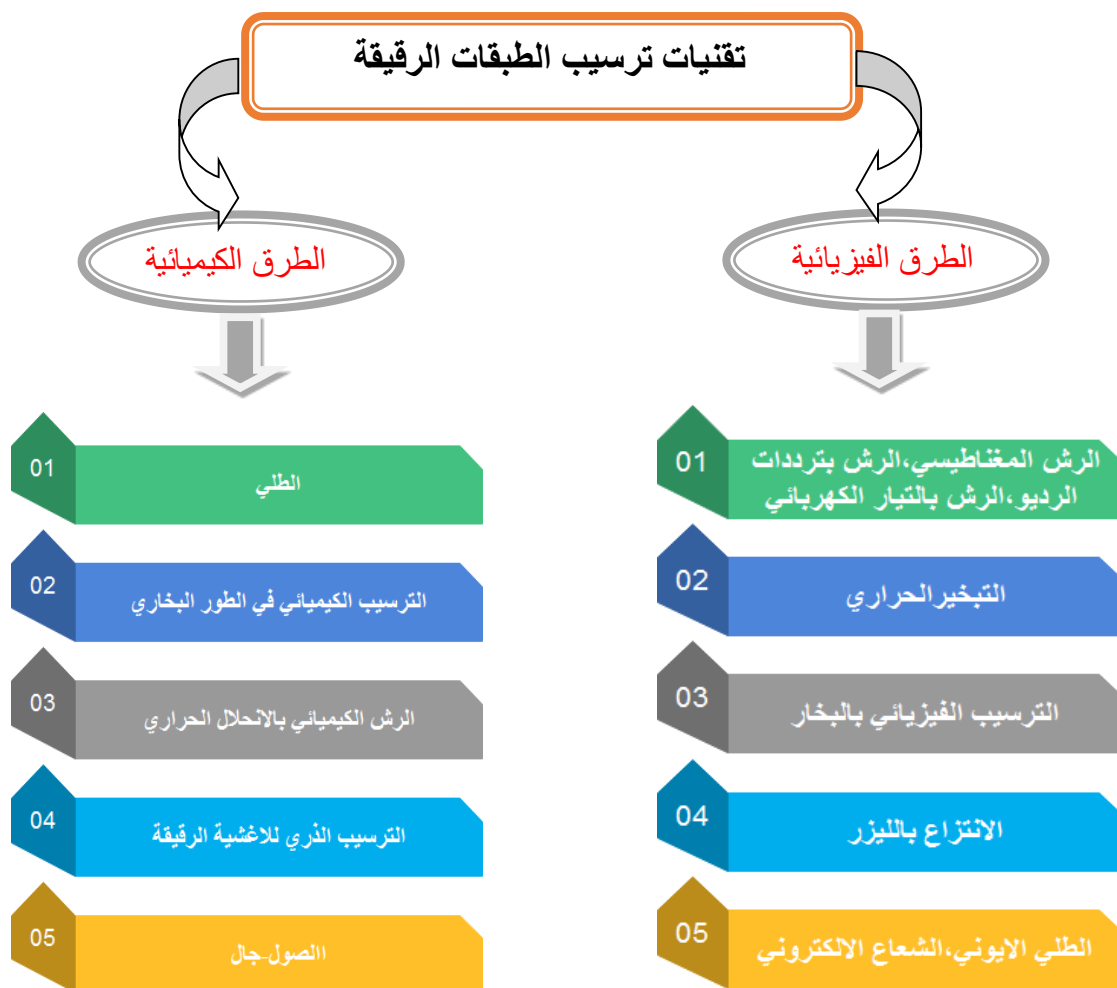
**II-2-2-1- تعريف الطبقات الرقيقة**

يطلق مصطلح طبقات رقيقة، على الطبقة أو الطبقات الناتجة من تكثيف ذرات، أو جزيئات في بعدين على ركائز من مواد صلبة، مثل: (الزجاج، السليكون، الصفائح المعدنية، و حتى بعض الركائز الخزفية) [99]. يعد سمك الطبقات الرقيقة صغير جدا من رتبة النانو (أقل من 100nm) مقارنة بالبعدين الآخرين. تتميز الطبقات الرقيقة كغيرها من المركبات النانوية بخصائص فيزيائية و كيميائية مختلفة عن خصائص المادة المكونة لها، نتيجة تأثير السطوح و الحدود الحبيبية المهمل في حالة المادة في الحالة الطبيعية.

**II-2-2-2- طرق تحضير الطبقات الرقيقة**

بصفة عامة، التطبيق الواسع للطبقات الرقيقة في الكثير من المجالات أدى إلى تعدد تقنيات ترسيبها. فمن خلال الأعمال المخبرية، لوحظ أن خصائص الطبقات الرقيقة لنفس المادة تختلف باختلاف التقنية المستعملة لتحضيرها. و عليه يمكن القول أن بعض التقنيات توفر طبقات رقيقة بمواصفات معينة، تصلح للاستعمال في مجال معين دون غيرها من التقنيات [131-133]، و استعمال نفس التقنية، لكن تحت شروط تجريبية مختلفة أثناء التحضير يؤدي أيضا إلى الحصول على طبقات رقيقة لنفس المادة و بخصائص مختلفة [134-136]. تندرج بعض هذه التقنيات ضمن الطرق الفيزيائية (PVD) (physical vapor deposition)، و البعض الآخر ضمن الطرق الكيميائية (CVD) (chemical vapor deposition) [137].

المخطط الممثل في الشكل (I-17) يوضح بعض تقنيات تحضير الطبقات الرقيقة.



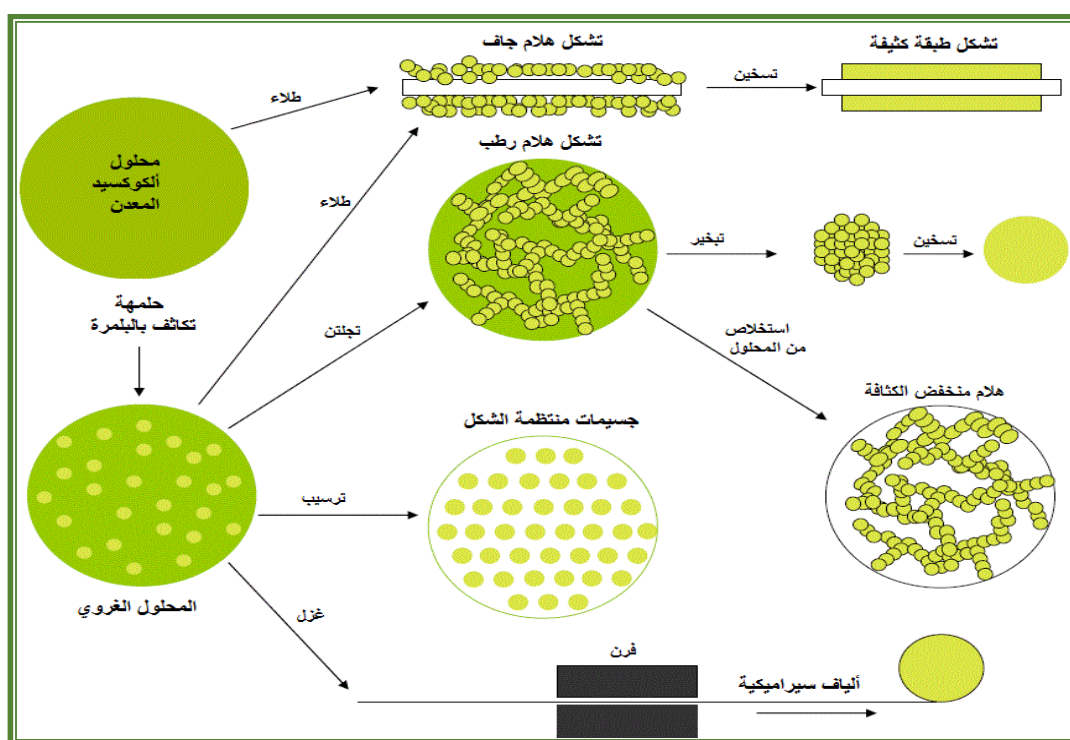
الشكل (I-17): مخطط يوضح بعض تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [138, 139].

نلاحظ أن هناك العديد من طرق تحضير الطبقات الرقيقة، سواء الفيزيائية أو الكيميائية إلا أننا نهتم بطريقة الصول-جال، وذلك لما تمتلكه من إيجابيات مقارنة بالطرق الأخرى.

### II-2-2-1-2-1- طريقة الصول-جال

طريقة الصول-جال (محلول-هلام)، هي واحدة من التقنيات الكيميائية الرطبة، يستعمل فيها المحلول لتحضير العديد من الغرويات العضوية و غير العضوية. تم اكتشافها خلال منتصف القرن التاسع عشر، و كانت أعمال (Ebelmen) أول ورقة بحثية في هذا المجال نشرت سنة (1844م). أول استعمال صناعي للمحاليل الهلامية كان سنة (1939م) [140, 141]، أخذت هذه التقنية مكانها في ستينيات القرن الماضي. طريقة الصول-جال طريقة سهلة و غير مكلفة، يتم خلالها إذابة المذاب (précurseur) في حجم من المذيب المناسب. نتيجة هذا التفاعل يتم الحصول على محلول غروي (sol)، انطلاقاً من هذا المحلول يمكن تحضير العديد من المركبات النانوية في ظروف شديدة البساطة، كتحضير المساحيق النانوية، مواد هلامية رخوة و ذلك عقب نزع الماء منه ثم تجفيفه [141]، و يمكن ترسيب هذا المحلول (sol) على ركائز للحصول على ما يسمى بالطبقات الرقيقة [106]، كما يمكن أيضاً الحصول على البنى السابقة الذكر كالأنابيب و الألياف النانوية [107]، كما هو

موضح في الشكل (I-19). إذن طريقة الصول-جال تعتبر إحدى التقنيات المتبعة للحصول على طبقات رقيقة متجانسة، ذات نوعية رفيعة و نقاوة عالية، كثر استخدامها في السنوات الأخيرة نظرا للخصائص المميزة للطبقات الرقيقة المحضرة بها مقارنة بالطرق الأخرى [115]. يمكن ترسيب المحلول النهائي بعد 24 ساعة على الأقل من تحضيره على ركائز خاصة، عند درجات حرارة منخفضة بعدة تقنيات منها: تقنية الرش بالانحلال الحراري (Spray Pyrolysis) [142]، الترسيب بالدوران (Spin-Coating) [143] او بالغمس-سحب (Dip-Coating) [144]، و هي التقنية المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة خلال هذا العمل -سنتطرق إليها بالتفصيل في الجزء العملي (الفصل الثاني)-. المخطط الموضح في الشكل (I-18) يمثل مخطط تحضير أشكال نانوية مختلفة بطريقة الصول-جال.



الشكل (I-18): مخطط توضيحي لتحضير مركبات نانوية مختلفة بطريقة الصول-جال [145].

لترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي او المطعم بإحدى هذه التقنيات، يتم أولاً تحضير المحلول (Sol)، و ذلك باستعمال العديد من انواع المذاب (precursors)، بما في ذلك النترات، الكلوريد و الأسيتات [146]. كل هذه السلائف تستعمل كمصدر للزنك، تتم إذابتها في المذيبات المناسبة مع بعض الإضافات أو ما يسمى بالمحفزات (Catalyseurs)، الضرورية لرفع ذوبانية السلائف السابقة في المذيب كذلك ضرورية في تفاعلات البلمرة. رغم الذوبانية العالية التي تبديها كلا من النترات و الكلوريد في الماء و المذيبات العضوية، إلا أن صعوبة التخلص من الشوائب الأيونية المصاحبة لها يبقى من العيوب الرئيسية. من جهة أخرى تعتبر الأملاح المعدنية ذات الصيغة  $M(OR)_N \cdot H_2O$  حيث (M: ذرة المعدن، N: عدد ذرات الماء و R جذر الكيلي صيغته الكيميائية  $(C_nH_{2n+1})$ ) الأكثر استعمالاً لتوفرها، تكلفتها المنخفضة و كذا القابلية للذوبان في العديد من المذيبات

العضوية. تم استخدام أسيتات أو خلات الزنك، الذي هو ملح معدني كمصدر للزنك في طريقة الصول-جال لتحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، التي انفردت بنقاوة عالية، تجانس ملحوظ، علاوة على ذلك شفافية عالية؛ ما أهلها للتطبيق الواسع في عديد المجالات، خاصة مجال التحفيز الضوئي [147, 148]. تحضير المحلول (sol) انطلاقاً من أسيتات الزنك- و هو المذاب (Précurseur) المستعمل في هذا العمل- يكون بإذابتها في العديد من المذيبات العضوية، التي كانت في أغلب الأحيان عبارة عن كحولات [149]، مع إضافة المحفزات، و هي عبارة عن أمينات مثل أحادي إيثانول أمين (MEA)، ثنائي إيثانول أمين (DEA) أو ثلاثي إيثانول أمين (TEA). كما يمكن أن تكون هذه المحفزات عبارة عن أحماض مثل حمض الأسيتيك، حمض الهيدروكلوريك، حمض الأزوت، أو عبارة عن هيدروكسيد الأمونيوم [149]. التفاعلات الكيميائية الحاصلة عند تحضير المحلول الهلامي انطلاقاً من المتفاعلات السابقة (السلانف أو المادة المذابة + مذيب + محفز)، هي عبارة عن تفاعلات التحلل المائي و تفاعلات التكاثف [150].

### II-2-2-3- تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك

كما ذكرنا سابقاً، أكسيد الزنك ( $ZnO$ )، نصف ناقل، له طاقة الفجوة كبيرة ( $3.3eV$ )، و تطعيمه أمر ضروري لتحسين خصائصه حسب مجال الاستعمال. تكافؤ الذرات المستعملة للتطعيم، تركيزها و كذا نوعها (مانحات أو أخذات)، كلها عوامل تؤثر على الخصائص المراد تغييرها أو تحسينها، فمثلاً من أجل تغيير ناقلية للكهرباء جاء في بعض الدراسات السابقة، أن التطعيم بذرات القصدير Sn أو الألمنيوم (Al) يسبب زيادة الناقلية الكهربائية لأكسيد الزنك [151, 152]. في دراسة أخرى تبين أن التطعيم بالفضة (Ag) يؤثر على الخصائص الضوئية لأكسيد الزنك [153]. أما التطعيم بذرات النحاس، فهو يؤثر على الخصائص البنيوية مثل حجم الحبيبات و خشونة السطح للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك.

و كجزء من هذا العمل، يعتبر تحسين الخصائص التحفيزية للمركبات النانوية لأكسيد الزنك، و على وجه الخصوص الطبقات الرقيقة، أحد محاور البحث العلمي في الوقت الحالي. على الرغم من الكفاءة العالية التي تبديها المساحيق النانوية في مجال تنقية المياه من الأصباغ عن طريق التحفيز الضوئي، إلا أن مشكل صعوبة الاسترجاع و التخلص منها بعد الاستعمال يبقى أكبر عائق، ما دفع العديد من الباحثين إلى العمل على تحسين أداء الطبقات الرقيقة في هذا المجال. العديد من العوامل تتحكم في سرعة تحطيم الملوثات العضوية خاصة الأصباغ، بما في ذلك الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك [154, 155]. عمل فريق من الباحثين على رفع كفاءة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك من خلال تحسين الخصائص البنيوية و كذا الضوئية بعدة طرق، منها التطعيم باستعمال العديد من العناصر الكيميائية و بتراكيز مختلفة. يعتبر كلا من الألمنيوم (Al) و الكوبالت (Co) من العناصر المستعملة في تطعيم أكسيد الزنك، قصد تحسين الخصائص التحفيزية له [156-158]. و عليه لقد أكدت النتائج التجريبية فعالية التطعيم بهذين العنصرين في تحسين التحفيز الضوئي للطبقات

الرقيقة لأكسيد الزنك. في هذا العمل يجري اختبار التطعيم بالكوبالت  $Co$  و كذا الألمنيوم (Al) من أجل تحسين الخصائص الضوئية، و من ثم التحفيزية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، المحضرة بطريقة صول-جال (تقنية غمس-سحب)، و المرسبة على مساند خزفية مسامية.

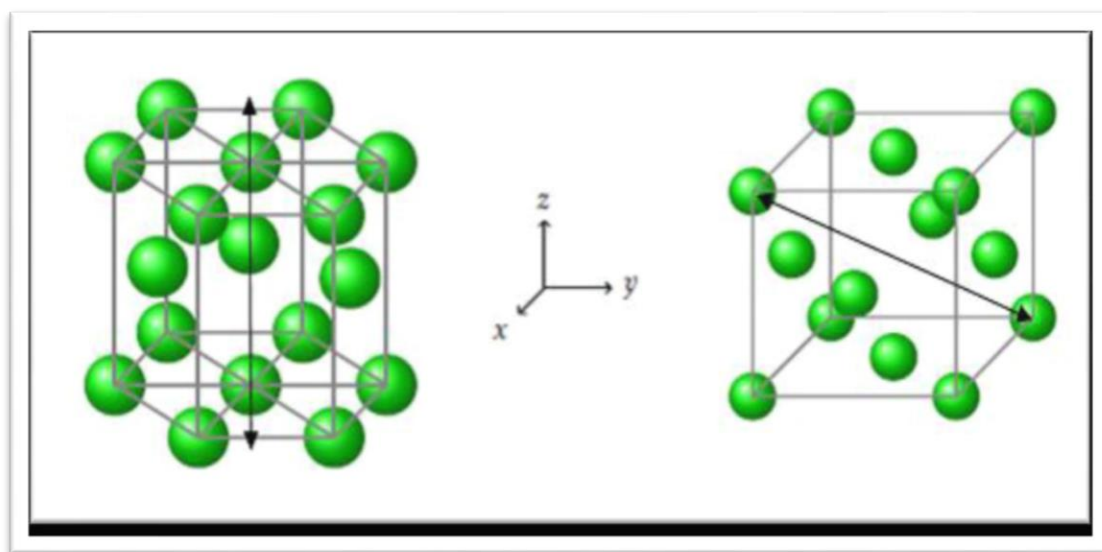
### • الكوبالت

الكوبالت معدن صلب، رمادي اللون، لامع. الكوبالت كعنصر كيميائي رمزه ( $Co$ )، عدده الذري (27). ينتمي إلى المجموعة التاسعة من الجدول الدوري، يشبه الحديد و النيكل من حيث الخصائص، فهو واحد من العناصر الإنتقالية، ثنائي، ثلاثي، رباعي و خماسي التكافؤ ( $Co^{+2}$ ،  $Co^{+3}$ ،  $Co^{+4}$ ،  $Co^{+5}$ )، توزيعه الإلكتروني كمايلي: ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ) [159]. تم اكتشافه أول مرة سنة (1735 م) من طرف الكيميائي السويدي جورج براندت (1768-1694). الجدول (6-I) يوضح بعض الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للكوبالت ( $Co$ )

الجدول (6-I): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت ( $Co$ ) [160].

الرمز	اللون	درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	الكثافة ( $g/cm^3$ )	الكتلة المولية (g/mol)	درجة الغليان ( $^{\circ}C$ )
$^{58}_{27}Co$	رمادي	1495	8.90	58.93	2927

يمكن للكوبالت ( $Co$ ) أثناء المعالجة الحرارية أن يتبلور في بنيتين مكعبة أو سداسية حسب درجة الحرارة [161, 162] كما هو وارد في الشكل (19-I).



الشكل (19-I): بنية الكوبالت ( $Co$ ) [163].

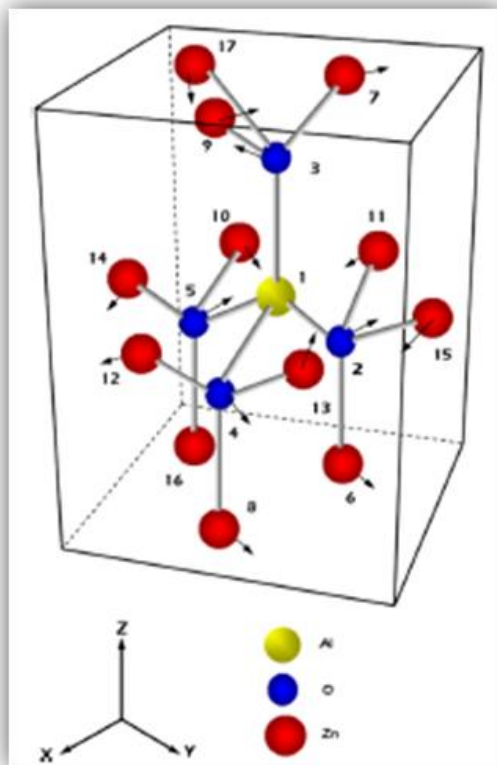
## • الألمنيوم

الألمنيوم عنصر كيميائي، رمزه (Al)، عدده الذري (13) في الجدول الدوري، هو أحد عناصر المجموعة الثالثة، توزيعه الإلكتروني ( $[Al]:1s^22s^22p^63s^23p^1$ )، له نظير واحد ( $^{26}_{13}Al$ ) و هو نادر في الطبيعة. عنصر الألمنيوم عبارة عن فلز خفيف و غير سام، ذو لون أبيض فضي. يعتبر الألمنيوم من الفلزات الأكثر تواجدا في القشرة الأرضية، يتميز بانخفاض كثافته و قابليته للسحب و الطرق. في عملنا هذا تم اللجوء إلى التطعيم بالألمنيوم لأنه مادة غير مكلفة، و غير سامة من جهة، و من جهة أخرى يفسح المجال لاستعمال أكسيد الزنك كمحفز تحت الأشعة المرئية، كما جاء في أعمال الآخرين حول تأثير التطعيم بالعناصر التي تنتمي إلى المجموعة الثالثة على الخواص الضوئية، وكذا أداء أكسيد الزنك التحفيزي. الجدول (7-I) يوضح بعض خصائص عنصر الألمنيوم (Al).

جدول (7-I): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للألمنيوم [164].

الرمز	اللون	درجة الانصهار (C°)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	الكتلة المولية (g/mol)	درجة الغليان (C°)
$^{27}_{13}Al$	أبيض فضي	660.32	2.71	26.99	2519

عادةً ما يشكّل الألمنيوم مركّباته الكيميائية في حالة الأكسدة الثلاثية (+3)، يتفاعل الألمنيوم مع الأكسجين بسهولة مشكلا أكاسيد منها (هيدروكسيد الألمنيوم  $Al(OH)_3$  و أكسيد الألمنيوم الثلاثي  $Al_2O_3$ ) [165]. عند التطعيم بالألمنيوم، يتم استبدال إحدى ذرات الزنك في البنية السداسية لأكسيد الزنك بذرة الألمنيوم كما في الشكل (20-I).



الشكل (20-I): رسم تخطيطي يوضح جوار شوائب الألمنيوم Al في هيكل وورترزيت لأكسيد الزنك [166].

#### I-2-2-4- تطبيقات الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك

نظرا لكثرة و تنوع طرق تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك و كذا سهولة البعض منها من جهة و التكلفة المنخفضة للمواد الأساسية اللازمة لتحضيرها، إضافة إلى وفرتها و تنوعها من جهة أخرى، خاصة تلك المتعلقة بتقنية الصول-جال. فلقد لقيت الطبقات الرقيقة بصفة عامة، و الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المحضرة بهذه التقنية بصفة خاصة اهتماما كبيرا من طرف الباحثين، و كذا تطبيقا واسعا في عدة مجالات، لعل أهمها: (الخلايا الشمسية [167]، مستشعرات للغاز [168]، الصمامات الباعثة للضوء [169]، مضادات للبكتيريا [170] مجال التنقية (تنقية الهواء، تنقية المياه)). تعد الطبقات الرقيقة، واحدة من المركبات النانوية التي استخدمت من أجل التخلص من هذه الملوثات. أبدت الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك فعالية تضاهي فعالية الدقائق النانوية في إزالة الملوثات العضوية، و خاصة الأصباغ من الأوساط المائية [171]. بالإضافة إلى هذه التطبيقات، فإن الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك تدخل في صناعة أجهزة الأمواج الصوتية و المرشحات، في صناعة الإلكترونيات الدقيقة، الأجهزة الإلكترونية و كذا صناعة ترانزستورات الطبقات الرقيقة على الأرضيات الزجاجية.

## المحور الثالث

### دراسة نظرية حول التلوث المائي و طرق تنقية المياه

#### I-3-1- ظاهرة التلوث المائي

على الرغم من أن الماء أساس حياة كل الكائنات الحية من نباتات، حيوانات و إنسان. إلا أنه يمكن أن يتحول إلى خطر و تهديد لها إذا اصبح ملوثا.

#### I-3-1-1- تعريف التلوث المائي وأسبابه

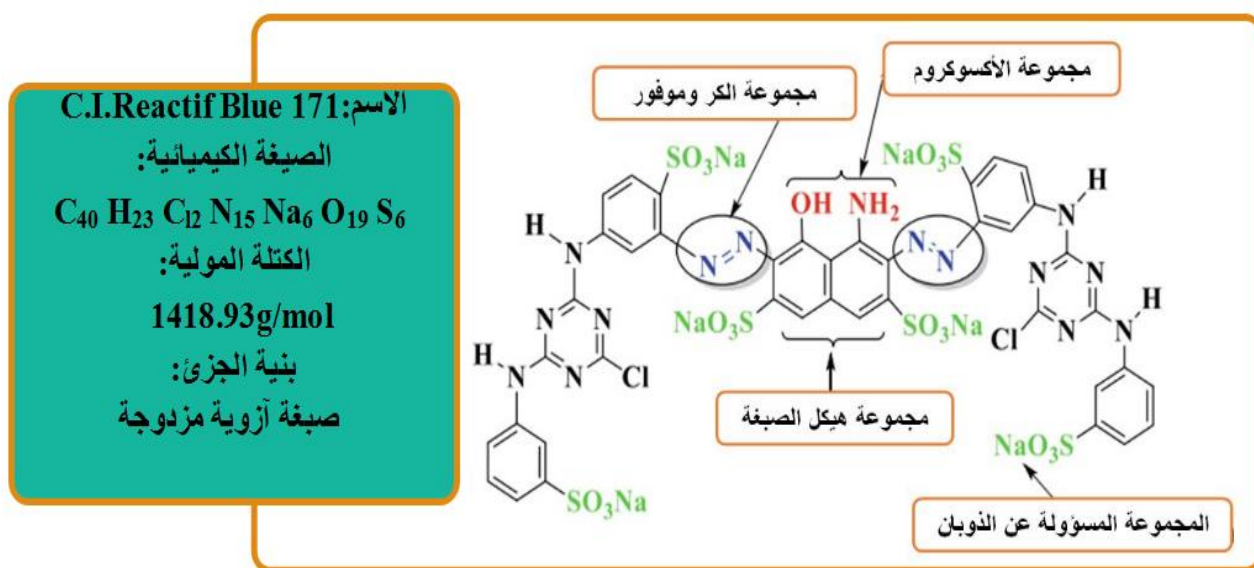
يعرف التلوث المائي على أنه، وجود عناصر دخيلة في مصادر المياه، سواء السطحية منها، أو الجوفية. يمكن لهذه العناصر أن تغير من الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية لهذه المياه. تختلف طبيعة هذه العناصر حسب مصدرها، فمثلا تحتوي مياه الصرف الصحي على العديد من الملوثات الخطرة مثل: (البكتيريا و الميكروبات الضارة، المعادن الثقيلة السامة و المركبات الكربوهيدراتية الخطرة، إضافة إلى المنظفات الصناعية و الصابون). كما تعتبر الملوثات النفطية واحدة من أخطر مصادر التلوث المائي، حيث أنه يحدث التلوث المائي بالملوثات النفطية عندما تحدث تسربات نفطية من ناقلات النفط، أو من أنابيب نقل النفط المارة بالبحار و المحيطات، و كذا نتيجة رمي النفايات و المخلفات النفطية في البحار، بل أحيانا نتيجة تحطم حاملات النفط. إضافة إلى ذلك المخلفات الزراعية، فهي أيضا تضم خليط من الملوثات الكيميائية كالمبيدات الحشرية و كذا المخصبات الزراعية، التي تؤدي إلى التلوث المائي إما أثناء الاستعمال المباشر أو بعد الاستعمال، حيث يتسرب إلى المياه الجوفية، و التي تستعمل مباشرة في الحياة اليومية، أو تصب هذه المياه الجوفية في المسطحات المائية، و في كلتا الحالتين هناك خطورة على حياة الإنسان. و هناك مصدر آخر للتلوث المائي يتمثل في المخلفات الصناعية التي يقصد بها كامل المخلفات الناتجة عن الأنشطة الصناعية، خاصة الصناعة الكيماوية و التعدين، إضافة إلى الصناعات الغذائية، كما تعتبر الصناعات النسيجية أحد أهم مصادر التلوث المائي. يتمثل التلوث الناجم عن صناعة النسيج في طرح مخلفات هذه الصناعات في المسطحات المائية و بها نسب مرتفعة من الأصباغ، هذه الأصباغ معظمها ذوبانيتها في الماء مرتفعة، سامة، قليلة التحلل و غير قابلة للإزالة بالطرق البيولوجية، مما ينعكس على حياة الكائنات البحرية المجهرية بالدرجة الأولى و بقية الكائنات الأخرى.

#### I-3-2- الأصباغ

إن ارتفاع نسبة الملوثات العضوية (الأصباغ) في المسطحات المائية، نتيجة صرف المياه الملوثة بها دون عمليات معالجة، أمرا خطرا على حياة الكائنات الحية.

### I-3-2-1- تعريفها

الأصباغ مركبات عضوية، غير مشبعة، ذات بنيات كيميائية معقدة بصفة عامة، تركيبها الكيميائي بها ثلاث مجموعات رئيسية كما في الشكل (I-21) المجموعة الأولى تمثل هيكل الصبغة، الثانية المجموعة المسؤولة عن الذوبان، أما المجموعة الثالثة بها جزئين، الجزء الأول يمثل مجموعة كروموفور (Chromophore) الحاملة للون مثل: (C=S، N=O، N=N، C=O، و C=C) و الجزء الثاني يمثل مجموعة الأكسوكروم (Auxochrome) [172].



الشكل (I-21): التركيب الكيميائي لصبغة نسيجية [173].

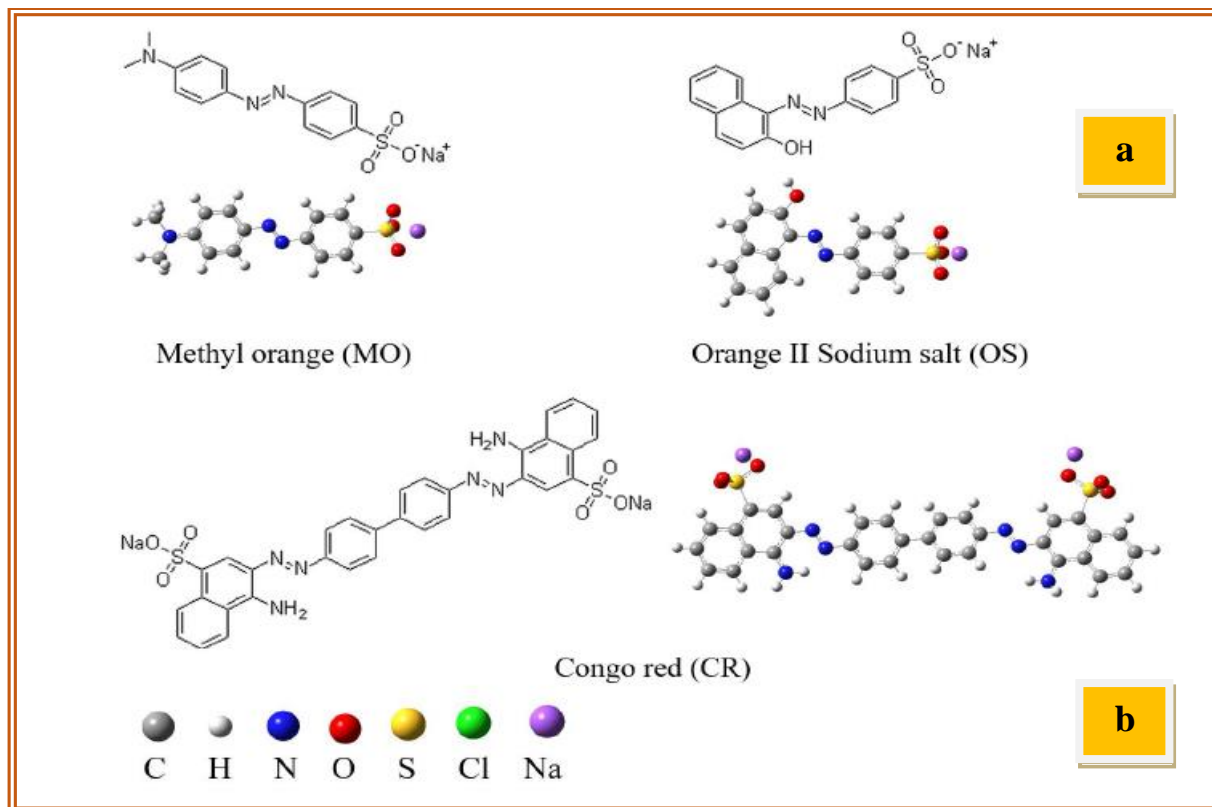
### I-3-2-2- أنواعها

بصفة عامة هناك نوعين من الأصباغ، و هي أصباغ طبيعية و أخرى مصنعة. الأصباغ الطبيعية مستخرجة بطرق فيزيائية من مصادر طبيعية، في حين الأصباغ الإصطناعية يتم تصنيعها انطلاقاً من مواد كيميائية، هذه الأخيرة تتميز بكونها دائمة، كثيفة و أكثر استقراراً مقارنة بالأصباغ الطبيعية. بالتأكيد هذا ما زاد من المخاطر الصحية الناجمة عن استخدامها في العديد من المجالات. يمكن تصنيف الأصباغ حسب التركيب الكيميائي، حسب استخدامها أو حسب طريقة التطبيق. يتم تصنيف الأصباغ حسب التركيبة الكيميائية انطلاقاً من مجموعة الكروموفور (المجموعة الحاملة للون) إلى: أصباغ الزانثين، أصباغ النيلي، أصباغ النترتة والنيتروزية، أصباغ الأنثراكينون، وكذا أصباغ الأزو..... الخ.

### I-3-2-3-1- أصباغ الأزو

مركبات الأزو، واحدة من المركبات العضوية المحضرة صناعياً، تتميز أصباغ الأزو باحتوائها على الرابطة المزدوجة بين ذرتي نيتروجين (-N=N-)، والتي تعتبر مجموعة الكروموفور المسؤولة عن امتصاص

الأشعة المرئية. ترتبط كل ذرة نيتروجين عموماً بحلقات بنزين أو نفتالين، و في بعض الأحيان بالحلقات العطرية. مركبات الأزو تظهر في العديد من الهياكل، منها ما يتوفر على رابطة مزدوجة واحدة و أخرى على رابطتين مزدوجتين، و قد تحتوي هياكل أخرى على أكثر من ثلاث روابط مزدوجة بين ذرتي نيتروجين [172]. هي واحدة من المركبات العضوية الأكثر تصنيعاً نظراً لسهولة ذلك. الشكل (22-I) يظهر صور التراكيب الجزيئية لبعض أصباغ الأزو الأحادية و الثنائية .



الشكل (22-I): التركيب الجزيئي (a) لأصباغ أزو أحادية، (b) أصباغ أزو ثنائية [174].

### 2-2-2-3-I-2-2-3-I تحضيرها

معظم أصباغ الأزو يتم تحضيرها عن طريق ديزأة أمين أولي عطري، يلي ذلك تفاعل الإقتران مع واحد أو أكثر من النوكليوفيلات الغنية بالإلكترونات، مثل الأمينو أو الهيدروكسيل. هناك طرق أخرى لتحضير أصباغ الأزو مثل أكسدة الأمينات الأولية بواسطة برمنغنات البوتاسيوم، تكثيف الأمينات الأولية بمشتقات النيتروزو، كما يتم تحضير أصباغ الأزو وفق تفاعلات الإقتران (Coupling)، الذي يحدث بين أمين أروماتي أو فينول مع ملح الدايزونيوم [174].

### 3-2-2-3-I-3-2-2-3-I تأثيرها على العضوية (سميتها)

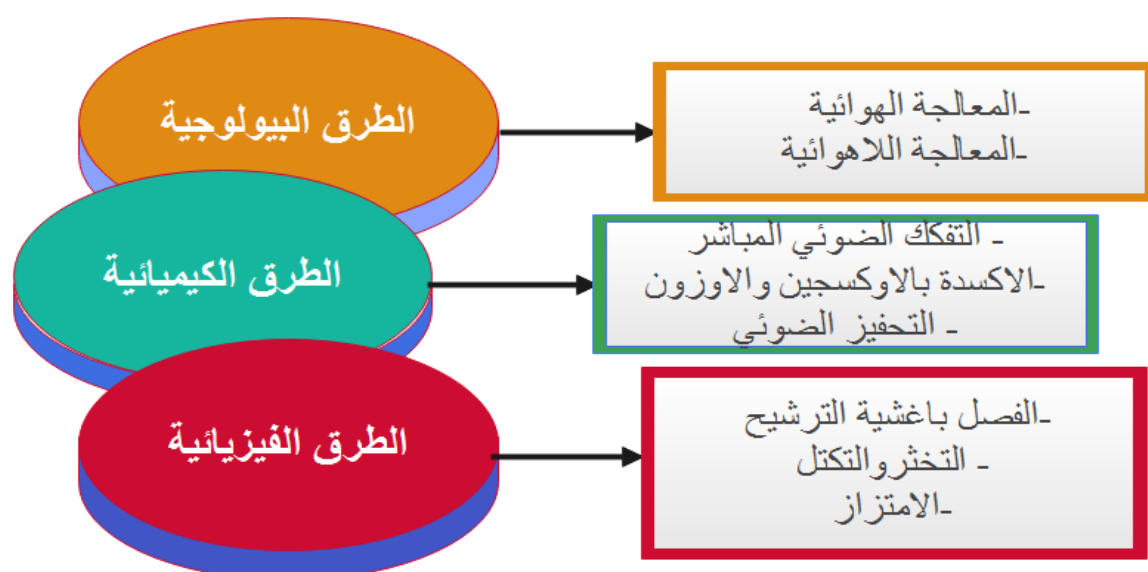
بناء على ما جاء في اللائحة رقم (1333/2008) التي نشرها البرلمان الأوروبي سنة (2008 م) بشأن تقييمسمية الملونات المضافة للمواد الغذائية (متوفرة في الموقع الرسمي التالي للإتحاد الأوروبي):

تم التوصل إليه من خلال الأوراق البحثية التي أجريت في الآونة الأخيرة، فقد تقرر التأكيد على خطورة الأصباغ. تكمن خطورة هذه المركبات (أصباغ الأزو) على الكائنات الحية بصفة عامة، و الإنسان بصفة خاصة في قدرتها العالية في التأثير على العضوية من خلال تفاعلها مع (ADN)، مما ينتج طفرات جينية أحياناً، و أحياناً يتعدى الأمر إلى حدوث أمراض سرطانية. واحدة من الأبحاث الحديثة بينت التفاعلات الممكنة بين الملونات الغذائية و مصّل الإنسان [175]. دراسة أخرى أبرزت تأثير بعض الأصباغ على الهيموغلوبين، في حين فسرت بعض الدراسات، قلة التركيز و فرط النشاط لدى الأطفال الذين تقل أعمارهم عن (9 سنوات) بتناول الملونات الغذائية [176]، علاوة على ذلك، هناك دراسات حديثة أجريت على الفئران تقود إلى احتمالية الإصابة باضطرابات عصبية عند تناول جرعات من الملونات الغذائية (أصباغ الأزو).

على ضوء ما سبق، حول المخاطر الناتجة عن تناول جرعات من الملونات (الأصباغ الأزوية خاصة)، و انطلاقاً من المعلومات السابقة الذكر حول أسباب التلوث المائي، فإن خطر المياه الملوثة بالأصباغ الناتجة عن الصناعات النسيجية أصبح يهدد حياة الكائنات الحية، بما في ذلك حياة الإنسان؛ و تنقية هذه المياه الملوثة بات الشغل الشاغل للباحثين و الجهات المعنية، مستعملين في ذلك عدة تقنيات و طرق لمعالجتها و تنقيها.

### I-3-3- طرق تنقية المياه (طرق إزالة الأصباغ)

لغرض تنقية المياه المستعملة من الملوثات، بما في ذلك الملوثات العضوية كالأصباغ قبل طرحها في المجاري المائية. هناك عدة تقنيات مستعملة. تدرج هذه التقنيات ضمن طرق بيولوجية، طرق فيزيائية، أو ضمن طرق كيميائية، كما في الشكل (I-23).



الشكل (I-23): بعض طرق معالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية [177].

كما ورد في المخطط السابق، يندرج ضمن الطرق الفيزيائية، العديد من تقنيات الإزالة و نخص بالذكر إزالة الملوثات عن طريق الإمتزاز، يتم التطرق بشئ من التفصيل لظاهرة الإمتزاز على اعتبار أنها، خطوة مهمة أثناء عملية إزالة الأصباغ عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس.

### I-4-3-4- الإمتزاز

#### I-4-3-1- تعريف الإمتزاز

الإمتزاز، ظاهرة يحدث خلالها تكون طبقة أو عدة طبقات من ذرات، جزيئات أو شوارد مادة ما على سطح مادة أخرى، تسمى المادة التي تمتز على هذه الأسطح بالمادة **الامتزة**، أما السطح فيسمى السطح **الماز**، يصاحب ظاهرة الإمتزاز نقصان في الطاقة الحرة للسطح الماز، كون الذرات أو الجزيئات الامتزة تصبح مقيدة بارتباطها بالسطح الماز، فهي تفقد جزء من حريرتها [178, 179].

#### I-4-3-2- أنواع الإمتزاز

هناك سطوح خاملة، و ذلك راجع لكون الذرات المكونه لهذه الأسطح مشبعة من حيث الروابط التي تنشؤها فيما بينها، يحدث الإمتزاز عليها عن طريق التجاذب الحاصل بينها و بين المادة الممتزة عن طريق قوى التجاذب لفوندرفالز، و يسمى الإمتزاز في هذه الحالة **بالإمتزاز الفيزيائي أو الطبيعي**، و أحيانا يطلق عليه إمتزاز فوندرفال. في حين تمتاز سطوح أخرى بنشاطها في الإمتزاز، و ذلك لعدم تشبع الذرات المكونة لها إلكترونيا، مما ينتج عنه انجذاب ذرات أو جزيئات المادة الممتزة إليها و تكون معها روابط كيميائية، يسمى الإمتزاز الحاصل في هذه الحالة **بالإمتزاز الكيميائي** [180, 181].

يظهر الاختلاف و الفرق بين النوعين، من خلال جملة الخصائص التي تميز كل نوع عن الآخر.

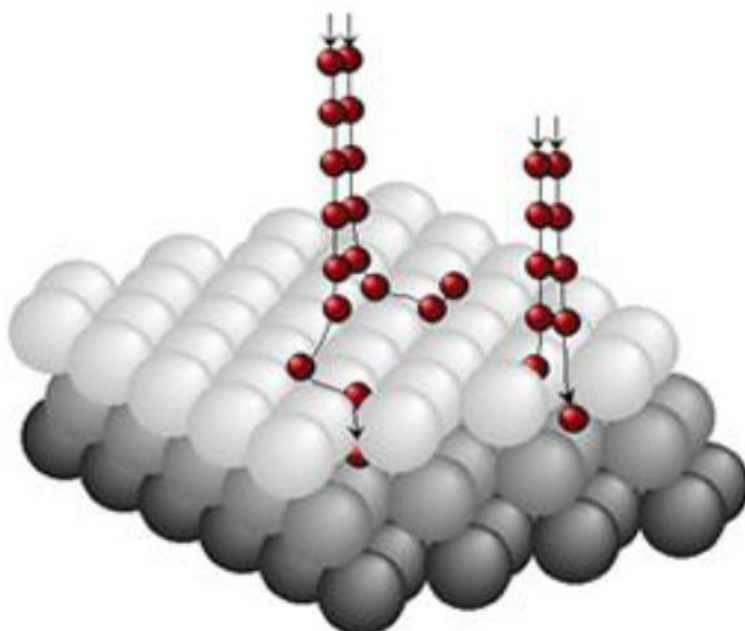
✓ خصائص الإمتزاز الفيزيائي:

يتميز الإمتزاز الفيزيائي بجملة من الخصائص، هي ممثلة في الشكل التالي:

05	04	03	02	01
قد يكون احادي الطبقة او متعدد الطبقات	طبيعة القوى الرابطة فيه قوى ضعيفة قوى تجاذب فيزيائية او (قوى فاندرفال)	طاقة التنشيط له ضعيفة	عملية غير نوعية تحدث تحت اي شروط (غير انتقائي)	لايحتاج الى حرارة اي يحدث عند درجات حرارة منخفضة

الشكل (I-24): ملخص لأهم خصائص الإمتزاز الفيزيائي [180, 181].

الشكل (25-I) يمثل مخطط توضيحي لآلية حدوث الإمتزاز الفيزيائي، حيث تنجذب الجزيئات أو الذرات أولاً إلى السطح الماز، ثم تتغلغل إلى داخل هذه الأسطح وأخيراً تمتز عليها.



الشكل (25-I): الإمتزاز الفيزيائي [182].

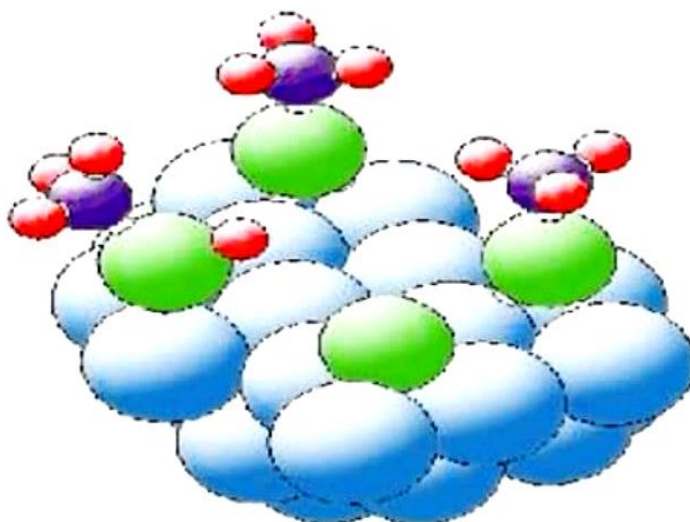
✓ خصائص الإمتزاز الكيميائي

يتميز الإمتزاز الكيميائي بجملة من الخصائص هي واردة في الشكل التالي:

05	04	03	02	01
<p>احادي الطبقة ويتوقف مباشرة بعد تشكل هذه الطبقة</p>	<p>طبيعة القوى الرابطة فيه قوى قوية (روابط كيميائية)</p>	<p>طاقة التنشيط له كبيرة</p>	<p>عملية نوعية تحدث تحت شروط معينة (انتقائي)</p>	<p>يحتاج الى حرارة اي يحدث عند درجة حرارة معينة</p>

الشكل (26-I): ملخص لأهم خصائص الإمتزاز الكيميائي [181].

الشكل (27-I). يوضح مخطط لآلية حدوث الإمتزاز الكيميائي، حيث تنجذب الجزيئات أو الذرات إلى السطح الماز، وتكون معه روابط كيميائية وتصبح بذلك مقيدة.



الشكل (I-27): الإمتزاز الكيميائي [182, 183].

### I-3-4-3-3- العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

إن عملية إزالة الأصباغ من الأوساط المائية عن طريق الإمتزاز في النظام (صلب-سائل)، تتضمن تماس طورين مختلفين أحدهما صلب، و آخر سائل يحتوي على جزيئات الأصباغ الذائبة فيه، تتأثر هذه العملية بجملة من العوامل منها عوامل متعلقة بالمادة المازة، عوامل متعلقة بالمادة الممتزة، درجة الحرارة، زمن التلامس وكذا درجة الحموضة (pH الوسط) [184].

### I-1-3-4-3-1- العوامل المتعلقة بالمادة المازة

لقد تم استخدام مواد مختلفة كسطوح مازة نذكر منها: (الأطيان، الكربون النشط، الزيوليت، الألومينا، و كذا الزركونيا). أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها في العديد من الأعمال، أن نوع و كذا المساحة النوعية إضافة إلى شحنة هذه الأسطح المازة، لها تأثير مباشر على عملية إمتزاز الجزيئات عليها [185, 186]

### I-2-3-4-3-1- العوامل المتعلقة بالمادة الممتزة

وجد من خلال أعمال سابقة، أن كلا من تركيز المادة الممتزة، طبيعة و شحنة سطحها، وكذا حجم جزيئاتها كلها تؤثر على عملية الإمتزاز [174, 187].

### I-3-3-4-3-1- حموضة الوسط

بما أن هناك إمتزاز ناتج عن قوى تجاذب بين الماز و الممتز فإن (حموضة الوسط) لها دور أساسي في عملية الإمتزاز؛ لأن بعض الجزيئات تتغير شحنتها حسب درجة حموضة الوسط (قيمة الـ pH)، و بذلك تتأثر عملية التجاذب بين الجزيئات سلبا أو إيجابا، فتزيد أو تنقص سعة الإمتزاز [186, 188].

## I-3-4-3-4- درجة حرارة الوسط

كما رأينا سابقا، أن الإمتزاز الكيميائي يحتاج إلى درجة حرارة معينة، حتى الإمتزاز الفيزيائي، رغم أنه يحدث عند درجات حرارة عادية، إلا أنه أحيانا يزداد مع زيادة طفيفة في درجة الحرارة بسبب زيادة حركة جزيئات الصبغة، مما يسمح بالتماس بينها وبين سطح الماز، إضافة إلى اختراقها مساماته [189]

## I-3-4-3-5- زمن التماس

تتم عملية الإمتزاز على مراحل، أولها الإنتشار الخارجي للجزيئات الخاصة بالأصباغ على السطح الخارجي للسطح الماز، ثم تأتي المرحلة الثانية، وفيها يتم اختراق هذه الجزيئات للمسامات. أخيرا تستقر هذه الجزيئات في المواقع الشاغرة لتمتد عليها، وهذه العمليات تحتاج إلى زمن تلامس ملائم [190]. تتضمن الطرق الكيميائية المتبعة في إزالة الملوثات العضوية بصفة عامة، و الأصباغ بصفة خاصة كلا من التخرن، التحلل الضوئي، التحفيز الضوئي و هو التقنية المتبعة في هذا العمل.

## I-3-5- التحفيز الضوئي

ظهرت كلمة التحفيز الضوئي أول مرة سنة (1921م) [191]، وتم تحقيق عملية تحفيز ضوئي فعليا في سنة (1972م) [192]. كلمة التحفيز الضوئي، كلمة مركبة من شقين و هما **تحفيز**، و يعني زيادة سرعة التفاعل و **ضوئي**، يعني تفاعل يستعمل فيه الضوء كمنشط للمادة التي ستعمل على رفع سرعة التفاعل. يعتمد التحفيز الضوئي على المادة التي تزيد من معدل التفاعل دون أن تدخل هي في التفاعل، و ذلك في وجود الضوء، تسمى هذه المادة (محفز ضوئي).

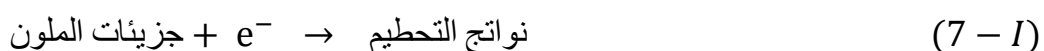
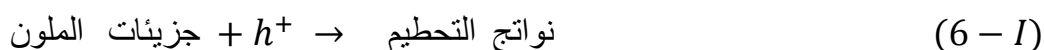
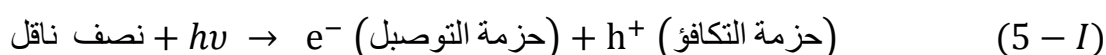
التحفيز الضوئي قسمين: تحفيز ضوئي متجانس (Photocatalyse homogène)، إذا كانت هذه المادة المستعملة كمحفز قابلة للذوبان في الماء، و تحفيز ضوئي غير متجانس (Photocatalyse heterogène) إذا كانت هذه المادة غير قابلة للذوبان في الماء، و هي في هذه الحالة في أغلب الأحيان عبارة عن أنصاف نواقل مثل أكسيد الزنك (ZnO) و ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) [117].

## I-3-5-1- تعريف التحفيز الضوئي غير المتجانس

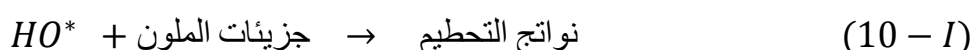
تم تعريف التحفيز الضوئي غير المتجانس من قبل (بالميسانو و سكلافاني) ( Palmisano و Sclafani) [13] على أنه: "عملية تحفيزية، تحدث خلاله خطوة أو أكثر من خطوات التفاعل عن طريق الأزواج (تقرب - إلكترون) الضوئية، على سطح المواد شبه ناقلة (أنصاف نواقل) مضاءة بأشعة ذات طاقة معينة في المجال المرئي، أو الأشعة فوق البنفسجية". و عليه يمكن القول أن التحفيز الضوئي غير المتجانس يستلزم وجود ضوء و نصف ناقل.

**I-3-5-2- مبدأ التحفيز الضوئي غير المتجانس**

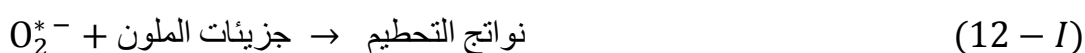
إن عملية التحفيز الضوئي بصفة عامة، هي ظاهرة تعتمد على الإثارة التي تحدث للمحفز، نتيجة التركيبية الإلكترونية لأنصاف النواقل، المكونة من شريط أو حزمة تكافؤ مملوءة بالإلكترونات و حزمة توصيل فارغة. عند تسليط حزمة ضوئية على هذا النصف ناقل ينتج عن ذلك انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، تاركة وراءها ثقب موجب الشحنة. و بذلك نحصل على الأزواج (الكترن - ثقب) الناتجة من امتصاص المحفز (نصف ناقل) طاقة أكبر أو تساوى طاقة الفجوة له ( $h\nu > Eg$ )، هذه الأزواج يمكن أن تحطم مباشرة جزيئات الملون وفق المعادلات التالية [193]:



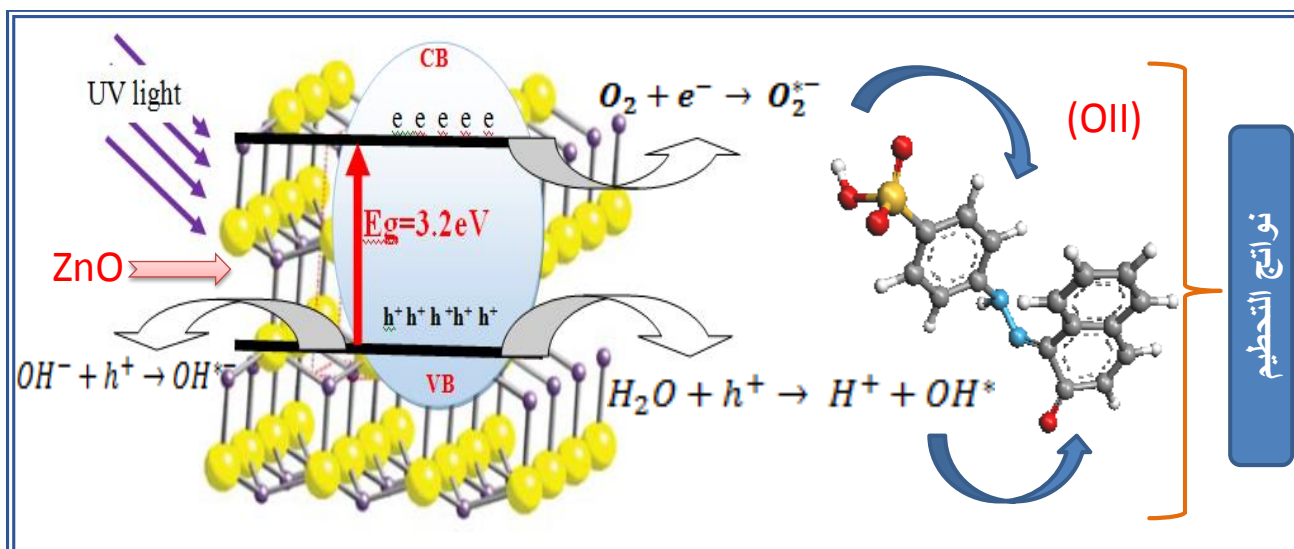
يتميز الثقب الموجب ( $h^+$ ) بإمكانية أكسدة عالية، فيقوم إما مباشرة بأكسدة الملون، أو يتفاعل مع شوارد ( $OH^-$ ) أو جزيئات الماء و يتحول إلى جذور حرة تعمل على أكسدة جزيئات الملون وفق المعادلات التالية:



أما بالنسبة للإلكترونات ( $e^-$ ) الناتجة إثر عملية الاثارة، فهي تتميز بزمن عمر قصير جدا. إذا لم يحدث لها عملية إعادة التركيب، فإن أكثر مستقبل لها هو جزيئات ثنائي الأوكسجين ( $O_2$ )، التي تتحد معها هذه الإلكترونات المثارة أو تتحد مع جزيئات الماء الممتازة على سطح المحفز، لتعطي الجذور الحرة التي تعمل هي الأخرى على تحطيم جزيئات الملون وفق المعادلات التالية:



يمثل الشكل (I-28)، مخطط توضيحي يلخص أهم محطات آلية حدوث عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس و بعض الجذور الحرة الناتجة أثناء عملية إثارة نصف الناقل (ZnO).



الشكل (28-I): مخطط توضيحي لآلية التحفيز الضوئي غير المتجانس.

### I-3-5-3- معدل إزالة و حركية التحفيز الضوئي غير المتجانس

خلال عملية التحفيز الضوئي و وفق الآلية السابقة الذكر، يتم تحطيم جزيئات الملون المدروس عن طريق تفاعلات (أكسدة-إرجاع) بينها و بين الأزواج (إلكترون-ثقب)، أو بين جزيئات الملون و الجذور الحرة الناتجة عن هذه الأزواج. ينتج عن عمليات الأكسدة-إرجاع مركبات ثانوية تنتهي بالتحطيم الكامل لجزيئات الصبغة، و تحولها إلى جزيئات الماء و غاز ثنائي أكسيد الكربون [194]. يتم حساب معدلات الإزالة من العلاقة التالية:

$$D(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (13 - I)$$

بصورة عامة، تغيرات تركيز الملون بدلالة الزمن خلال عملية التحفيز الضوئي يخضع للعلاقة التالية:

$$C = C_0 \cdot e^{-K \cdot t} \quad (14 - I)$$

حيث:

$C_0$  ,  $C$  : التركيز المولي الابتدائي، و التركيز المولي عند لحظة زمنية  $t$  للملون على الترتيب وحدته (mol/l).

$t$ : زمن التعرض للأشعة الضوئية.

$K$ : ثابت يعبر عن قدرة المحفز المستعمل على تحليل الملون المدروس.

من حيث حركية تفاعل تحطيم جزيئات الملوث عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، فإن العديد من الدراسات قد نمذجت حركية هذا التفاعل وفق معادلة (لانغمير-هينشيلوود) (Langmuir-Hinshelwood) و

ذلك باتباع قانون حركي من الدرجة الأولى، إذا كان تركيز المادة المتفاعلة منخفضاً [193]. و يتم التعبير عن المعدل بواسطة المعادلة التالية [195]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \ln \frac{A}{A_0} = -K \cdot t \quad (15 - I)$$

حيث:

k: ثابت معدل الترتيب الأول.

زمن نصف التفاعل ( $t_{\frac{1}{2}}$ )، هو مقدار يمكن من خلاله مقارنة العينات المدروسة من حيث السرعة. عند زمن

نصف التفاعل  $t_{\frac{1}{2}}$  يصبح التركيز المتبقي هو نصف التركيز الابتدائي [196]:

$$\ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = -k \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad (16 - I)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (17 - I)$$

قيمة زمن نصف التفاعل  $t_{\frac{1}{2}}$  لتفاعل تحطيم جزيئات الملوث عن طريق التحفيز الضوئي، مؤشر يتم من

خلاله مقارنة تفاعلين من حيث سرعة التفاعل، حيث كلما كان زمن نصف التفاعل أصغر كان التفاعل أسرع. من جهة أخرى، يمكن مقارنة تفاعلين من حيث نسبة التحطيم و الإزالة، تتأثر نسبة إزالة الصبغة (الملون) بمدى فاعلية المحفز المستعمل و كذا بعض العوامل و الشروط التجريبية.

#### I-3-5-4- العوامل المؤثرة على سرعة تحطيم الملونات عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس

تتحكم جملة من العوامل في سرعة إزالة الملوثات بصفة عامة، و الأصباغ بصفة خاصة عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس نذكر منها: تأثير شدة و نوعية الإضاءة المستعملة، تأثير المساحة النوعية، تأثير الإمتزاز، تأثير درجة الحرارة، تأثير قيمة الـ (pH) [197]، تأثير تركيز الملوث، تأثير كمية المحفز، تأثير البنية المورفولوجية للمحفز [196] و تأثير مسامية المحفز [198, 199].

## المراجع:

- [1]G.M. Do Nascimento, Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals, BoD–Books on Demand, 2016.
- [2]M. Barsoum, Fundamentals of ceramics, CRC press, 2019.
- [3]P.J.P.o.t.I.o.M.E. Dearnley, Part H: Journal of Engineering in Medicine, A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, 213 (1999) 107-135.
- [4]Y. Wang, S. Zhu, X. Zhou, T. Zhang, Effect of sintering process on micro-structure and properties of mullite porous ceramics containing magnesium oxide, in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2022, pp. 012037.
- [5] ل. بديار, آلية التحولات الطورية و التلييد لمواد خزفية قاعدتها الصلصال المحلي المسيلة و الكاولان, جامعة محمد خيضر- بسكرة (2021).
- [6] Y.S. Touloukian, R. Powell, C. Ho, P. Klemens, Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloy, Springer, 1970.
- [7]C. Elissalde, M. Maglione, J.-C. Nièpce, Céramiques ferroélectriques nanostructurées, (2011).
- [8]V.J. da Silva, E.P. de Almeida, W.P. Gonçalves, R.B. da Nóbrega, G. de Araújo Neves, H. de Lucena Lira, R.R. Menezes, L.N. de Lima Santana, Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes, Ceramics International, 45 (2019) 4692-4.699
- [9] رغدي, أمينة, دراسة آلية و حركية كل من التلييد و التحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجيسيت مضافا لها الكاولان المحلية, جامعة المسيلة, 2018.
- [10]J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, Mechanical properties of ceramics, John Wiley & Sons, 2009.
- [11]J. Wu, C. Lu, X. Xu, D. Wang, Y. Zhang, Y.J.J.o.t.A.C.S. Zhou, Preparation and characterization of cordierite ceramic from coal series kaolin for electronic application, 55 (2019) 943-952.
- [12]S.A. Abdollahi, N .Mokhtariyan, E. Ameri, Design, synthesis and application of a sponge-like nanocomposite ceramic for the treatment of Ni(II) and Co(II) wastewater in the zinc ingot industry, Arabian Journal of Chemistry, 15 (2022) 103477.
- [13]W. Ryan, Properties of ceramic raw materials, Elsevier, 2013.
- [14]P.-M. Nigay, T. Cutard, A.J.C.I. Nzihou, The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties, 43 (2017) 1747-1754.

- [15]M.F. Serra, M.S. Conconi, M.R. Gauna ,G. Suarez, E.F. Aglietti, N.J.J.o.A.c.s. Rendtorff, Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 2SiO<sub>2</sub>) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure, 4 (2016) 61-67.
- [16]L. Edomwonyi-Otu, B.O. Aderemi, A.S. Ahmed, N.J. Coville, M.J.O. Maaza, Influence of thermal treatment on kankara kaolinite, (2013).
- [17]L.J.I.J.o.M. Mahnicka, M. Engineering, Influence of raw materials ratio and sintering temperature on the properties of the refractory mullite-corundum ceramics, 6 (2012) 194-199.
- [18]R. Sarkar, M.J.B.o.M.S. Mallick, Formation and densification of mullite through solid-oxide reaction technique using commercial-grade raw materials, 41 (2018) 1-8.
- [19]T. Seiffarth, M. Hohmann, K. Posern, C. Kaps, Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymers, Applied Clay Science, 73 (2013) 35-41.
- [20]L.-j. Zhang, Y. He, P. Lü, J.-h. Peng, S.-w. Li, K.-h. Chen, S.-h. Yin, L.-b.J.J.o.C.S.U. Zhang, Comparison of microwave and conventional heating routes for kaolin thermal activation, 27 (2020) 2494-2506.
- [21]P. Boch, J.-C. Ni, Ceramic materials: Processes, properties, and applications, John Wiley & Sons, 2010.
- [22]S.-J.L. Kang, Sintering: densification, grain growth and microstructure, Elsevier, 2004.
- [23]M.N. Rahaman, Sintering of ceramics, CRC press, 2007.
- [24]M. Skałoń, R. Buzolin, J. Kazior, C. Sommitsch, M.J.M. Hebda, Improving the dimensional stability and mechanical properties of AISI 316L+ B sinters by Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> addition, 12 (2019) 1798.
- [25]Z. Adamis, R.B. Williams, J. Fodor, Bentonite, kaolin, and selected clay minerals, World health organization, 2005.
- [26]P.-Y. Chen, M.-L. Lin, Z. Zheng, On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, Applied Clay Science, 12 (1997) 1-25.
- [27]M. Prasad, K. Reid, H.J.A.c.s. Murray, Kaolin: processing, properties and applications, 6 (1991) 87-119.
- [28]W.E. Worrall, Ceramic Raw Materials: Institute of Ceramics Textbook Series, Elsevier, 2013.
- [29]A. Kumar, P.J.M.T.P. Lingfa, Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD, 22 (2020) 737-742.
- [30]R. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S.J.C. Fiedler, C. Minerals, Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data, 47 (1999) 487-494.

- [31]S. Nieto, N. Toro, P. Robles, E. Gálvez, S. Gallegos, R.I.J.M. Jeldres, Flocculation of Clay-Based Tailings: Differences of Kaolin and Sodium Montmorillonite in Salt Medium, 15 (2022) 1156.
- [32]J. Zhao, X. Qin, J. Wang, M.J.M. He, Effect of Mg (II) and Na (I) doping on the electronic structure and mechanical properties of kaolinite, 10 (2020) 368.
- [33]C.J.E.S. Jouenne, Paris, France, *Traité de céramiques et matériaux céramiques minéraux* (Ceramics treaty and mineral ceramic materials), (1990) 58-250.
- [34]D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, H. Belhouchet, M.J.T.o.N.M.S.o.C. Fatmi, Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis, 27 (2017) 1849-1855.
- [35]P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J.J.J.o.S.S.C. Brandštetr, Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin, 184 (2011) 2661-2667.
- [36]E .Mohammed, M.J.J.o.B. El Zamzami, R. Research, High Temperature Phase Transformation in Kaolinite Reaction, 7 (2016).
- [37]O. Castelein, B. Soulestin, J. Bonnet, P.J.C.I. Blanchart, The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, 27 (2001) 517-522.
- [38]A. Ghorbel, M. Fourati, J.J.M.C. Bouaziz, Physics, Microstructural evolution and phase transformation of different sintered Kaolins powder compacts, 112 (2008) 876-885.
- [39]Z. Hou, B. Cui, L. Liu, Q.J.C.I. Liu, Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics, 42 (2016) 17254-17258.
- [40]M. Fahad, U. Farid, Y.J.T.o.t.I.C.S. Iqbal, Phase and microstructural evolution, and densification behaviour of kaolin powder compacts, 75 (2016) 47-52.
- [41]A. Raghdi, M. Heraiz, F. Sahnoune, N.J.A.C.S. Saheb, Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia, 146 (2017) 70-80.
- [42]A.B. Laibi, M. Gomina, B. Sorgho, E. Sagbo ,P. Blanchart, M. Boutouil, D.K.J.I.J.o.B. Sohounhloule, C. Sciences, Caractérisation physico-chimique et géotechnique de deux sites argileux du Bénin en vue de leur valorisation dans l'éco-construction, 11 (2017) 499-514.
- [43]P. Suhasinee Behera, S.J.I.J.o.A.C.T. Bhattacharyya, Sintering and microstructural study of mullite prepared from kaolinite and reactive alumina: effect of MgO and TiO<sub>2</sub>, 18 (2021) 81-90.
- [44]J.J.J.T.M. Anggono, Mullite ceramics: its properties structure and synthesis, 7 (2005) 1.10-
- [45]S. Lamara, F. Sahnoune, N. Saheb, D. Redaoui, K. Laziri, Kinetics of mullitization from sol-gel synthesized precursors, *Journal of the Indian Chemical Society*, 99 (2022) 100473.

- [46]D. Pereira, G. Biasibetti, R. Camerini, A.J.M. Pereira, M. Processes, Sintering of mullite by different methods, 29 (2014) 391-396.
- [47]M. Rashad, M. Balasubramanian, Characteristics of porous mullite developed from clay and  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ , Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) 3673-3680.
- [48]O. Aladesuyi, M. Pal, S. Das, K.J.J.o.M. Ajanaku, E. Sciences, Phase and microstructural evolution during sintering of mixture of 75: 25 Nigerian kaolin and calcined alumina powder compacts, 8 (2017) 2832-2839.
- [49]C.I. Schipper, W.D.A. Rickard, S.M. Reddy, D.W. Saxey, J.M. Castro, D. Fougerouse, Z. Quadir, C. Conway, D.J. Prior, K. Lilly, Volcanic  $SiO_2$ -cristobalite: A natural product of chemical vapor deposition, American Mineralogist, 105 (2020) 510-524.
- [50]A.J. Perrotta, D.K. Grubbs, E.S. Martin, N.R. Dando, H.A. McKinstry, C.Y.J.J.o.t.A.C.S. Huang, Chemical Stabilization of  $\beta$ -Cristobalite, 72 (1989) 441-447.
- [51]B. Peng, X. Ding, Y. Zhao, X. Deng, D. Wang, X. Jin, S.J.J.o.M.R. Ran, Technology, Preparation of mullite whiskers from high alumina fly ash and its reinforced porous structure, (2023).
- [52]M. Ghadiri, W. Chrzanowski, R.J.R.a. Rohanizadeh, Biomedical applications of cationic clay minerals, 5 (2015) 29467-29481.
- [53]F. Najian, H. Rudi, H. Resalati, H.J. Torshizi, Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers, Applied Clay Science, 182 (2019) 105258.
- [54]J.A.L. Junior, A.R.G. de Azevedo, M.T. Marvila, S.R. Teixeira, R. Fediuk, C.M.F. Vieira, Influence of processing parameters variation on the development of geopolymeric ceramic blocks with calcined kaolinite clay, Case Studies in Construction Materials, 16 (2022) e00897.
- [55]M. Said-Mansour, E.-H. Kadri, S. Kenai, M. Ghrici, R. Bennaceur, Influence of calcined kaolin on mortar properties, Construction and Building Materials, 25 (2011) 2275-2282.
- [56]Z. Cao, Q. Wang, H. Cheng, Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts, Chinese Chemical Letters, 32 (2021) 2617-2628.
- [57]D. Bouras, R. Barillé, A. Mecif, Different Methods, Sol-Gel and Autoclave, Applied on the Ceramic Materials to Obtain Better Photo Catalysis, (2021).
- [58]S. Rodts, Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP, in, Ecole des Ponts ParisTech, 2001.
- [59]A.A. Hinai, R. Rezaee, L. Esteban, M. Labani, Comparisons of pore size distribution: A case from the Western Australian gas shale formations, Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 8 (2014) 1-13.

- [60]J. Wang, F. Jiang, C. Zhang, Z. Song, W.J.E. Mo, Fuels, Study on the Pore Structure and Fractal Dimension of Tight Sandstone in Coal Measures, 35 (2021) 3887-3898.
- [61]X. Ge, Y. Fan, J. Li, M.A.J.J.o.P.S. Zahid, Engineering, Pore structure characterization and classification using multifractal theory—An application in Santanghu basin of western China, 127 (2015) 297-304.
- [62]J. Smodej, L. Lemmens, L. Reuning, T. Hiller, N. Klitzsch, S. Claes, P.A.J.G. Kukla, Nano-to millimeter scale morphology of connected and isolated porosity in the Permo-Triassic Khuff Formation of Oman, 10 (2019) 7.
- [63]O. Şan, M. Koç, H. Cengizler, Production of porous ceramic from clinoptilolite incorporating aluminum powder, Ceramics International, 45 (2019) 24037-24043.
- [64]A. Esharghawi, C. Penot, F.J.J.o.t.E.C.S. Nardou, Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, 29 (2009) 31-38.
- [65]Z. Hou, C. Liu, L. Liu, S. Zhang, Microstructural evolution and densification behavior of porous kaolin-based mullite ceramic added with MoO<sub>3</sub>, Ceramics International, 44 (2018) 17914-17918.
- [66]A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L.J.J.o.t.E.C.S. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>, 34 (2014) 1329-1340.
- [67]A. Mecif, J. Soro, A. Harabi, J.P.J.J.o.t.A.C.S. Bonnet, Preparation of Mullite-and Zircon-Based Ceramics Using Kaolinite and Zirconium Oxide: A Sintering Study, 93 (2010) 1306-1312.
- [68]M. Oumam ,H. Hannache, M. Birot, A. Smith, Effects of oil shale addition on the microstructure and mechanical properties of porous ceramics from Moroccan raw clay.
- [69]S. Hanna, M. Awaad, N. Ajiba, E.J.S. Saad, Characterization of porous Alumino-silicate bonded SiC-ceramics prepared by hand-pressing and extrusion methods, 10 (2018) 1961-1972.
- [70]S.B. Rekik, J. Bouaziz, A. Deratani, S.J.J.o.M.S. Baklouti, Technology, Development of an asymmetric ultrafiltration membrane from naturally occurring kaolin clays: application for the cuttlefish effluents treatment, 6 (2016).
- [71]S. Pal, Biomaterials and its characterization, in: Design of Artificial Human Joints & Organs, Springer, 2014, pp. 51-73.
- [72]V. Karageorgiou, D. Kaplan, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, Biomaterials, 26 (2005) 5474-5491.

- [73] Q. Gu, T.C.A. Ng, Y. Bao, H.Y. Ng, S.C. Tan, J.J.C.E.J. Wang, Developing better ceramic membranes for water and wastewater Treatment: Where microstructure integrates with chemistry and functionalities, 428 (2022) 130456.
- [74] Y. Shi, J. Huang, G. Zeng, W. Cheng, J.J.J.o.M.S. Hu, Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light?, 584 (2019) 364-392.
- [75] ط.إ. كاخيا, كيمياء وتكنولوجيا النشاء والجلوكوز ومشتقاتهما, (2006).
- [76] R. Bajaj, N. Singh, A. Kaur, N.J.J.o.f.s. Inouchi, technology, Structural, morphological, functional and digestibility properties of starches from cereals, tubers and legumes: a comparative study, 55 (2018) 3799-3808.
- [77] S. Pérez, E.J.S.S. Bertoft, The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review, 62 (2010) 389-420.
- [78] A.O. Ashogbon, E.T. Akintayo, A.O. Oladebeye, A.D. Oluwafemi, A.F. Akinsola, O.E.J.C.R.i.F.S. Imanah, Nutrition, Developments in the isolation, composition, and physicochemical properties of legume starches, 61 (2021) 2938-2959.
- [79] M. Yusuph, R.F. Tester, R. Ansell, C.E.J.F.C. Snape, Composition and properties of starches extracted from tubers of different potato varieties grown under the same environmental conditions, 82 (2003) 283-289.
- [80] A. Guilbot, C. Mercier, Starch In: The polysaccharides, Volume 3, Edited by Gerald O. Aspinall, in, New York, Academic Press, 1985.
- [81] H. Angellier, Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites, in, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [82] J.J.Z.f.P.C. Katz, Uber die anderungen in Rontgenspektrum der sta rke brim baker and beam altbacken warden des brutes, 1.59-37 (1930) 50
- [83] A. Bertolini, Starches: characterization, properties, and applications, CRC Press, 2009.
- [84] B. Wang, W. Gao, X. Kang, Y. Dong, P. Liu, S. Yan, B. Yu, L. Guo, B. Cui, A.M. Abd El-Aty, Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures, Food Hydrocolloids, 118 (2021) 106760.
- [85] A. BEDIA, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) POUR DES DISPOSITIFS A APPLICATIONS BIOMÉDICALES, in, 2015.
- [86] S.-E. Jin, H.-E.J.P. Jin, Synthesis ,characterization, and three-dimensional structure generation of zinc oxide-based nanomedicine for biomedical applications, 11 (2019) 575.
- [87] H. Slimi, Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, in, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019.

- [88]H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology, John Wiley & Sons, 2008.
- [89]Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, H.J.J.o.a. physics, A comprehensive review of ZnO materials and devices, 98 (2005) 11.
- [90]A.R. Khantoul, M. Sebais, Elaboration des couches minces du semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, Université de Constantine (2018).
- [91]S. Giniyatova, A. Daultbekova, Z. Baimukhanov, L. Vlasukova, A. Akilbekov, A. Usseinov, A. Kozlovskiy, A. Akylbekova, A. Seitbayev, Z.J.R.m. Karipbayev, Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO<sub>2</sub>/Si track templates, 125 (2019) 52-56.
- [92]D. Sharma, R. Jha, Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties, Journal of Alloys and Compounds, 698 (2017) 532-538.
- [93]J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, in, Masson & Cie, Paris, 1962.
- [94]R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A.J.N.-M.L. Umar, Zinc oxide nanostructures for NO<sub>2</sub> gas–sensor applications: a review, 7 (2015) 97-120.
- [95]A. Valour, Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince: caractérisation du type de semiconductivité, in, Université Rennes 1, 2017.
- [96]H. Ye ,Z. Su, F. Tang, M. Wang, G. Chen, J. Wang, S.J.S.R. Xu, Excitation dependent phosphorous property and new model of the structured green luminescence in ZnO, 7 (2017) 1-8.
- [97]N. Garces, L. Wang, L. Bai, N. Giles, L. Halliburton, G.J.A.p.l. Cantwell, Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals, 81 (2002) 622-624.
- [98]W. Peng, S. Qu, G. Cong, Z.J.M.s.i.s.p. Wang, Structure and visible luminescence of ZnO nanoparticles, 9 (2006) 156-159.
- [99]Z. Yan, J. Bao, X.-Y. Yue, X.-L. Li, Y.-N. Zhou ,X.-J. Wu, Impacts of preparation conditions on photoelectric properties of the ZnO:Ge transparent conductive thin films fabricated by pulsed laser deposition, Journal of Alloys and Compounds, 812 (2020) 152093.
- [100]X. Chen, Q. Xie, J. Li, Significantly improved photoluminescence properties of ZnO thin films by lithium doping, Ceramics International, 46 (2020) 2309-2316.
- [101]P. Saravanan, A. Gnanavelbabu, P.J.I.J.o.N. Pandiaraj, Effect of pre-annealing on thermal and optical properties of ZnO and Al–ZnO thin films, 17 (2018) 1760017.
- [102]T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S.J.J.j.o.a.p. Takata, Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, 24 (1985) L781.
- [103]T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO, in, Université Paris-Est, (2011).

- [104]S. Dhara, P.K. Giri, Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5000-5006.
- [105]C. Park, S. Zhang, S.-H.J.P.R.B. Wei, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, 66 (2002) 073202.
- [106]N.H. Erdogan, T. Kutlu, N. Sedefoglu, H. Kavak, Effect of Na doping on microstructures, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 881 (2021) 160554.
- [107]C. Wang, L. Guo, M. Lei, C. Wang, X. Chu, F. Yang, X. Gao, H. Wang, Y. Chi, X.J.N. Yang, Effect of Annealing Temperature on Electrical Properties of ZTO Thin-Film Transistors, 12 (2022) 2397.
- [108]A. El Fakir, *Élaboration et caractérisation physico-chimique de films minces d'oxyde de Zinc dopés et codopés aux éléments terres rares pour la conversion photovoltaïque*, (2017).
- [109]A. Noua, R. Guemini, Preparation and characterization of thin films nanostructures based on ZnO and other oxides, (2019).
- [110]Z. Fan, J.G.J.J.o.n. Lu, nanotechnology, *Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties*, 5 (2005) 1561-1573.
- [111]L. Nadjia, E. Abdelkader, B.J.J.C.E.P.T. Ahmed, Photodegradation study of Congo Red in aqueous solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and band gap of other semiconductor groups, 2 (2011) 1-9.
- [112]S. Bassaid, B. Ziane, M. Badaoui, M. Chaib, D.J.A.N. Robert, Effect of calcium oxalate on the photocatalytic degradation of Orange II on ZnO surface, 3 (2013) 211-215.
- [113]N. Ahammed, M.S. Hassan, M.J.M.S.-P. Hassan, Effects of aluminum (Al) incorporation on structural, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles, 36 (2018) 419-426.
- [114]S. Chala, M. Bdirina, M. Elbar, Y. Naoui, Y. Benbouzid, T.E. Taouririt, M. Labed, R. Boumaraf, A.F. Bouhdjar, N.J.T.o.E. Sengouga, E. Materials, Dependence of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Spin-Coating Technique on Solution Molarity, 23 (2022) 544-551.
- [115]T. Amakali, L.S. Daniel, V. Uahengo, N.Y. Dzade, N.H.J.C. De Leeuw, Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol-gel methods, 10 (2020) 132.
- [116]D.G. Ayana, *Synthesis and characterization of Sol-Gel derived ZnO thin Films for memristive Applications*, in, University of Trento, (2017).
- [117]R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Chapter 6 - Photocatalysis, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.) *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018, pp. 135-175.

- [118]K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, H.J.R.a. Rathnayake, Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, 9 (2019) 14638-14648.
- [119]Y.G. Habba, Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau, in, Université Paris-Est, 2017.
- [120]T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y.J.p.s.s. Hatanaka, p-type ZnO layer formation by excimer laser doping, 229 (2002) 911-914.
- [121]M. Ahmad, M. Ahmad, M. Mamat, A. Mohamed, A. Suriani, N. Ismail, C. Soon, N.J.M. Nafarizal, Effects of group-I elements on output voltage generation of ZnO nanowires based nanogenerator; degradation of screening effects by oxidation of nanowires, 13 (2022) 1450.
- [122]Z. Huang, H. Ruan, H. Zhang, D. Shi, W. Li, G. Qin, F. Wu, L. Fang, C.J.O.M.E. Kong, Investigation on the p-type formation mechanism of nitrogen ion implanted ZnO thin films induced by rapid thermal annealing, 9 (2019) 3098-3108.
- [123]T.A. Saleh, Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities, Environmental Technology & Innovation, 20 (2020) 101067.
- [124]T.J.R.s.o.s. Edvinsson, Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one-and zero-dimensional nanostructures, 5 (2018) 180387.
- [125]Y. Chen, L. Wang, W. Wang, M.J.M.C. Cao, Physics, Synthesis of Se-doped ZnO nanoplates with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties, 199 (2017) 416-423.
- [126]N. Akhtar, S.K. Metkar, A. Girigoswami, K.J.M.S. Girigoswami, E. C, ZnO nanoflower based sensitive nano-biosensor for amyloid detection, 78 (2017) 960-968.
- [127]H. Zhou, H. Zhang, Y. Wang, Y. Miao, L. Gu, Z.J.J.o.c. Jiao, i. science, Self-assembly and template-free synthesis of ZnO hierarchical nanostructures and their photocatalytic properties, 448 (2015) 367-373.
- [128]C. Li, G. Li, C. Shen, C. Hui, J. Tian, S. Du, Z. Zhang, H.-J.J.N. Gao, Atomic-scale tuning of self-assembled ZnO microscopic patterns: from dendritic fractals to compact island, 2 (2010) 2557-2560.
- [129]S. ur Rehman, J. Liu, R. Ahmed, H. Bi, Synthesis of composite of ZnO spheres with polyaniline and their microwave absorption properties, Journal of Saudi Chemical Society, 23 (2019) 385-391.
- [130]N.D.J.A.M.S. Dien, Preparation of various morphologies of ZnO nanostructure through wet chemical methods, 4 (2019) 1-5.

- [131]A. Abdel-Galil, M.S. Hussien, I.J.O.M .Yahia, Synthesis and optical analysis of nanostructured F-doped ZnO thin films by spray pyrolysis: Transparent electrode for photocatalytic applications, 114 (2021) 110894.
- [132]N. Kumari, S.R. Patel, J.V.J.O. Gohel, Q. Electronics, Optical and structural properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis for enhanced efficiency perovskite solar cell application, 50 (2018) 1-22.
- [133]P. Dhamodharan, J. Chen, C.J.S. Manoharan, Interfaces, Fabrication of In doped ZnO thin films by spray pyrolysis as photoanode in DSSCs, 23 (2021) 100965.
- [134]S.J.O.M. Kurtaran, Al doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique: influence of different annealing time, 114 (2021) 110908.
- [135]R. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N.J.C.P.L. Selmi, Structural, optical and luminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin-coating method: effect of precursor concentration, 35 (2018) 016801.
- [136]V. Kumar, S.K. Singh, H. Sharma, S. Kumar, M. Banerjee, A.J.P.B.C.M. Vij, Investigation of structural and optical properties of ZnO thin films of different thickness grown by pulsed laser deposition method, 552 (2019) 221-226.
- [137]L.B. Freund, S. Suresh, Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution, Cambridge university press, 2004.
- [138]P.J.A.J.o.R.i.C. Savale, Comparative study of various chemical deposition methods for synthesis of thin films: a review, 11 (2018) 195-205.
- [139]M. Tyona, Doped zinc oxide nanostructures for photovoltaic solar cells application ,in: Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices, IntechOpen London, United Kingdom, 2019.
- [140]J.J.C.A.S. Ebelmen, Sur les éthers siliciques, 19 (1844) 398-400.
- [141]X.-Y. Yang, Photoenergy and Thin Film Materials, John Wiley & Sons, 2019.
- [142]A. Kumar, M.J.J.o.M.S. Ahmad, Role of defects in the electronic properties of Al doped ZnO films deposited by spray pyrolysis, 57 (2022) 7877-7895.
- [143]M. Khan, K. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, H.S.J.R.i.p. Althobaiti, Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, 7 (2017) 651-655.
- [144]F. Konan, B. Hartiti, H.T. Nkuissi, A.J.J.o.M. Boko, E. Sciences, Optical-Structural Characteristic of i-ZnO thin films Deposited by chemical Route, 10 (2019) 1003-1010.
- [145]I. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. Bernard, D. Labou, S. Neophytides, P.J.A.C.B.E. Falaras, Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, 42 (2003) 187-201.

- [146]N. Lehraki, A. Attaf, M. Aida, N. Attaf, M. Othmane, F.J.a.p.a. Bouaichi, Effect of different Zinc precursors in Structural and Optical properties of ZnO thin films, (2020).
- [147]T. Saidani, M. Zaabat, M. Aida, R. Barille, M. Rasheed, Y.J.J.o.M.S.M.i.E. Almohamed, Influence of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties, 28 (2017) 9252-9257.
- [148]V.K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, M.J.M.S.i.S.P. Bizarro, Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications, 75 (2018) 36-42.
- [149]K. Deva Arun Kumar, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, S.J.J.o.M.S.M.i.E. Valanarasu, Effect of different solvents on the key structural, optical and electronic properties of sol–gel dip coated AZO nanostructured thin films for optoelectronic applications, 29 (2018).897-887 .
- [150]C.J. Brinker, G.W.J.S.-G.S. Scherer, The physics and chemistry of sol-gel processing, 1990.
- [151]F. Bedia, Caractérisations et optimisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications dans les énergies renouvelables, in, thèse de doctorat, univ. Abou Bakr Belkaïd–Tlemcen, 2015.
- [152]P. Raghu, N. Srinatha, C. Naveen, H. Mahesh, B.J.J.o.A. Angadi, Compounds, Investigation on the effect of Al concentration on the structural, optical and electrical properties of spin coated Al: ZnO thin films, 694 (2017) 68-75.
- [153]M. Lanjewar, J.V.J.I. Gohel, N.-M. Chemistry, Enhanced performance of Ag-doped ZnO and pure ZnO thin films DSSCs prepared by sol-gel spin coating, 47 (2017) 1090-1096.
- [154]A.S. Ibrahim, K.V. Alex, M.B. Latha, K. Kamakshi, S. Sathish, J.P.B. Silva, K.J.D.M. Sekhar, Effect of the thickness on the photocatalytic and the photocurrent properties of ZnO films deposited by spray pyrolysis, 2 (2022) 10.
- [155]R. Domínguez-Flores, M. Estrella-Suárez, J .Vega-Pérez, A. Maldonado, Efficient photodecoloration catalysts, based on ZnO nanoparticles coated in two steps on glass substrates, in: 2022 19th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), IEEE ,2022 ,pp. 1-5.
- [156]B. Poornaprakash, U. Chalapathi, K. Subramanyam, S.P. Vattikuti, S.-H.J.C.I. Park, Wurtzite phase Co-doped ZnO nanorods: Morphological, structural, optical, magnetic, and enhanced photocatalytic characteristics, 46 (2020) 2931-2939.
- [157]J. Zhang, X. Xu, W. Zhang, Y. Huang, P.J.S.A.P.A.M. Zhang, B. Spectroscopy, Visible-light driven photocatalytic performance of eco-friendly cobalt-doped ZnO nanoarrays: Influence of morphology, cobalt doping, and photocatalytic efficiency, 274 (2022).121103 .
- [158]M. Abdelkrim, M. Bedrouni, M.h. Bouslama, A. Ouerdane, B.J.J.o.A. Kharroubi, Compounds, Effect of slight cobalt incorporation on the chemical, structural, morphological, optoelectronic, and photocatalytic properties of ZnO thin film, 920 (2022).165703 .

- [159]C. Davesne, Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques, in, Université de Caen Basse Normandie, 2014.
- [160]Y.J.C. Yildiz, General aspects of the Cobalt Chemistry, 1 (2017).
- [161]X. Zhao, S. Veintemillas-Verdaguer, O. Bomati-Miguel, M. Morales, H.J.P.R.B. Xu, Thermal history dependence of the crystal structure of Co fine particles, 71 (2005) 024106.
- [162]J. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, A. Bolarín-Miró, G. Torres-Villaseñor, L.J.J.o.M.R. Betancourt-Cantera, Technology, Magnetic properties and crystal structure of elemental cobalt powder modified by high-energy ball milling, 8 (2019) 4995-5003.
- [163]M. Tinouche, Élaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt, in, 2018.
- [164]P. Kah, C. Vimalraj, J. Martikainen, R.J.I.J.o.M. Suoranta, M. Engineering, Factors influencing Al-Cu weld properties by intermetallic compound formation, 10 (2015) 1-13.
- [165]T. Abdullayeva, S. Jabarov, S. Huseynli, B. Abdurakhimov, A. Abiyev, M.J.M.P.L.B. Mirzayev, Effect of electron beam on the crystal structure of nanoscale Al particles, 34 (2020) 2050231.
- [166]F. Maldonado, A. Stashans, Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71 (2010) 784-787.
- [167]M. Bouacheria, A. Djelloul, M. Adnane, Y. Larbah, L.J.J.o.I. Benharrat, O. Polymers, Materials, Characterization of Pure and Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Method for Solar Cell Applications, (2022) 1.11-
- [168]A.B.J.I.J.o.P. Khatibani, Investigation of gas sensing property of zinc oxide thin films deposited by Sol-Gel method: effects of molarity and annealing temperature, 95 (2021) 243-252.
- [169]F. Boufelgha, N. Brihi, F. Labreche, H. Guendouz, A.J.S. Barbadj, Enhanced of Blue and Green Emission by Ce-ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique, 56 (2022) 275-280.
- [170]S.M. Al-Jawad, S.H. Sabeeh, A.A. Taha, H.A.J.S.r. Jassim, letters, Synthesis and characterization of Fe-ZnO thin films for antimicrobial activity, 26 (2019) 1850197.
- [171]M.R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J.J.S. Podder, Interfaces, Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films, 16 (2019) 120-126.
- [172]S. Benkhaya, S. M'rabet, A.J.H. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, 6 (2020) e03271.
- [173]S. Benkhaya, S. M'rabet, H. Lgaz, A. El Bachiri, A.J.D.B. El Harfi, Mechanisms, T.R. Advances, Dyes: classification, pollution, and environmental effects, (2022) 1-50.
- [174]Y. Wang, Y. Xie, Y. Zhang, S. Tang, C. Guo, J. Wu, R.J.C.E.R. Lau, Design, Anionic and cationic dyes adsorption on porous poly-melamine-formaldehyde polymer, 114 (2016) 258-267.

- [175]D. Masone, C.J.C.b. Chanforan, chemistry, Study on the interaction of artificial and natural food colorants with human serum albumin: A computational point of view, 56 (2015) 152-158.
- [176]L.J. Stevens, T. Kuczek, J.R. Burgess, M.A. Stochelski, L.E. Arnold, L.J.N.r. Galland, Mechanisms of behavioral, atopic, and other reactions to artificial food colors in children, 71 (2013) 268-281.
- [177]S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, in, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [178]G.A. Somorjai, M.-P. Delplancke, Chimie des surfaces et catalyse, (1995)
- [179]C. Chen, X.J.I. Wang, E.C. Research, Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes, 45 (2006) 914-919-4
- [180]A. Tripathi, M.R.J.J.B.B. Ranjan, Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents, 6 (2015) 315.
- [181]N.N. Rudi, M.S. Muhamad, L. Te Chuan, J. Alipal, S. Omar, N. Hamidon, N.H.A. Hamid, N.M. Sunar, R. Ali, H.J.H. Harun, Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents, 6 (2020) e05049.
- [182]G.Z. Kadhim, Astudy of Adsorption of some heavy metal on selected Iraqi Clay Surfaces, in, University of Baghdad, 2010.
- [183]C.N. Sawyer, P.L. McCarty, Chemistry for environmental engineering, McGraw-Hill, 1978.
- [184]M. Loutfi, R. Mariouch, I. Mariouch, M. Belfaquir, M.S. ElYoubi, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies, Materials Today: Proceedings, 72 (2023) 3638-3643.
- [185]K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, Applied Clay Science, 83-84 (2013) 99-105.
- [186]S. Zen, F.Z.J.d. El Berrichi, w. treatment ,Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, 57 (2016) 6024-6032.
- [187]S. Gamoudi, E.J.J.o.M.S. Srasra, Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption, 1193 (2019) 522-53.1
- [188]D. Kkih rsomdhane, Y. Satlaoui, R. Nasraoui, A. Charef, R.J.J.o.C. Azouzi, Adsorption, modeling, thermodynamic, and kinetic studies of methyl red removal from textile-polluted water using natural and purified organic matter rich clays as low-cost adsorbent, 2020 (2020) 1-17.
- [189]L. Mouni, L. Belkhiri, J.-C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H.J.A.C.S. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, 153 (2018) 38-45.

- [190]B. Meroufel, O. Benali, M. Benyahia, Y. Benmoussa, M.J.J.M.E.S. Zenasni, Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, 4 (2013) 482-49.1
- [191]E.C.C. Baly, I.M. Heilbron, W.F.J.J.o.t.C.S. Barker, Transactions, CX.—Photocatalysis. Part I. The synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water, 119 (1921) 1025-1035.
- [192]A. Fujishima, K.J.n. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, 238 (1972) 37-38.
- [193]D. Chen, M. Sivakumar, A.K.J.D.i.C.E. Ray, M. Processing, Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation, 8 (2000) 505-550.
- [194]M. Fathinia, A. Khataee, M. Zarei, S.J.J.o.M.C.A.C. Aber, Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach, 333 (2010) 73-84.
- [195]M. Polat Gonullu, M. Soyleyici Cergel, H.I. Efkere, H.J.J.o.M.S.M.i.E. Ates, Investigations of some physical properties of ALD growth ZnO films: effect of crystal orientation on photocatalytic activity, 32 (2021) 12059-12074.
- [196]M.R. Islam, M. Rahman, S.F.U. Farhad, J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films, Surfaces and Interfaces, 16 (2019) 120-126.
- [197]K. Ravichandran, N. Siva Jyothi, K. Thirumurugan, S. Suvathi, N. Chidhambaram, R. Uma, B. Sundaresan, Influence of Mo + F incorporation and point of zero charge on the dye degradation efficacy of ZnO thin films, Chemical Physics, 564 (2023) 111714.
- [198]K. Wojtasik, M. Zięba, C. Tyszkiewicz, W. Pakieła, G. Żak, O. Jeremiasz, E. Gondek, K. Drabczyk, P.J.M. Karasiński, Zinc Oxide Films Fabricated via Sol-Gel Method and Dip-Coating Technique—Effect of Sol Aging on Optical Properties, Morphology and Photocatalytic Activity, 16 (2023) 1898.
- [199]M. Atyaoui, F. Hamouda, H.J.C. Ezzaouia, Growth of La-Doped ZnO Thin Films on a Porous Silicon Substrate for Photocatalytic Applications, 8 (2023) e202300108.

# الفصل الثاني

## الأجهزة المستعملة-المواد الأولية و تحليلها- طرق التحضير المتبعة-

### مقدمة

خلال هذا الفصل، سنتطرق في البداية إلى أهم الأجهزة المستعملة في تحليل المواد الأولية و العينات المحضرة. من أجل التحليل البنيوي لهذه المواد والعيّنات، تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لدراسة التركيبية الكيميائية، جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-vis) لدراسة الخصائص الضوئية. في حين تم استعمال مجهر القوة الذرية (AFM) بالإضافة إلى المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لدراسة سطح العينات، جهاز التحليل الحبيبي لمعرفة توزيع الحبيبات للمواد الأولية، جهاز قياس المسامية الزئبقي لقياس نسبة المسامية في المساند المحضرة، أما جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي (ATD/ATG) فقد تم استعماله لمعرفة أهم التحولات الحرارية التي تطرأ على المواد المستعملة. بعد ذلك سنتناول المواد الأولية المستعملة في تحضير المساند الخزفية المسامية و تحليلها. المواد الأكثر أهمية في ذلك هي مادة الكاولان من النوع (DD1) المستخرجة من جبل دباغ بقالمة و مادة نشاء الذرة، بالإضافة إلى المواد المستعملة في تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم و كذلك الملون الملوّث للمياه المختار كنموذج للدراسة. نختم هذا الفصل بعرض الطرق التجريبية المتبعة في تحضير مختلف العينات.

## 1-II-1- أجهزة التحليل المستعملة

تتم أهمية تحليل المواد الأولية المستعملة و العينات المحضرة في تحديد خصائصها البلورية، المورفولوجية الضوئية، إضافة إلى ذلك، تعيين العديد من الثوابت المميزة لها.

### 1-II-1- التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية (DRX)

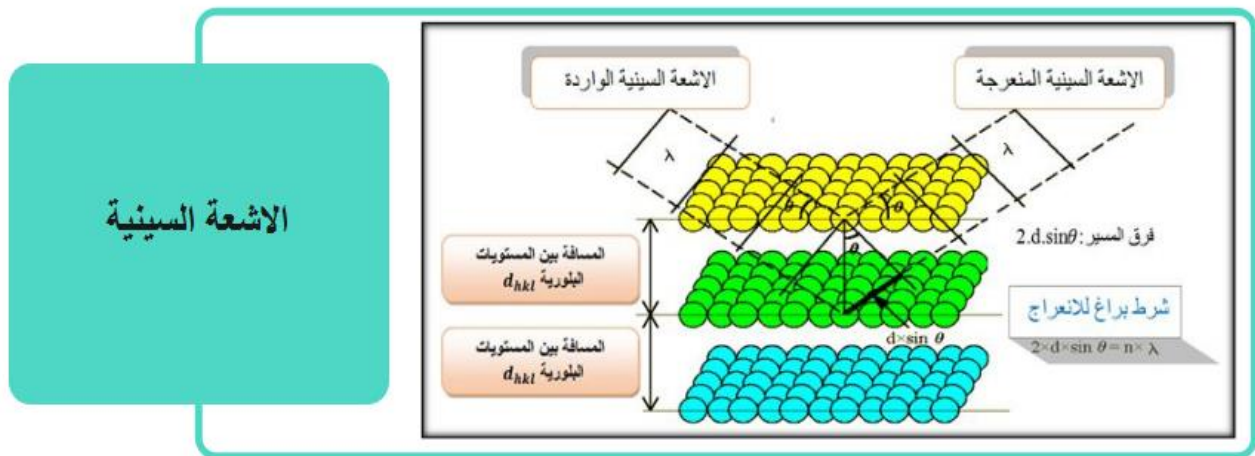
التحليل باستعمال انعراج الأشعة السينية، يوفر معلومات حول البنية البلورية للعينات، بمفهوم آخر معلومات حول التركيب الكيميائي (الطور أو الأطوار المتشكلة)، حجم الحبيبات، المستويات البلورية التي تم عندها الانعراج و كذا اتجاه التبلور المفضل. علاوة على ذلك، يمكن من خلال هذا التحليل التعرف على بعض الخواص الفيزيائية مثل العيوب و الاجهادات الحاصلة [1, 2].

#### 1-II-1-1-1- مبدأ العمل - قانون براغ

عند تسليط حزمة ضوئية من الأشعة السينية، أحادية طول الموجة  $\lambda$  (من رتبة المسافة بين المستويات البلورية) على مستويات بلورية (hkl)، تفصلها مسافة  $(d_{hkl})$ ، بزاوية ورود  $(\theta)$ ، فإن هذه الأشعة ستنعرج محققة قانون براغ للانعراج الموضح في الشكل (1-II) و المعطى بالعلاقة التالية [3]:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1 - II)$$

حيث:  $n$  عدد طبيعي ويسمى رتبة الانعكاس.



الشكل (1-II): صورة توضح مبدأ انعراج الأشعة السينية.

### II-1-1-2- تحديد الأطوار البلورية

لتحديد مختلف الأطوار البلورية للعينات المدروسة انطلاقاً من منحنيات الانعراج يتم استعمال برمجية (HIGHSCORE PLUS). تظهر هذه الأخيرة مجموعة خيارات لقاعدة بيانات يتم مقارنتها مع الطيف المتحصل عليه إلى أن يتم التطابق بنسبة كبيرة جداً، و منه يمكن تحديد طبيعة الأطوار و المستويات البلورية التي تم فيها الانعراج و المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية إلى غير ذلك من المعلومات التي تفيدنا في حساب ثوابت الخلية.

### II-1-1-3- قياس الإجهادات و التشوهات الحاصلة في الشبكة البلورية.

يعتمد قياس الإجهادات و التشوهات الحاصلة في الشبكة البلورية على العلاقة الرياضية لقانون براغ للانعراج (II-2). نلاحظ أن أي تغيير في قيمة المسافة بين المستويات البلورية يصاحبه تغيير في وضعية قمم الانعراج، أي ظهور انسحاب في وضعيتها يمينا أو يسارا حسب نوع الإجهاد (ضغط أو شد)؛ و بالتالي التشوه الحاصل للشبكة البلورية. عند تطبيق إجهادات شد فان المسافة ( $d_{hkl}$ ) تزيد و عليه تنقص قيمة ( $2\theta$ ) (الإنسحاب يسارا)، و العكس عند تطبيق إجهادات ضغط تنقص قيمة ( $d_{hkl}$ ) و تزيد قيمة ( $2\theta$ )، أي انسحاب موضع القمم يكون يمينا، كما هو موضح في الشكل (II-2)، و تحسب قيمة التشوهات الحاصلة من العلاقة التالية [4]:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}} \quad (2 - II)$$

حيث:

$d_{0hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية للعيينة المرجعية (دون تشوهات)،  $d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية للعيينة التي بها تشوهات.

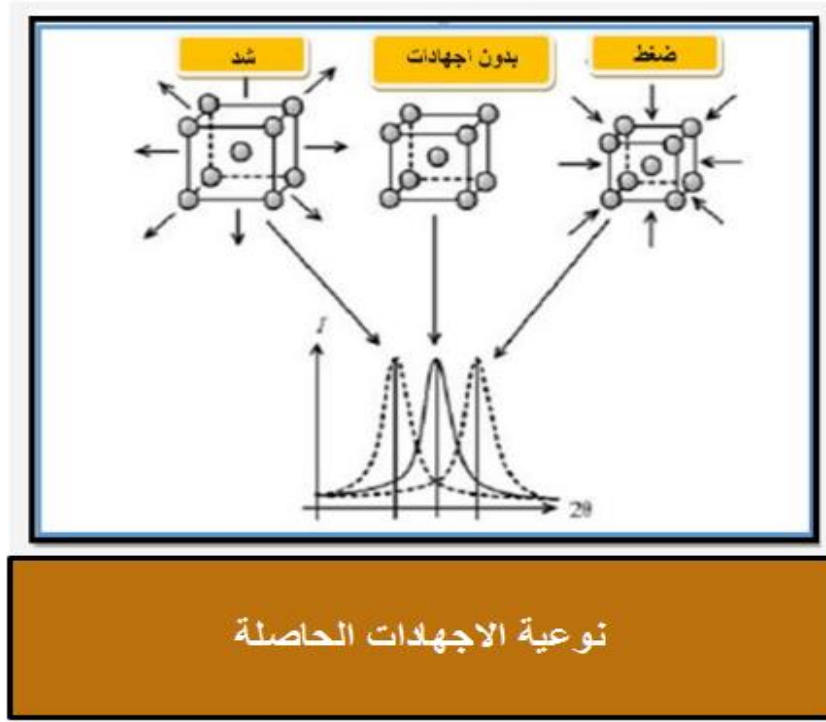
يمكن توقع نوع الإجهادات المطبقة حسب إشارة  $\varepsilon$ :

●  $\varepsilon < 0$ : يعني  $d_{hkl} < d_{0hkl}$  و عليه الإجهادات المطبقة عبارة عن ضغط، و  $\varepsilon > 0$ : يعني  $d_{hkl} > d_{0hkl}$  و عليه الإجهادات المطبقة عبارة عن شد.

نظرا لما تحدثه الإنخالات من إجهادات داخلية يمكن حساب كثافة هذه الإنخالات من العلاقة التالية [5]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3 - II)$$

حيث  $D$ : حجم الحبيبات (nm).



الشكل (2-II): تغيرات مواضع القمم حسب الإجهادات المطبقة [4].

#### 4-1-1-II- ثابت الشبكة و أبعاد الخلية

من خلال معادلة براغ، يمكن إيجاد أبعاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية بمعرفة قيم زوايا الانعراج للمادة المدروسة. يتم حساب المسافة بين المستويات البلورية ( $d_{hkl}$ ) بالنسبة للبنية المكعبة باستعمال العلاقة (4 - II) و العلاقة (5-II) بالنسبة للبنية السداسية [6].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4 - II)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5 - II)$$

أما ثوابت الشبكة السداسية  $a$  و  $c$  وكذلك حجمها  $V_{hex}$  فيتم حسابها باستخدام العلاقة (6-II)، العلاقة (7-II) و العلاقة (8-II) على الترتيب [7]:

$$a = b = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{\lambda}{\sin\theta_{100}}} \quad (6 - II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}} \quad (7 - II)$$

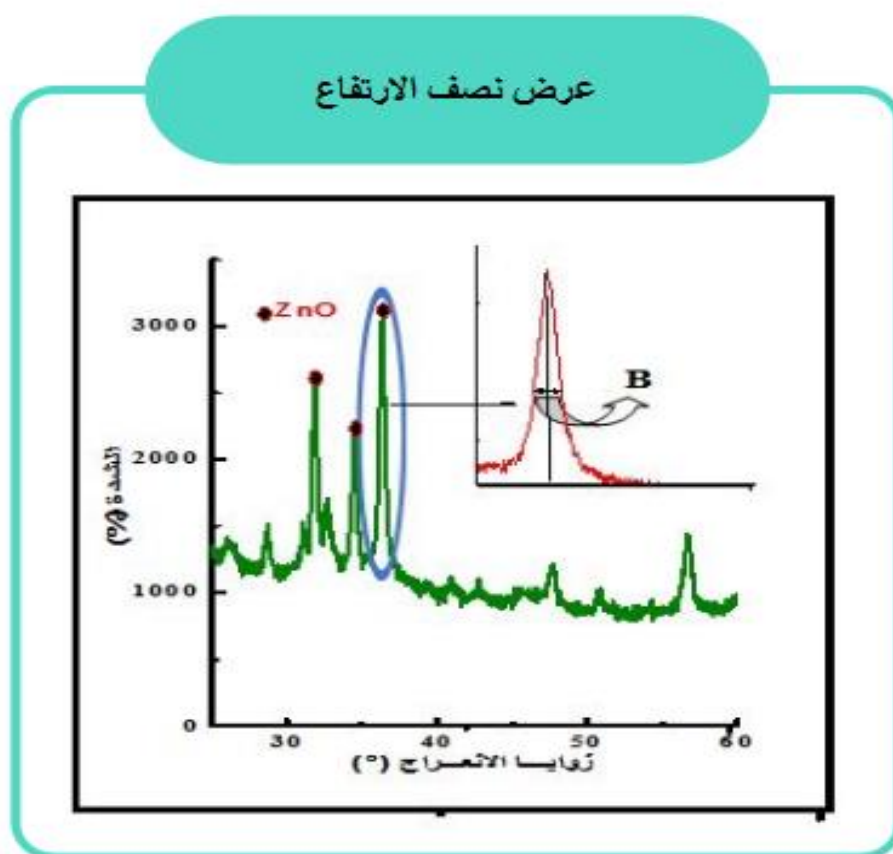
$$V_{hex}(A^0)^3 = 0,866. a^2. c \quad (8 - II)$$

### II-1-1-5- قياس حجم الحبيبات

قياس حجم الحبيبات (D) يعطى بعلاقة شيرار (9-II)، حيث يعتمد على وضعية قمم خطوط الإنعراج و كذلك عرض هذه القمم [8].

$$D = \frac{0,9. \lambda}{\beta. \cos\theta} \quad (9 - II)$$

حيث  $\theta$ : الزاوية الموافقة، D: حجم الحبيبات بالنانومتر (nm)،  $\lambda$ : طول الموجة المستعملة و  $\beta$ : عرض نصف ارتفاع القمة الأكثر شدة (كثافة)، كما هو موضح في الشكل (3-II) (بالراديان).



الشكل (3-II): تحديد قيمة عرض نصف الارتفاع.

## II-1-1-6- جهاز التحليل المستعمل

تم تحليل بعض العينات المحضرة، باستعمال جهاز تابع لمخبر الميكانيك التابع لجامعة منتوري بقسنطينة (XPERT-PRO)، وآخر تابع لمخبر الطبقات الرقيقة بجامعة محمد خيضر ببسكرة، و البعض الآخر فإن تحليلها كان باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) من النوع (ARL) EQUINOX 100X (الشكل 4-II) ( باستعمال طول موجة  $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$  )، الموجود على مستوى مخبر المواد و بنية الأنظمة الإلكترونية ميكانيكية و وثوقيتها، التابع لكلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة والحياة بجامعة أم البواقي.



الشكل (4-II): صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية (DRX) (تابع لجامعة أم البواقي).

## II-1-2- قياس المسامية

يتم استخدام عدة طرق و تقنيات تجريبية في دراسة خواص العينات المسامية، من بينها تلك التي تعتمد على تغلغل بعض الموائع إلى داخل الفراغات مثل الغاز أو الزئبق، و أبرزها قياس المسامية، حجم المسام، و كذا توزيعه عن طريق جهاز قياس المسامية الزئبقي [9].

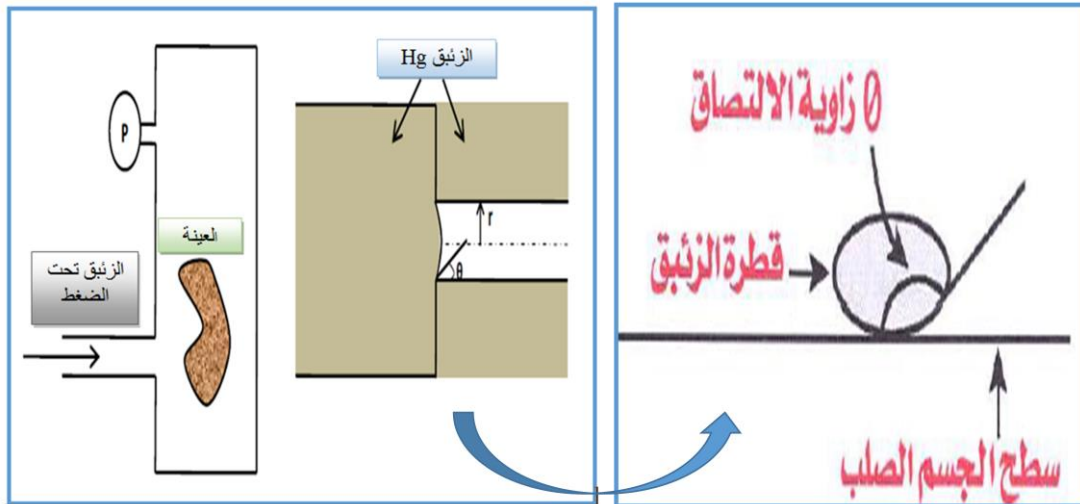
## II-1-2-1- مبدأ القياس

يعتمد مبدأ عمل جهاز قياس المسامية الزئبقي، على غمر العينة المدروسة داخل الزئبق، وضح هذا الأخير تحت ضغط لأن الزئبق لا يدخل إلى داخل المسامات بسهولة، كونه يمتاز بتوتر سطحي مرتفع عند درجة حرارة الغرفة، و بالتالي يشكل زاوية تلامس كبيرة مع معظم المواد من: ( $130^\circ$  إلى  $140^\circ$ )، و كلما زادت قيمة

الضغط المطبق امتلأت الفراغات ذات الأقطار الصغيرة شيئاً فشيئاً، كما في الشكل (5-II). العلاقة بين قطر المسام و الضغط المطبق، معطاة في معادلة لابلاص التالية [10]:

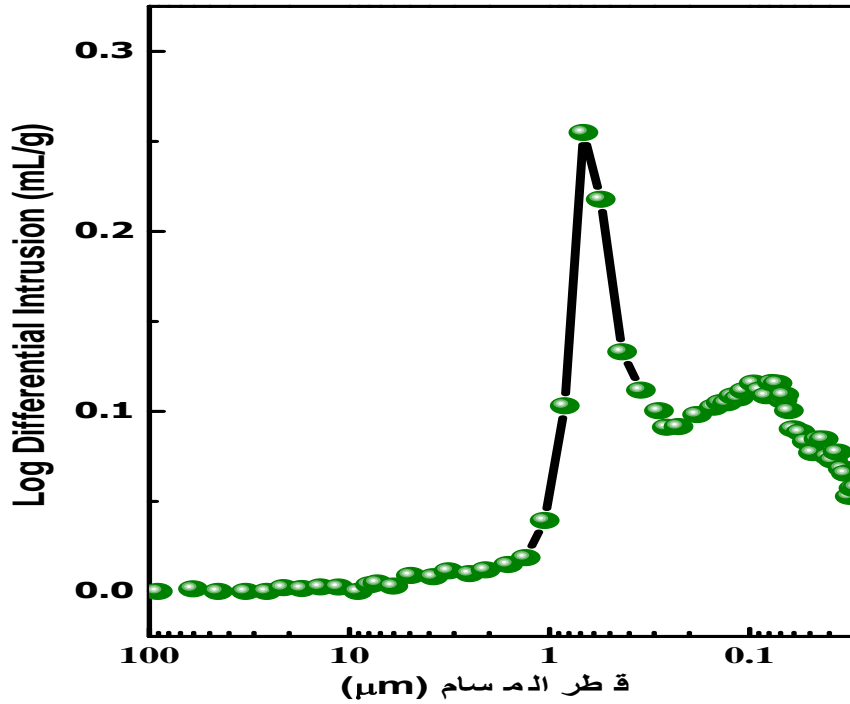
$$\Phi = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad (10 - II)$$

حيث:  $\Phi$ : قطر المسام (m)،  $\theta$ : زاوية التلامس ( $^{\circ}$ )،  $P$ : الضغط المطبق (Pa) و  $\gamma$ : التوتر السطحي للزئبق



الشكل (5-II): مبدأ عمل مقياس المسامية الزئبقي [10].

تسمح هذه الطريقة بتحديد نسبة الفراغات، حجم الفراغات و كذا توزيع حجم الفراغات. يوضح الشكل (6-II) مثال على بيان توزيع حجم المسامات لعينة خزفية محضرة خلال هذا العمل، و هو عبارة عن منحنى غوصي يعبر عن نمط ثنائي لتوزيع حجم الفراغات (المسامات).



الشكل (6-II): نمط توزيع حجم الفراغات لعينة خزفية محضرة خلال هذا العمل.

### 1-II-1-2-1- جهاز التحليل المستعمل

جهاز قياس المسامية المستعمل في هذه الدراسة من النوع (Penetrometer:07-0678) (الشكل 7-II)، تابع لمخبر الخزفيات بجامعة منتوري (قسنطينة1). عمليات القياس تمت باستعمال الزئبق (كثافته 13.3535g/ml) وفق الشروط التالية: (زاوية التلامس  $\Theta = 130^\circ$ ، وقت القياس 5 دقائق و مدة التوازن 10 ثواني).

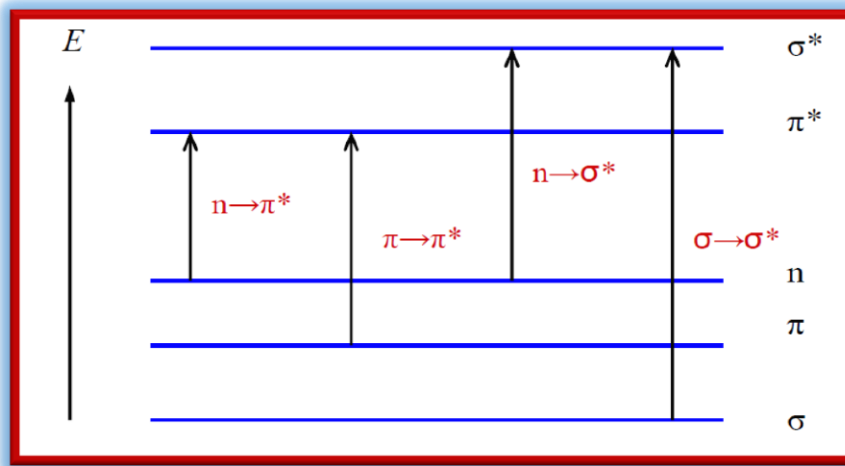


الشكل (7-II): صورة لجهاز مقياس المسامية الزئبقي (الصورة مأخوذة من البطاقة التقنية للجهاز).

### II-1-3- التحليل باستعمال الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-vis)

#### II-1-3-1- تعريف

التحليل باستعمال مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-vis spectrophotometer) هي إحدى طرق التحليل الطيفي، و التي تعتمد على التأثير (إشعاع-الكترن). عند تسليط حزمة ضوئية من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية على مادة معينة، يؤدي ذلك إلى اثارها إلكترونية كون هذه الأشعة ذات طاقة عالية يؤدي امتصاصها إلى انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، وتقع هذه الانتقالات في المجال (250nm-800nm). المخطط الموضح في الشكل (II-8) يبين أهم الانتقالات الممكنة نتيجة الإثارة بهذه الأشعة.



الشكل (II-8): أهم الانتقالات الممكنة نتيجة الإثارة بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية.

كنتيجة لهذه الإثارة، تنتج ثلاث ظواهر ضوئية هي: (النفذية T، الامتصاصية A و الانعكاسية R). تم قياس الامتصاصية و الانعكاسية مع تحديد طاقة الفجوة (Eg) للطبقات المرسبة في دراستنا هذه، أما طيف النفذية (T) لم يتم قياسه نظرا لكون المساند المستعملة عاتمة لا تسمح بمرور الضوء.

#### II-2-3-1- الامتصاصية

تعرف الامتصاصية لمادة معينة، على أنها النسبة بين شدة الشعاع الممتص من طرف هذه المادة، و شدة الشعاع الوارد إليها، أي تحسب وفق العلاقة التالية [11]:

$$A(\%) = \frac{I_A}{I_0} \cdot 100 \quad (11 - II)$$

$$I_A = I_0 \cdot e^{-ti\theta} \quad (12 - II)$$

حيث  $A$  : شدة الشعاع الممتص،  $I_0$ : شدة الشعاع الوارد و  $A$ : الامتصاصية و يعبر عنها بالنسبة المئوية (%). في حالة المحاليل، طيف إمتصاص هذا المحلول للأشعة المرئية و فوق البنفسجية عبارة عن منحني يوضح تغير شدة الامتصاص (الامتصاصية) مع تغير طول موجة، الأشعة المارة. في حالة المحاليل ترتبط شدة الامتصاص (A)، بتركيز المحلول (C) و سمك الخلية (L) بالمعادلة التالية:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (13 - II)$$

حيث  $A$ : هي قيمة الامتصاص أو امتصاصية المحلول، و هو مقدار دون وحدة.  $\varepsilon$ : معامل الامتصاص و هو مقدار يميز كل محلول يقدر بـ  $(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ .  $C$ : التركيز المولي للمحلول وحدته  $(mol \cdot L^{-1})$  و  $L$ : سمك الخلية المستعملة يقدر بـ  $(cm)$ .

و تعرف هذه المعادلة باسم: قانون بير-لامبير، و منها يتضح أن شدة الامتصاص للمركب تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وسمك الخلية (L)، وأن معامل الامتصاص المولي لمركب ما ( $\varepsilon$ ) يساوي شدة الامتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه  $(1mol/l)$ ، موضوع في خلية سمكها  $(1cm)$ . قانون بير-لامبير صالح للاستعمال فقط من أجل المحاليل المخففة.

### II-3-3-1-3- الانعكاسية

تعرف الانعكاسية (R)، على أنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة، وشدة الضوء الوارد إليها، و يعبر عنها بالعلاقة التالية [11]:

$$R(\%) = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100 \quad (14 - II)$$

حيث  $R$  : شدة الشعاع المنعكس،  $I_0$ : شدة الشعاع الوارد و  $R$ : الانعكاسية و يعبر عنها بالنسبة المئوية. علماً أن:

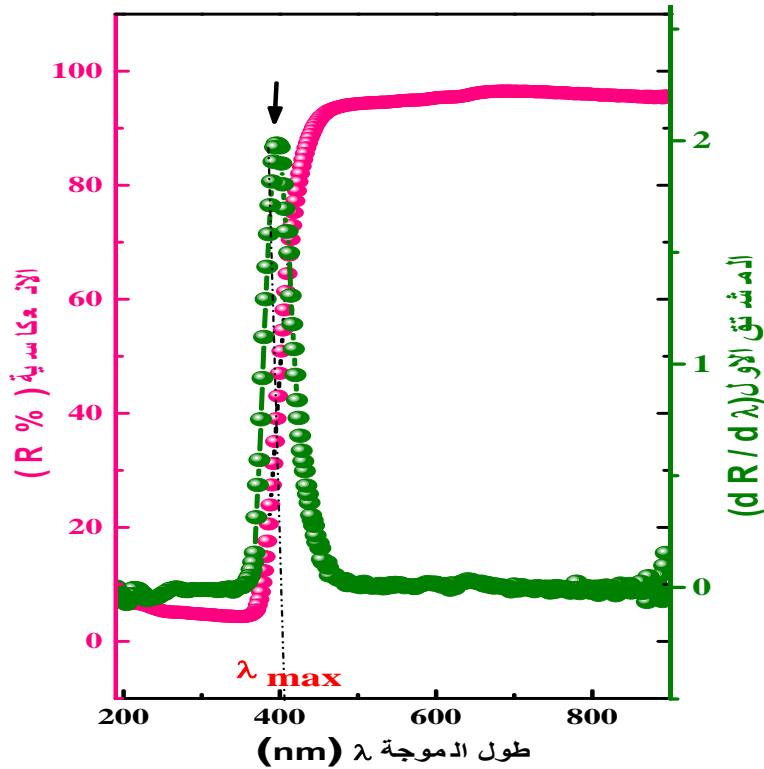
$$T + A + R = 1 \quad (15 - II)$$

خلال استعمال مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية، توجه حزمة ضوئية من المنبع نحو موحد طول الموجة، الذي ينتج حزمة فوتونات لها طول موجة محدد، تسلط على عينة مرجعية أولاً، ثم على العينة المدروسة ثم إلى الكاشف. ويعمل الجهاز بمقارنة النتائج عن طريق برنامج خاص و رسم بيان الإنعكاسية بدلالة طول الموجة.

### II-1-3-4- قياس فجوة الطاقة (E<sub>g</sub>)

تعتبر فجوة الطاقة (E<sub>g</sub>)، من المقادير المميزة لأنصاف النواقل، يتم تحديدها بعدة طرق منها طريقة رسم المماس لبيان النفاذية أو الانعكاسية، و طريقة رسم المشتق الأول لبيان الانعكاسية أو النفاذية. من خلال منحني الانعكاسية (الشكل 9-II باللون الوردي و المستمر)، يمكن تحديد قيمة (E<sub>g</sub>)، و ذلك برسم بيان المشتق الأول لبيان الانعكاسية (الشكل 9-II باللون الأخضر و المتقطع)، حيث من خلاله يمكن تحدد قيمة (λ<sub>max</sub>) و من ثمة تطبيق العلاقة (II – 16) لإيجاد قيمة (E<sub>g</sub>) [12]:

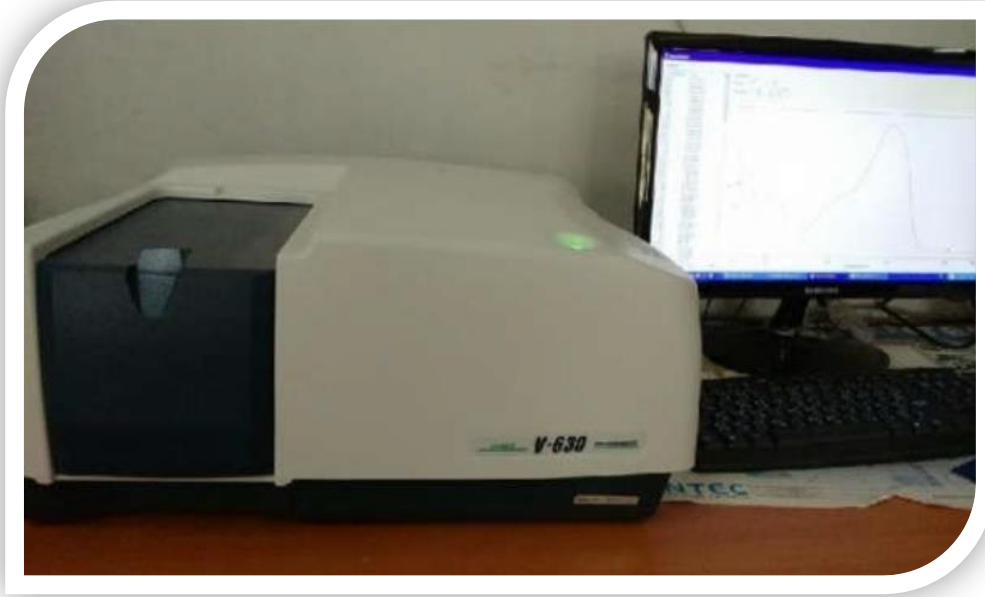
$$E_g \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda_{\max} \text{ (nm)}} \quad , \quad \lambda_{\max} \text{ (nm)} \quad \text{(II – 16)}$$



الشكل (9-II): بيان تغيرات الانعكاسية و المشتق الأول للانعكاسية بدلالة طول الموجة.

### II-1-3-5- جهاز التحليل المستعمل

لدراسة الخصائص الضوئية للعينات المحضرة، تم استخدام مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-vis spectrophotometer) من النوع (JASCO V-630)، تابع لمخبر المركبات النشطة و المواد بجامعة أم البواقي (الشكل 10-II)، الدراسة بمسح المجال من: (190nm إلى 900 nm).



الشكل (10-II): صورة لمطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية المستعمل (تابع لجامعة أم البواقي).

## II-4-1- التحليل عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

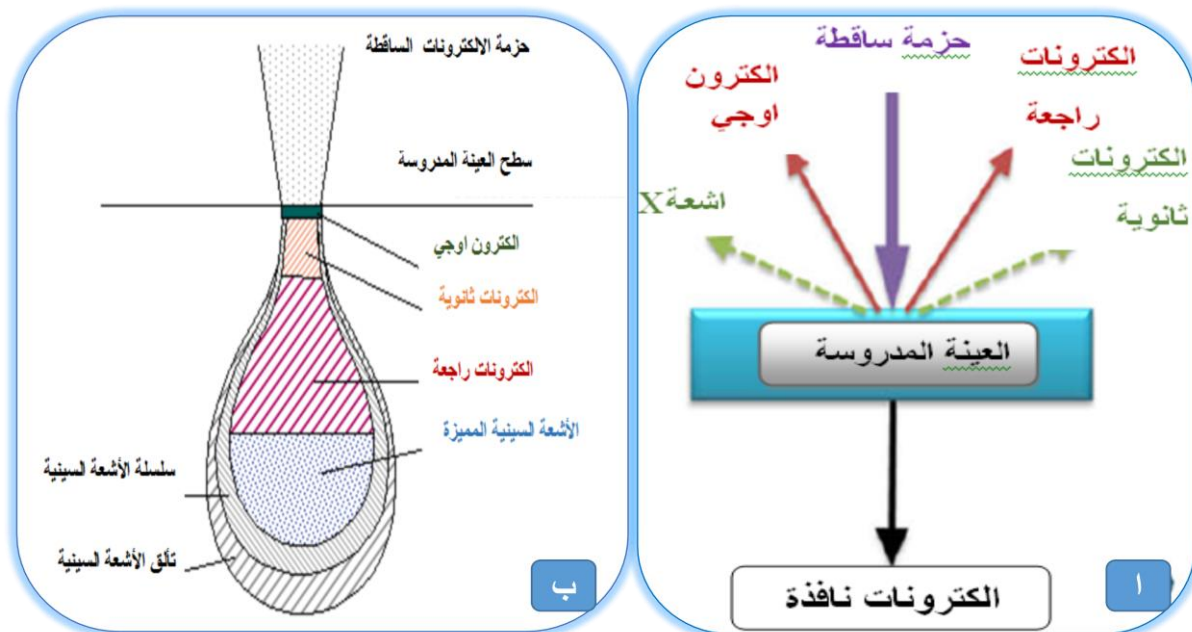
### II-4-1-1- التعريف و مبدأ العمل.

التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح، يسمح بالتعرف على البنية المورفولوجية للعينات المدروسة. يعتمد مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح على التأثيرات بين المادة و الإلكترونات التي يتم تسليطها و توجيهها على سطح المادة المدروسة، و تعمل هذه الحزمة على فحصها نقطة بنقطة، و ذلك نتيجة انبعاث العديد من الأشعة التي يمكن تحليلها بواسطة كواشف مختلفة .

### II-4-1-2- التأثيرات مادة - اشعاع

الشكل (11-II) يمثل رسم تخطيطي لمختلف الاشعة المنبعثة، نتيجة التأثيرات مادة-إشعاع و هي كما يلي:

- ✓ الإلكترونات الثانوية (Electrons secondaires): تمتاز بطاقتها الضعيفة، تصدر عن الطبقة السطحية لذا تعطي معلومات عنها.
- ✓ الإلكترونات المرتدة (Electrons rétrodiffuses): ناتجة عن التفاعل بين الإلكترونات ونواة كل ذرة.
- ✓ الكترونات اوجي (Electrons Auger).
- ✓ أشعة X (Rayons X).



الشكل (II-11): (أ)- رسم بياني لنواتج تفاعل المادة - إلكترون، (ب)- إجابة التفاعل [13, 14].

### II-1-4-3- جهاز التحليل المستعمل

المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) المستعمل لتحليل العينات المحضرة في هذه الدراسة تابع لمخبر الطبقات الرقيقة بجامعة محمد خيضر ببسكرة، وبعض العينات تم تحليلها بالمجهر التابع لمعهد التكنولوجيا بعين مليلة (ام البواقي)، وهما من نفس النوع (TESCAN VEGA3)، الشكل (II-12) يمثل صورة لهذا الجهاز.



الشكل (II-12): صورة لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح (تابع لجامعة ام البواقي).

**II-1-5- التحليل باستعمال مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)****II-1-5-1- التعريف**

التحليل بالأشعة تحت الحمراء، هو إحدى الطرق الطيفية المهمة لتحديد هوية المركبات الكيميائية، تنقسم الأشعة الحمراء إلى ثلاث مناطق و هي: أشعة تحت الحمراء القريبة ( $4000\text{cm}^{-1}$  -  $14000\text{cm}^{-1}$ )، البعيدة ( $20\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ ) و المتوسطة ( $400\text{cm}^{-1}$  -  $4000\text{cm}^{-1}$ ) ، هذه الأخيرة هي الأكثر استعمالا في أجهزة التحليل، تقع الأشعة تحت الحمراء المتوسطة بين الأشعة المرئية و أشعة الميكرويف، هي أشعة ليست لها طاقة عالية، لهذا لا تؤثر على حركة الإلكترونات، لكن يمكن أن يحدث لها امتصاص من طرف المركبات فينتج عن ذلك اهتزاز الذرات المكونه لهذه المركبات.

**II-1-5-2- مبدأ التحليل**

يتمثل مبدأ التحليل بالأشعة تحت الحمراء، في دراسة الاهتزازات الحاصلة للروابط داخل الجزيئات، و ذلك بعد اثارها بهذه الأشعة، هذه الاهتزازات تؤدي إلى التغيير في طول الرابطة بين الذرات، أو تغيير في الزوايا بين الروابط في الجزيء. يتمثل شرط امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل الروابط في قطبيتها، حيث الروابط غير القطبية لا يتم اثارها بالأشعة تحت الحمراء، و عليه لا يمكن الكشف عنها بهذه الطريقة، لهذا يتم اللجوء للتحليل بطريقة رامون. هناك نوعين من أطيف الأشعة تحت الحمراء: الأول يمثل تغيرات النسبة المئوية للنفاذية بدلالة العدد الموجي، و الثاني يمثل تغيرات النسبة المئوية للإمتصاصية بدلالة العدد الموجي. أثناء التحليل بمطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء، يتم ارسال حزمة من هذه الأشعة على العينة المدروسة، ثم تسقط على الكاشف لتحويلها إلى إشارة كهربائية، يتم معالجة هذه الإشارة الكهربائية بواسطة عمليات رياضية تسمى تحويل فورييه، في النهاية يتم الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة المدروسة.

**II-1-5-3- جهاز التحليل المستعمل**

جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل في هذه الدراسة ذو تحليل فورييه (FT-IR) التابع لمخبر المركبات النشطة و المواد بجامعة أم البواقي (الشكل II-13)، و هو من النوع (VERTEX 70). بيان تغيرات نسبة النفاذية بدلالة العدد الموجي للعينات المدروسة تم في المجال: ( $400\text{cm}^{-1}$  -  $4000\text{cm}^{-1}$ ).



الشكل (II-13): صورة لمطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء المستعمل. (تابع لجامعة ام البواقي).

## II-6-1- التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والحراري الكتلي (ATG)

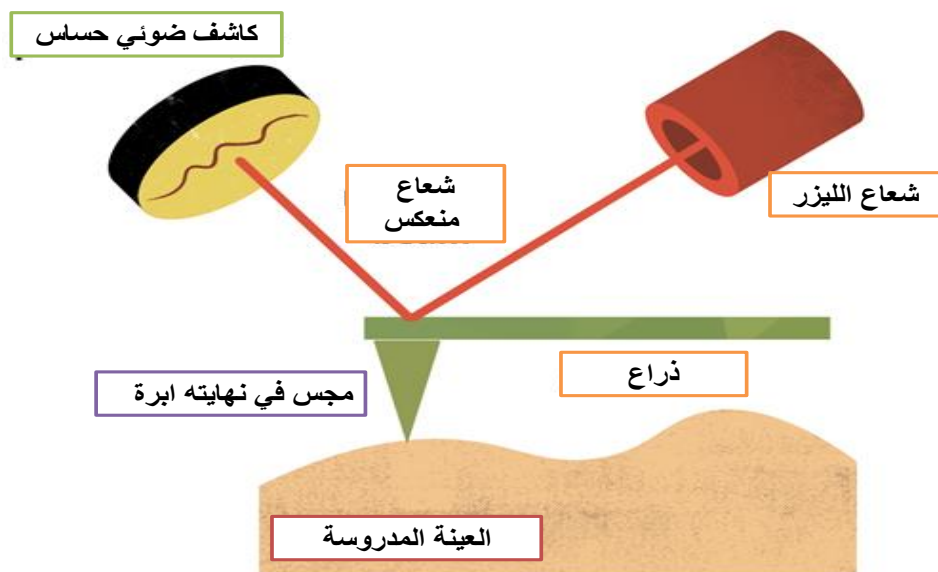
### II-6-1-1- المبدأ

يعتمد التحليل الحراري التفاضلي للعينات المحضرة أو المواد الأولية، على دراسة الحرارة الممتصة أو المنبعثة خلال عملية تسخين هذه المواد، حيث يمكن أن يظهر على المنحنى المتحصل عليه قمم موجبة نحو الأعلى؛ عندما يكون التفاعل الحاصل ناشرا للحرارة، و قمم سالبة متجهة نحو الأسفل؛ عندما يكون التفاعل ماصا للحرارة، و ذلك مقارنة بعينة مرجعية لحرارية. منحنى التحليل الحراري التفاضلي يتأثر بعوامل منها سرعة التسخين و حجم الحبيبات المادة المدروسة (أي يرتبط بعمليتي السحق و الغربلية) [15] عادة ما يكون جهاز التحليل الحراري مزود بألية تسمح بحساب الضياع في الكتلة (ATG)، المصاحب للتحويلات الفيزيائية و الكيميائية الحاصلة خلال عملية التسخين.

### II-6-1-2- جهاز التحليل المستعمل

جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكتلي المستعمل خلال هذه الدراسة، من النوع (Nabertherm) (ATD –) ATG-DSC SDTQ600 الموجود بمخبر التحاليل والمعالجات الحرارية، التابع لوحدة البحث العلمي جامعة فرحات عباس بسطيف. الشكل (II-14) يمثل صورة الجهاز المستعمل وهي مأخوذة من البطاقة التقنية للجهاز.

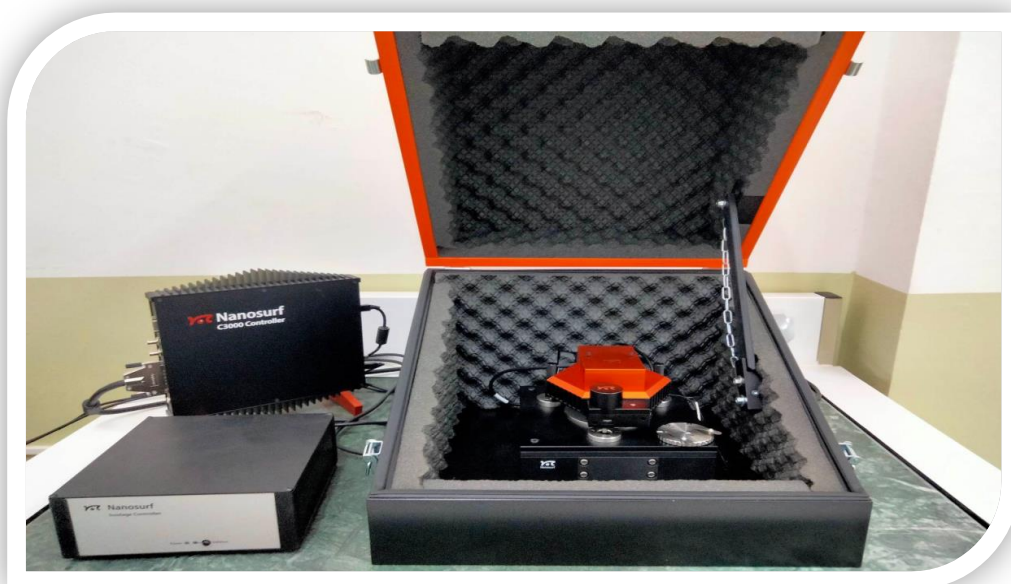




الشكل (15-II): مخطط لمبدأ عمل مجهر القوة الذرية (AFM).

### II-3-7-1- جهاز التحليل المستعمل

جهاز مجهر القوة الذرية (AFM)، المستعمل في دراستنا هذه من النوع (Nanosurf Isostage Controller -C3000) كما في (الشكل 16-II)، و هو تابع لوحدة البحث في المواد الفوتونية (UROP) لمركز البحث و التكنولوجيا المتقدمة (CDTA) بجامعة سطيف.



الشكل (16-II): صورة لجهاز مجهر القوة الذرية (AFM) المستعمل (تابع لجامعة سطيف).

**II-2- المواد الأولية المستعملة و تحليلها****II-2-1- المواد الأولية المستعملة في تحضير المساند الخزفية****II-2-1-1- كاولان جبل دباغ من النوع (DD1)**

يهدف هذا البحث، إلى ترسيب طبقات رقيقة من مواد حيوية على مساند خزفية مسامية، لهذا الغرض تم استخدام مادة خزفية كاولينية محلية، صديقة للبيئة، سهلة الاستخراج و متوفرة بكثرة في جميع أنحاء العالم بصورة عامة، و في الجزائر بصورة خاصة. مادة الكاولان المستعملة في تحضير المساند الخزفية، مستخرجة من جبل دباغ غرب مدينة قالمة بالشرق الجزائري، تعد هذه المدينة أكثر المدن الجزائرية شهرة بهذه المادة و أكثر تنوعا، حيث توجد بها عدة أصناف من بينها: (DD1، DD2، و DD3). الكاولان المستعمل في هذه الدراسة هو من الصنف (DD1)، و هو عبارة عن أحجار مختلفة الأشكال و الأحجام، سهلة التفتت، ذات لون أبيض. تقدر كتلته الحجمية بحوالي ( $\rho = 2.53 \text{g/cm}^3$ ) أي ما يعادل (98%) من الكتلة الحجمية النظرية. نظرا لأهمية المساند في دراسة الطبقات الرقيقة المرسبة عليها، فلا بد من دراسة المادة الأساسية المستعملة في تحضير المساند الخزفية المسامية؛ دراسة كافية لمعرفة كل خصائصها، لهذا فقد تم تحليل المادة الأولية (DD1) قصد التعرف على مكوناتها وبنيتها، باستعمال كل أجهزة التحليل السالفة الذكر، و فيما يلي نتائج هذه التحاليل:

**II-2-1-1-1- التحليل الكيميائي لمسحوق الكاولان (DD1)**

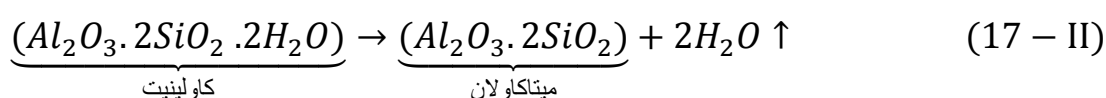
تم التعرف على التركيبة الكيميائية لمسحوق الكاولان (DD1)، الذي يعتبر المادة الأساسية خلال هذا العمل، من خلال إجراء التحليل الكمي باستعمال مطياف الإنبعاث للبلازما المقترن بالحث (Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP)) لمسحوق الكاولان، المكلسن عند درجات حرارة تفوق ( $500^\circ\text{C}$ ) لمدة ساعتين للتخلص من مياه الرطوبة. النتائج مدونة في الجدول (II-1)، من خلال هذه النتائج تبين أن المكونات الرئيسية لهذه المادة هي: (السيليكا ( $\text{SiO}_2$ : 45.30%)) و (أكسيد الألومنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  39.13%)) مع نسب منخفضة من الشوائب ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{CaO}$ ). مع ملاحظة أن مقدار الضياع في الكتلة قد تعدى (16%)، و هي قيمة أعلى من قيمة الضياع بالنسبة للكاولان العادي.

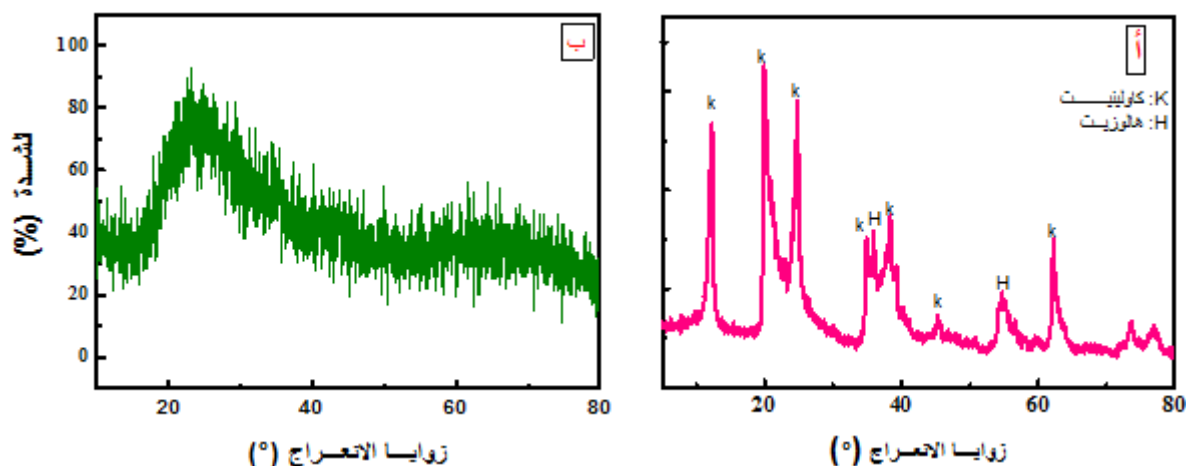
جدول (1-II): التركيب الكيميائي للكاولان المستعمل (DD1) [19].

الأكاسيد	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	ضباع في الكتلة عند 1000°C
% وزنا	45,30	39,13	0,41	0,07	0,21	0,04	0,15	0,05	0,02	16,67

### II-2-1-1-2- التحليل باستعمال الأشعة السينية (DRX)

لمعرفة مختلف الاطوار المكونة للكاولان (DD1) المستعمل في هذه الدراسة، تم تحليلها بواسطة إنعراج الأشعة السينية، حيث تؤخذ كمية من مسحوق الكاولان (DD1) غير المكلسن و المكلسن عند درجة حرارة (600°C) لمدة ساعتين، و تعرض للأشعة السينية في المجال: (0° - 100°). مخطط الإنعراج المتحصل عليه ممثل في الشكل (17-II) (أ) و(ب). أظهر الطيف المتحصل عليه في الحالتين، أنه بالنسبة للكاولان غير المكلسن وجود قمم انعراج خاصة بطور الكاولينيت (الجزء المتبلور من مدة الكاولان)، مع وجود قمم انعراج ضعيفة الشدة خاصة بالهالوزيت الشكل (17-II - أ)، لكن بالنسبة للكاولان المكلسن، نلاحظ اختفاء القمم السابقة و أصبح كل الطيف يوحى ببنية شبه بلورية، كما هو موضح في الشكل (17-II - ب)، و يمكن تفسير ذلك بأن عملية تسخين الكاولان إلى غاية (600°C)، تؤدي إلى خروج جزيئات ماء الرطوبة، و جزيئات الماء الداخلة في التركيبة الكيميائية للكاولان، و بذلك تتغير نوعا ما بنيته، حيث تتحول من الكاولينيت إلى ميتاكاولان و يتم ذلك وفق المعادلة التالية [20]:

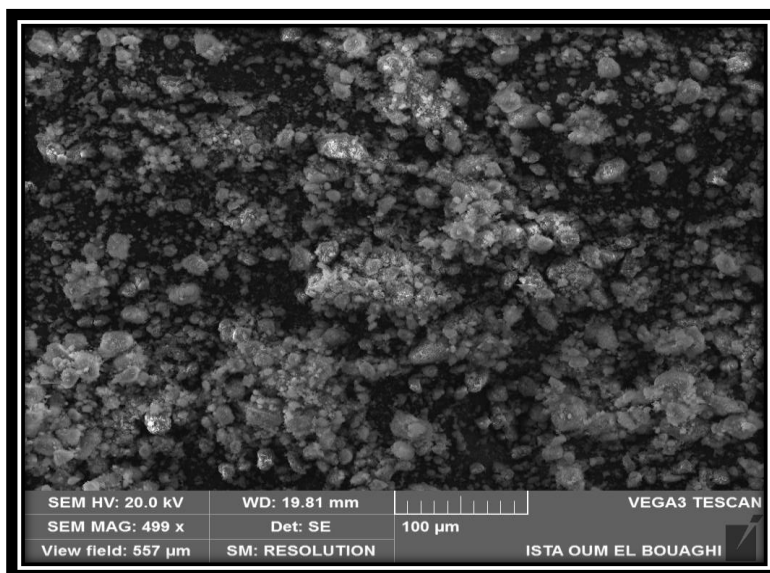




الشكل (17-II): طيف انعراج الأشعة السينية لمادة الكاولان (أ)-(DD1) غير المكلسن، (ب)-(DD1) المكلسن عند درجة الحرارة (600°C).

### II-2-1-1-3- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

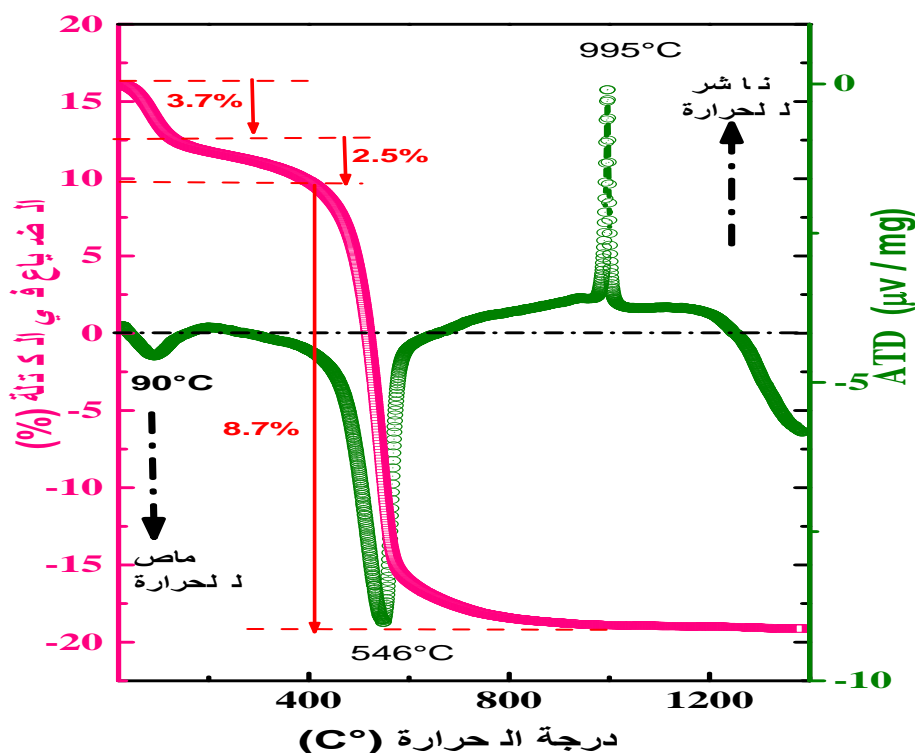
تم تحليل مسحوق الكاولان (DD1)، باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)، و ذلك بوضع كمية من هذا المسحوق على شريط لاصق، ثم رشه بطبقة من الذهب بطريقة البلازما، ثم فحصه بالمجهر. الشكل (18-II) يمثل صورة للبنية المورفولوجية للكاولان المستعمل (DD1)، من خلال هذه الصورة يتضح أن له بنيته على شكل تجمع لحبيبات صغيرة و أخرى كبيرة.



الشكل (18-II): صورة بالمجهر الإلكتروني لمسحوق (DD1) المستعمل.

## II-2-1-1-4- التحليل الحراري التفاضلي والحراري الكتلي لمسحوق (DD1)

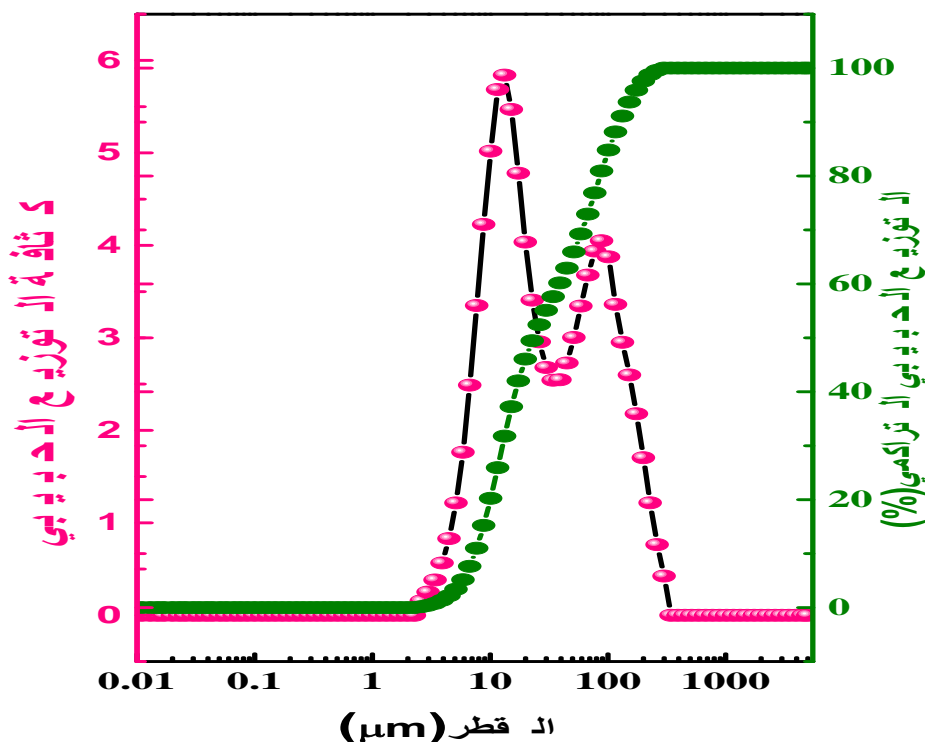
التحليل الحراري التفاضلي (ATD) والكتلي (ATG)، لمسحوق الكاولان من النوع (DD1)، ممثل في الشكل (II-19). عملية التسخين تمت ابتداء من درجة الحرارة العادية إلى غاية ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) بسرعة تسخين ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). منحني التحليل الحراري يبين ظهور قمتين توحى بحدوث تفاعل ماص للحرارة، الأولى عند حوالي ( $90^{\circ}\text{C}$ )، الموافق لتبخر جزيئات الماء السطحية (ماء الرطوبة)، أما القمة الثانية، فهي عند درجة الحرارة ( $546^{\circ}\text{C}$ )، هي الأخرى توحى بتبخر جزيئات الماء، لكن في هذه المرة ليست سطحية بل داخلية في التركيبة الكيميائية للهالوزيت [21]، وينتج عن ذلك بداية تحول الهالوزيت إلى تركيبة أخرى هي الميتاكاولان. هناك قمة أخرى لتفاعل ناشر للحرارة عند حوالي ( $995^{\circ}\text{C}$ )، يمثل بداية التبلور و تشكل طور الميليت الأولي [22]. أما التحليل الحراري الكتلي (ATG)، فيعتمد على تسجيل كل التغيرات الحاصلة في كتلة العينة اثناء المعالجة الحرارية، و التي تعود إلى حدوث تفاعلات كيميائية، أو انفصال و خروج بعض المواد عن المادة المدروسة. من خلال منحني التحليل الحراري الكتلي لمسحوق الكاولان (DD1)، نلاحظ أن هناك فقدان ضعيف في الكتلة في المجال: ( $100^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ ) بقيمة 3.7% وزنا، و ذلك راجع لخروج مياه الطوية السابقة، كما نميز ضياع آخر في الكتلة، لكنه معتبر في المجال: ( $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ ) يقدر بـ 11.2% وزنا، بسبب خروج جزيئات الماء الداخلة في التركيب الكيميائي عن طريق خاصية الانتشار، و تكون الميتاكاولان، إضافة إلى اختفاء المواد العضوية، نتيجة احتراقها و عدم تسجيل أي ضياع في الكتلة عند تشكل طور الميليت الأولي عند ( $995^{\circ}\text{C}$ ). نلاحظ أيضا أن القيمة الإجمالية للضياع في الكتلة تصل إلى حوالي 15% و هي تتوافق مع تلك المتحصل عليها من التحليل الكيميائي (الجدول أعلاه).



الشكل (II-19): التحليل الحراري التفاضلي و الكتلي لمسحوق من (DD1) تحت سرعة تسخين (5°C/min).

### II-2-1-1-5- التحليل الحبيبي لمسحوق الكاولان (DD1)

يمثل الشكل (II-20) منحنى التوزيع الحبيبي لمسحوق الكاولان (DD1) المكلسن، المستعمل كمادة أساسية لتحضير المساند الخزفية المسامية-التي سنتطرق لطريقة تحضيرها فيما بعد-. من خلال هذا البيان يتبين أن نمط توزيع حجم الحبيبات من النوع الثنائي لوجود قمتين، و هذا ما يعني وجود نوعين من الحبيبات مختلفة الأحجام، النوع الأول ذات متوسط قطر في حدود (100µm)، و النوع الثاني متوسط قطرها حوالي (10µm). إختلاف حجم الحبيبات المكونة لهذا المسحوق ميزة نستفيد منها للحصول على مساند خزفية مسامية ذات خصائص ميكانيكية جيدة، كما ورد في الجزء السابق، حيث استعمال مسحوق مختلف من حيث احجام الحبيبات يساعد على التلييد و الذي يؤدي إلى تحسين الخصائص الميكانيكية.



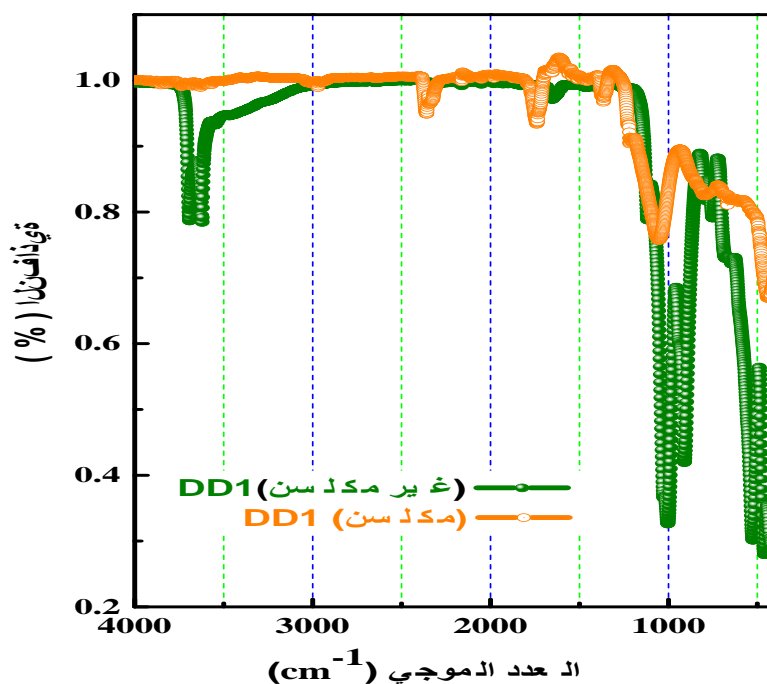
الشكل (20-II): منحنى التحليل الحبيبي للكاولان (DD1).

## II-2-1-1-6- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

يمثل المنحنى الموضح في الشكل (21-II) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق (DD1) قبل الكلسنة و بعد الكلسنة، من خلاله نلاحظ مجموعة قمم امتصاص في الحالتين. يمكن تقسيم المنحنى إلى منطقتين. المنطقة الأولى و هي تضم الترددات المحصورة بين  $(430\text{cm}^{-1})$  و  $(1800\text{cm}^{-1})$ ، في حين المنطقة الثانية فهي تتعلق باهتزاز (OH) التي تقع بعد  $(3000\text{cm}^{-1})$  نلخصها في الجدول (2-II). من خلال هذا الجدول و كذلك الشكل (21-II)، يمكن أن تسجيل الملاحظات التالية: إختفاء قمم الامتصاص الموافقة لمجموعة الهيدروكسيد (OH) و (Al-O-Si)، و ظهور بدل هاتين القمتين قمة واحدة بجوار  $(1050\text{cm}^{-1})$  الموافقة لـ: (Si-O)، إنزياح قمة الامتصاص بجوار  $(752\text{cm}^{-1})$  الموضحة في الجدول إلى القيمة  $(791\text{cm}^{-1})$ ، تناقص شدة القمم الموافقة لامتصاص (Si-O) و  $(\text{SiO}_2)$ . علاوة على ذلك، اختفت قمم الامتصاص الموافقة لـ (H-O) بعد الكلسنة [23]، كل هذه التغيرات كانت نتيجة خروج جزيئات الماء، الداخلة في التركيبة، الذي يصاحبه تغيير طفيف في البنية، و هذا ما يفسر ظهور القمم الجديدة بعد الكلسنة، و هذه النتيجة موافقة لما جاء في التحليل الحراري التفاضلي.

جدول (2-II): قيم الامتصاص لمسحوق (DD1) قبل و بعد الكلسنة [24].

نوع الامتصاص	العدد الموجي (cm <sup>-1</sup> )		نوع الامتصاص	العدد الموجي (cm <sup>-1</sup> )	
		DD1 بعد الكلسنة	Si-O	465.44	DD1 قبل الكلسنة
Si-O	432.34		Si-O-AL	524.11	
Si-O	791.89		Al-O-Si	752.77	
Si-O	1053.65		AL-OH	805.43	
Si-O	1216.88		-OH	909.98	
Si-O	1367.32		Si-O-Si	1007.77	
Al-OH	1740.40		Si-O	1125.86	
H <sub>2</sub> O (رطوبة)	2361.72		H-O	3617.13	
/	/		H-O	3702.13	



الشكل (21-II): طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لمسحوق DD1 قبل و بعد الكلسنة.

### II-2-1-2-2- نشاء الذرة

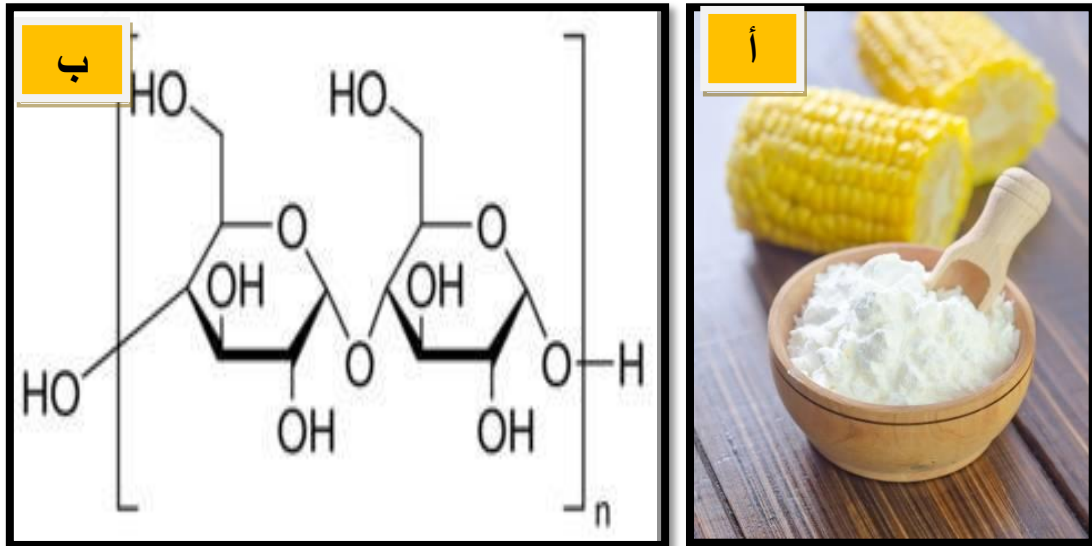
خلال هذا العمل، تم استعمال نشاء الذرة كعامل مسامي مساعد اثناء تحضير المساند الخزفية المسامية، و ذلك بإضافة نسبة محددة منه لمسحوق الكاولان المكلس عند (600°C) لمدة ساعتين.

### II-2-1-2-1- صيغتها الكيميائية

مسحوق نشا الذرى، هو مادة عضوية صيغتها الكيميائية  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، من أصل نباتي ذات لون أبيض، ناعمة الملمس، لا تذوب في الماء في درجة الحرارة العادية، يحتوي (1g) منها على (1000 مليون جزئ نشوي). الجدول (3-II) يبين بعض خصائص نشا الذرى.

جدول (3-II): بعض خصائص نشاء الذرة [25].

شكل الحبيبات	متوسط حجم الحبيبات	الكتلة الحجمية	المساحة النوعية
مستديرة أو مضلعة	(25-10) (µm)	1.5 (g/cm <sup>3</sup> )	300 (m <sup>2</sup> /g)



الشكل (22-II): (أ)- صورة لحبات الذرة، (ب)- بنية جزئ الأميلوز.

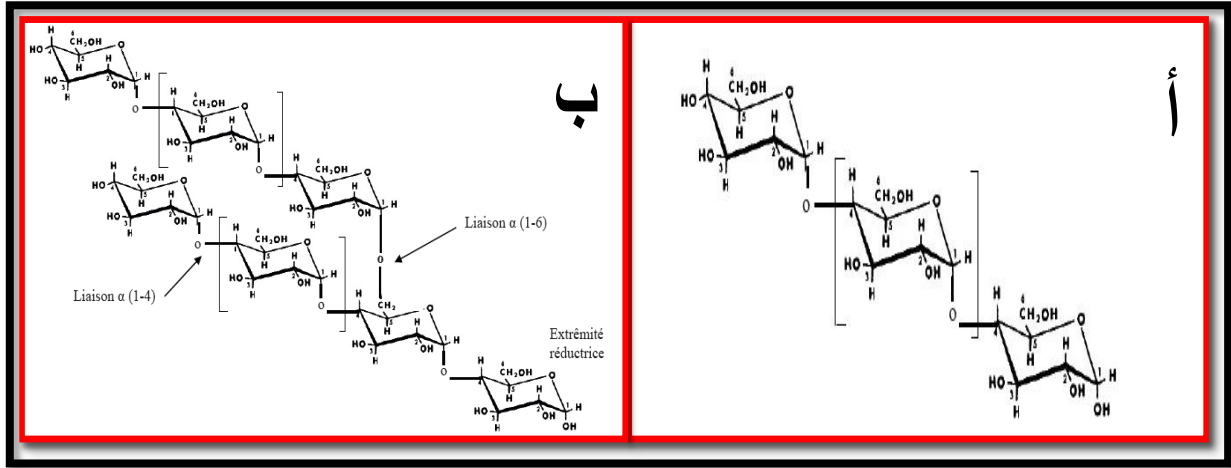
### 2-II-2-1-2-2- التركيب الكيميائي لنشاء الذرة

يختلف تركيب النشاء بصفة عامة حسب: المصدر، التربة، العمر، و كذا المناخ. الجدول (4-II) يوضح التركيب الكيميائي للمادة الخام لنشاء الذرة.

جدول (4-II): التركيب الكيميائي لنشاء الذرة [26].

المكون	نشاء	رطوبة	بروتين	دهون	الياف
النسبة المئوية (%)	71.3	16.7	9.91	4.45	2.66

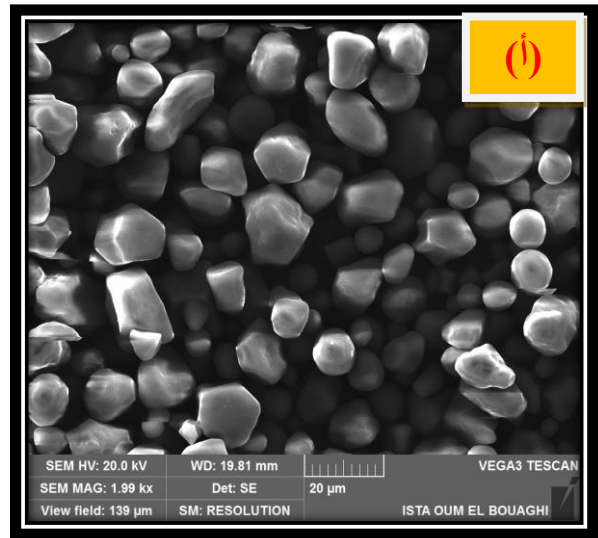
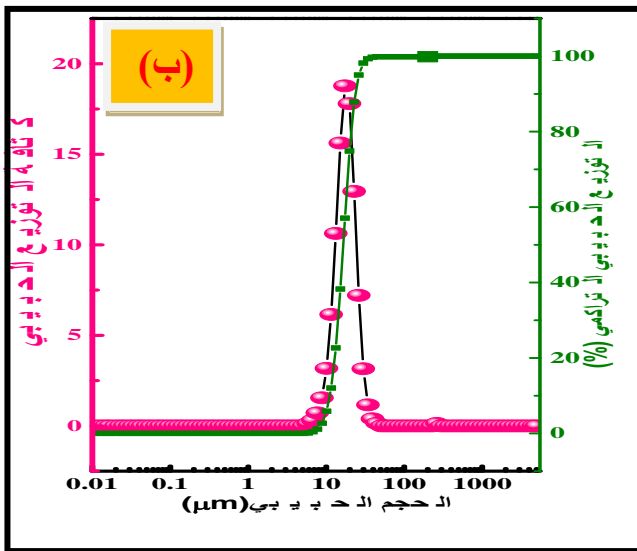
أما نشاء الذرة كمادة، تتكون أساسا من الأميلوز جزئ خطي عملاق و الأميلوبكتين، وهو من الجزيئات المتفرعة الضخمة. يحتوي الأميلوبكتين على هيكل بلوري من النوع العنقودي، أما الأميلوز تختلف آراء العلماء حول كيفية ترتيب الأميلوز و الأميلوبكتين بالنسبة لبعضهما البعض في حبيبة النشاء، إلا أن البعض قال أن الأميلوز يتخلل جزئ الأميلوبكتين، بحيث يتواجد في المناطق المتبلورة و غير المتبلورة [27]. الصورة في الشكل (23-II) توضح بنية كل منهما.



الشكل (23-II): (أ)- بنية جزئ الأميلوز، (ب)- بنية جزئ الأميلوبكتين [28].

3-2-1-2-II- التحليل المورفولوجي و الحبيبي لنشاء الذرة

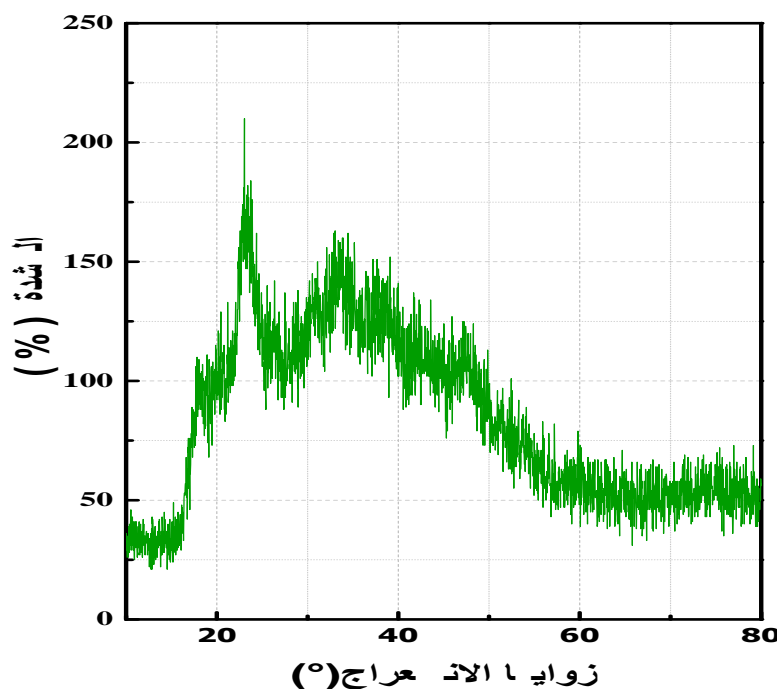
من خلال صورة المجهر الالكتروني الماسح الواردة في الشكل (24-II-أ-)، يتضح أن جزيئات نشاء الذرى المستعمل ذات أشكال مضلعة أحجامها كبيرة نوعا ما متوسط قطرها من رتبة (20µm). من خلال بيان التحليل الحبيبي لنشاء الذرة، يتبين أن نمط توزيع حجم الحبيبات من النوع الأحادي لوجود قمة واحدة وهذا ما يعني وجود نوع واحد من الحبيبات ذات متوسط قطر ما بين (10µm) إلى (25µm)، و يتمركز متوسط قطرها عند (12µm)، و هذا يتوافق مع نتائج التحليل المورفولوجي، كما هو موضح في الشكل (24-II-ب). هذه النتائج متفقة مع نتائج التحليل الحبيبي لنشاء الذرة المستعمل في أعمال أخرى [29].



الشكل (24-II): (أ)- صورة المجهر الإلكتروني الماسح لمسحوق نشاء الذرة، (ب)- توزيع حجم الحبيبات لنشاء الذرة.

## II-2-1-2-4- تحليل مسحوق نشاء الذرة بواسطة انعراج الأشعة السينية

يبين طيف انعراج الأشعة السينية الموضح في الشكل (II-25) وجود خطوط انعراج عند الزوايا ( $17^\circ$ ) و ( $23^\circ$ ) ما يبين أن نشاء الذرة، ذو بنية بلورية، تعود لإحتوائه على نسبة كبيرة من أميلوبيكتين، الذي يتبلور وفق نظام أحادي الميل [30].



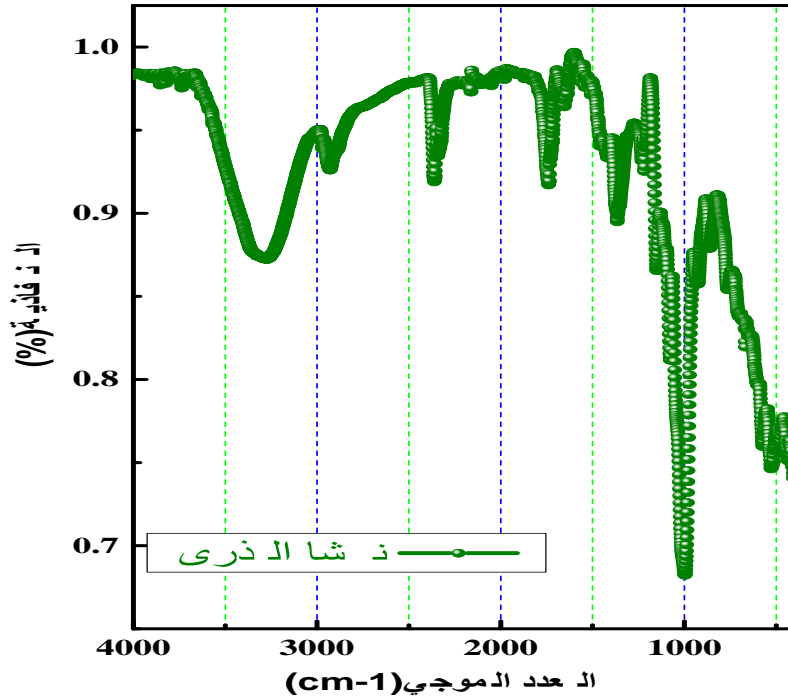
الشكل (II-25): طيف انعراج الأشعة السينية لنشاء الذرة.

## II-2-1-2-5- التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء

من خلال طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق نشاء الذرة، الموضح في الشكل (II-26) و قمم الامتصاص الممثلة في الجدول (II-5)، يمكن القول أن طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق النشاء، يميزه وجود ثلاث مناطق امتصاص. المنطقة الأولى من أجل العدد الموجي أقل من ( $1700\text{cm}^{-1}$ )، وهي منطقة غنية بقمم الامتصاص في المركبات العضوية، هذه المنطقة خاصة بالروابط الأحادية بين ذرات الكربون. يظهر بهذه المنطقة قمة شديدة الامتصاص وحادة موافقة للعدد الموجي ( $1001.17\text{cm}^{-1}$ )، و تعود لاهتزاز الرابطة C-O. أما المنطقة الثانية فهي محصورة بين ( $2000\text{cm}^{-1}$ ) و ( $3000\text{cm}^{-1}$ ) و هي خاصة بالروابط الأحادية التي يشارك فيها الهيدروجين مثل (C-H)، و المنطقة الثالثة بعد ( $3000\text{cm}^{-1}$ ) خاصة باهتزاز مجموعة (O-H) [31].

جدول (5-II): قمم الامتصاص في مسحوق نشاء الذرة.

المرجع	نوع الامتصاص	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )	المادة
[32]	اهتزاز حلقة الكربوهيدرات C-O-C	864.11	مسحوق النشاء
[33]	تمدد الرابطة C-O	1001.17	
[32]	التمدد غير المتماثل للرابطة C-O-C	1152.19	
[34]	O-C-H C-O-H و C-C-H ، C-C-H	1223.65	
		1361.30	
[33]	تمد الرابطة C=O اهتزاز مجموعة الكربونيل C=O	1648.64	
		1740.40	
[32]	O=C=C	2328.62	
		2368.49	
[32]	تمدد الرابطة C-H تمدد الرابطة O-H	2937.16	
		3303.46	




الشكل (II-26): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق نشاء الذرة.

### II-2-2- المواد الأولية المستعملة في تحضير الطبقات الرقية

خلال هذا العمل، تم ترسيب طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم على المساند الخزفية، باستعمال جملة من المواد الكيميائية المخبرية نذكر منها: أسيتات الزنك المميهة ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )، كحول الإيثانول ( $C_2H_5OH$ )، أحادي إيثانول أمين ( $NH_2CH_2CH_2OH$ )، أسيتات الكوبالت المميهة ( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ )، كلور الألمينيوم اللامائي ( $AlCl_3$ ). الجدول (II-6) يوضح بعض خصائص هذه المواد.

جدول (II-6): المواد الكيميائية المستعملة و بعض خصائصها الفيزيائية.

	✓ الصيغة الكيميائية:	1 / أسيتات الزنك ثنائية التمييه
	$(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$	
	✓ النقاوة: 99.9%.	
	✓ الكتلة المولية: 219.49g/mol	
	✓ الكثافة: 1.74g/cm <sup>3</sup>	
✓ نقطة الإنصهار: 237C <sup>0</sup>		

	<p>✓ الصيغة الكيميائية:  <math>(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4} \text{H}_2\text{O})</math> ✓                      ✓ النقاوة: 98%                      ✓ الكتلة المولية: <math>249.08 \text{g/mol}</math>                      ✓ الكثافة: <math>1.71 \text{g/cm}^3</math></p>	<p>2/ أسيتات الكوبالت                      رباعية التمييه</p>
	<p>✓ الصيغة الكيميائية:  <math>(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})</math>                      ✓ النقاوة: 99.8%                      ✓ الكتلة المولية: <math>46.07 \text{g/mol}</math>                      ✓ نقطة التبخر: <math>80^\circ\text{C}</math></p>	<p>3/ الإيثانول                      النقي</p>
	<p>✓ الصيغة الكيميائية:  <math>(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})</math>                      ✓ النقاوة: 90.0%                      ✓ الكتلة المولية: <math>61.08 \text{g/mol}</math>                      ✓ الكثافة: <math>1.01 \text{g/cm}^3</math>                      ✓ نقطة التبخر: <math>170.3^\circ\text{C}</math></p>	<p>4/ أحادي إيثانول                      أمين (MEA)</p>
	<p>✓ الصيغة الكيميائية:  <math>\text{AlCl}_3</math>                      ✓ الكتلة المولية: <math>133.34 \text{g/mol}</math>                      ✓ الكثافة: <math>2.44 \text{g/cm}^3</math>                      ✓ نقطة الانصهار: <math>192.4^\circ\text{C}</math></p>	<p>5/ كلورالمنيوم                      اللامائي</p>

## 3-2-II- الملون المستعمل (Orange II)


### II- 3-2-1- تعريفه

تم استعمال المحلول الملوث بالملون (Orange II) في دراسة مدى فاعلية الطبقات المرسبة في التنقية. الملون (Orange II)، هو مركب كيميائي، عضوي حلقي، غير متجانس، صيغته الكيميائية (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S) و ينتمي إلى الأصباغ الأنيونية، من مجموعة أصباغ الأزو الأحادية، التي يحتوي هيكلها الجزيئي على رابطة مزدوجة واحدة من النوع (N=N) المميزة لهذا النوع من الأصباغ [36, 35].

### II- 3-2-2- خصائصه الفيزيائية والكيميائية

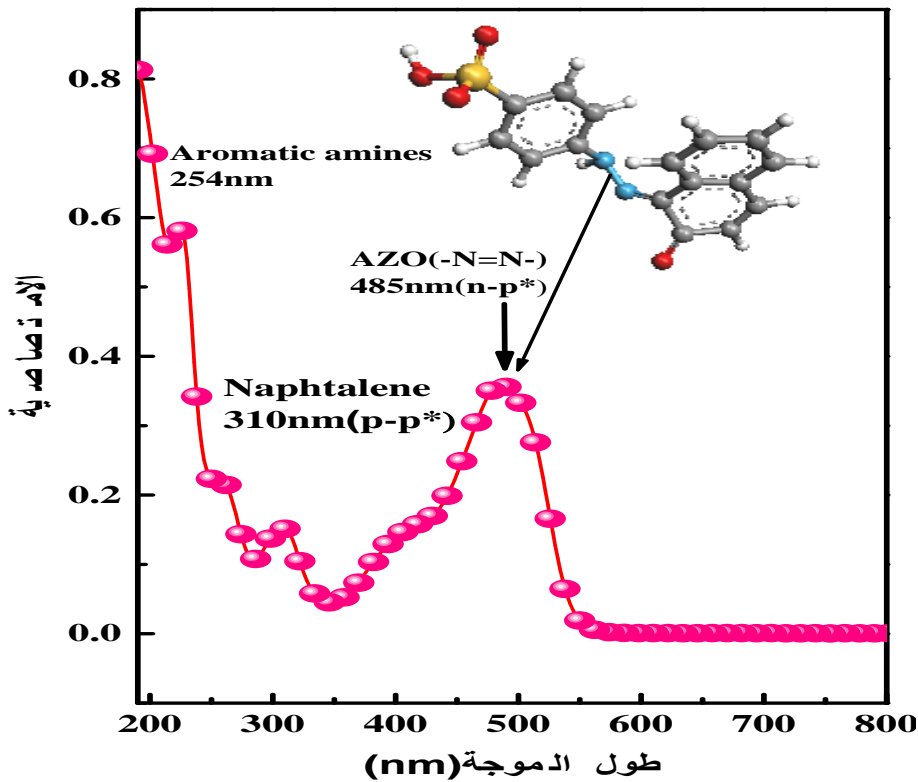
يتميز (Orange II) بخصائص فيزيائية وكيميائية، اهمها موضحة في الجدول (7-II).

جدول (7-II): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للملون (Orange II) [37-39].

اللون	يرتقالي
الصيغة الجزيئية	(C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S)
الكتلة المولية (g/mol)	350.32
ذوبانيته في الماء (g/L)	116
درجة إنصهاره (°C)	164
الأسماء المرادفة	Orange Acide 7; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azo benzènesulfonate
	

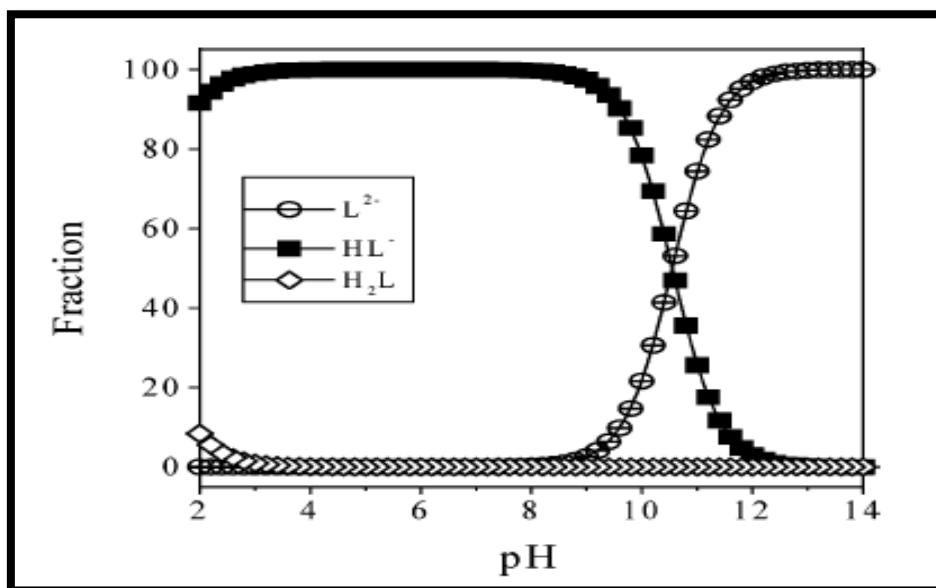
II-2-3-3- طيف امتصاصه

يمتص الملون (Orange II) الضوء في المجال الواقع بين حوالي (200nm إلى 550nm)، طيف الامتصاص الخاص به، تظهر عليه قمم امتصاص في المجال المرئي عند طول الموجة (485nm)، الموافقة لمجموعة الكروموفور الأزوية (-N = N-)، المسؤولة عن اللون البرتقالي لهذا الملون. و قمم أخرى في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند الأطوال الموجية (310nm و 228nm)، الموافقتين للأمين العطري و النفثالين على الترتيب [40, 41]. الطول الموجي الموافق للامتصاص الأعظمي يكون عند حوالي (485nm)، كما هو موضح في الشكل (II-27).



الشكل (II-27): طيف امتصاص (Orange II).

يتواجد الملون (Orange II) في المحلول المائي على شكل أيونين سالبين مختلفين ( $HL^-$ ) و ( $L^{-2}$ )، قيمة الـ Pka لهذه الثنائية هي (10.8)، يتحدد الأيون الغالب حسب درجة حموضة الوسط، حيث يكون الأيون ( $HL^-$ ) هو السائد من أجل قيم الـ pH (محصورة في المجال (2-9))، أما ( $L^{-2}$ ) يكون سائدا من أجل  $pH > 10$  المخطط الموضح في الشكل (II-28) يوضح توزيع الأيونات المتواجدة بدلالة درجة حموضة الوسط.



الشكل (II-28): مخطط توزيع الصفة الغالبة بالنسبة لـ (pH) في محلول (Orange II) [42].

### II-2-3-4- سبب اختياره

يعد (Orange II) أحد أصباغ الأزو، الأكثر استعمالاً في معظم الصناعات [43]، وخاصة الصناعات النسيجية، و التي تصب بقاياها شديدة التلوث في المصادر المائية مباشرة، دون معالجة و بكميات هائلة. و نظراً للخصائص الكيميائية للملون المدروس (Orange II)، المتمثلة في الذوبانية العالية في الماء، الاستقرار الكيميائي، عدم التحلل ضوئياً. علاوة على ذلك، فهو عالي السمية، قد يؤدي تناوله إلى تهيج العينين، و الجلد، و الأغشية المخاطية، و الجهاز التنفسي. كما أنه قد يسبب صداعاً و غثياناً شديداً، إضافة إلى ذلك، فقد اثبتت الدراسات أن له قدرة شديدة في الإصابة بالسرطان. رغم حضره من الاستعمال في المواد الغذائية إلا أنه لا يزال يستعمل في صناعة بعضها، لهذا من المهم تطوير طرق و مواد إزالته، و من هنا جاءت فكرة اختيار هذا الملون للدراسة.

### II-3-3- طرق التحضير

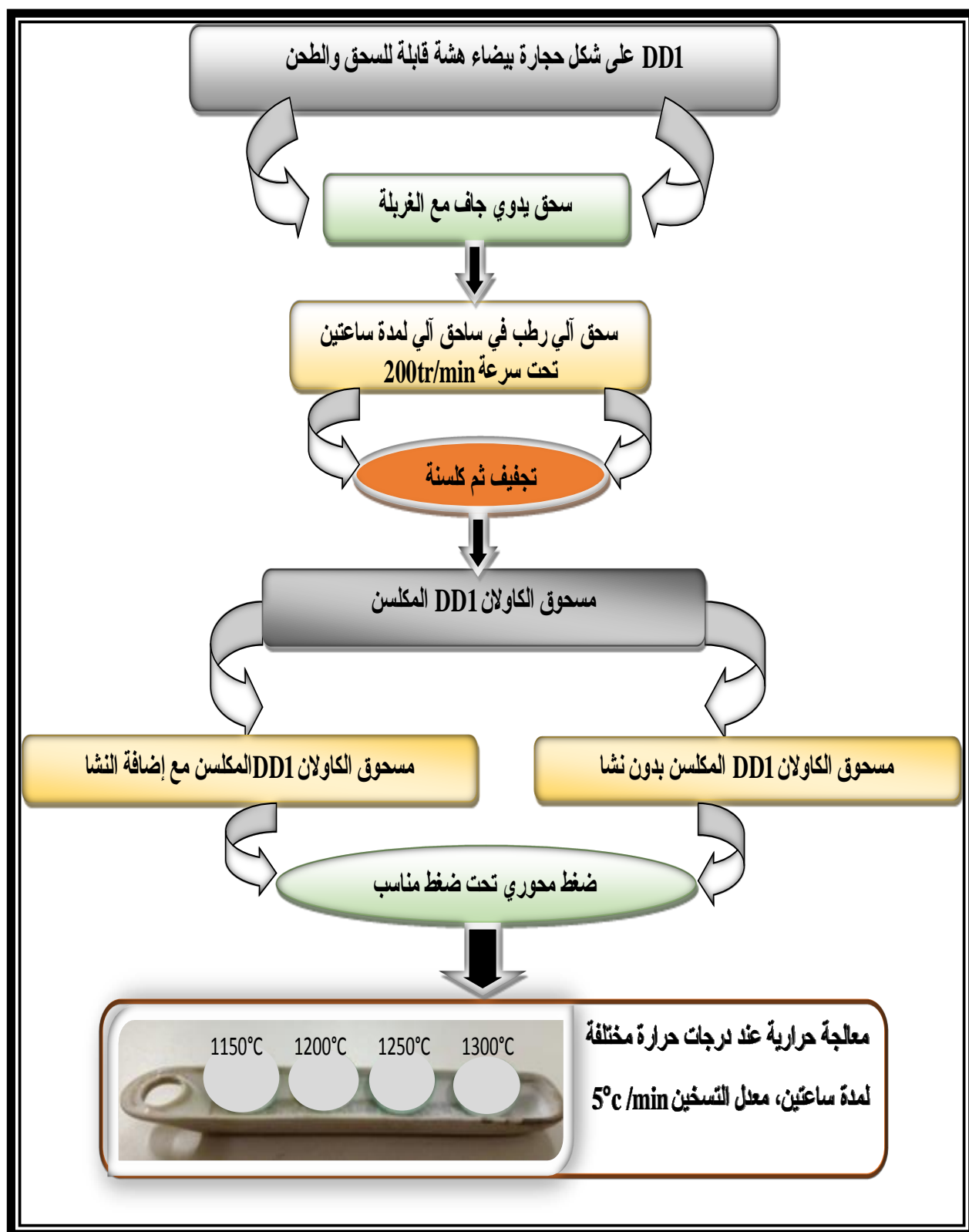
#### II-3-1- تحضير المساند الخزفية المسامية على شكل أقراص (Des pastilles)

بعد سحق الكاولان (DD1) سحقاً يدوياً جيداً و غربلته، يلي ذلك سحق آلي رطب باستعمال ساحق آلي من النوع (Fritsch) لمدة ساعتين، مقسمة على 6 فترات، مدة كل فترة 20 دقيقة، و توقف لمدة 5 دقائق نهاية كل فترة تفادياً لإتلاف الجهاز. يجفف المسحوق و يغربل من أجل الحصول على مسحوق حبيباته متجانسة من حيث الحجم. بعد ذلك تتم كلسنته لمدة ساعتين عند (600°C) لتفادي تشقق العينات عند خروج الماء. يستعمل هذا المسحوق لتحضير المساند الخزفية المسامية، في البداية نضع خليط مكون من (مسحوق

الكولان (DD1+10% نشاء) في أنية الساحق الآلي، و نضيف إليها حجما من الماء المقطر، و كريبات مصنوعة من مادة (AGATT) ويتم خلط الكل لمدة 10 دقائق بسرعة 200 دورة في الدقيقة، وأخيرا يتم تجفيفه. تجدر الإشارة إلى أن اختيار نسبة النشاء المضافة المقدرة بـ (10%) تم بعد عدة دراسات أولية. بعد ذلك تأتي الخطوة الثانية المتمثلة في تحضير العينات الصلبة التي تكون على شكل أقراص (Des pastilles). يتم ذلك بوزن (0.5g) من مسحوق الكولان بدون نشاء أو بوجود النشاء (كل على حدى)، ثم كبسها بآلة الكبس، تحت ضغط مناسب، لتفادي انكسارها، للحصول على عينات قطرها (2cm) لتتم في النهاية معالجتها حراريا، عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين، بمعدل تسخين (5°C/min). الشكل (II-29) يمثل صورة الساحق الآلي المستعمل و ملحقاته و كذلك آلة الكبس المحوري و مراحل التحضير ممثلة في الشكل (II-30).



الشكل (II-29): (أ)- صورة الساحق الآلي و ملحقاته، (ب)- صورة آلة الكبس المحوري و ملحقاتها.



الشكل (II-30): مخطط يوضح المراحل المتبعة لتحضير المساند الخزفية.

**II-3-2-2- تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم.**

هناك عدة طرق لترسيب الطبقات الرقيقة، خلال هذا العمل تم استعمال طريقة سائل-هلام (Sol-gel) ( تقنية غمس-سحب (Dip-Coating)) لترسيب الطبقات الرقيقة المحضرة.

**II-3-2-1- تقنية غمس-سحب (Dip-Coating)**

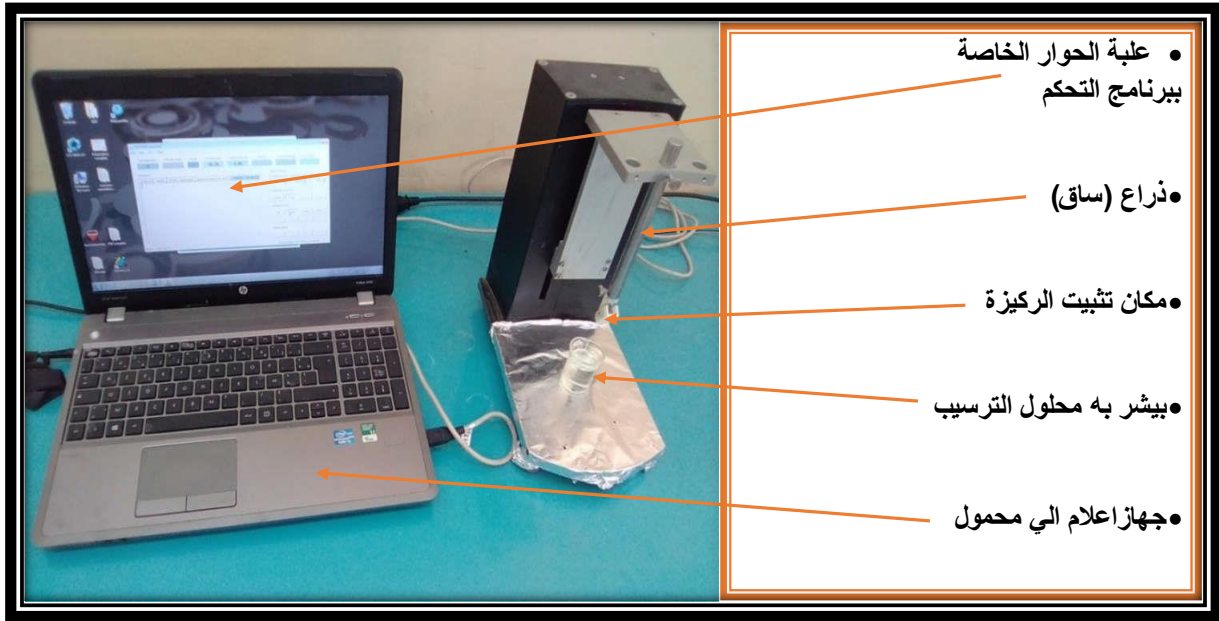
تقنية (غمس-سحب) لتحضير الطبقات الرقيقة، هي تقنية مستعملة بكثرة في الآونة الأخيرة، و ذلك لكونها سهلة، إقتصاديته و غير مكلفة، إضافة إلى تركيبها التجريبي البسيط. تعتبر هذه الطريقة أكثر ملاءمة لترسيب طبقات رقيقة على مساند مسامية مقارنة بطرق الترسيب الأخرى، فهي تسمح بوصول محلول الترسيب إلى الجدران الداخلية للمسامات، و ذلك نتيجة غمرها في محلول الترسيب كما تم جاء في بعض الأعمال [44]. تسمح تقنية (غمس-سحب) بترسيب طبقات رقيقة متجانسة على مساحات كبيرة، و على وجهي المساند المستعملة في آن واحد، نقية و ذات خصائص بنيوية و ضوئية مميزة.

تتم تقنية (غمس-سحب) في ثلاث خطوات أساسية هي [45]:

- ✓ غمس المساند (الركائز) داخل محلول الترسيب بسرعة تضبط من خلال برنامج خاص.
- ✓ يعد مدة زمنية محددة بدقة، يتم سحب هذه المساند من المحلول بنفس سرعة الغمس.
- ✓ التخلص من بقايا المواد العضوية عن طريق التجفيف بعد كل عملية سحب.

تتكون منظومة الطلاء عن طريق (الغمس-سحب) من:

- ✓ بيشر: به محلول الترسيب.
- ✓ ساق: تثبت في نهايته السفلية الركيزة (المسند)، متصل بحامل يتم تحريكه بنظام التشغيل يسمح يغمس الركيزة في المحلول لمدة زمنية محددة ثم سحبه منه (الشكل II-31).
- ✓ نظام التشغيل: يتم عن طريق حاسوب محمول، مزود ببرنامج تشغيل من النوع (KSVDCX2)، فعند النقر مرتين على ايقونة هذا البرنامج، تظهر نافذة فيها علبة حوار، يتم من خلالها تثبيت سرعة الغمس و السحب ( $v_y$ ) و في حركة الساق (الذراع) الذي تثبت به الركيزة.



الشكل (II-31): صورة للجهاز المستعمل للطلاع بتقنية (غمس-سحب).

### II-2-2-3-2-خطوات تحضير الطبقات الرقيقة

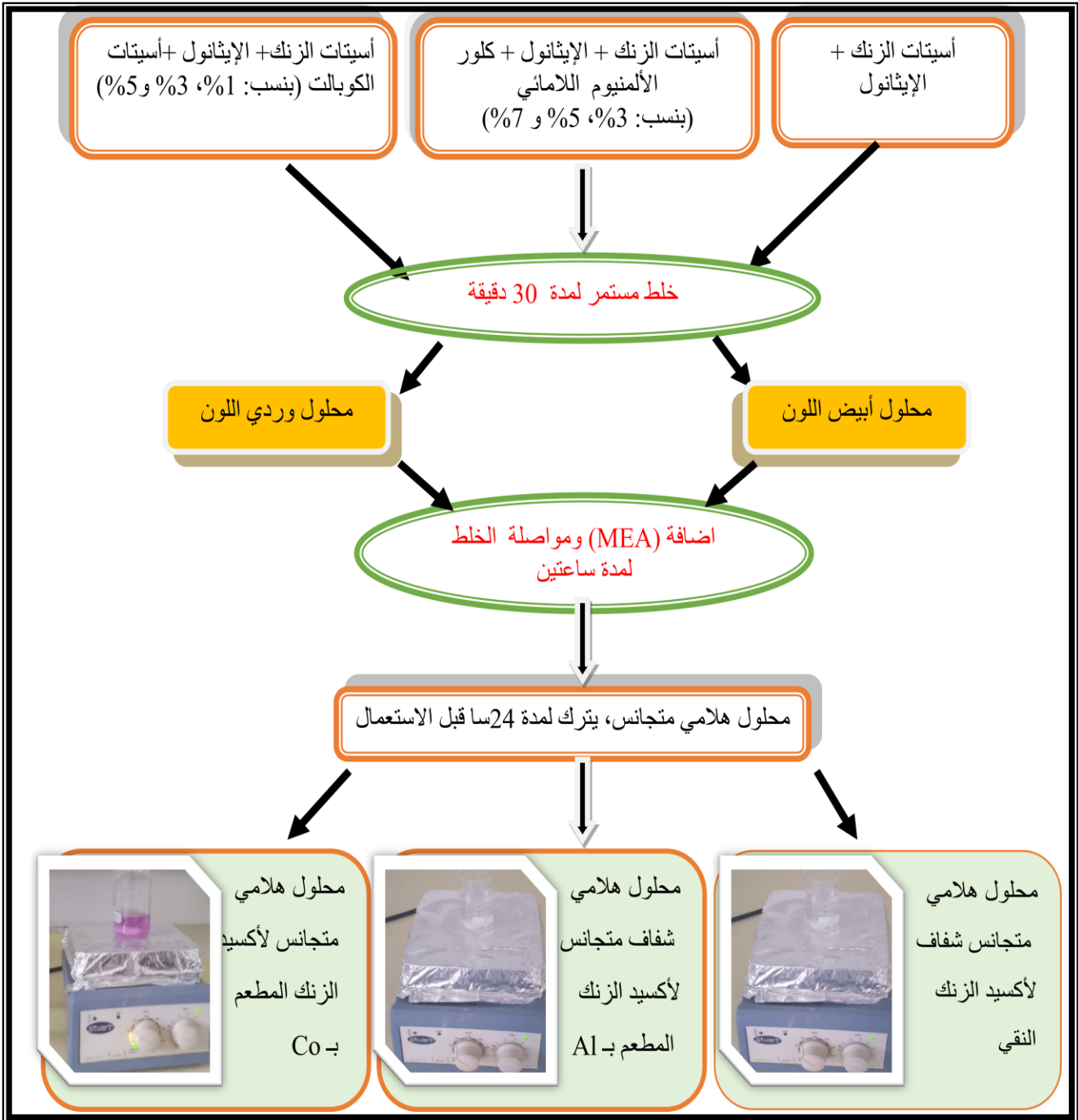
عملية تحضير الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بطريقة سائل-هلام (تقنية غمس-سحب)، تتم على مراحل وفق عدة شروط:

- **أولاً:** تحضير المحلول الهلامي لأكسيد الزنك، وذلك باستعمال أسيتات الزنك (خلات الزنك)، كمصدر للزنك (Zn)، حيث تتم إذابة كتلة (m) في حجم (20ml) من الإيثانول النقي، عند درجة حرارة ثابتة (60°C)، فوق خلاط مغناطيسي، لمدة (30 دقيقة). بعدها تتم إضافة (1ml) من أحادي إيثانول أمين (MEA) كمحفز، و مواصلة الخلط لمدة ساعتين. يترك المحلول 24 ساعة قبل أول الاستعمال [46, 47]. يتم حساب الكتلة الواجب استعمالها، من أسيتات الزنك للحصول على التركيز المولي المطلوب للمحلول الهلامي من العلاقة التالية :

$$m = M.C.V \quad (II - 18)$$

حيث M: الكتلة المولية (g/mol)، C: التركيز المولي (mol/l) و V: حجم المحلول (L).

يجب التقيد بكل شروط التحضير خلال هذا العمل، (المدة قبل أول استعمال، التركيز، كمية MEA، زمن ومدة الخلط، درجة حرارة التحضير (60°C)، لتفادي تسجيل تغيرات في خصائص الطبقات الرقيقة المرسبة. خطوات العمل السابقة ملخصة في المخطط الممثل في الشكل (II-32).



الشكل (II-32): المخطط المتبع مع الأدوات، و المواد المستعملة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة.

- **ثانياً:** تلعب نوعية المساند المستعملة دور كبير في نوعية الطبقات الرقيقة المرسبة عليها. في هذا العمل تم استعمال مساند خزفية، ذات مسامية معتبرة، لهذا توجب علينا التقييد ببعض الشروط الإضافية مثل التقليل من الفارق في درجة الحرارة بين المساند و المحلول المستعمل كون المادة الخزفية تخزن الحرارة بشكل كبير خلال عمليات التجفيف، التي تتم بعد ترسيب كل طبقة. يؤدي الفرق الكبير في درجة حرارة بين المحلول الهلامي ودرجة حرارة المساند إلى عدم نفوذ المحلول إلى داخل الفراغات و

بقائه على السطح مما ينجر عنه احتراقه عند التجفيف، ومن ثم تلوث محلول الترسيب ببقايا الإحتراق عند الاستعمال الموالي، و عليه الحصول على طبقات رقيقة غير متجانسة .

- **ثالثاً:** سرعة الغمس و السحب، و كذا مدة الغمس داخل محلول الترسيب له أهمية بالغة في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة، خاصة سمك هذه الطبقات، الذي يتناسب طردا مع سرعة الغمس، ومدة الغمس. و عليه تتأثر الخصائص الضوئية لها، لهذا يتم تثبيت مدة و سرعة الغمس و السحب خلال كامل العمل، حتى يتسنى اجراء مقارنة منطقية للنتائج. سرعة الغمس المستعملة خلال هذا العمل المقدره بـ (100mm/s)، و ذلك استنادا للنتائج المتوصل اليها في بعض الأعمال و التي تبين من خلالها أن الطبقات الرقيقة المحضرة بهذه السرعة أبدت خصائص ضوئية مميزة [48].
- **رابعاً:** بالنسبة للتجفيف يكون عند درجة حرارة مناسبة، و لمدة زمنية ثابتة بالنسبة لكل العينات، لأنه بالإضافة لدوره في التخلص من المذيب الزائد، و كذا بقايا المحفز المضاف [47]، فانه لوحظ تجريبيا أن عملية التجفيف، هي الأخرى لها تأثير على خصائص الطبقات الرقيقة المحضرة بهذه التقنية [49].
- **خامساً:** المعالجة الحرارية، هي آخر خطوة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، تكون عند درجة حرارة معينة، و زمن و معدل تسخين محدد. خلال عملية المعالجة الحرارية، يتم التخلص النهائي من البقايا العضوية (احتراقها)، و تبلور أكسيد الزنك، و بهذا يكتمل تشكل الطبقات الرقيقة. الشكل (33-II) يمثل صورة للفرن المستعمل أثناء المعالجة الحرارية.



الشكل (33-II): صورة للفرن المستعمل في المعالجة الحرارية.

**II-3-3- تحضير محلول الملون (Orange II)**

نظرا لصعوبة التحكم في الكتلة المذابة لتحضير هذا المحلول في كل مرة بنفس التركيز الابتدائي، لجأنا إلى عملية التمديد، حيث نحضر في كل مرة محلول أم و ذلك بإذابة كتلة (m) من الملون في حجم (V=100ml) من الماء المقطر عند درجة حرارة الغرفة على خلاط مغناطيسي لمدة ساعة، ثم نقيس امتصاصية هذا المحلول بواسطة جهاز (UV-vis)، وانطلاقا من هذا المحلول الأم يتم تحضير المحلول المراد استعماله، وله دائما نفس التركيز الابتدائي و ذلك بتطبيق قانون التمديد التالي.

$$C.V = C'.V' \quad (19 - II)$$

$$A = \varepsilon.L.C \quad (20 - II)$$

$$C = \frac{A}{\varepsilon.L} \quad (21 - II)$$

$$A.V = A'.V' \quad (22 - II)$$

حيث:

L: سمك الخلية التابعة لجهاز (UV-vis) ، C: تركيز المحلول الام. و V: الحجم الواجب اخذه من المحلول الام.

C': تركيز المحلول البنت المراد تحضيره، V': حجم المحلول البنت المراد تحضيره.

A: الامتصاصية العظمى للمحلول الام، A': الامتصاصية الاعظمية للمحلول البنت (المحلول الذي تركيزه المولي C' ، وهو المحلول الذي تم استعماله في كامل هذا العمل).

التركيز المولي لمحلول (Orange II) في عملنا هذا ضعيف مقارنة بالتراكيز المستعملة في الاعمال الأخرى إلا اننا اعتمدنا هذا التركيز خصيصا لأنه اثبتت الدراسات ان معدل التدهور عادة يزيد بزيادة تركيز المحلول الملون الى حد معين، ثم تتباطأ عملية التنقية و تصبح اكثر صعوبة.

**II-4- تقييم نشاط التحفيز الضوئي غير المتجانس.**

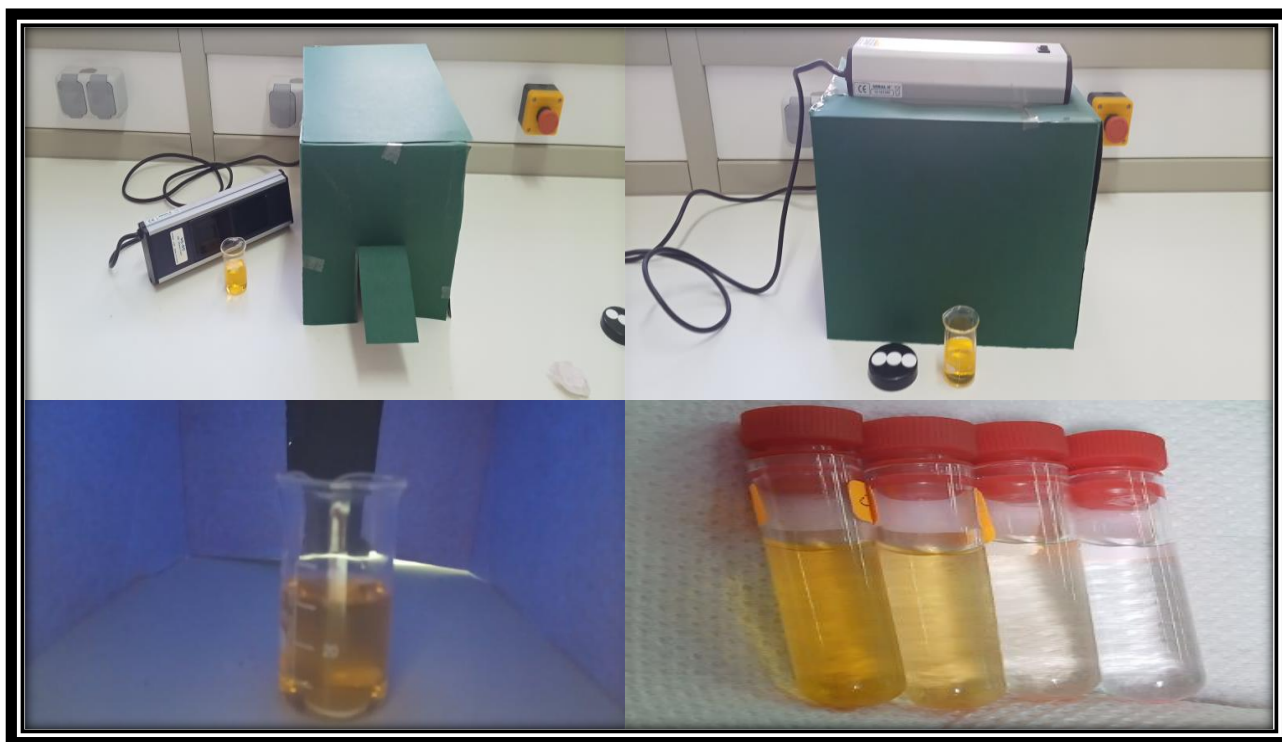
الهدف من هذا العمل، هو تحضير محفزات ضوئية فعالة في إزالة صبغة (Orange II)، باستعمال التحفيز الضوئي تحت الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية أو أشعة الشمس.

## II-4-1- البروتوكول التجريبي الخاص بالتحفيز الضوئي

يوضح الشكل (34-II) المراحل و الأدوات المستعملة خلال عملية إزالة صبغة (Orange II) (OII) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس. تتكون هذه المنظومة من بيشر به محلول الصبغة المختارة (OII) بتركيز معين C، بداخله العينات المحضرة عن طريق ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي او المطعم وتوضع هذه المجموعة تحت الأشعة فوق البنفسجية (مصباح الأشعة فوق البنفسجية) والكل محاط بكيس بلاستيكي أسود اللون، أو تحت الأشعة المرئية (أشعة الشمس). الجدول (8-II) يوضح المواد المستعملة مع الشروط التجريبية المطبقة في عملية التحفيز.

جدول (8-II): الشروط التجريبية المتبعة.

محلل صبغة الازو (Orange II) (OII) تركيزه $C=2.10^{-5} \text{ mol/l}$ ، $(\lambda_{\text{max}}=485\text{nm})$	الملون
بالتقريب 7	pH-
مصباح الأشعة فوق البنفسجية (6W، 254nm) أو أشعة الشمس (منتصف النهار)	مصدر الإضاءة



الشكل (34-II): منظومة التحفيز الضوئي المستعملة خلال هذا العمل.

### خلاصة

يمكن تلخيص أهم ما جاء في هذا الفصل فيما يلي، أولاً تم تناول أهم الأجهزة والتقنيات المستعملة في التحليل و عرض مبادئ عملها. تتمثل هذه الأجهزة في: مطياف إنعراج الأشعة السينية، مطياف الأشعة تحت الحمراء، مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، مجهر القوة الذرية، المجهر الإلكتروني الماسح، جهاز التحليل الحبيبي، جهاز قياس المسامات و جهاز التحليل الحراري التفاضلي. بعد ذلك تم التطرق إلى الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينات من بداية تحضير المادة الأولية (كاولان جبل دباغ صنف DD1) من سحق، غربلة، خلط (مع مادة النشا)، كبس و معالجة حرارية للحصول على ركيزة خزفية مسامية صلبة. ثم مراحل تحضير المحلول الهلامي لترسيب طبقات من المحفز أكسيد الزنك المطعم و غير المطعم على الركائز الخزفية عن طريق سائل-هلام بتقنية غمس-سحب. كما تم عرض الطرق المتبعة في تحضير المحلول الملوّث بالملوّن Orange II لإختبار العينات المحضرة في تنقيته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس. بالإضافة إلى ذلك تم تحليل المواد الأولية المستعملة، بمختلف أجهزة التحليل. هذه التحاليل بيّنت أن المادة الخزفية الأولية المستخدمة هي من الصنف الكاولينيّتي.

## المراجع:

- [1]T. Amakali, L.S. Daniel, V. Uahengo, N.Y. Dzade, N.H.J.C. De Leeuw, Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol-gel methods, 10 (2020) 132.
- [2]Z.R. Khan, M.S. Khan, M. Zulfequar, M.S.J.M.S.A. Khan, Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method, 2 (2011) 340-345.
- [3]K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei, J.J.C.R. Chen, Technology, Method for determining crystal grain size by x-ray diffraction, 53 (2018) 1700157.
- [4]B. Malard, Caractérisation multiéchelle par diffraction de neutrons et rayonnement synchrotron de la transformation martensitique sous contrainte dans un alliage à mémoire de forme CuAlBe, in, Arts et Métiers ParisTech, 2008.
- [5]A.F. Abdulrahman, A.A. Barzinjy, S.M. Hamad, M.A.J.A.o. Almessiere, Impact of radio frequency plasma power on the structure, crystallinity, dislocation density, and the energy band gap of ZnO nanostructure, 6 (2021) 31605-31614.
- [6]Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, in, Université d'Angers, 2007.
- [7]Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, M.J.O. Siadat, Q. Electronics, Structural, optical and electrical properties of ZnO: Al thin films for optoelectronic applications, 46 (2014) 229-234.
- [8]E. Sujitha, M. Manoj Christopher, K. Dhanisha, M. Abinaya, P. Deepak Raj, M.J.I.J.o.N. Sridharan, Influence of Annealing Time on the Structural, Morphological and Optical Properties of ZnO Films, 17 (2018) 1760044.
- [9]X. Wang, J. Pan, K. Wang, T. Ge, J. Wei, W. Wu, Characterizing the shape, size, and distribution heterogeneity of pore-fractures in high rank coal based on X-ray CT image analysis and mercury intrusion porosimetry, Fuel, 282 (2021) 118754 (0
- [10]S. Rodts, Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP, in, Ecole des Ponts ParisTech, 2001.
- [11]O. Stenzel, The physics of thin film optical spectra, Springer, 2015.
- [12]T. Ganesh, K. Perumal, R. Kumar, N. Bhaskar, Effect of thickness on micro-structural and optical properties of Al-doped ZnO films prepared by sol-gel spin coating, in: Nano Hybrids and Composites, Trans Tech Publ, 2017, pp. 171-178.
- [13]J.V. Sande, E.J.J.o.t.A.C.S. Hall, Applications of dedicated scanning transmission electron microscopy to nonmetallic materials, 62 (1979) 246-254.
- [14]A. El Fakir, Élaboration et caractérisation physico-chimique de films minces d'oxyde de Zinc dopés et codopés aux éléments terres rares pour la conversion photovoltaïque, (2017).

- [15]C. Harman, F.J.J.o.t.A.C.S. Fraulini, Properties of kaolinite as a function of its particle size, 23 (1940) 252-259.
- [16]G. Binnig, C.F. Quate, C.J.P.r.l. Gerber, Atomic force microscope, 56 (1986) 930.
- [17]O. Marti, B. Drake, P.J.A.P.L. Hansma, Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images, 51 (1987) 484-486.
- [18]O.J.H.o.m.n. Marti, AFM instrumentation and tips, (1999) 81-144.
- [19]A. Mecif, J. Soro ,A. Harabi, J.P.J.J.o.t.A.C.S. Bonnet, Preparation of Mullite-and Zircon-Based Ceramics Using Kaolinite and Zirconium Oxide: A Sintering Study, 93 (2010) 1306-1312.
- [20]W. Ryan, Properties of ceramic raw materials, Elsevier, 2013.
- [21]F.I. Adeniyi, M.B .Ogundiran, T. Hemalatha, B.B.J.S.A.S. Hanumantrai, Characterization of raw and thermally treated Nigerian kaolinite-containing clays using instrumental techniques, 2 (2020) 1-14.
- [22]S. Ladjama, A. Grid, N. Touati, A. Meberek, H. Rezzag, S. Bouchoucha ,Characterization of DD1 algerian kaolin and the effect of potassium salts on mullitisation of kaolinite, in: AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2019, pp. 030001.
- [23]R. Deju, C. Mazilu, I. Stanculescu, C.J.R.R.P. Tuca, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of thermal treated kaolin, 72 (2020) 1-11.
- [24]T. Le Ba, A. Baqer, M. Saad Kamel, G. Gróf, V.O. Odhiambo, S. Wongwises, L. Ferenc, I.M.J.M. Szilágyi, Experimental study of halloysite nanofluids in pool boiling heat transfer, 27 (2022) 729.
- [25]A. Buleon, P. Colonna, V.J.I.a.e.a. Leloup, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales, 107 (1990) 515-532.
- [26]J.N. BeMiller, R.L. Whistler, Starch: chemistry and technology, Academic Press, 2009.
- [27]A.R. Hallauer, Specialty corns, CRC press, 2000.
- [28]L.J.P.B.B.A.S.A.t.t.D.o.R.B. Avérous, Starch-Based Sustainable Materials, (2012) 307-329.
- [29]S. Hanna, M. Awaad, N. Ajiba, E.J.S. Saad, Characterization of porous Alumino-silicate bonded SiC-ceramics prepared by hand-pressing and extrusion methods, 10 (2018) 1961-1972.
- [30]P. Malumba Kamba, S. Janas, C. Deroanne, T. Masimango, F.J.B. Béra, Agronomie, Société et Environnement, Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique, 15 (2011).(  

[31]R. Kizil, J. Irudayaraj, K.J.J.o.a. Seetharaman, f. chemistry, Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy, 50 (2002) 3912-3918.

- [32]A. Abdullah, S. Chalimah, I. Primadona, M. Hanantyo, Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starchs, in: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2018, pp. 012003.
- [33]M.R. Amin, M.A. Chowdhury, M.A.J.H. Kowser, Characterization and performance analysis of composite bioplastics synthesized using titanium dioxide nanoparticles with corn starch, 5 (2019) e02009.
- [34]A. YILMAZ, N. TUĞRUL, Modification of Natural Corn Starch Using Different Methods, (2020).
- [35]K.-W. Jung, B.H. Choi, M.-J. Hwang, T.-U. Jeong, K.-H. Ahn, Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue, *Bioresource Technology*, 219 (2016) 185-195.
- [36]M. Czubaszek, J.J.O.S. Choma, Kinetic studies of selected dye adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbons obtained from polymeric precursors, 38 (2016) 3-12.
- [37]S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B.J.J.o.M. Gourich, E. Sciences, Removal of acid orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: kinetics, isotherms, and thermodynamics study, 8 (2017) 2993-3012.
- [38]J. Ma, D. Huang, J. Zou, L. Li, Y. Kong, S.J.J.o.P.M. Komarneni, Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel, 22 (2015) 301-311.
- [39]M.S. Masoud, A.M. Beltagi, H.A. Moutawa, Synthesis, spectral, molecular modeling, thermal analysis studies of orange (II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1175 (2019) 335-345.
- [40]E.C. Paz, L.R. Aveiro, V.S. Pinheiro, F.M. Souza, V.B. Lima, F.L. Silva, P. Hammer, M.R. Lanza, M.C.J.A.C.B.E. Santos, Evaluation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogeneration and decolorization of Orange II azo dye using tungsten oxide nanoparticle-modified carbon, 232 (2018) 436-445.
- [41]M. May-Lozano, V. Mendoza-Escamilla, E. Rojas-García, R. López-Medina, G. Rivadeneyra-Romero, S.A.J.J.o.c.p. Martinez-Delgado, Sonophotocatalytic degradation of Orange II dye using low cost photocatalyst, 148 (2017) 836-844.
- [42]M.N. Ghazzal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes: application aux couches minces de TiO<sub>2</sub>, in, Université Paul Verlaine-Metz, 2008.
- [43]J. Pedro Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H. Antunes, J.J. Porter, I. Gonçalves, S. Ferreira-Dias, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*, 40 (2004) 309-315.

- [44]A.R. de Araujo Scharnberg ,A.C. de Loreto, T.B. Wermuth, A.K. Alves, S. Arcaro, P.A.M. dos Santos, A.d.A.L.J.B.D.L.S.E.D.C.y.V. Rodriguez, Porous ceramic supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation, 59 (2020) 230-238.
- [45]C. Brinker ,G. Frye, A. Hurd, C.J.T.s.f. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, 201 (1991) 97-108.
- [46]B. Al Farsi, T. Souier, F. Al Marzouqi, M. Al Maashani, M. Bououdina, H. Widatallah, M.J.O.M. Al Abri, Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating, 113 (2021) 110868.
- [47]N.H. Mia, S.M. Rana, F. Pervez, M.R. Rahman, K. Hossain, A. Al Mortuza, M.K. Basher, M.J.M.S.-P. Hoq, Preparation and spectroscopic analysis of zinc oxide nanorod thin films of different thicknesses, 35 (2017) 501-510.
- [48]R.A. Kadir, N. Mohd Taib, W.R. Wan Ahmad, A.A. Aziz, A.S. Zoolfakar, Effect of substrates on Zinc Oxide thin films fabrication using sol-gel method, in: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2018, pp. 012002.
- [49]A. Chelouche, T. Touam, K. Necib, L. Ouarez, F. Challali, D. Djouadi, Investigation of the effects of drying process on microstructural and luminescence properties of Al-doped ZnO thin films, Journal of Luminescence, 219 (2020) 116891.

# الفصل الثالث

## دراسة المساند الخزفية المسامية

### المحضرة و الطبقات الرقيقة

### المرسبة عليها

### مقدمة

كما سبق و أشرنا، فإن الهدف الأساسي من هذا البحث هو ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك المطعم و غير المطعم على مساند خزفية مسامية محضرة مخبريا، انطلاقا من مادة أولية محلية و هي كاولان جبل دباغ صنف (DD1)، مضاف لها نسبة محددة من مادة عضوية و هي نشاء الذرة. ثم استعمال هذه العينات في تنقية المياه الملوثة عن طريق عملية التحفيز الضوئي. نظرا لأهمية المساند المستعملة و الطبقات الرقيقة المرسبة عليها في فهم و شرح عملية التحفيز الضوئي؛ فإن محتوى هذا الفصل يتمحور حول دراسة و تحليل هذه العينات و معرفة مدى تأثير درجة الحرارة عليها، و كذا تأثير إضافة النشاء. عمليات تحليل العينات شملت الخصائص البنيوية باستعمال جهاز انعراج الأشعة السينية، الخصائص الضوئية باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الخصائص المرفولوجية باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح و مجهر القوة الذرية، التحليل الكيميائي بمطياف الأشعة تحت الحمراء و كذا استعمال جهاز قياس نسبة المسامية في المساند المحضرة.

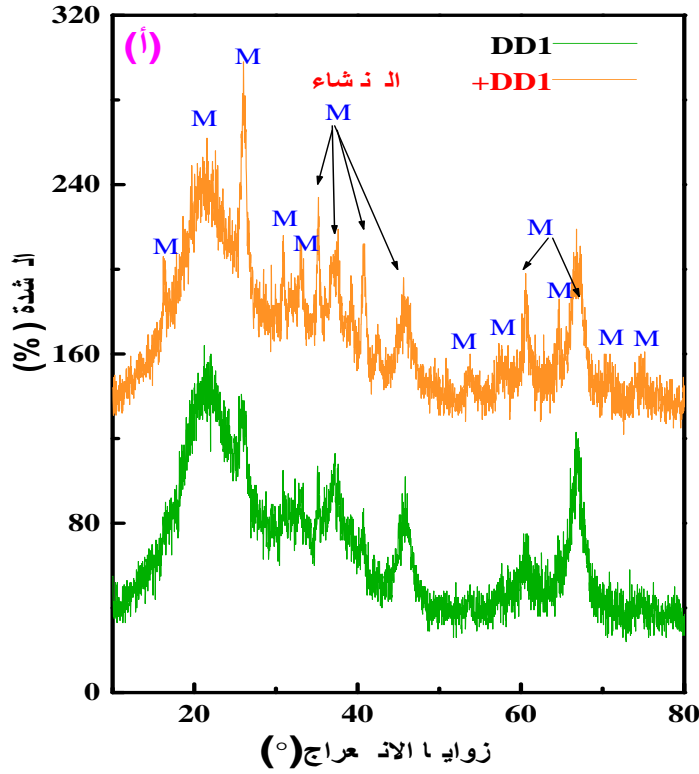
**III-1-1- تحليل المساند الخزفية المسامية**

بعد تحضير العينات الخزفية المكونة من كاولان (DD1) النقي، و من (DD1) مضاف لها (10%) نشاء الذرة على شكل أقراص، و ذلك باتباع الخطوات الواردة في الفصل الثاني، ثم معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ ) لمدة ساعتين، بسرعة تسخين ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) تم تحليلها بمختلف أجهزة التحليل منها جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)، جهاز قياس المسامية الزئبقي، مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). نتائج تحليل هذه العينات بهذه الأجهزة موضحة كما يلي:

**III-1-1- التحليل بجهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)**

منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات المتحصل عليها بعد المعالجة عند مختلف درجات الحرارة موضحة في الشكل (III - 1) (أ، ب، ج، د) على التوالي (للتبسيط أكثر، تم تناول مخططي الانعراج لكل درجة حرارة بصورة منفصلة).

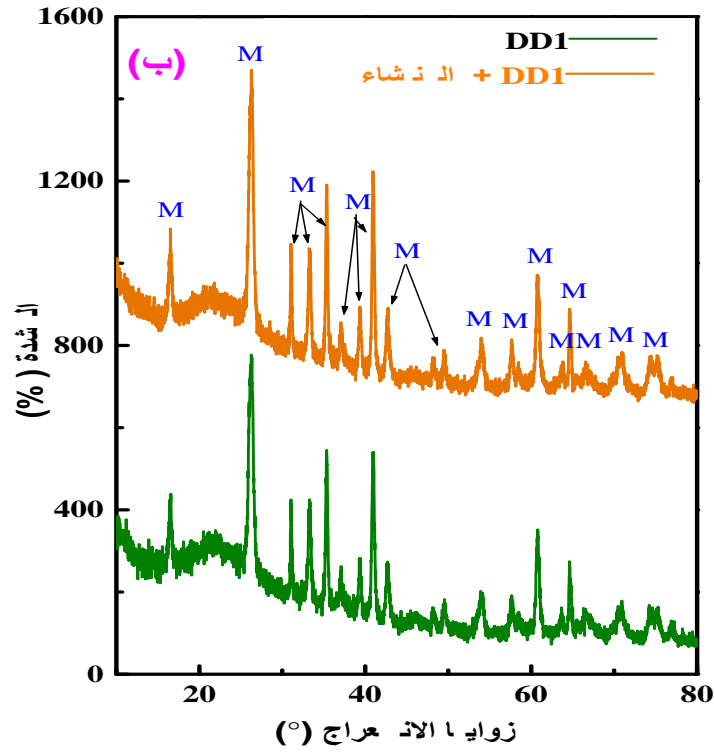
الشكل (III-1-أ) يوضح مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات (DD1) و ( $10\% \text{ نشاء} + \text{DD1}$ ) بعد المعالجة الحرارية عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) لمدة ساعتين. بالنسبة لمخطط الانعراج الخاص بالعيينة (DD1) نلاحظ ظهور عدة قمم عند زوايا الانعراج (2 $\theta$ ) التالية: ( $26.37^{\circ}$ ،  $35.3^{\circ}$  و  $40.9^{\circ}$ ). كل هذه الخطوط تابعة لطور وحيد و هو الميليت وهي متطابقة مع البطاقة المرجعية رقم (8098-015-98). تظهر نفس القمم السابقة، ولكن بدقة متزايدة (زيادة في شدتها و تناقص في عرضها) على مخطط انعراج العينة ( $10\% \text{ نشاء} + \text{DD1}$ ) مع ظهور قمة إضافية خاصة بنفس الطور عند ( $16.57^{\circ}$ ). لم يسجل ظهور أي قمة خاصة بالسليكا، ما يعني عدم تبلورها عند درجة الحرارة هذه.



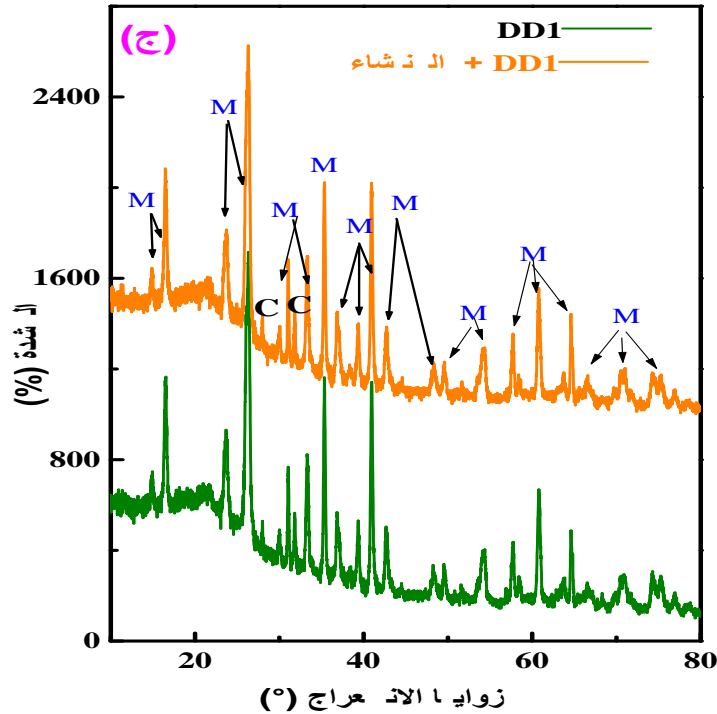
الشكل (III-1-أ) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية

( التليد) عند  $1150^{\circ}\text{C}$  حيث (M: ميليت).

مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات (DD1) النقي و (DD1 + 10 % نشاء) بعد معالجتها حراريا عند ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) موضحة في الشكل (III-1-ب)، حيث يظهر من خلاله أنه لا يوجد فرق بين مخطط الانعراج في حالة إضافة نشاء و عدم اضافتها إلى (DD1)، لكن هناك تغير طفيف في شدة و عرض الخطوط المنعرجة مقارنة بالعينات المعالجة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ )، مع استمرار عدم ظهور الخطوط الخاصة بالسيليكا عند درجة الحرارة هذه. الشكل (III-1-ج) يمثل مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المعالجة عند ( $1250^{\circ}\text{C}$ ) هذه المخططات لا تظهر تغيرا في القمم الخاصة بطور الميليت، إلا من خلال زيادة شدتها وتسجيل نقص في عرضها بالنسبة للعينات (DD1+10% نشاء) مقارنة بالعينات (DD1) النقي، إلا أنه هناك ظهور القمم التي تمثل أطوار الكريستوباليت ( $2\theta = 31^{\circ}$ ) و ( $2\theta = 28^{\circ}$ ) بالنسبة للعينتين. العديد من الدراسات أكد أن ظهور هذا الطور لا يكون إلا عند درجات حرارة تفوق ( $1300^{\circ}\text{C}$ )، هذه الملاحظة لا تتم ملاحظتها على أطيف العينات المعالجة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) و كذا ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) كما سبق ذكره سابقا.

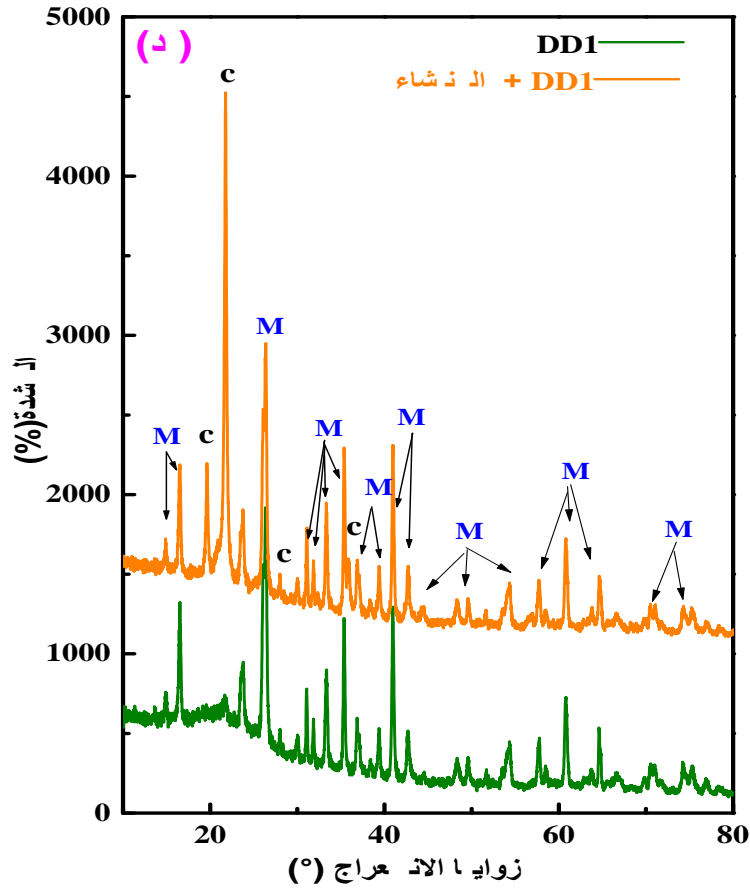


الشكل (ب-III-1) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1200°C) حيث (M: ميليت).



الشكل (ج-III-1): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1250°C)، حيث (M: ميليت، C: كريستوباليت).

أظهرت مخططات انعراج الأشعة السينية لعينات (DD1) بدون و بوجود النشاء، التي تمت معالجتها عند (1300°C) الممثلة في الشكل (III-1-د) وجود خطوط انعراج خاصة بطوري الميليت و الكريستوباليت. يمكن أن نلاحظ من خلال هذا الشكل أيضا، أن إضافة النشاء كان له تأثير كبير، حيث أدى وجوده إلى إظهار قمم إضافية تميز طور الكريستوباليت و ذلك عند: ( $2\theta = 19.21^\circ$ ،  $2\theta = 31^\circ$  و  $2\theta = 36^\circ$ )، هذه القمم متوافقة مع القمم الواردة في البطاقة المرجعية للكريستوباليت رقم (98-003-4932)، مع زيادة في شدة القمم الأخرى الخاصة بهذا الطور(الكريستوباليت) مقارنة بشدتها في العينة الخالية من النشاء .



الشكل (III-1-د) مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1) و (DD1+10% نشاء) بعد المعالجة الحرارية عند (1300°C) حيث (M: ميليت).

من خلال ما سبق، وبمقارنة أطراف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة من (DD1) ومن (DD1+ نشاء) عند درجات حرارة مختلفة، يمكننا القول أنه عند تبليد الكاولان (DD1) في وجود وعدم وجود النشاء يتشكل طوران أساسيان هما الميليت و الكريستوباليت، و أنه كلما زادت درجة حرارة التبليد زادت شدة هذه الأطوار و ذلك نتيجة تكثيف وتبلور هذه الأطوار بسبب زيادة درجة الحرارة، و هي نفس الملاحظة الواردة في أعمال الآخرين [1]. لكن وجود النشاء يحسن من تبلور كل من الميليت و الكريستوباليت، حيث ظهر كل من طور الميليت و الكريستوباليت في العينات التي بها نشاء عند درجات حرارة أقل و بكثافة أكبر مقارنة بالعينات

الخالية من النشاء، يمكن تفسير هذه الملاحظة بزيادة التبلور الذي يسببه زيادة درجة الحرارة الناتج عن احتراق النشاء لأنها مادة عضوية واحتراقها تفاعل ناشر للحرارة.

### III-1-2- التحليل بواسطة جهاز قياس المسامية

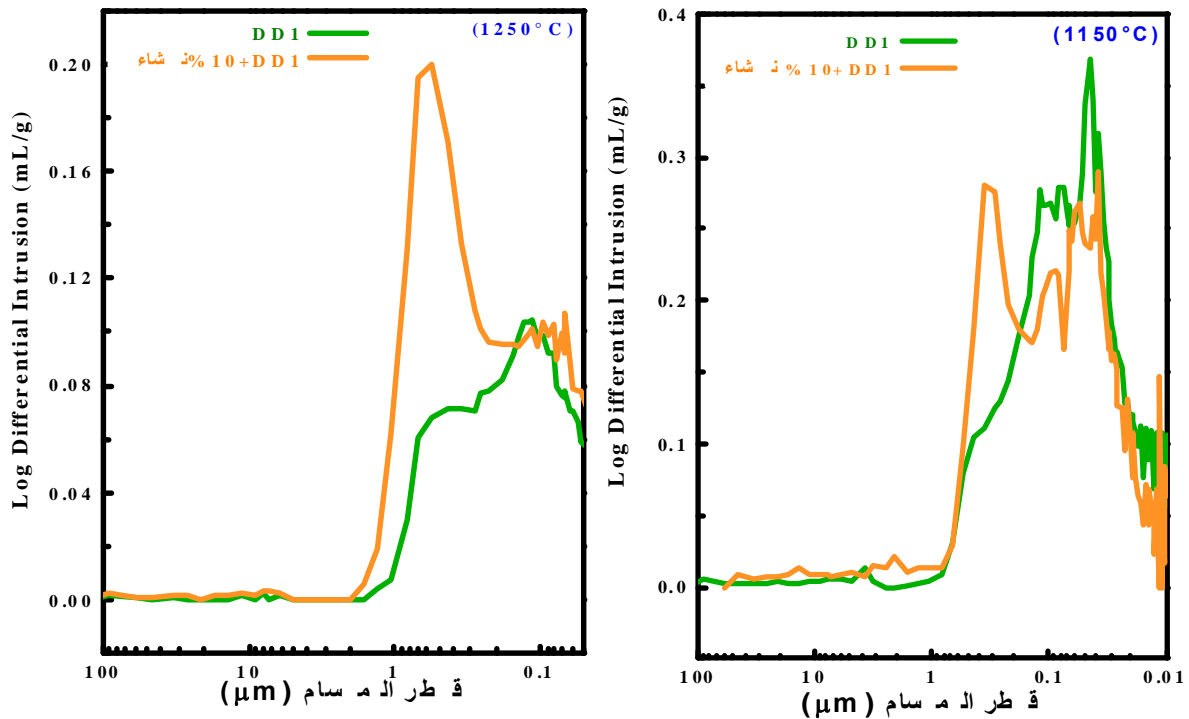
يسمح لنا مقياس المسامية الزئبقي بتحديد نسبة الفراغات (p%)، متوسط قطر المسام وإجمالي مساحة سطح المسام ( $m^2/g$ ) للعينة المدروسة. لمعرفة مدى تأثير درجة حرارة التليد و كذلك إضافة النشاء على الخصائص السابقة، تم تحليل العينات المحضرة من مسحوق الكاولان (DD1) بدون إضافة أو بإضافة النشاء (10% وزنا)، و المعالجة عند مختلف درجات الحرارة بهذا الجهاز. نظرا لصعوبة إجراء هذا التحليل وذلك لعدم توفر جهاز مقياس المسامية الزئبقي (porosimetre a mercure)، فإنه بالنسبة للعينات المحضرة من الكاولان (DD1) دون أي إضافة تم تحليل عينتين فقط (الأولى معالجة عند  $1150^{\circ}C$  والثانية معالجة عند  $1250^{\circ}C$ ). نتائج التحليل المتحصل عليها ممثلة في الجدول (III-1). من خلال هذا الجدول نلاحظ، أن نسبة المسامية في العينات التي تم تحضيرها بإضافة نسبة من النشاء (10%) إلى مسحوق الكاولان (DD1) و المعالجة عند ( $1150^{\circ}C$ ،  $1250^{\circ}C$ ) أكبر من قيمتها في العينات التي حضرت من الكاولان (DD1) دون إضافة النشاء و المعالجة عند نفس الدرجة. هذا التغيير راجع لكون النشاء مادة عضوية تحترق عند المعالجة الحرارية للعينات مخلفة وراءها فراغات، مما يؤدي إلى الرفع من نسبة المسامية. نشير أنه تم استعمال مادة النشاء كعامل مسامي في كثير من الأعمال التجريبية السابقة [2, 3].

جدول (III-1): نسبة المسامية، متوسط قطر المسام وإجمالي مساحة سطح المسام للعينات المحضرة من (DD1) و من (DD1+10%نشاء) الملبدة عند درجتى حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}C$ ) و ( $1250^{\circ}C$ ).

العينات المحضرة من الكاولان DD1 فقط		
1250	1150	درجات حرارة التليد ( $^{\circ}C$ )
21.168	52.820	نسبة المسامية (p%)
2.836	4.347	إجمالي مساحة سطح المسام ( $m^2/g$ )
0.1868	0.0706	متوسط قطر المسام ( $\mu m$ )
العينات المحضرة من الكاولان DD1+10%نشاء		

1250	1150	درجات حرارة التليد (°C)
41.321	56.157	نسبة المسامية (p%)
19.568	38.801	اجمالي مساحة سطح المسام (m <sup>2</sup> /g)
0.37	0.13	متوسط قطر المسام (μm)

الشكل (2-III) يمثل بيانات مقارنة نمط توزيع المسامات للعينات السابقة. بالنسبة للعينات المعالجة عند 1250°C، تظهر تلك المحضرة من (DD1) مضاف لها (10%) نشاء الذرة أن نمط توزيع المسامات لها أحادي به قمة واحدة، أي أن معظم الفراغات تتوزع في مجال محدد، أما بالنسبة للعينات المحضرة من (DD1) بدون نشاء فإن نمط توزيع المسامات لها يكون تقريبا ثنائي، أي بها فئتين من المسامات تتوزع في مجالين. من جهة أخرى في حالة العينات المعالجة عند (1150°C) تظهر العينتين منحني توزيع متعدد القمم (الفئات)، أي بها فراغات مختلفة الأحجام. بالنسبة لمتوسط قطر المسام في حالة إضافة النشاء نلاحظ، تحويل أقطار المسام نحو قيم أعلى تقريبا و تتضاعف قيمته حسب القيم المدرجة في الجدول (1-III).



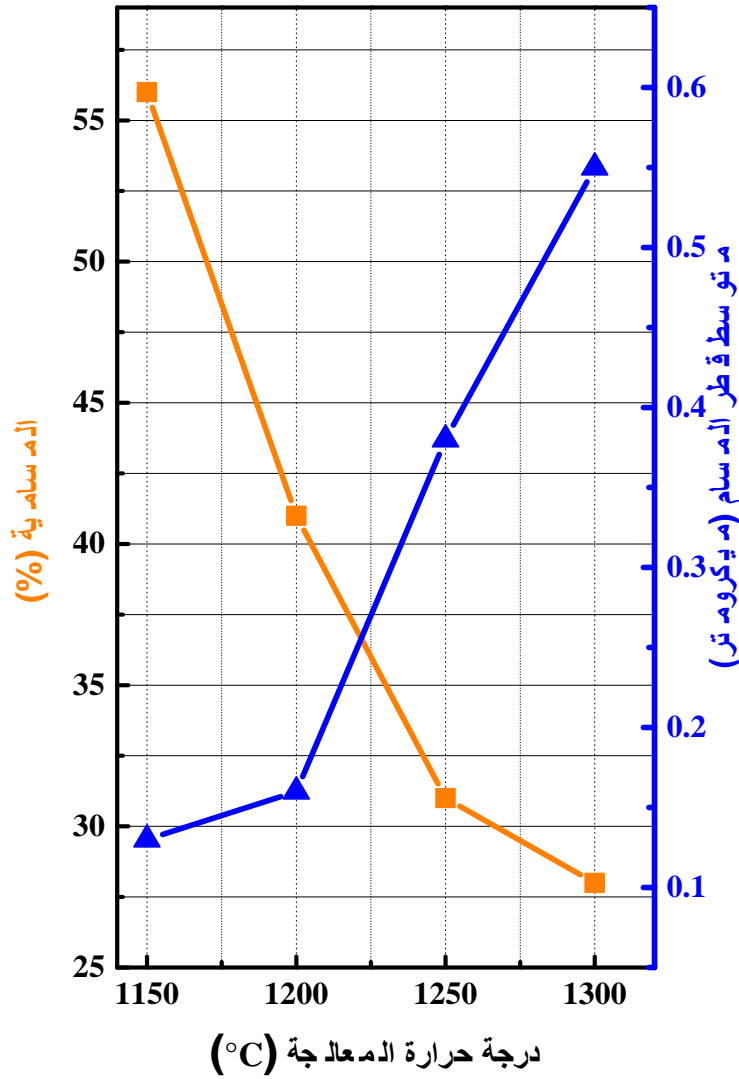
الشكل (2-III): مقارنة نمط توزيع المسامات للعينات المحضرة من (DD1) ومن (DD1+10% نشاء) الملبدة عند درجتي حرارة مختلفة.

بالنسبة للعينات المحضرة من مسحوق الكاولان (DD1) مع إضافة (10% من النشاء)، فإن نتائج تغيير المسامية بدلالة درجة حرارة التليد موضحة في الجدول (2-III) و الشكلين (3-III) و (4-III). النتائج الموضحة في الجدول (2-III) تبين أن العينة التي عولجت عند (1150°C) تظهر نسبة مسامية أعلى (56.16%) مقارنة بالعينات الأخرى، وإجمالي مساحة سطح المسام (38.80m<sup>2</sup>/g) إلا أنها تبدي أصغر قيمة لمتوسط قطر المسام (0.13µm)، أما العينات المعالجة عند (1300°C) فإنها تبدي أصغر قيمة لنسبة المسامية (28.54%)، أما متوسط قطر المسام فيأخذ أكبر قيمة مقارنة بالعينات الأخرى (0.55µm).

جدول (2-III): نسبة المسامية، متوسط قطر المسام و كذا إجمالي سطح المسام للعينات المحضرة من (10%نشاء+ DD1) الملبدة عند درجات حرارة مختلفة.

درجات حرارة التليد (°C)	1150	1200	1250	1300
نسبة المسامية (P%)	56.167	41.321	31.206	28.549
اجمالي مساحة سطح المسام (m <sup>2</sup> /g)	38.801	24.314	19.568	14.947
متوسط قطر المسام (µm)	0.13	0.16	0.37	0.55

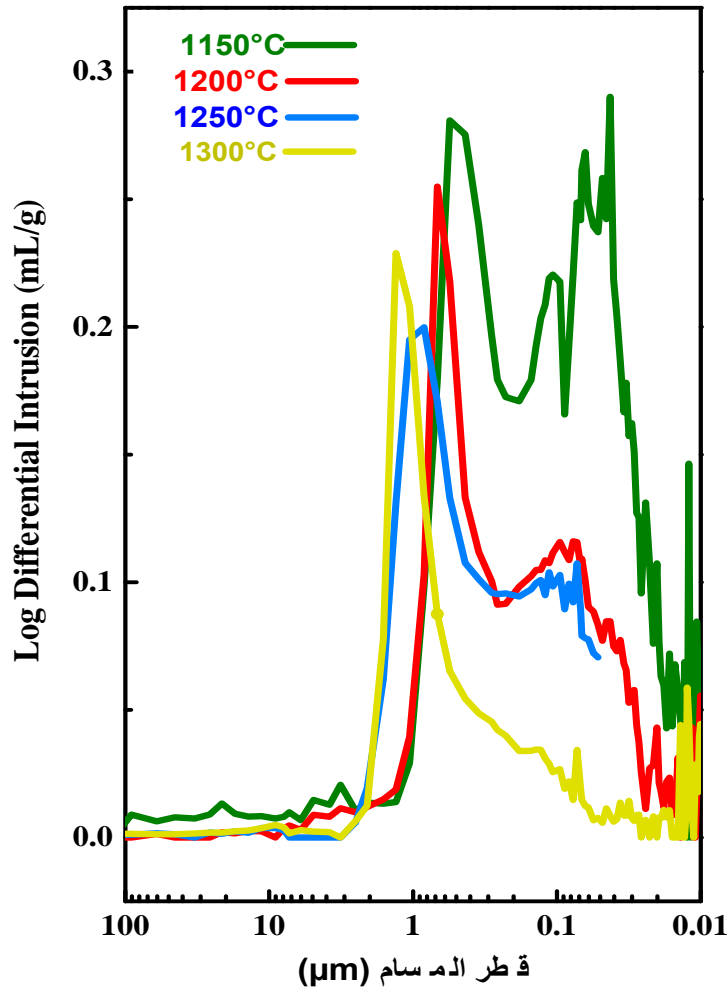
فيما يخص تأثير درجة حرارة التليد للعينات المحضرة من (10%نشاء+DD1) (الشكل 3-III) يوضّح تغيير نسبة المسامية (P%) و متوسط قطر المسام بدلالة درجات حرارة التليد. من خلال هذا الشكل يمكن ملاحظة، انخفاض المسامية و زيادة متوسط قطر المسام مع ارتفاع درجة الحرارة. يمكن تفسير هذه التغيرات بزيادة نسبة تليد العينات وزيادة حجم الحبيبات، بسبب التبلور الجيد عند درجات الحرارة المرتفعة الشئ الذي يسمح باندماج المسامات لتعطي مسامات بأقطار أكبر، أي انخفاض نسبة المسامية و ارتفاع اقطار المسامات وهي نفس الملاحظات التي أشارت إليها أعمال الآخرين [4]. بناء على نتائج دراسات مماثلة يمكن القول أن الزيادة في قطر المسام يزيد بزيادة حجم الحبيبات، التي تؤدي إلى تناقص نسبة الفراغات (نسبة مسامية العينات) [5, 6].



الشكل (III-3): تغير متوسط قطر المسام و نسبة المسامية بدلالة درجة حرارة التلييد لعينات المحضرة

من (DD1+10 % نشاء).

الشكل (III-4) يبيّن منحنيات نمط توزيع المسامات بدلالة درجة حرارة التلييد للعينات، المحضرة من الكاولان بوجود النشاء. تبين هذه المنحنيات أن العينات المعالجة عند (1150°C) لها توزيع غير منتظم للمسامات في النطاق (0.04µm-0.52µm). مع ارتفاع درجة حرارة التلييد، يصبح نمط توزيع المسامات من النوع الثنائي في النطاق (0.071µm-0.88µm) بالنسبة للعينات الملبدة عند (1200°C و 1250°C). أما بالنسبة للعيّن المعالجة عند درجة الحرارة (1300°C) فنمط توزيع المسامات لها اصبح تقريبا من النوع الأحادي، و عليه تشير نتائج هذا التحليل، أن ارتفاع درجة حرارة التلييد يؤثر على البنية المسامية للعينات المدروسة. يمكن تفسير ذلك بزيادة حجم الحبيبات مع زيادة درجة الحرارة، و تراجع نسبة المسامية مع تشكل مسامات بأقطار كبيرة، و بذلك تحول نطاق توزيع أقطار المسامات إلى القيم الكبيرة. هذه النتائج قابلة للمقارنة مع النتائج الواردة في أعمال أخرى [7-9].

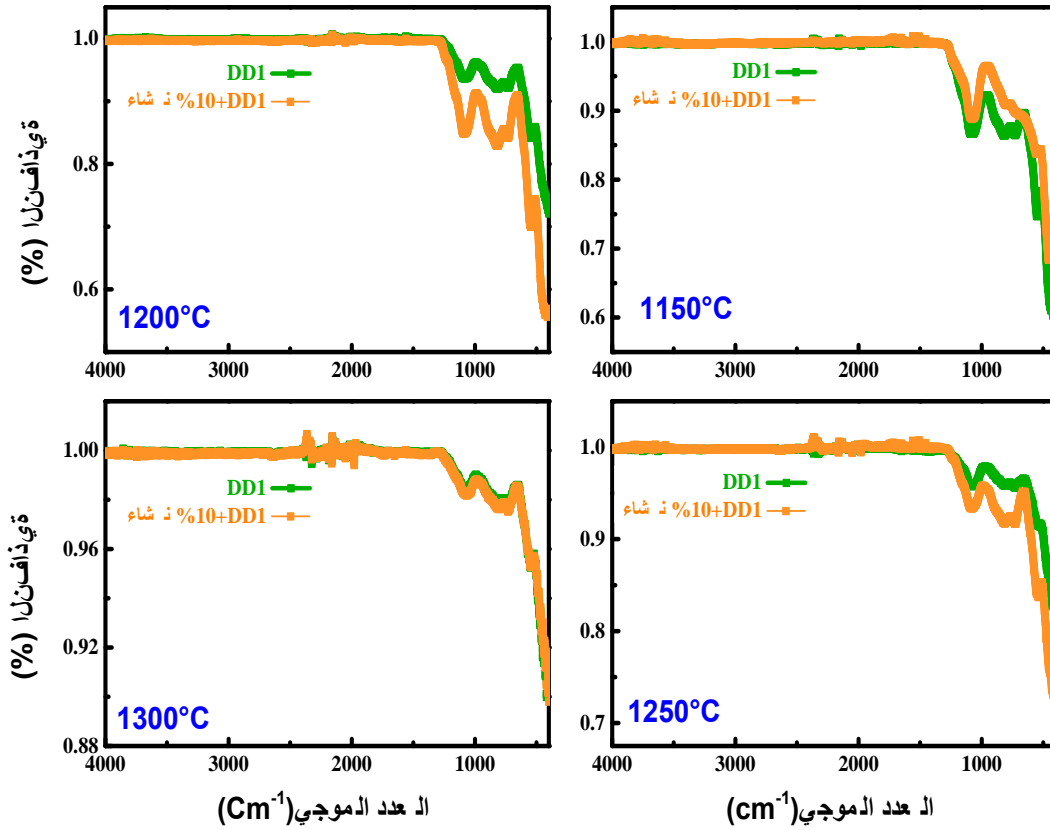


الشكل (III-4): تأثير درجة حرارة التلبيد على نمط توزيع المسامات للعينات المحضرة من (DD1 + 10% نشاء).

### III-1-3- التحليل باستعمال مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)

لمعرفة الهوية الكيميائية لمختلف العينات المحضرة، تم تحليلها باستعمال مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR). تسجيل الأطياف كان في المجال:  $(4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1})$ ، منحنيات نتائج هذا التحليل ممثلة في الشكل (III-5). تبين هذه المنحنيات أنه لا يظهر نطاق امتصاص في المجال:  $(3600 - 3000\text{cm}^{-1})$  العائد لمجموعة الهيدروكسيل (OH) [10]. كما تبين هذه المنحنيات أن مجالات الامتصاص التي ظهرت في المجال:  $(1300\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1})$  كانت نفسها سواء بالنسبة للعينات المحضرة من الكاولان فقط أو من الكاولان والنشاء. قم الامتصاص التي تظهر في جوار  $(454\text{cm}^{-1}, 419\text{cm}^{-1})$  تشير إلى وجود (Si-O) و كذا بجوار  $(548\text{cm}^{-1})$  فهي تشير إلى وجود (Si-O-Al) [11]. أما قم الامتصاص الأخرى في جوار  $(818\text{cm}^{-1}$  و  $721\text{cm}^{-1})$  فهي تعود لاهتزاز (Al-O) [12]. أما القمم الظاهرة بجوار الأعداد الموجية  $(1068\text{cm}^{-1}, 1075\text{cm}^{-1}$  و  $1088\text{cm}^{-1})$  فهي خاصة بـ (Si-O[10]) ، لم يتم تسجيل تغير في الطول الموجي لمعظم قم الامتصاص في هذا المجال، إلا أنه لوحظ اختلاف في شدة الامتصاص لهذه القمم بين

العينات بدون اضافة مع تلك التي بها اضافة النشاء عند جميع درجات حرارة التلييد. بالنسبة للعينات الملبدة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) نلاحظ أن شدة امتصاص هذه القمم في حالة العينات المحضرة من (DD1) فقط أكبر مقارنة بالعينات المحضرة من (10%+DD1 نشاء) لكن، مع زيادة درجة حرارة التلييد نلاحظ العكس وهذا ما يؤكد نتائج التحليل بالأشعة السينية، أي أن اضافة النشاء يزيد من التبلور.

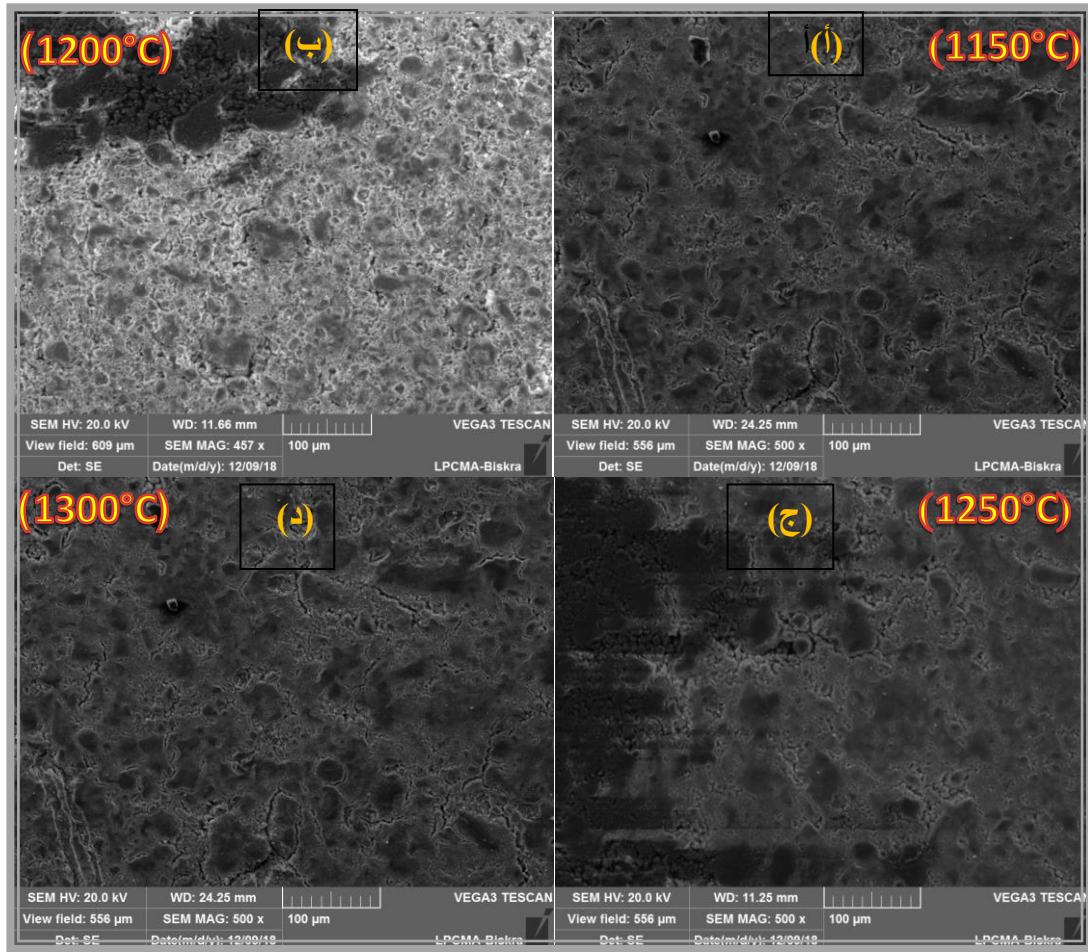


الشكل (III-5): منحنيات الأشعة تحت الحمراء للعينات المحضرة من (DD1) و من (10%+ DD1 نشاء) ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.

### III-1-4- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

تمت الدراسة المورفولوجية للمساند المحضرة، انطلاقاً من الكاولان المحلي من النوع (DD1) بدون إضافة و مع إضافة نسبة محددة من النشاء (10%) عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح. نشير إلى أن العينات المدروسة، كانت على شكل أقراص تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة بعدها تم تغليفها بطبقة من الذهب (نشير إلى أن العينات لم يتم صقلها كما هو معتاد نظراً لهشاشتها). الشكل (III-6) يوضح صور المجهر الإلكتروني الماسح المتحصل عليها، حيث نلاحظ من خلالها أن كل العينات خالية من التشققات، و أنها ذات مظهر مسامي بأحجام مختلفة حسب درجة حرارة المعالجة. الشكل (III-6 أ-) يظهر أن سطح العينة المعالجة

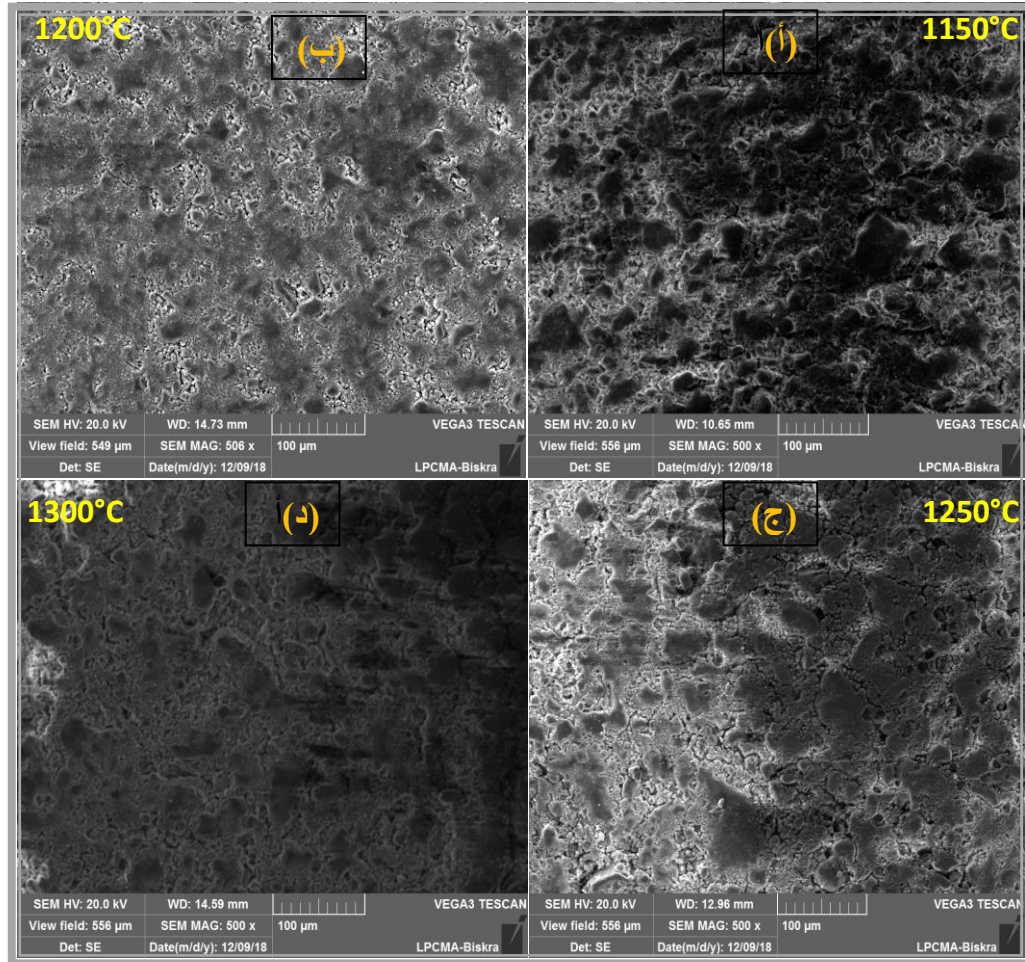
عند درجة الحرارة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) يحتوي على نسبة مسامية معتبرة وبمتوسط حجم المسام صغير و غير متجانس. أما العينة المعالجة عند درجة الحرارة ( $1200^{\circ}\text{C}$ )، فهي تظهر بنسبة مسامية أقل، و متوسط حجم المسام أكبر نوعا ما (الشكل III-6 ب-). أما العينتين المعالجتين عند ( $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ ) لهما نسبة مسامية أقل و متوسط حجم المسام أكبر و توزيع أكثر تجانسا، مقارنة بالعينات السابقة (الشكل III-6 ج و د-). أي كلما زادت درجة الحرارة قلت نسبة المسامية، زاد متوسط حجم المسام و أصبح توزيع حجم المسام أكثر تجانسا. يمكن تفسير ذلك من خلال حدوث التحامات للحبيبات الصغيرة مشكلة حبيبات بحجم أكبر، مما يؤدي إلى تناقص نسبة المسامية، زيادة متوسط حجمها و تجانس توزيعها.



الشكل III-6: صور المجهر الإلكتروني الماسح للمساند المحضرة انطلاقا من (DD1) فقط و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.

نتائج التحليل المورفولوجي للعينات المحضرة من (DD1 مع 10% نشاء) موضحة في الشكل (7-III). تظهر الصور المتحصل عليها أن العينات المعالجة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) ذات مظهر مسامي بنسبة عالية و بأحجام مختلفة (الشكل III-7 أ-). تقل هذه المسامية و يزيد متوسط حجمها كلما زادت درجة حرارة التلييد (الشكل III-7 ب، ج و د-). هذه النتائج، تتوافق مع النتائج المتحصل عليها خلال التحليل باستعمال جهاز قياس

المسامية الزئبقي (Porosimètre à mercure). يمكن تفسير هذه الملاحظات من خلال حدوث التحامات للحبيبات الصغيرة مشكلة حبيبات بحجم أكبر، مما يؤدي إلى انسداد الفراغات و تناقص نسبة المسامية، زيادة متوسط حجم المسام وتجانس توزيعها، وهو نفس التفسير المقدم سابقا.



الشكل (III-7): صور المجهر الإلكتروني الماسح للمساند المحضرة انطلاقاً من (DD1+10% نشاء) و ملبدة عند درجات حرارة مختلفة.

عند مقارنة الشكل المورفولوجي للعينات المحضرة من (DD1) ومن (DD1+10% نشاء)، و من خلال نتائج التحليل بمقياس المسامية الزئبقي، يتضح أن العينات المحضرة من (DD1+10% نشاء)، أكثر مسامية من العينات المحضرة من (DD1) دون إضافة النشاء وبمتوسط حجم المسام أكبر، أي أن إضافة النشاء كعامل مسامي أدى إلى زيادة نسبة المسامية و مضاعفة متوسط حجم المسام مقارنة بالعينات الخالية من النشاء وهي نتائج مماثلة لما تم التوصل إليه في أعمال أخرى حول، تأثير إضافة النشاء على نسبة المسامية وحجم المسام [13].

## III-1-5- تأثير إضافة النشاء على الكتلة الحجمية للعينات المحضرة

العينات المحضرة سابقا على شكل أقراص، قطرها (2cm) و سمكها (0.11cm)، تم بأخذ كتلة قدرها (0.5g) سواء من مسحوق (DD1) دون إضافة، أو من (DD1 + 10% نشاء) و ضغطها بضغط قدره تقريبا (31MPa)، ثم تليدها عند درجات حرارة مختلفة. تم حساب الكتلة الحجمية لها بعد المعالجة الحرارية من العلاقة :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1 - III)$$

كما تم حساب نسبة تقلص العينات من العلاقة التالية:

$$D (\%) = \frac{R_0 - R}{R_0} \quad (2 - III)$$

حيث m: كتلة العينة بعد المعالجة الحرارية بـ (g)،  $R_0$ : قطر العينة الابتدائي قبل التليد (cm)، R: قطر العينة بعد التليد بـ (cm) و V: حجم العينة بعد المعالجة الحرارية بـ ( $cm^3$ ).

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot d \quad (3 - III)$$

علما أن: d يمثل سمك العينة بـ (cm).

النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (III-3) بالنسبة للعينات دون نشاء، وفي الجدول (III-4) للعينات التي تحتوي على النشاء، و منحني تغيّر الكتلة الحجمية لمختلف العينات بدلالة درجات حرارة التليد ممثل في الشكل (III-8).

نلاحظ من خلال القيم الواردة في الجدولين أنه، كلما زادت درجة حرارة التليد نقص قطر العينة وكتلتها، أما نسبة التقلص و الكتلة الحجمية للعينات، فكلما زادت درجة حرارة التليد زادت قيمتهما. يمكن تفسير هذه الملاحظات من خلال ما يحدث خلال عملية التليد، حيث تختفي المواد العضوية فيؤدي ذلك إلى نقصان كتلة العينات، إضافة إلى التحولات الطورية الحاصلة، يحدث تقارب الحبيبات من بعضها البعض. هذا التقارب يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، و بالتالي يؤدي إلى تزايد نسبة تقلص العينات. هذا من جهة، من جهة أخرى عند مقارنة نتائج العينات المحضرة من (DD1) مع تلك بوجود النشاء، فبالنسبة لهذه الأخيرة نلاحظ، أن نسبة التقلص والكتلة الحجمية تكون أقل (الشكل III-8)، أما النقصان في الكتلة فيكون كبيرا. يمكن تفسير هذا الاختلاف إلى استبدال نسبة (10%) من المادة الخزفية (DD1) بـ (10% من النشاء) التي تحترق و تختفي

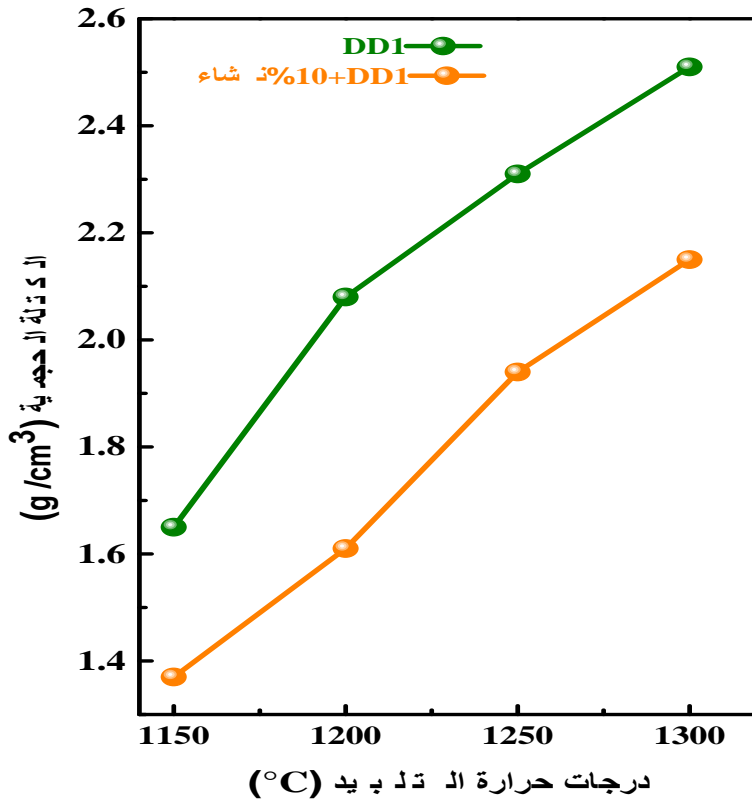
أثناء عملية التلييد وتصيح العينة أخف، أي تناقص الكتلة الحجمية، إضافة إلى كون النشاء عامل مسامي يؤدي إلى تراجع نسبة التقلص.

جدول (III-3): قطر، كتلة و كذا نسبة تقلص العينات المحضرة من الكاولان دون نشاء بدلالة درجة حرارة التلييد.

العينات محضرة من (DD1)				
1300	1250	1200	1150	درجات حرارة التلييد (°C)
1.5	1.56	1.64	1.8	قطر العينة بعد التلييد (cm)
0.4880	0.4870	0.4835	0.4633	الكتلة بعد التلييد (g)
25	22	18	10	نسبة التقلص (%)
2.51	2.31	2.08	1.65	الكتلة الحجمية التجريبية (g/cm <sup>3</sup> )

جدول (III-4): قطر، كتلة، وكذا نسبة تقلص العينات المحضرة من الكاولان مع إضافة النشاء بدلالة درجة حرارة التلييد.

العينات محضرة من (DD1+10% نشاء)				
1300	1250	1200	1150	درجات حرارة التلييد (°C)
1.52	1.6	1.78	1.86	قطر العينة بعد التلييد (cm)
0.4348	0.4330	0.4174	0.4151	الكتلة بعد التلييد (g)
23	20	11	7	نسبة التقلص (%)
2.15	1.94	1.51	1.37	الكتلة الحجمية التجريبية (g/cm <sup>3</sup> )



الشكل (III-8): تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة درجات حرارة التلبد للعينات المحضرة من (DD) و من (DD1) +10% نشاء.

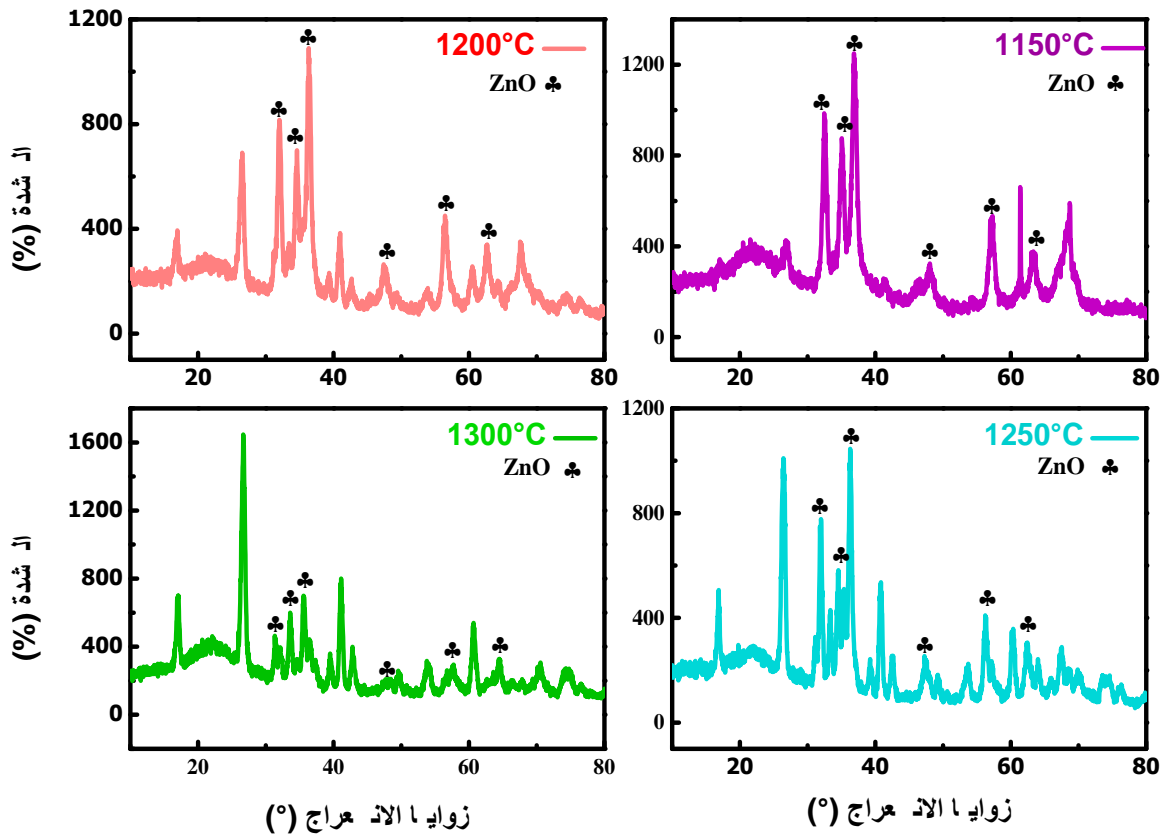
### III-2- تحليل الطبقات الرقيقة

#### III-2-1- تحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (غير المطعم)

بعد تحضير العينات الخزفية المسامية، المكونة من الكاولان المحلية (DD1) و من (DD1) مضاف لها (10%) من مادة النشاء، و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة: (1150°C، 1200°C، 1250°C، 1300°C) تم استعمالها كمساند لترسيب طبقات رقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقي و المطعم. عملية الترسيب تمت بطريقة (سائل-هلام) بتقنية (غمس-سحب). في باقي العمل، سيتم الرمز إلى العينات الخاصة بطبقات أكسيد الزنك المرسبة على المساند المشكلة من (DD1) فقط بالرمز (DD1Zn) وبالرمز (DD1AZn) بالنسبة للطبقات المرسبة على المساند المحضرة من الكاولان (DD1) مضاف لها (10% من النشاء). تم تحليل مختلف العينات المحضرة بمختلف أجهزة التحليل المذكورة سابقا، سنتطرق فيما يلي إلى نتائج التحليل المتحصل عليها حيث، سنتناول في البداية النتائج الخاصة بالعينات من النوع (DD1Zn) ثم بتلك الخاصة بالعينات من النوع (DD1AZn).

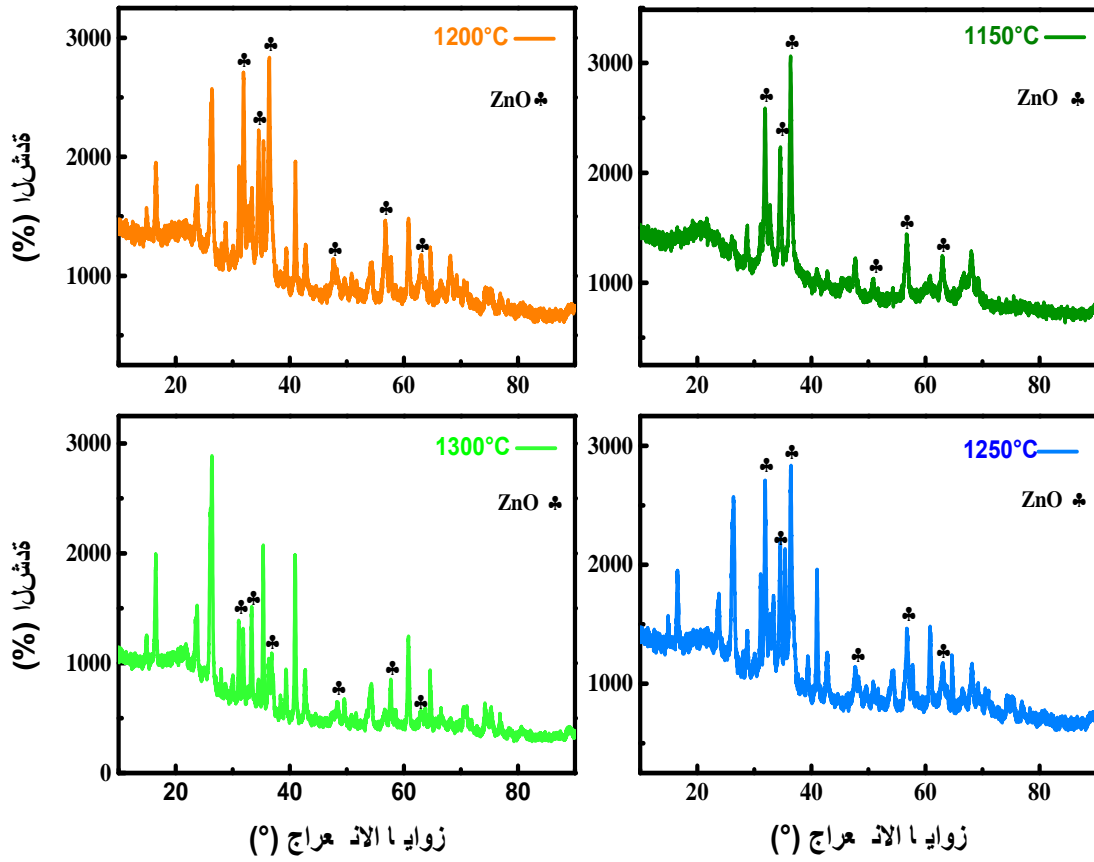
## II-1-1-2- التحليل باستعمال مطياف انعراج الأشعة السينية (DRX)

نتائج تحليل العينات من النوع (DD1Zn) بواسطة إنعراج الأشعة السينية ممثلة في الشكل (III-9). من خلال مخططات الانعراج المتحصل عليها يتضح أن، طبقات أكسيد الزنك المرسبة متبلورة في بنية سداسية كثيفة من النوع الورتزيت (Wurtzite) متعددة البلورات، حيث تظهر هذه المخططات ستة قمم انعراج عند الزوايا: ( $36.55^\circ$ ،  $34.87^\circ$ ،  $32.19^\circ$ ،  $47.95^\circ$ ،  $57.15^\circ$ ،  $63.44^\circ$ )، تتوافق مع المستويات البلورية (100) (002) (101)، (102)، (110) و(103) على الترتيب، و هي متوافقة مع البطاقة المرجعية (1451-36). جميع العينات لا تظهر اتجاه تبلور مفضل، بل هناك ثلاث قمم انعراج كثيفة وهي ملاحظة مسجلة في العديد من الأعمال [14]. إضافة إلى ذلك، تظهر مخططات الانعراج أن شدة خطوط الانعراج الخاصة بأكسيد الزنك تتناقص حسب زيادة درجة حرارة المعالجة للمساند، أي مع تناقص المسامية. يمكن تفسير زيادة شدة القمم بزيادة شدة مسامية المساند بزيادة كمية أكسيد الزنك المرسب على المساحة الفعلية للمسند، أي سمك الطبقات المرسبة على المساند الأكثر مسامية أكبر علما أنه، كلما زاد سمك الطبقات زادت كثافة قمم الانعراج، و هذا ما تم الإبلاغ عنه في بعض الأعمال السابقة [15]. بقية القمم الواضحة على أطياف الانعراج لجميع العينات هي خاصة بأطوار المساند الخزفية (الميليت و الكريستوباليت).



الشكل (9-III): منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1Zn) (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

بالنسبة لمخططات انعراج الأشعة السينية الخاصة بالعينات من النوع (DD1AZn) موضحة في الشكل (10-III). تظهر هذه المخططات خطوط انعراج في نفس زوايا الانعراج بالنسبة للعينات من النوع (DD1Zn) مع تغيرات طفيفة، أي أن طبقات أكسيد الزنك المرسبة متبلورة في نفس البنية و هي الـ وورتزيت (Wurtzite). لكن بالنظر إلى شدة قمم الانعراج في حالة العينات (DD1AZn) أكبر بالمقارنة بشدتها في حالة العينات (DD1Zn)، يمكن تفسير هذا الاختلاف عن طريق الاختلاف في كمية أكسيد الزنك المرسبة على هذه المساند، نتيجة اختلاف مسامية المساند كما في الشكل (11-III)، ما ينتج عنه اختلاف في سمك العينات حيث كلما زاد كتلة الزنك المرسبة، زاد سمك الطبقات مما يزيد من كثافة قمم الانعراج [16].

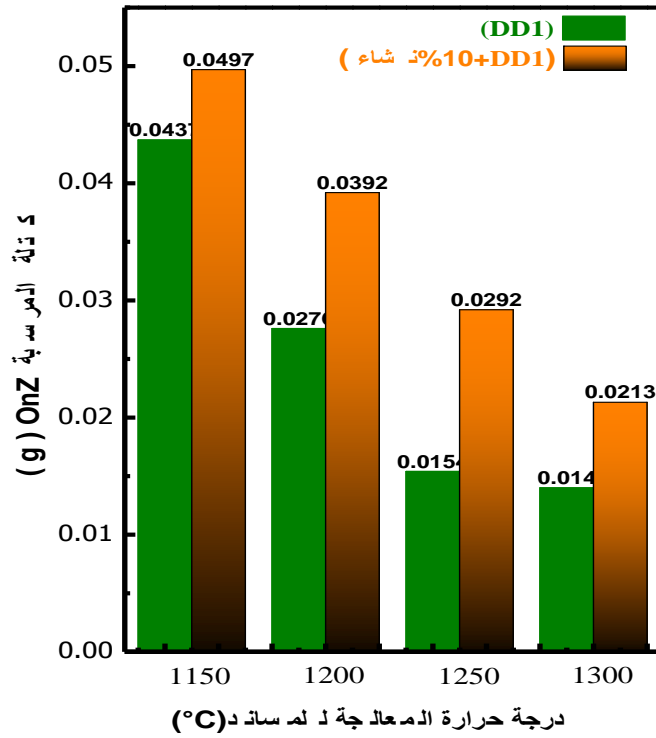


الشكل (III-10): منحنيات انعراج الأشعة السينية DD1AZn (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

بسبب تعذر حساب و تحديد سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي، المرسبة على المساند السابقة وقصد أخذ فكرة على كمية أكسيد الزنك المرسبة، تم قياس كتلة الزنك المرسبة على كل ركيزة من الركائز السابقة. حيث تم حساب قيمة الكتلة المرسبة ( $\Delta m$ ) على كل ركيزة (مسند) و ذلك بوزن الركيزة قبل الترسيب ( $m_1$ )، ثم إعادة وزنها بعد ترسيب الطبقات الرقيقة عليها ومعالجتها حرارياً ( $m_2$ )، و تطبيق العلاقة التالية:

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (4 - III)$$

الشكل (III-11) يمثل قيم كتلة أكسيد الزنك المرسبة ( $\Delta m$ ) على مختلف المساند المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. من خلال هذا الشكل نلاحظ أن، كتلة الزنك المرسبة تتناقص مع درجة حرارة معالجة مختلف المساند. في حين، عند مقارنة قيم ( $\Delta m$ ) بالنسبة للعينتين عند نفس درجة الحرارة نلاحظ أن، كتلة الزنك المرسبة في العينات من النوع (DD1AZn) أكبر من تلك المرسبة في العينات من النوع (DD1Zn). أي أن كتلة أكسيد الزنك المرسبة ترتفع بارتفاع نسبة المسامية في المساند المستعملة.



الشكل (11-III): كتلة أكسيد الزنك المرسبة على نوعين من المساند التي تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة.

### • حجم الحبيبات

بالاعتماد على الشكلين (9-III) و (10-III) و باستعمال علاقة شيرر (II – 9) تم حساب متوسط حجم الحبيبات لكل العينات. النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (5-III) من خلاله نلاحظ أن، متوسط حجم الحبيبات لجميع العينات يتناقص مع تزايد درجة حرارة معالجة المساند المستعملة، أي أن هناك تناسب طردي مع نسبة المسامية في المساند المستعملة. و بالمقارنة بين النوعين من الطبقات نلاحظ أنه، في حالة العينات من النوع (DD1AZn) تكون قيم متوسط حجم الحبيبات أكبر، مقارنة بتلك الخاصة بالعينات من النوع (DD1Zn). يمكن تفسير هذه الملاحظة عن طريق زيادة سمك هذه الطبقات الرقيقة بزيادة مسامية المساند المستعملة، وهذا ما تؤكد كمية أكسيد الزنك الكبيرة المرسبة على المساند الأكثر مسامية مقارنة بالمساند الأخرى، كما هو موضح في الشكل (11-III). وهذه العلاقة الطردية بين حجم الحبيبات و سمك الطبقات الرقيقة المرسبة قد أشارت إليها أيضا أعمال أخرى [17].

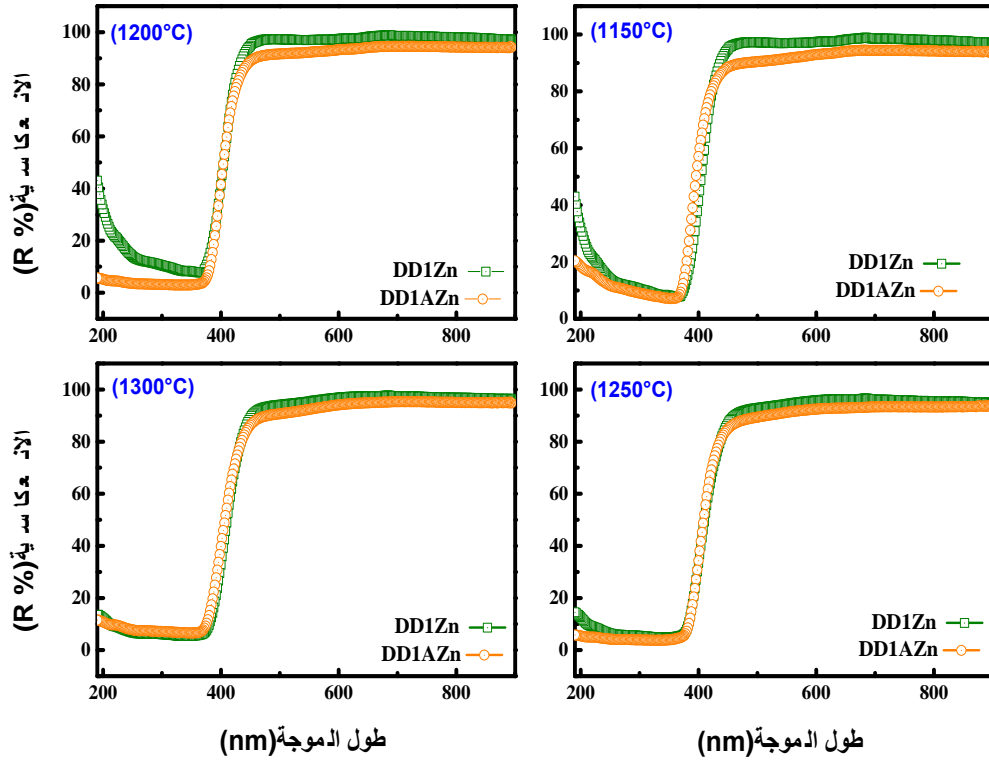
جدول (III-5): قيم متوسط حجم الحبيبات (D) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المرسبة على نوعين من المساند و معالجة عند نفس درجات الحرارة.

العينات	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
DD1Zn	30.35	20.25	18.9	13.48
DD1AZn	40.10	30.27	29.01	15.91

### III-2-1-2- التحليل باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)

دراسة الخصائص الضوئية والبصرية للعينات المحضرة، يتوقف على مناقشة بيانات التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية. تعطي دراسة الخصائص البصرية والمرئية لهذه العينات فكرة على مدى إمكانية تطبيقها في المجال الضوئي خاصة، استعمال هذه العينات كمحفزات ضوئية. في عملنا هذا تمت دراسة الخصائص الضوئية للعينات (DD1Zn) و (DD1AZn) عن طريق دراسة تغير الانعكاسية (R) بدلالة طول الموجة لمختلف العينات، النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (III-12). من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن كل العينات سواء من النوع (DD1AZn) أو من النوع (DD1Zn) لها انعكاسية عالية في المجال المرئي (400nm-800nm) تفوق (90%)، إلا أن قيمة هذه الانعكاسية تختلف باختلاف درجة حرارة معالجة المساند. تأخذ انعكاسية الطبقات الرقيقة المرسبة على المساند المعالجة عند (1300°C) أعلى قيمة حيث تصل إلى (96 بالمئة) و أقل قيمة و التي تقدر ب (94 بالمئة) بالنسبة للطبقات الرقيقة المرسبة على المساند المعالجة عند (1150°C). تتناقص قيمة انعكاسية هذه الطبقات في المجال المرئي كلما اقتربت الأطوال الموجية من القيمة (400nm)، أين تأخذ أصغر قيمة لها في المجال أقل من (400nm). الانعكاسية تصل إلى قيم منخفضة جداً، أقل من (5 بالمئة) و هذا يشير إلى ارتفاع الامتصاصية في هذا المجال الخاص بالأشعة فوق البنفسجية (أكبر من 95%). هذا ما يميز أكسيد الزنك الذي يبدأ مجال امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية عند أقل من (400nm)؛ لأن عند هذه الأطوال الموجية تصبح كل الإلكترونات ذات طاقة أكبر من فجوة الطاقة Eg، فيتم امتصاصها بدل انعكاسها. الطبقات المرسبة على المساند ذات المسامية العالية (DD1AZn) لها أصغر قيم انعكاسية في هذا المجال، ما يعني امتصاصية أعلى (أكبر من 97 بالمئة) مقارنة بالطبقات المرسبة على المساند الأخرى (DD1Zn)، أي أن قيمة الامتصاصية تتناقص مع تناقص نسبة مسامية الركيزة (تتناقص سمك العينات). اختلاف مسامية المساند يجعل كمية أكسيد الزنك النقي المرسبة عليها يختلف، ما يؤثر على سمك الطبقات الرقيقة؛ فكلما زادت المسامية زادت كتلة الزنك المرسبة، أي زيادة سمك الطبقات الرقيقة. التحليل

بالأشعة السينية لهذه الطبقات أوضح، التبلور الجيد للطبقات المرسبة على المساند الأكثر مسامية. حسب ما ورد في بعض الأعمال أن زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة، يؤدي إلى التبلور الجيد [18] ويؤدي التبلور الجيد إلى انخفاض الانعكاسية وزيادة الامتصاصية [19]. القيم الكبيرة لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية يؤهل هذه العينات لاستعمالها في مجال التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية.

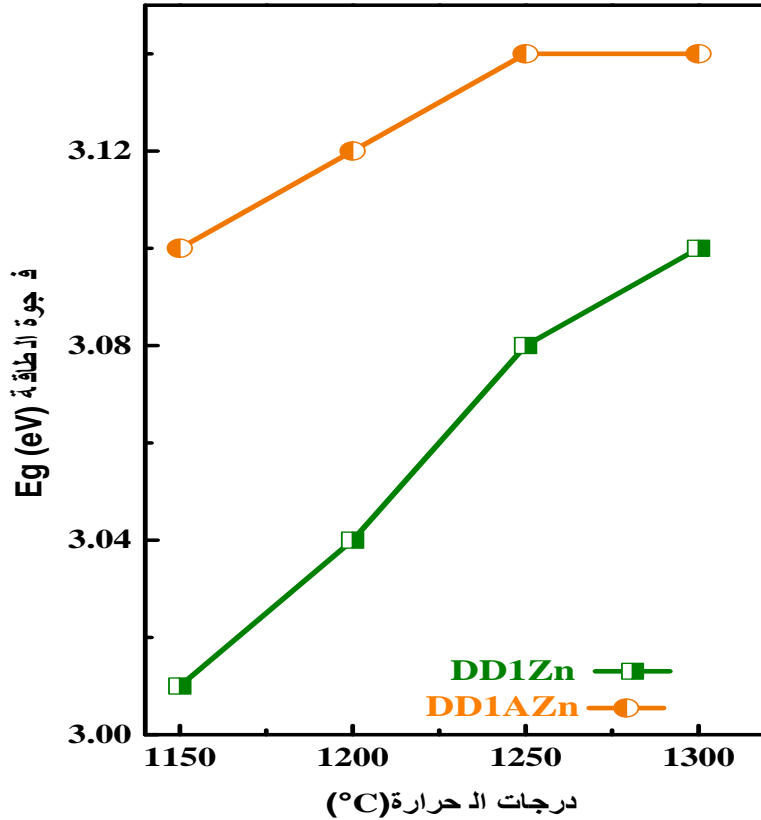


الشكل (12-III): بيان تغيرات الانعكاسية بدلالة طول الموجة للعينات (DD1Zn) و (DD1AZn) (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

### • فجوة الطاقة $E_g$

حساب قيمة فجوة الطاقة  $E_g$  لهذه العينات تم عن طريق، رسم المشتق الأول لمنحنيات الانعكاسية التي من خلالها يتم تحديد ( $\lambda_{max}$ )، ثم تطبيق العلاقة (II – 16). الشكل (13-III) يوضح تغيرات قيم  $E_g$  للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي من النوع (DD1AZn) و من النوع (DD1Zn). من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن، قيم فجوة الطاقة للطبقات الرقيقة تتزايد بتزايد درجة حرارة المعالجة أي كلما تناقصت مسامية المساند. من جهة أخرى عند مقارنة قيم هذه الطاقة نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة للطبقات الرقيقة المرسبة على المساند المحضرة من (DD1+10% نشاء) (DD1AZn) أكبر عند كل درجات الحرارة، و من أجل تقديم تفسير لهذه الملاحظات

نعلم أن، الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لها ارتباط بعدة عوامل منها، سمك الطبقات الرقيقة [20]. بسبب صعوبة تحديد سمك هذه الطبقات تم تحديد كتلة ZnO المرسبة على هذين النوعين من المساند، كما هو وارد في الشكل (III-11). قلنا سابقا أن زيادة المسامية للركيزة يزيد من سمك الطبقة الذي يزيد من حجم الحبيبات، مما يؤدي الى، زيادة الامتصاصية وعليه نقص قيمة فجوة الطاقة Eg. وهي نفس العلاقة التي ظهرت في أعمال أخرى [21].

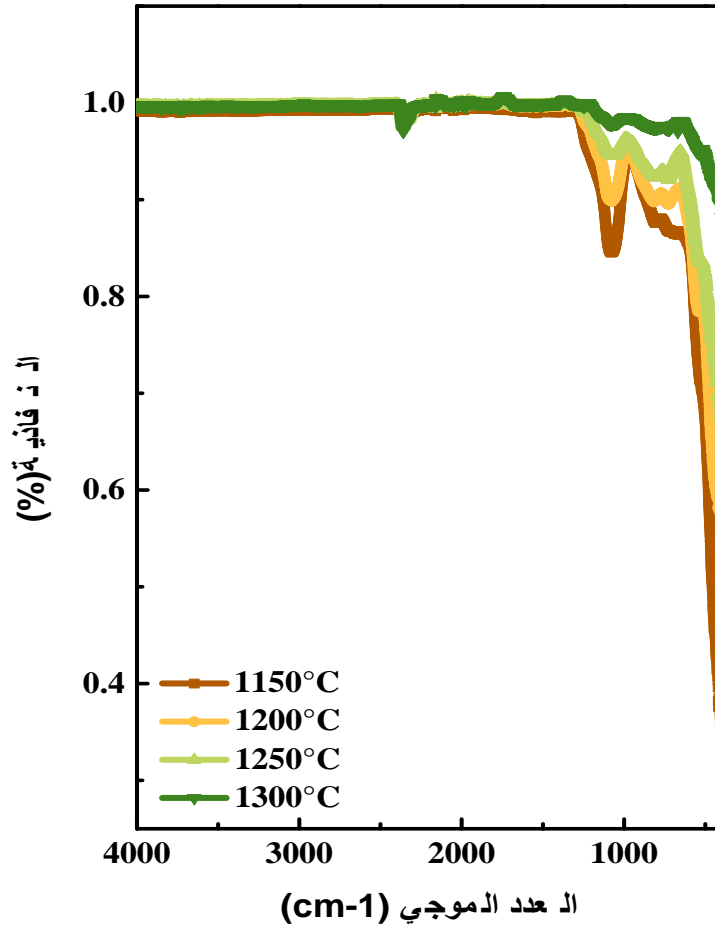


الشكل (III-13) قيم فجوة الطاقة Eg للعينات (DD1Zn) و (DD1AZn) (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

### II-3-1-2- التحليل باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

الشكل (III-14) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات (DD1AZn)، وذلك بمسح المجال (من  $400\text{cm}^{-1}$  إلى  $4000\text{cm}^{-1}$ ) إلا أنه، نهتم أكثر بالمجال الممتد بين: ( $1500\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ ) على اعتبار أن ترددات الامتصاص للروابط التي تتوفر عليها هذه العينات تنتمي لهذا المجال. من خلال المنحنيات نلاحظ وجود قمم امتصاص بجوار ( $427\text{cm}^{-1}$ ) تعود إلى اهتزاز الرابطة [22] (Zn-O)، و من جهة أخرى خارج هذا المجال أي أكبر من ( $1500\text{cm}^{-1}$ ) لا توجد قمم امتصاص في هذه العينات وإن وجدت فهي تعود إلى  $\text{CO}_2$  الممتز أو (H-O) العائدة لبخار الماء (الرطوبة). كذلك من خلال مقارنة هذه المنحنيات المتحصل عليها نلاحظ

تناقص في شدة امتصاص الرابطة Zn-O تدريجياً حيث، أكبر قيمة توافق العينات (DD1AZn)(1150°C) هذه العينات كما سبق الإشارة إليه سابقاً، سمك هذه الطبقات أكبر مقارنة بالعينات الأخرى.

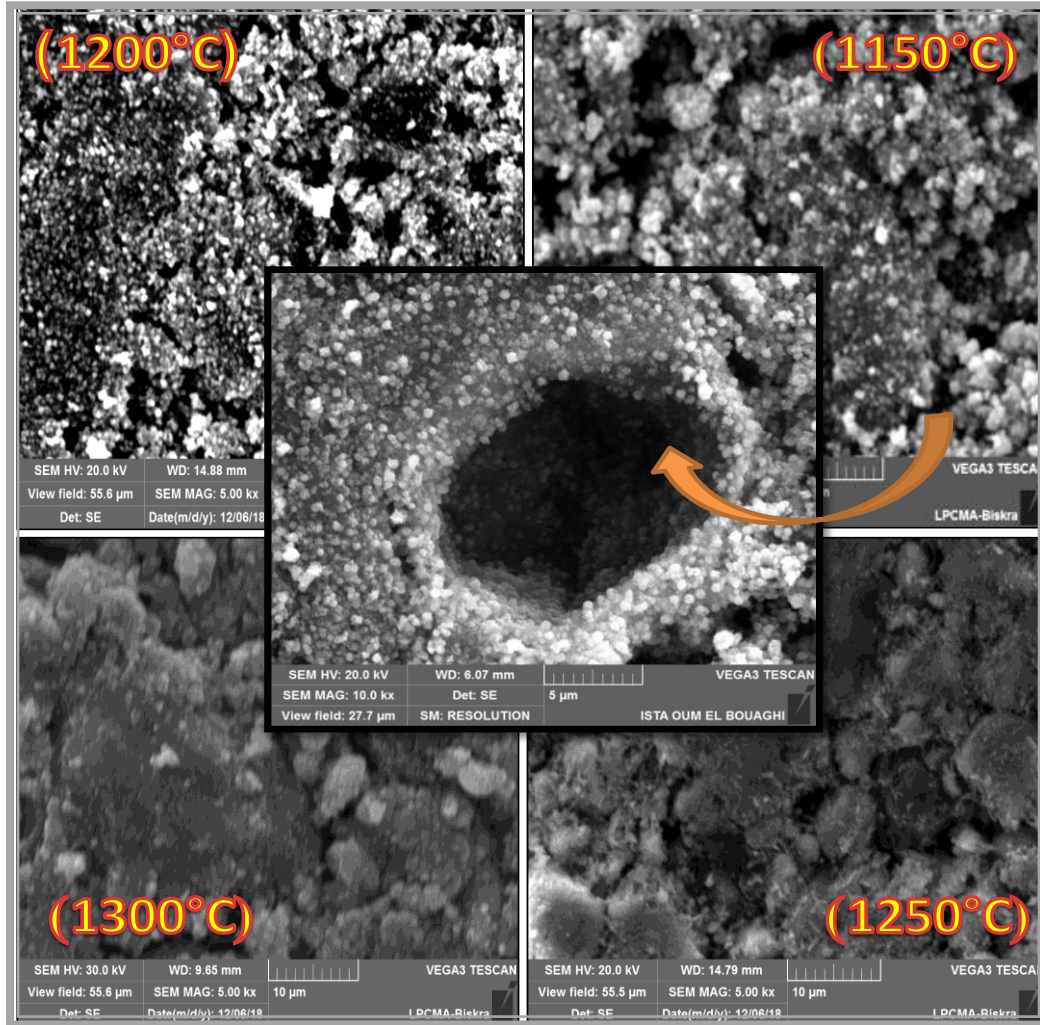


الشكل (III-14): منحنيات أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات (DD1AZn) (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

### III-2-1-4- التحليل باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

الشكل (III-15) يوضح صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات من النوع (DD1AZn) لمختلف درجات حرارة تلييد المساند (1150°C، 1200°C، 1250°C و 1300°C)، بعد ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي عليها بتقنية (غمس- سحب). نلاحظ من خلال الصور الواردة في هذا الشكل (III-15) المظهر المسامي للعينات، خاصة المعالجة عند درجتي الحرارة (1150°C و 1200°C) كما تظهر هذه الصور تشكل بلورات الزنك على كامل سطح الركيزة. علاوة على ذلك، تظهر الصورة المكبرة لأحد المسامات تشكل بلورات الزنك بشكل متجانس دون تكتلات زائدة على الجدران الداخلية للمسامات، وهو الغاية المرجوة من هذا العمل وبهذا يمكن القول أن تقنية (غمس- سحب) فعالة في إيصال المحلول الهلامي لأكسيد الزنك إلى داخل المسامات، و طلائها بهذا المحلول؛ لنحصل فيما بعد على مساحة إضافية مغطاة ببلورات أكسيد الزنك وعليه

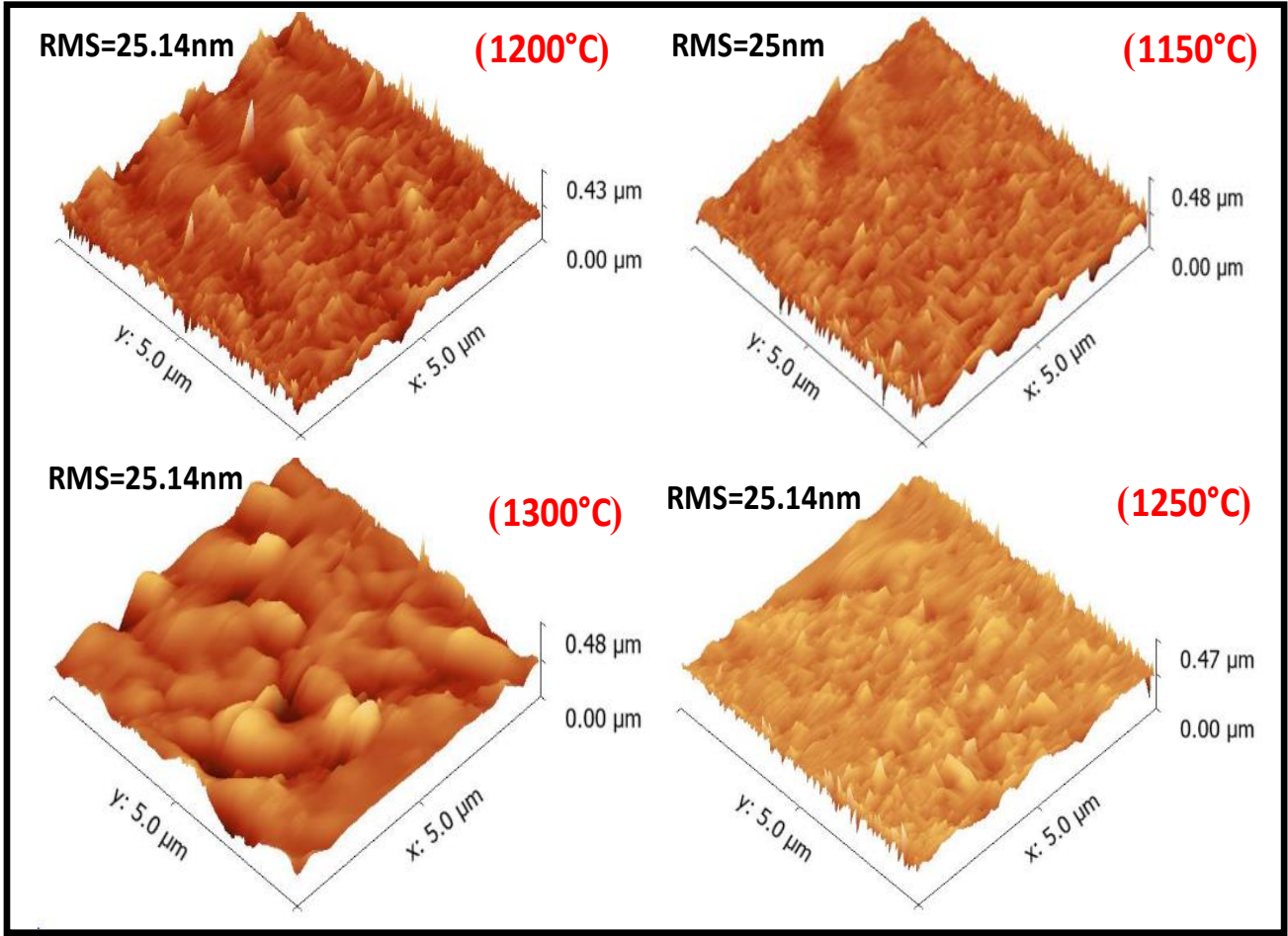
تمت زيادة المساحة الفعالة للمحفز دون زيادة مساحة الركيزة، التي تعتبر صغيرة جدا مقارنة بالمسند الزجاجية المستعملة في العديد من الأعمال.



الشكل (III-15): صور المجهر الالكتروني الماسح للعينات (DD1AZn) (المسند ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

### III-2-1-5- التحليل باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)

الشكل (III-16) يوضح صور ثلاثية الأبعاد ( $5\mu m. 5\mu m$ ) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي المرسبة على المسند الخزفية دون نشاء (DD1). من خلال هذه الصور نلاحظ أن سطح العينات به خشونة لكن هذه الخشونة غير معتبرة. من جهة أخرى نلاحظ أن معدل الجذر التربيعي للخشونة (RMS) بالنسبة لجميع العينات متساوي تقريبا.



الشكل (III-16): صور مجهر القوة الذرية ثلاثية الأبعاد ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) للعينات DD1Zn (المساند المستعملة ملبدة عند درجات حرارة مختلفة).

### III-2-2- تحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك غير النقي (المطعم)

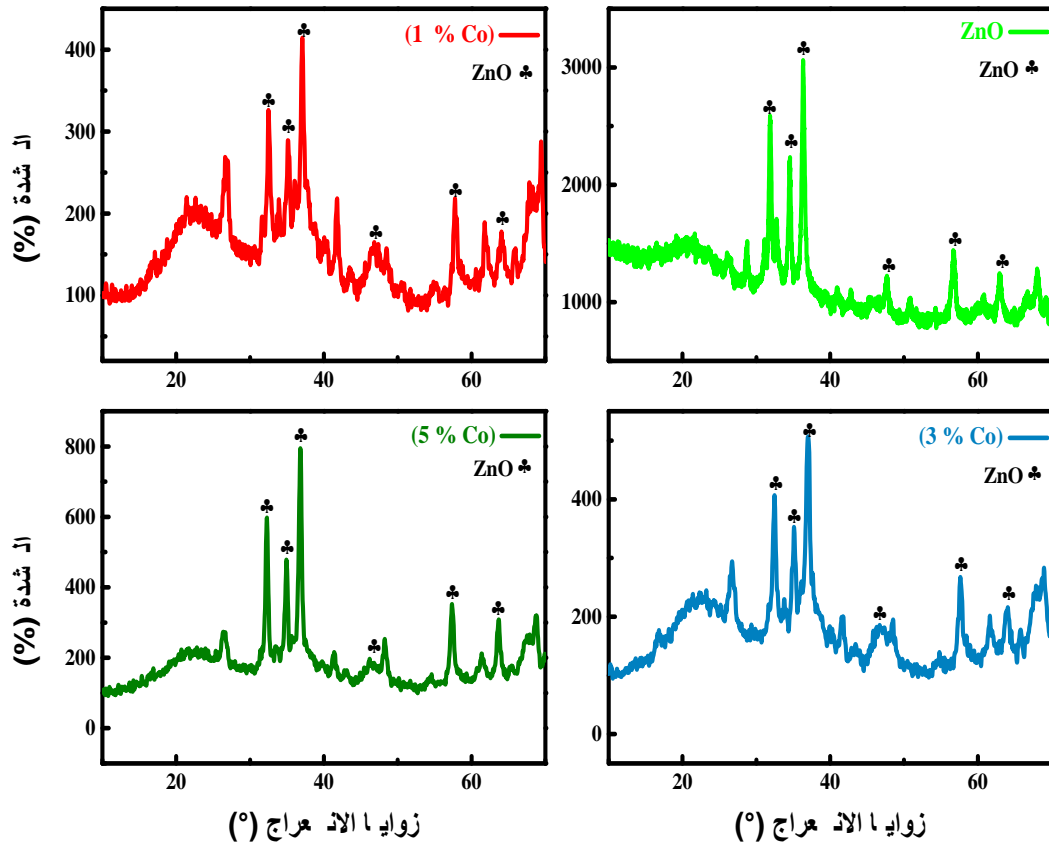
بعد اختبار الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO)، المرسبة على مختلف أنواع المساند، النوع الأول محضرة من (DD1) (DD1Zn) و النوع الثاني محضرة من (DD1+10% نشاء) (DD1AZn) في إزالة الملون (Orange II) من المياه الملوثة به حيث أبدت هذه الأخيرة، نجاعة عالية في عملية التنقية، خاصة بالنسبة لتلك المعالجة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) (سنتطرق لذلك في الفصل الرابع). تم اخضاع هذا النوع من العينات (DD1AZn) للتطعيم للتحسين من فعاليتها في عملية التحفيز الضوئي. التطعيم تم بالكوبالت Co و (سيرمز لهذه العينات بـ (DD1AZnCo)) وبالألومنيوم (Al) (سيرمز لهذه العينات بـ (DD1AZnAl))، التطعيم تم بنسب مختلفة لكلا العنصرين، حيث كان بـ (1%، 3% و 5%) بالنسبة لعنصر الكوبالت و بـ (3%، 5% و 7%) بالنسبة لعنصر الألومنيوم. أثبتت دراسات سابقة أن التطعيم بالكوبالت والألمنيوم له تأثير إيجابي على نشاط التحفيز الضوئي للمساحيق النانوية، و كذا الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك تحت الأشعة فوق البنفسجية أو أشعة الشمس، و كان ذلك من خلال، انقاص حجم الحبيبات بالنسبة للتطعيم بالكوبالت، زيادة الامتزاز و منع إعادة

التركيب للأزواج (الكترن-ثقب) بالنسبة للألمنيوم. فيما يلي سنقوم بدراسة هذه العينات و تحليلها ب: جهاز انعراج الأشعة السينية، مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، مطياف الأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني الماسح بالإضافة إلى التحليل بمجهر القوة الذرية.

### III-2-2-1- الطبقات الرقيقة المطعمة بالكوبالت (DD1AZnCo) Co

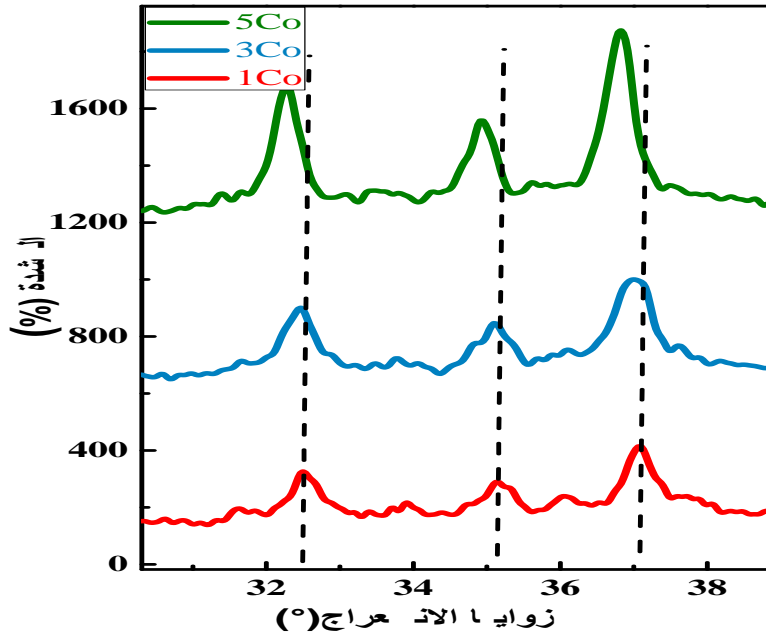
#### III-2-2-1-1- التحليل بجهاز انعراج الأشعة السينية (DRX)

لتحديد البنية البلورية والأطوار الناتجة للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بنسب مختلفة من الكوبالت Co (1%، 3%، و 5%) (أي العينات من النوع DD1AZnCo)، تم تحليلها عن طريق جهاز انعراج الأشعة السينية في مجال  $2\theta$  بين: ( $10^\circ$  و  $70^\circ$ ). النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (III-17)، من خلال هذه الأطياف نلاحظ أن، مختلف العينات متبلورة دائما وفق بنية وورترزيت السداسية، مع وجود العديد من القمم، هذه القمم تتوافق مع مستويات الانعراج التالية: (100)، (002)، (101)، (102)، (110) و (103) عند الزوايا: ( $32.43^\circ$ ،  $34.87^\circ$ ،  $36.78^\circ$ ،  $46.95^\circ$ ،  $63.97^\circ$ ،  $57.55^\circ$ ) على الترتيب، مع ملاحظة أن شدة الخطوط المنعرجة تختلف نوعا ما عن شدة الخطوط المنعرجة قبل عملية التطعيم بالكوبالت، و أن شدة الخطوط الثلاثة الأكثر كثافة في جميع العينات المطعمة أقل مقارنة بالعيينة النقية، إلا أن شدة هذه القمم تتزايد مع ارتفاع نسبة التطعيم بالكوبالت وهي نفس الملاحظة المسجلة في الأعمال التي قام بها (William Vallejo) و فريقه [23]. إضافة إلى ذلك انزياح هذه القمم نحو اليسار مقارنة بالعيينة النقية، لكن هذا الانزياح يتناقص مع زيادة نسبة التطعيم. بالإضافة إلى ذلك، هناك زيادة في عرض هذه القمم، مما يشير إلى احتمال تناقص حجم الحبيبات.



الشكل (III-17): أطياف انعراج الأشعة للعينات (DD1AZnCo) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^\circ\text{C}$ )

إنزياح قمم الانعراج في العينات (DD1AZnCo) نحو الزوايا الصغيرة مع زيادة نسبة التطعيم بالكوبالت موضحة في الشكل (III-19)، هذا الإنزياح نحو الزوايا الصغيرة يفسر عادة بوجود اجهادات شد ناتجة عن دمج أيونات الكوبالت ثنائية التكافؤ ( $\text{Co}^{+2}$ ) في الخلية الأساسية لأكسيد الزنك، و يؤدي ذلك الى حدوث تغيير في ثوابت الشبكة البلورية؛ يعود هذا التغيير في ثوابت الشبكة البلورية إلى اختلاف نصف قطر شوارد الكوبالت ( $0.58 \text{ \AA}$   $\text{Co}^{+2}$ ) عن نصف قطر شوارد الزنك ( $0.60 \text{ \AA}$   $\text{Zn}^{+2}$ )، الذي يحتل مكانه في بلورة أكسيد الزنك، من جهة أخرى لم يتم تسجيل أي قمم إضافية خاصة بأطوار ثانوية كمعدن الكوبالت أو أكاسيد الكوبالت مثلا. وهذا دليل على استبدال ذرات الكوبالت مكان ذرات الزنك في بلورة أكسيد الزنك.



الشكل (III-18): انحراف قمع الانعراج بدلالة نسبة التطعيم بالكوبالت Co للعينات (DD1AZnCo) (المساعد المستعملة ملبدة عند 1150°C)

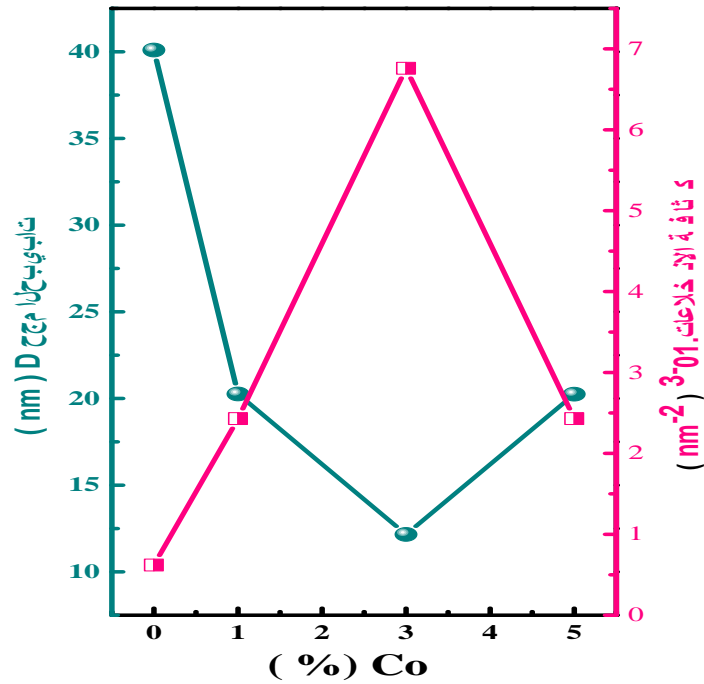
#### • حجم الحبيبات

انطلاقاً من أطيف الانعراج السابقة (الشكل III-17) و بتطبيق علاقة شيرير (العلاقة II – 9) تم حساب متوسط حجم الحبيبات. تغيرات قيم متوسط حجم الحبيبات (D) مع نسبة التطعيم بالكوبالت موضحة في الشكل (III-19). من خلال هذا الشكل نلاحظ تناقص في متوسط حجم الحبيبات مع الزيادة في نسبة التطعيم بالكوبالت من (0%) إلى (3%)، حيث كان متوسط حجم الحبيبات في جوار (40.1nm) من أجل أكسيد الزنك النقي ثم تنخفض لتصل إلى (12.16nm) من أجل نسبة التطعيم بالكوبالت تساوي (3%)، ثم تعود لترتفع قليلاً من أجل نسبة التطعيم تقدر بـ (5%) لتصبح (20.26nm). هذه النتائج توضح أن التطعيم بالكوبالت يؤدي إلى النقصان في حجم الحبيبات، هذه النتائج متوافقة مع بعض الأعمال المنجزة سابقاً [24, 25].

#### • كثافة الانخلاعات

من جهة أخرى، نظراً لما تسببه الانخلاعات من إجهادات داخلية ارتأينا حساب كثافتها، حيث تعرف كثافة الانخلاعات على أنها عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في البلورة. يتم حساب كثافة الانخلاعات بتطبيق العلاقة (II – 3). منحني تغير كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم بالكوبالت موضح أيضاً في الشكل (III-19). في حالة الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي، والمطعم بالكوبالت المدروسة (DD1AZnCo) نلاحظ أن، كثافة الانخلاعات تزايد كلما زادت نسبة التطعيم بالكوبالت من (0%) إلى (3%)، بعدها تتناقص قليلاً كثافة هذه الانخلاعات في حالة التطعيم بنسبة (5%). يمكن القول أن زيادة

كثافة الانخلاعات راجع إلى الزيادة في سمك الفيلم، لأنه كلما زاد سمك الفيلم زاد السطح الفاصل بين الركيزة والفيلم ومنه زادت كثافة الانخلاعات.



الشكل (III-19): تغيرات متوسط حجم الحبيبات و كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم بالكوبالت للعينات (DD1AZnCo) (المساند المستعملة ملبدة عند 1150°C).

#### • ثوابت الشبكة و حجم الخلية

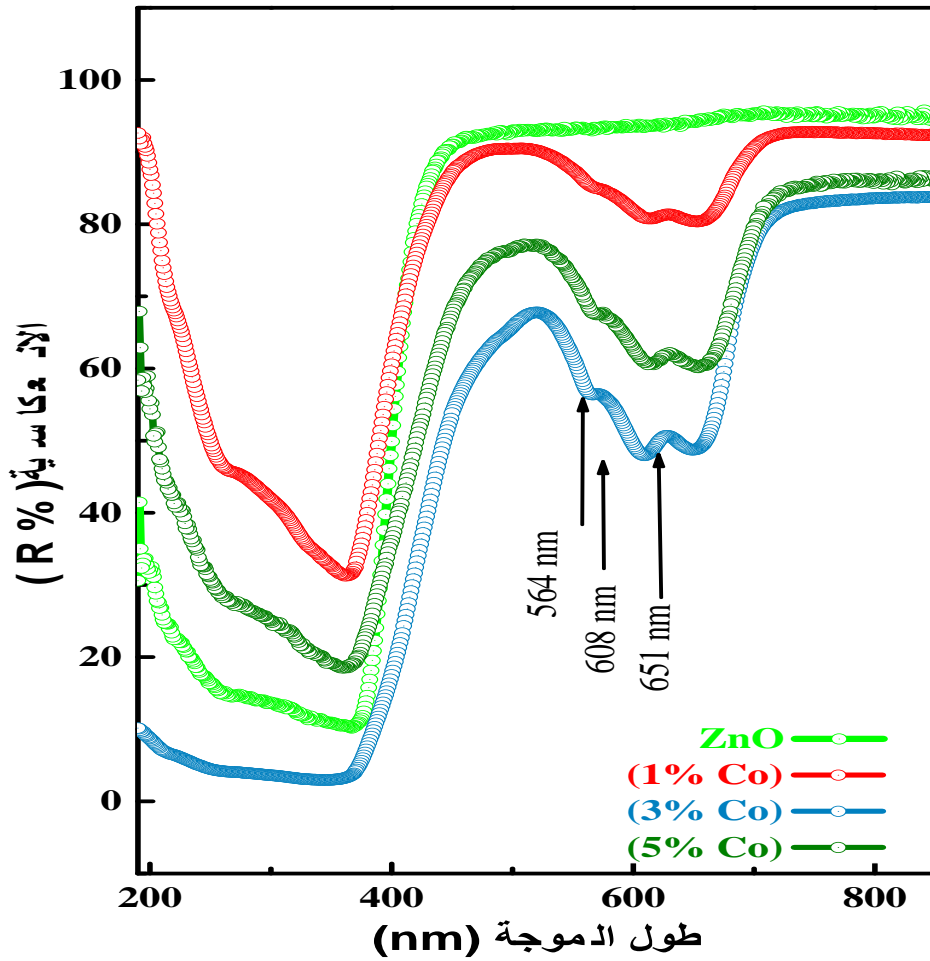
بالإضافة لمتوسط حجم الحبيبات و انطلاقاً من هذه الأطياف يمكننا أيضاً حساب ثوابت الخلية a و c، من العلاقات (II - 6) و (II - 7) على الترتيب، كما يمكن حساب حجم الخلية الأساسية لأكسيد الزنك من العلاقة (II - 8). النتائج المتحصل عليها واردة في الجدول (III-6). من خلال هذا الأخير نلاحظ أن، قيم ثوابت الخلية (a) تتزايد قيمتها من القيمة (3.12) إلى القيمة (3.17)، مع تزايد نسبة التطعيم من النسبة (0%) إلى النسبة (5%). يمكن تفسير هذه الزيادة على أنها ناتجة عن استبدال أيون الزنك ( $Zn^{2+}$ ) الذي نصف قطره (0.60 Å) بأيون الكوبالت ( $Co^{2+}$ ) الذي نصف قطره (0.78 Å)، نتيجة هذه الزيادة في هذه الثوابت نلاحظ تزايد في حجم الخلية من القيمة (43.83 (A<sup>0</sup>)<sup>3</sup>) إلى القيمة (44.81 (A<sup>0</sup>)<sup>3</sup>) عندما يتغير تركيز الكوبالت من القيمة (0%) إلى القيمة (5%)، إضافة إلى أن المعامل ( $\frac{c}{a}$ ) بالنسبة لجميع العينات المطعمة أقل مقارنة بالعيينة النقية، ويمكن إرجاع ذلك أيضاً إلى شغور مواضع الأكسجين.

جدول (III-6): ثوابت الشبكة و حجم الخلية للعينات (DD1AZnCo) بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم 1451-36.

المعامل $\frac{c}{a}$	حجم الخلية $V(A^0)^3$	$c (A^0)$	$2\theta (^\circ)$	ثابت الخلية $a = b(A^0)$	$2\theta (^\circ)$	العينات (DD1AZnCo)
1.702	43.83	5.1401	34.87	3.12	32.81	(0%Co)
1.667	43.90	5.2532	34.10	3.15	32.51	(1%Co)
1.662	44.18	5.2541	34.09	3.16	32.40	(3% Co)
1.658	44.81	5.2577	34.07	3.17	32.19	(5% Co)

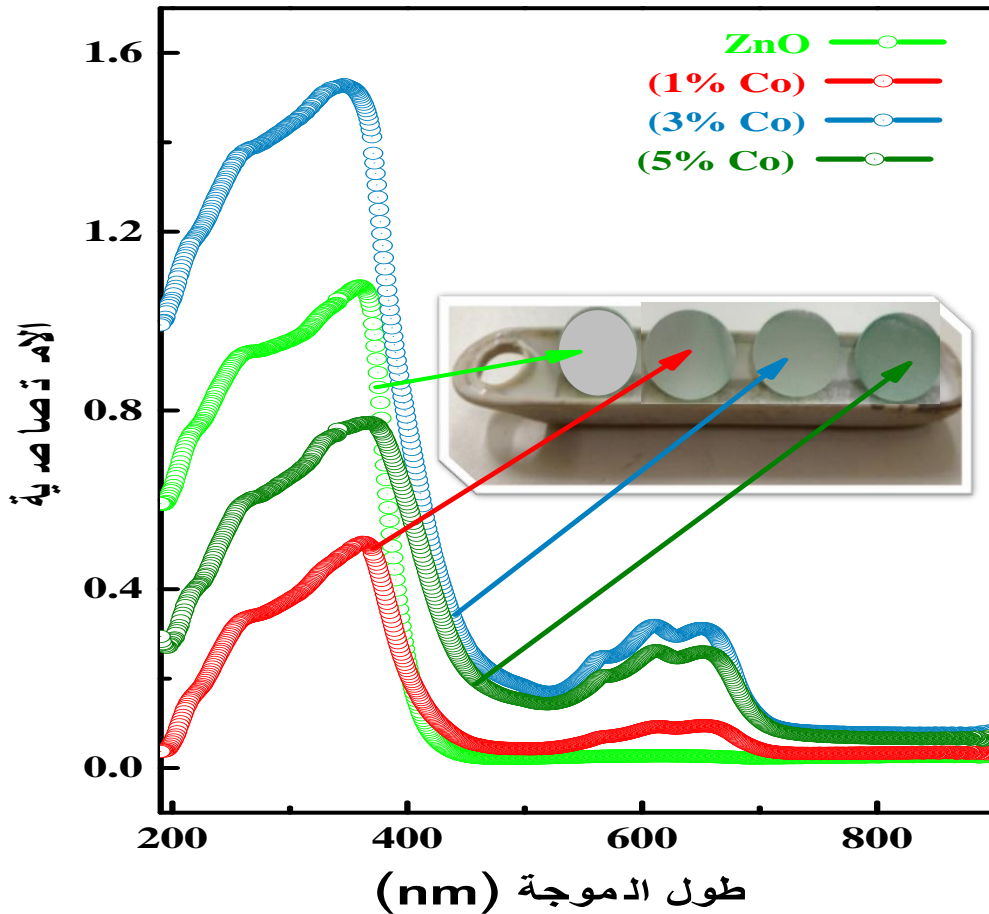
### III-2-1-2-2-2- التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-vis)

من أجل دراسة الخصائص الضوئية وتحديد بعض الثوابت المتعلقة بها، منها فجوة الطاقة  $E_g$  على وجه الخصوص، تم قياس كل من الانعكاسية و الامتصاصية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت في المجال (190nm-900 nm). تضمنت دراسة الخصائص البصرية دراسة تأثير التطعيم بالكوبالت على الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي. الشكل (III-20) يوضح منحنى تغيرات الانعكاسية لهذه الطبقات الرقيقة بدلالة طول الموجة، من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن الانعكاسية لجميع العينات تتعدى (80%) في المجال المرئي، تأخذ أكبر قيمة لها و هي (95.68%) من أجل العينات من النوع (DD1AZn). أما بالنسبة للعينات من النوع (DD1AZnCo) أي العينات المطعمة، فقيمة الانعكاسية لها تكون أقل حيث تصل إلى (92.77%، 83.83% و 86.43%) من أجل نسب التطعيم بالكوبالت (1%، 3% و 5%) على الترتيب. يمكن تفسير هذا التناقص في قيم الانعكاسية للعينات المطعمة في المجال المرئي بزيادة امتصاصية هذه العينات بعد التطعيم بالكوبالت، من جهة أخرى تتناقص قيمة الانعكاسية لجميع العينات كلما اقتربنا من مجال الأشعة فوق البنفسجية وتأخذ أصغر القيم بجوار (400nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الخاصة بأكسيد الزنك (ZnO) [26]. كما يمكن ملاحظة تزايد نطاق الامتصاص في حالة التطعيم بنسبة (3%) و (5%) أي، انزياح في مجال الامتصاص لهاتين العينتين في اتجاه الأطوال الموجية الأكبر، مما يوحي باحتمال تناقص قيمة فجوة الطاقة مع تزايد نسبة التطعيم بالكوبالت.



الشكل (III-20): أطياف الانعكاسية للعينات (DD1AZnCo) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

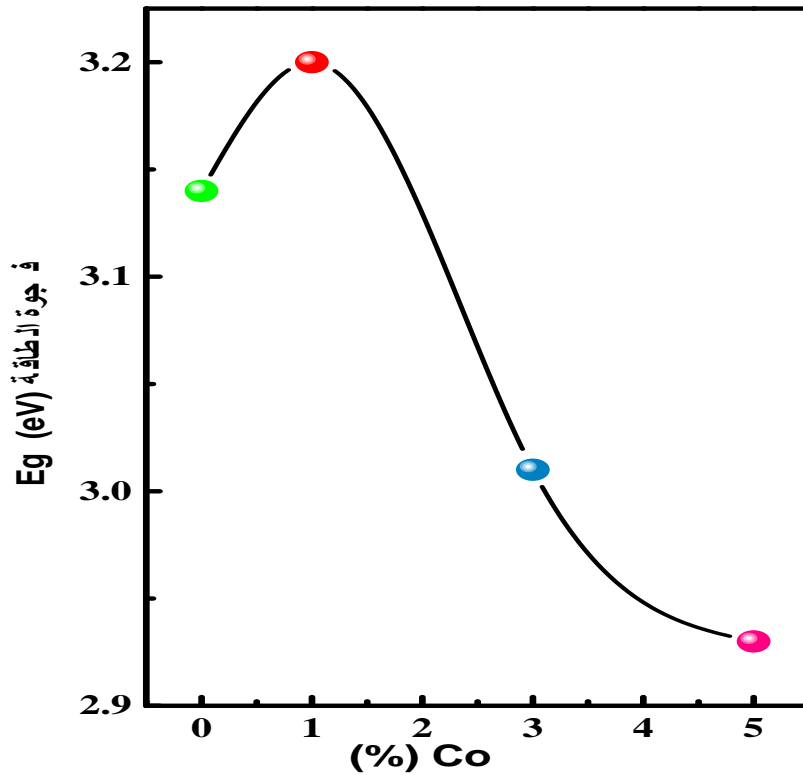
يمثل الشكل (III-21) تغيرات الامتصاصية بدلالة طول الموجة للعينات من النوع (DD1AZnCo) المطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت Co (1%، 3% و 5%). من خلال هذه الأطياف نلاحظ أن، الامتصاصية للعيينة النقية في المجال المرئي شبه معدومة؛ لأن أكسيد الزنك أبيض اللون ولا يمتص الضوء في المجال المرئي، إلا أنه نلاحظ وجود قمم امتصاص في المجال المرئي عند الأطوال الموجية (564nm)، (608nm) و(651nm). مع تسجيل تحول لون العينات المطعمة بالكوبالت إلى اللون الأخضر، كما تظهره الصورة المدرجة داخل الشكل (III-21). يمكن أن يكون سبب هذه القمم هو الانتقالات (d-d) الخاصة بشوارد  $(\text{Co}^{+2})$  و عدم الإشارة إلى وجود أطوار ثنائية لأكاسيد الكوبالت كما جاء في نتائج التحليل بانعراج الأشعة السينية، هذه النتائج تؤكد الاستبدال الجيد لشوارد الزنك  $(\text{Zn}^{+2})$  بشوارد الكوبالت  $(\text{Co}^{+2})$ ، حسب ما ورد في عمل أنجز من طرف (Abeer Salah) و فريقه. خلال هذا العمل، تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك مطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت عن طريق تقنية الرش الحراري، حيث أظهرت النتائج الواردة فيه تحول لون العينات من اللون الشفاف إلى اللون الأخضر، مع ظهور نفس قمم الامتصاص السابقة في المجال المرئي [27].



الشكل (21-III): أطياف الامتصاصية للعينات (DD1AZnCo) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

### • فجوة الطاقة $E_g$

تم حساب فجوة الطاقة  $E_g$  انطلاقاً من بيانات الانعكاسية وبتطبيق العلاقة (II - 16). قيم فجوة الطاقة للمركبات النانوية لأكسيد الزنك المطعمة بالكوبالت تتعلق بعدة عوامل، نذكر منها نسبة التطعيم [28] و عدد الطبقات المرسبة [29]. في هذا العمل بعد التطعيم بالكوبالت لوحظ، تزايد في قيمة فجوة الطاقة من أجل نسبة التطعيم (1%)، ثم تنخفض قيمتها كلما زادت نسبة التطعيم من أجل التطعيم بالكوبالت بالنسب (3% و 5%). يمكن إرجاع ذلك إلى التفاعلات المدارية الحاصلة بين حزمة التوصيل المكونة من (Zn و Co) من جهة، ومن جهة أخرى حزمة التكافؤ المكونة من الأكسجين (O) حيث كلما زاد تركيز ( $\text{Co}^{2+}$ ) كلما كانت انتقالات (d-d) لأيونات ( $\text{Co}^{2+}$ ) ذات حالة الدوران العالية أقوى. يمكن أن يكون سبب إزاحة الطول الموجي الأعلى الملحوظ لحافة النطاق هو، نقل الشحنة بين الإلكترون "d" للمعدن الانتقالي (Co) وحزمة التوصيل أو التكافؤ لـ (ZnO). يؤدي تفاعل التبادل هذا إلى خفض حزمة التوصيل ورفع حزمة التكافؤ، مما يؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة. هذا التفسير تم تقديمه في العديد من الأعمال السابقة [30].



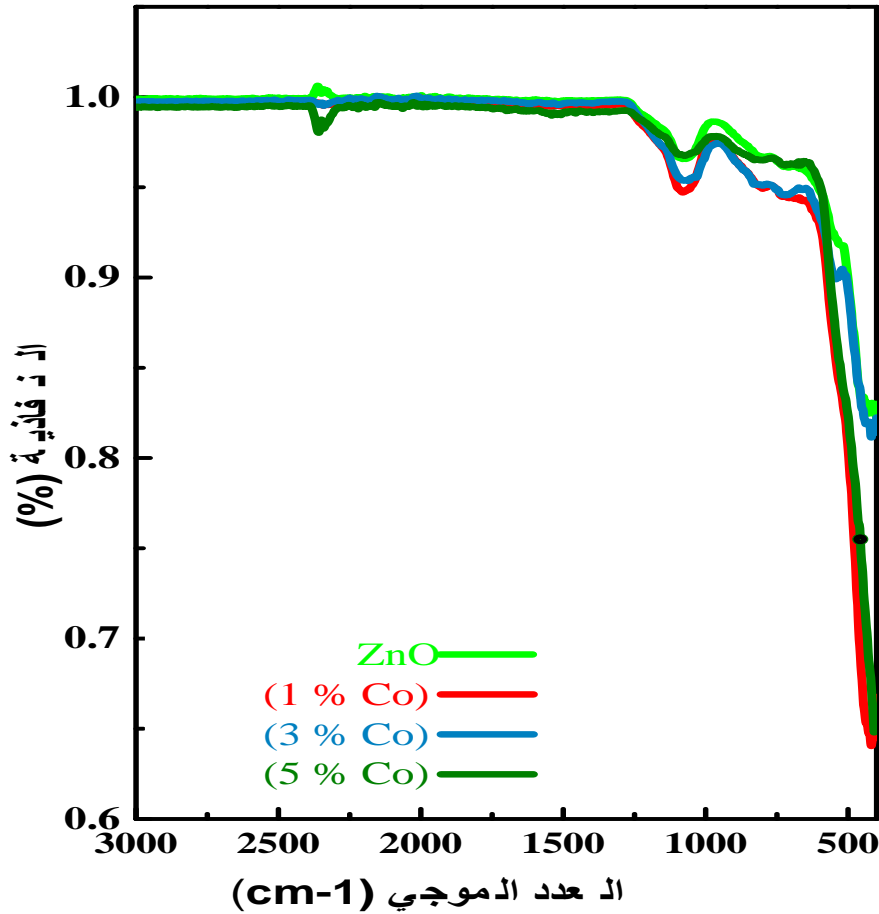
الشكل (III-22): قيم فجوة الطاقة بدلالة تركيز الكوبالت Co للعينات (DD1AZnCo)

(المساند المستعملة ملبدة عند 1150°C)

### III-2-2-1-3- التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تم استخدام مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء لتحليل الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالكوبالت بنسب مختلفة (1%، 3%، 5%) (DD1AZnCo). الشكل (III-23) يمثل منحنيات التحليل بالأشعة تحت الحمراء، التي تم الحصول عليها وذلك بمسح المجال ( $400\text{cm}^{-1}$ - $4000\text{cm}^{-1}$ ) أثناء التحليل. هذه المنحنيات سمحت بتحديد قيم النفاذية و العدد الموجي الموافق و كذا طبيعة الاهتزاز الموافق. من خلال هذه المنحنيات يتضح، أن الرابطة (Zn-O) تظهر عند حوالي ( $400.17\text{cm}^{-1}$ ) في العينة النقية وعند (410.19  $\text{cm}^{-1}$ ،  $419.90\text{cm}^{-1}$  و  $418.68\text{cm}^{-1}$ ) بالنسبة للعينات المطعمة بالكوبالت بالنسب 1%، 3% و 5% على الترتيب. بالنسبة لقم الامتصاص الظاهرة عند ( $1075.2\text{cm}^{-1}$  و  $2567.2\text{cm}^{-1}$ ) فهي خاصة بالروابط:

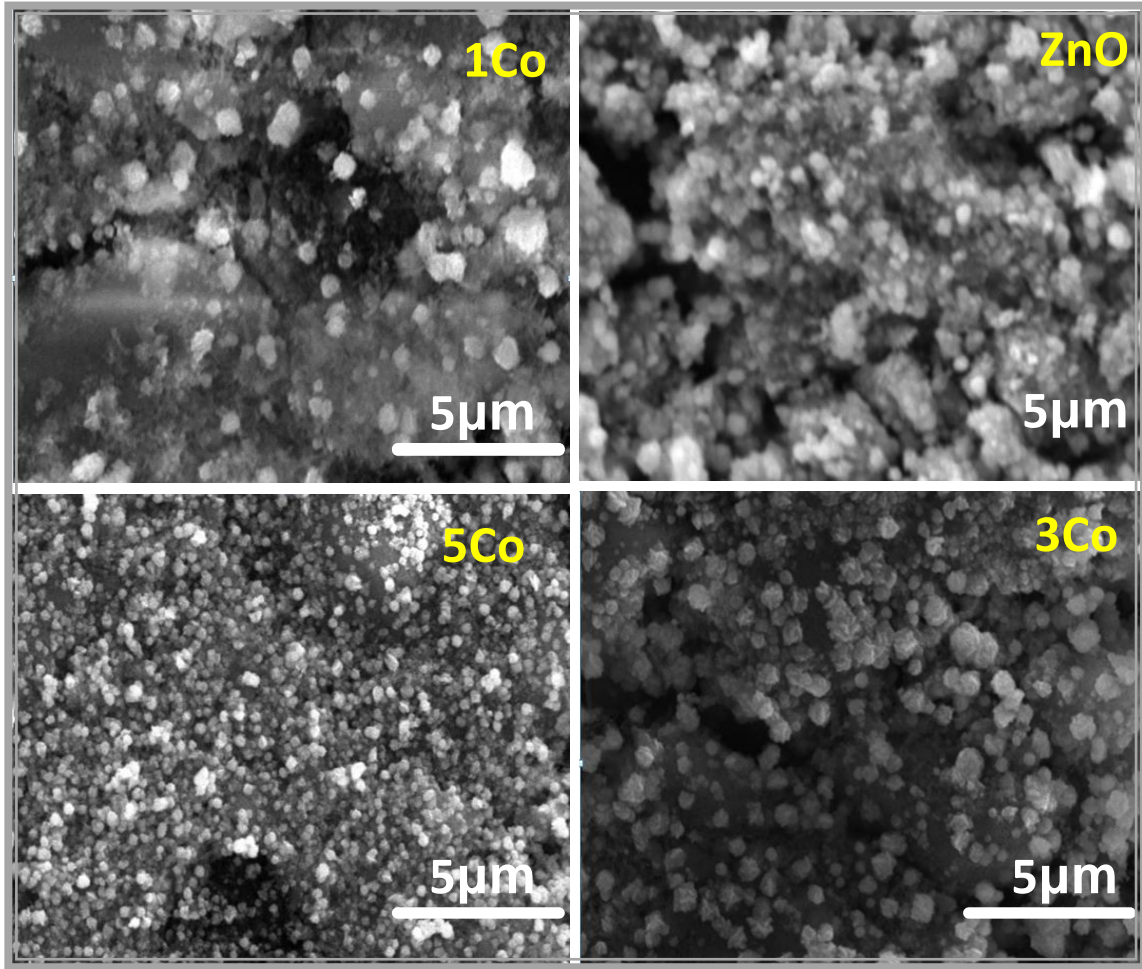
C=O و C-H على الترتيب. من جهة أخرى لا تظهر هذه البيانات أي قمة امتصاص تعود للكوبالت أو أحد أكاسيده، ما يعني استبداله بنجاح لذرات الزنك في بلورة أكسيد الزنك. هذه النتائج متوافقة مع النتائج التي تم الحصول عليها عند التحليل عن طريق انعراج الأشعة السينية.



الشكل (III-23): أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات (DD1AZn) و (DD1AZnCo) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

### III-2-2-1-4- التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

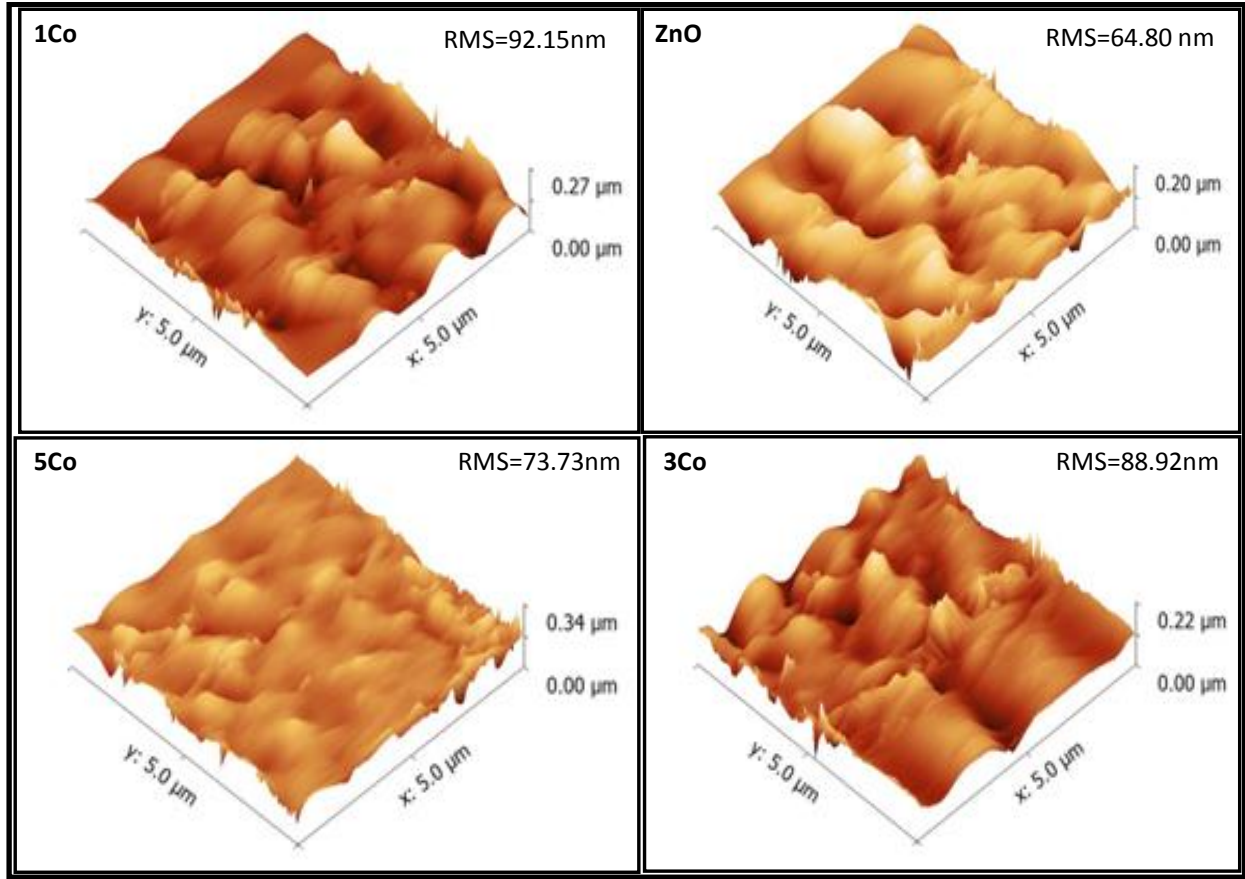
صور المجهر الإلكتروني الماسح، للعينات من النوع (DD1AZn) و العينات من النوع (DD1AZnCo) المطعمة بنسب مختلفة (1%، 3%، وكذا 5%) من الكوبالت، موضحة في الشكل (III-24). من خلال هذه الصور تبين أن المظهر العام للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) غير المطعم، يشير إلى تشكيل فيلم متجانس ومستمر على مساحة كبيرة من السيراميك (الركيزة الخزفية)، من جهة أخرى يؤدي تطعيم الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بالكوبالت Co إلى الحصول على بنية مجهرية أكثر كثافة تتكون من حبيبات ذات شكل شبه كروي، حيث عند زيادة تركيز Co تتحسن الكثافة و يقل حجم الحبيبات مقارنة مع (ZnO) النقي، و قد وجد أنه من أجل النسبة (5 % Co) يكون حجم الحبيبات هو الأكثر تجانساً، والطبقات الرقيقة أفضل من حيث الكثافة، و هذه الخصائص المورفولوجية لهذه العينات قد يكون لها أثراً إيجابياً في تطبيق هذه العينات في مجال تنقية المياه عن طريق التحفيز الضوئي، كما جاء في بعض الدراسات حول تأثير البنية المورفولوجية للمحفزات على نشاط التحفيز الضوئي لها.



الشكل (III-24): صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) للعينات (DD1AZnCo) من أجل نسب مختلفة من التطعيم بالكوبالت (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

### III-2-2-1-5- التحليل بمجهر القوة الذرية (AFM)

يمثل الشكل (III-25) صور ثلاثية الأبعاد ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) و المطعم بنسب مختلفة (1%، 3%، و 5%) من الكوبالت التي رمزها (DD1AZnCo). يتضح من خلال هذه الصور أن، سطح هذه العينات خشن، حيث معدل الجذر التربيعي للخشونة (RMs) بالنسبة للعينات النقية هو (64.80nm)، أما بالنسبة للعينات المطعمة بنسب (1%، 3% و 5%) فقيمة الجذر التربيعي للخشونة هي (92.15nm، 88.92nm و 73.73nm) على الترتيب. من خلال هذه النتائج يتبين أن هناك فرق في معدل الجذر التربيعي للخشونة، حيث يأخذ أصغر قيمة له في حالة العينات النقية، أما كل العينات المطعمة فلها معدل خشونة أكبر، لكن تتناقص قيمته كلما زادت نسبة التطعيم بالكوبالت من القيمة (1%) إلى (5%). يمكن تفسير هذه النتائج بتناقص حجم الحبيبات مع تزايد نسبة التطعيم، كما جاء في الخصائص البنيوية لهذه العينات.



الشكل (III-25) : صور ثلاثية الأبعاد ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ) بمجهر القوة الذرية (AFM) للعينات (DD1AZnCo). (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^\circ\text{C}$ )

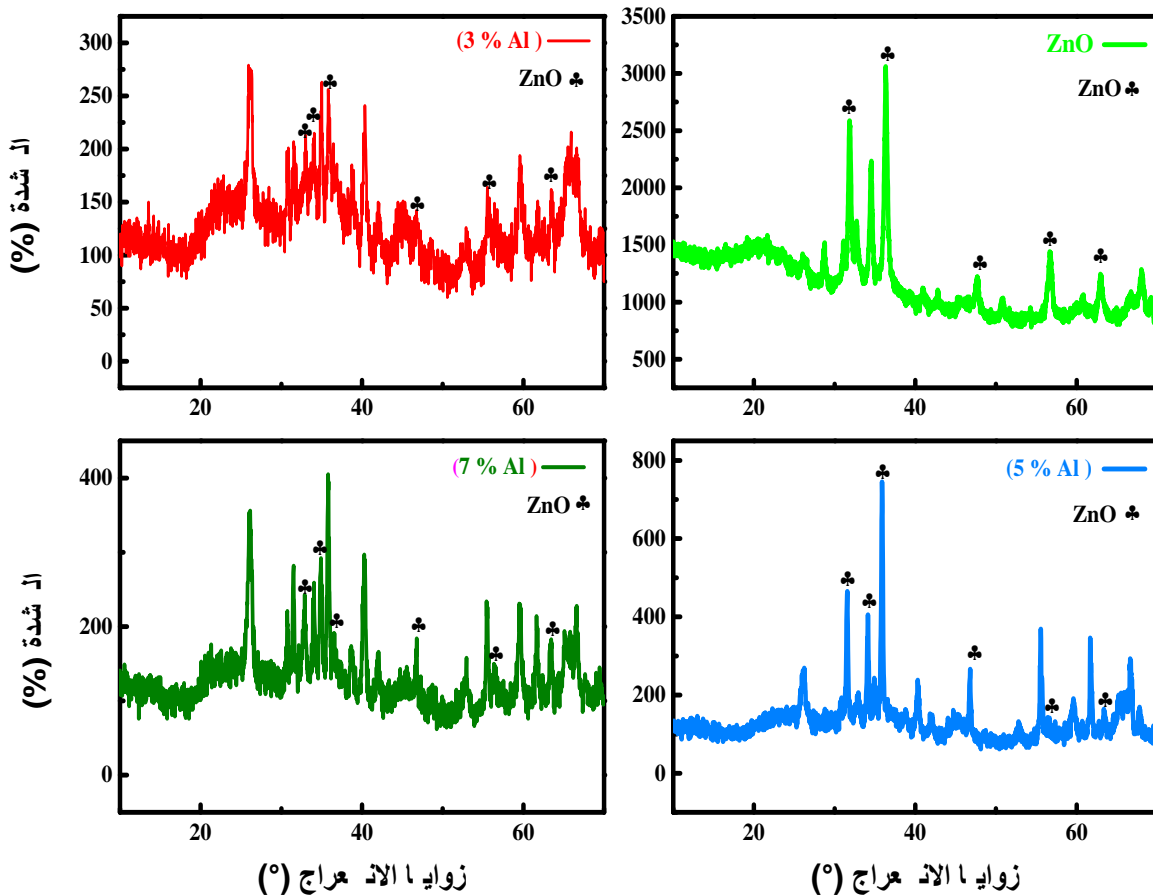
### III-2-2-2-2- الطبقات الرقيقة المطعمة بالألومنيوم Al (DD1AZnAl)

يعتبر الألومنيوم (Al) من بين العناصر الأكثر استعمالاً في الدراسات الحديثة لتحسين بعض خصائص أكسيد الزنك (ZnO)، و بصفة خاصة الخصائص الضوئية و التحفيزية، و ذلك سواء كان على شكل مساحيق نانوية أو طبقات رقيقة محضرة بطرق فيزيائية أو كيميائية. لهذا تم إختيار هذا العنصر لتطعيم الطبقات الرقيقة المرسبة على المساند الخزفية المحضرة من الكولان (DD1) المضاف لها (10%) من مادة النشاء سيرمز لهذه العينات، كما سبق الإشارة له بالرمز (DD1AZnAl). التطعيم كان بنسب مختلفة و هي: (3 %، 5 % و 7%). بعد تحضير هذه العينات تم تحليلها بمختلف الأجهزة، فيما يلي نتائج هذه التحاليل.

### III-2-2-2-1- التحليل بالأشعة السينية (DRX)

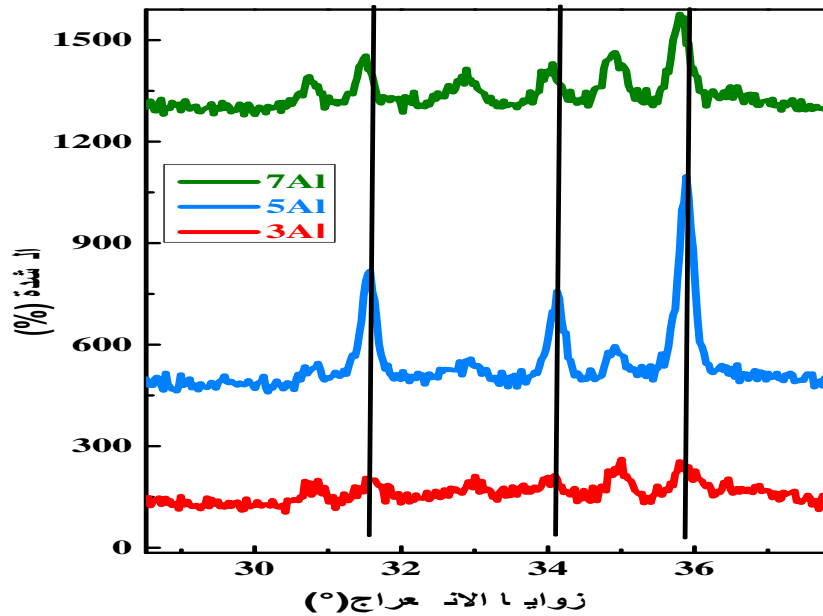
تم تحليل العينات من النوع (DD1AZnAl) بواسطة انعراج الأشعة السينية، من أجل دراسة تأثير التطعيم بالألومنيوم على التغيرات الطورية و البنية المجهرية لطبقات أكسيد الزنك (ZnO)، النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (III-25). أظهرت مخططات الانعراج طبيعة متعددة البلورات في جميع الأفلام

(العينات)، و أن هناك تطابق بشكل جيد بين خطوط إنعراج هذه المخططات و البطاقة التقنية للطور الـ وورتزيت السداسي لـ (ZnO) (البطاقة رقم (36-1451)). لم نلاحظ اتجاهًا تفضيليًا واحدًا، بل لاحظنا ثلاثة اتجاهات: [101]، [002] و [100]، بشدات متفاوتة في الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي موافقة لزوايا الانعراج: (36.80°C، 34.5°C و 32.84°C) على الترتيب، تتناقص شدات هذه الخطوط بعد التطعيم. القمة المتعلقة بالاتجاه [101] و التي تمت ملاحظتها عند الزاوية 36.8°C، هي الأكثر كثافة ثم تتناقص تدريجيًا مع اضافة الألمنيوم، لتصبح تقريبًا بنفس ترتيب قيم الإتجاهين [100] و [002] في حالة التطعيم بنسب (3%) و (7%). تظهر هذه النتيجة أن التطعيم بنسب مختلفة من الألمنيوم يؤثر بشكل كبير على نمو الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO). من جهة أخرى، لم يظهر على مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات من النوع (DD1AZnAl) أي قمة إضافية تشير إلى أطوار جديدة أو شوائب، و هذا يدل على نقاء العينات المحضرة وكذا إلى الاستبدال الناجح للألمنيوم في شبكة أكسيد الزنك (ZnO) في مواقع بينية أو استبدالية.



الشكل (III-26): مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات (DD1AZnAl) (المساند المستعملة ملبدة عند 1150°C).

بالمقابل تمت ملاحظة أن هناك انحراف لقمم الانعراج الأكثر كثافة في العينات المطعمة بالألمنيوم مثل ما هو موضح في الشكل (III-26). حيث تم تسجيل إنزياح نحو الزوايا (2θ) الصغيرة يزداد مع زيادة تركيز الألمنيوم (Al)؛ يمكن إرجاع هذا الإنزياح، إلى انخفاض الضغط الناتج عن الفرق بين نصف القطر الأيوني لأيونات  $Al^{3+}$  ( $0.53A^0$ ) و أيونات  $Zn^{2+}$  ( $0.60A^0$ ).

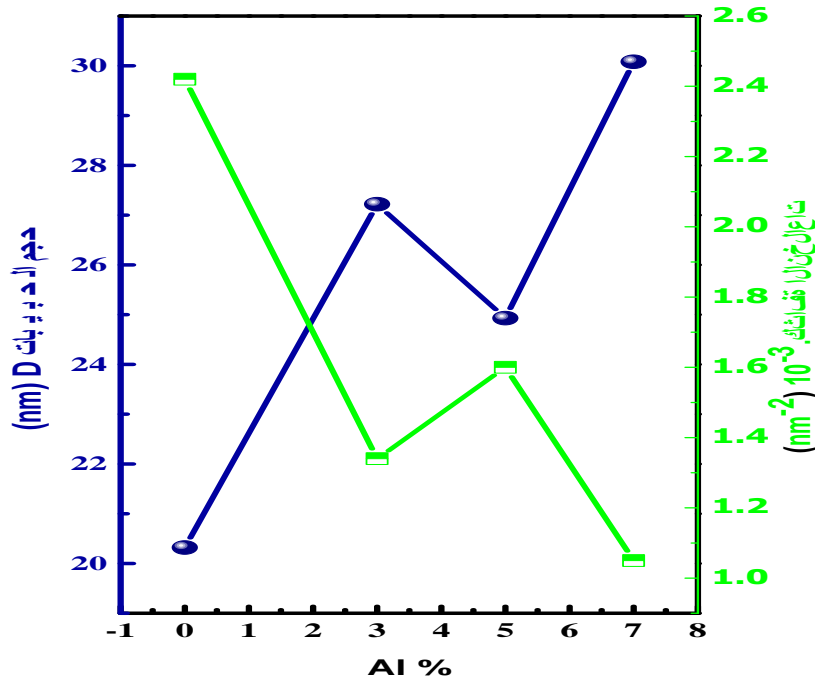


الشكل (III-27): انحراف قمم الانعراج للعينات (DD1AZnAl) بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم. (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}C$ ).

#### • حجم الحبيبات وكثافة الانخلاعات

من أجل دراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم على البنية المجهرية لأغشية (ZnO)، تم حساب متوسط حجم الحبيبات باستعمال العلاقة (II - 9)، وكثافة الإنخلاعات في البلورات باستعمال العلاقة (II - 10)، بالنسبة للعينات من النوع (DD1AZnAl) ثم مقارنتها مع غير المطعمة. حساب حجم الحبيبات و كثافة الإنخلاعات تم بالنسبة لخط الانعراج (101)، النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (III-28). من خلال هذا الأخير نلاحظ أن، القيم المتوسطة لحجم الحبيبات ارتفع من (20.32nm) في فيلم (ZnO النقي) إلى (27.22nm، 24.92nm ليصل إلى 30.08nm) في فيلم عينات (DD1AZnAl) المطعمة بـ (3%، 5% و 7%) من (Al) على الترتيب. من جهة أخرى، نلاحظ أن حجم الحبيبات في حالة التطعيم بنسبة (5%) أقل مقارنة بالنسب (3% و 7%)، يمكن تفسير ذلك باستبدال بعض ذرات الألمنيوم لذرات الزنك في الخلية و لأن نصف القطر الأيوني لشوارد ( $Al^{3+}$ ) أقل من نصف القطر الأيوني لشوارد  $Zn^{2+}$  نقص حجم الخلية نتيجة هذا الاستبدال، مما أدى إلى نقصان حجم الحبيبات في هذه الحالة (التطعيم بنسبة 5%) [31]. أما بالنسبة إلى الزيادة في حجم الحبيبات

فهذا يشير إلى أن معظم ذرات الألمنيوم قد احتلت المواقع البينية، مما يؤدي إلى توسع و زيادة حجم الخلية، و عليه يزداد حجم الحبيبات؛ كما أشارت إليه بعض الأعمال العلمية السابقة [32]. علاوة على ذلك أشارت نتائج (DRX) أيضاً إلى زيادة كثافة الإنخلاعات مع زيادة التطعيم، مما يكشف عن زيادة عيوب الشبكة على طول حدود الحبيبات في الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بـ (Al).



الشكل (III-28): حجم الحبيبات و كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم بالألمنيوم للعينات (DD1AZnAl). (المساند المستعملة ملبدة عند 1150°C).

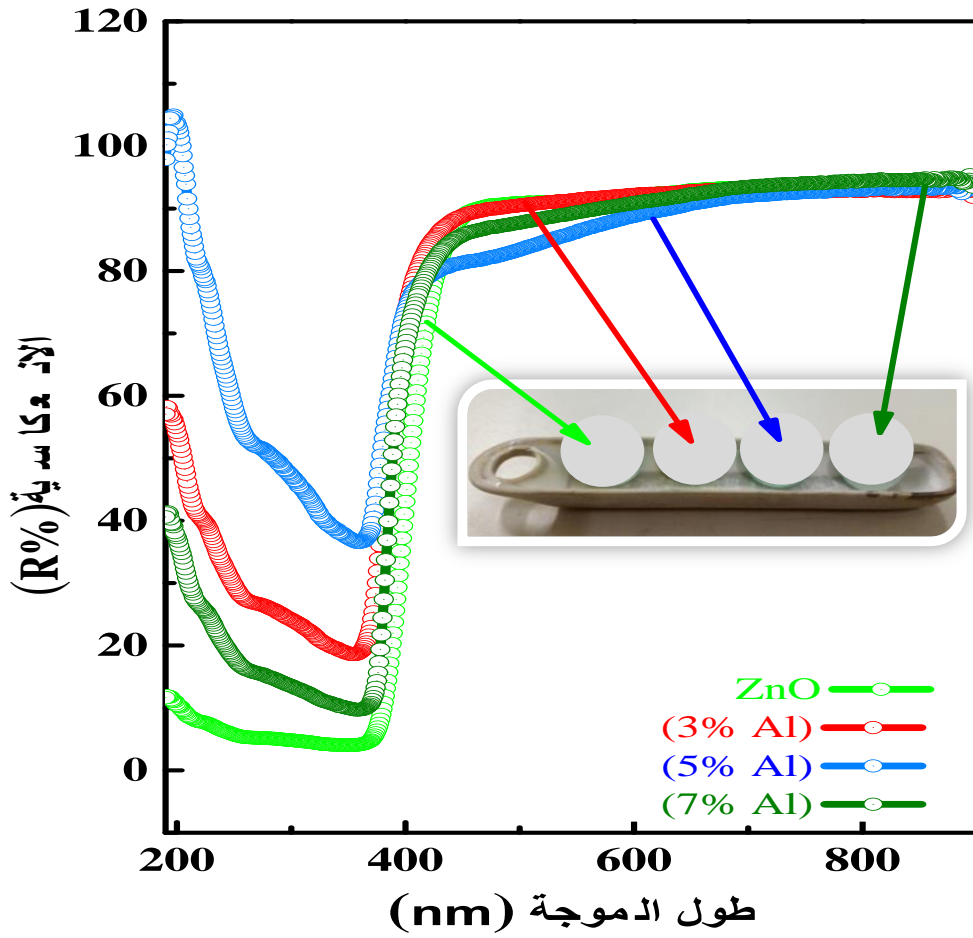
تم استعمال النتائج المتحصل عليها من (DRX) في معرفة مدى تأثير التطعيم بالألمنيوم على ثوابت الشبكة (a, c) للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، حساب هذه الثوابت كان من العلاقات (II - 6) و (II - 7). النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (III-7). من خلال هذه النتائج نلاحظ أن، قيمة ثابت الخلية c يأخذ قيم صغيرة بالنسبة لجميع عينات (DD1AZnAl) مقارنة بالعينات النقية لـ (ZnO)، حيث تم تسجيل أصغر قيمة له في حالة التطعيم بنسبة (5%). هذا النقصان يعود إلى احتمال استبدال بعض ذرات الألمنيوم في مواقع ذرات الزنك كما سبقت الإشارة له؛ مما ينتج عنه تقلص في طول المحور c و ذلك نتيجة اختلاف نصفي قطري الأيونين لهذا كان حجم الخلية أصغر مقارنة بجميع العينات.

جدول (7-III): ثوابت الشبكة و حجم الخلية للعينات (DD1AnAl) بالمقارنة مع البطاقة المرجعية رقم (36-1451).

المعامل $\frac{c}{a}$	حجم الخلية $V(A^0)^3$	ثابت التعيئة $c (A^0)$	20 (°)	ثابت الخلية $a = b (A^0)$	20 (°)	العينات DD1AZnAl
1.68	43.85	5.27	34.87	3.12	32.81	(0%Al)
1.67	43.83	5.20	34.01	3.10	32.94	(3%Al)
1.62	43.18	5.09	34.12	3.13	32.73	(5%Al)
1.65	43.41	5.15	34.87	3.12	32.83	(7%Al)

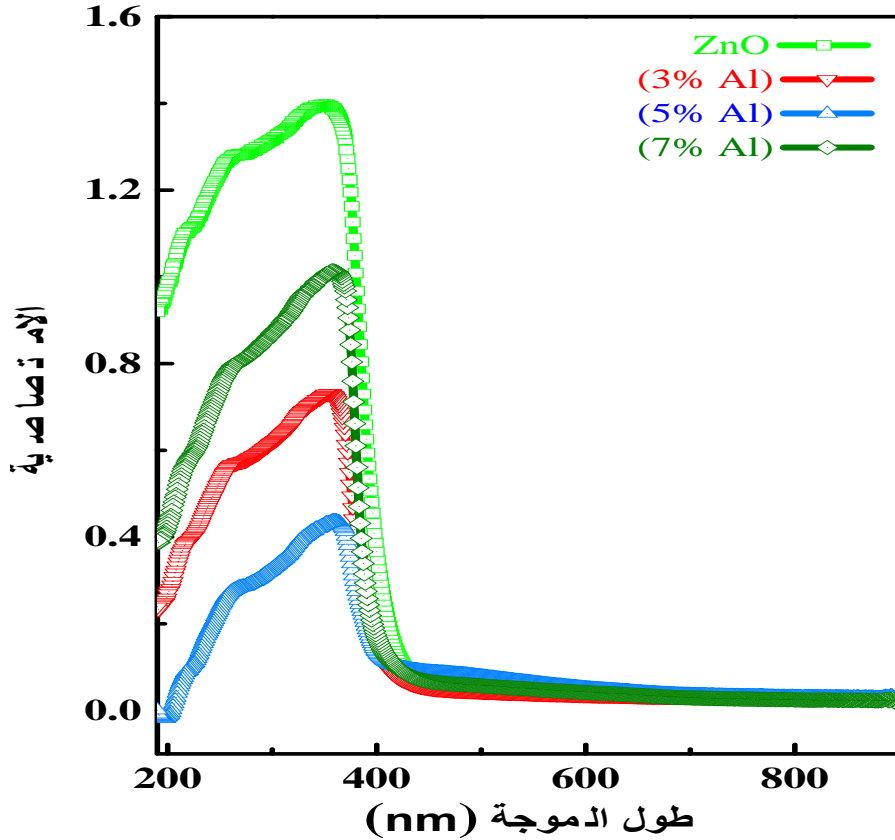
### III-2-2-2-2- التحليل بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-vis)

نظرا لتعذر قياس نسبة نفاذية العينات المحضرة بسبب نوعية المساند المستعملة كما قلنا سابقا، فإن الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقي و المطعم بنسب مختلفة من الألمنيوم Al (3%، 5% و 7%) (DD1AZnAl)، تمت دراستها عن طريق قياس الامتصاصية (A) وكذا نسبة الانعكاسية (R%) في المجال (190nm-900nm) عن طريق جهاز مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-vis). الشكل (29-III) يمثل، تغيرات نسبة الانعكاسية بدلالة طول الموجة لهذه العينات. من خلال منحنيات الانعكاسية نلاحظ أن، كل هذه العينات لها انعكاسية عالية تفوق 92 % في المجال المرئي (من أجل طول الموجة أكبر من 600nm)، إلا أنه في المجال (400nm-600nm) لاحظنا انخفاض في قيمة الانعكاسية للعينات المطعمة و هذا ما يؤكد حدوث امتصاص في هذه المنطقة. أما من أجل طول الموجة أقل من (400nm) فإن قيمة الانعكاسية تتراجع و هذا بالنسبة لكل العينات وتأخذ أصغر القيم، و بالتالي يكون للامتصاصية أكبر قيمة بالنسبة لهذه العينات.



الشكل (III-29): منحنى تغيرات انعكاسية العينات (DD1AZnAl) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

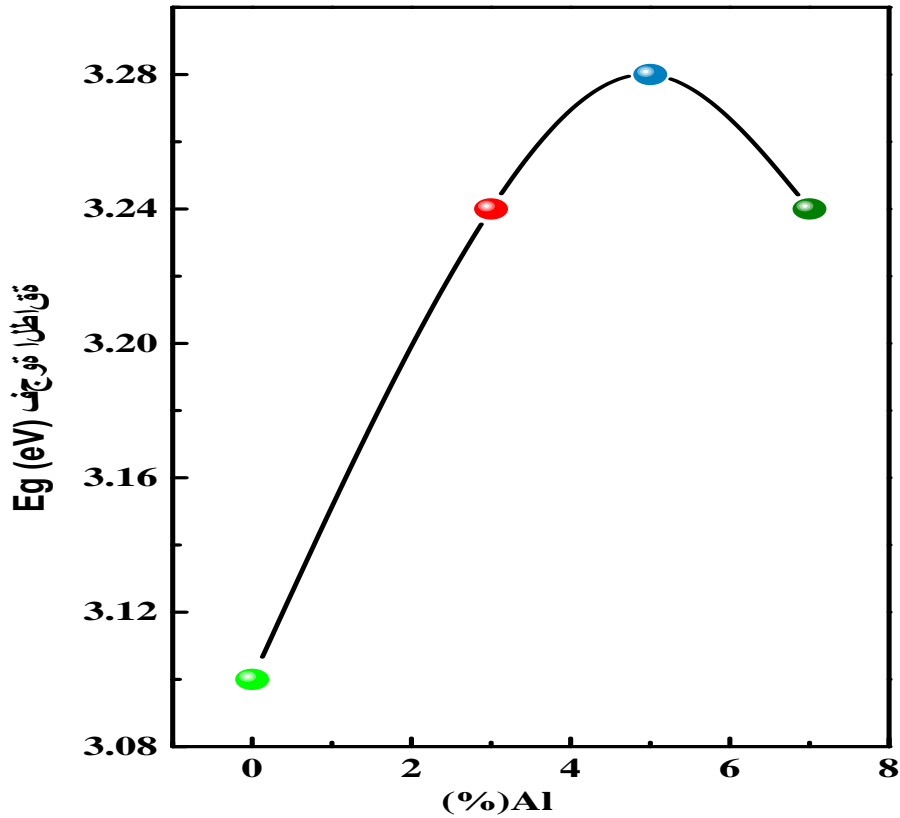
بالنسبة لتغيرات الامتصاصية بدلالة طول الموجة للعينات السابقة ممثلة في الشكل (III-30)، الدراسة تمت في المجال (190nm-900nm) أيضاً. من خلال هذه المنحنيات المتحصل عليها، نلاحظ أن الامتصاصية تأخذ أكبر قيمة لها من أجل طول الموجة أقل من (400nm) و هذا بالنسبة للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي أما في حالة التطعيم بالألمنيوم، رغم عدم وجود اتجاه تغير واضح إلا أن امتصاصية جميع العينات تأخذ قيم أقل مقارنة بالعينات النقية في نفس هذا المجال. يفسر ذلك من خلال فجوة الطاقة الأكبر الموافقة في حالة أكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم؛ التي يمكن أن تسمح للضوء بالمرور أكثر من أكسيد الزنك النقي، تبرز هذه المنحنيات أيضاً أنه في المجال المرئي (طول الموجة أكبر من 400nm) الامتصاصية شبه منعدمة بالنسبة لجميع العينات النقية والمطعمة، غير أنه تم تسجيل منطقة امتصاص بجوار (500nm) بالنسبة للعينات المطعمة، وتبدو أكثر وضوحاً بالنسبة للعينات المطعمة بالألمنيوم بنسبة 5%، مما يوحي بإمكانية استعمال هذه العينات كمحفزات ضوئية في حالة استعمال الأشعة المرئية (الإضاءة بأشعة الشمس).



الشكل (III-30): منحنيات تغير الامتصاصية للعينات (DD1AZnAl) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

### • فجوة الطاقة $E_g$

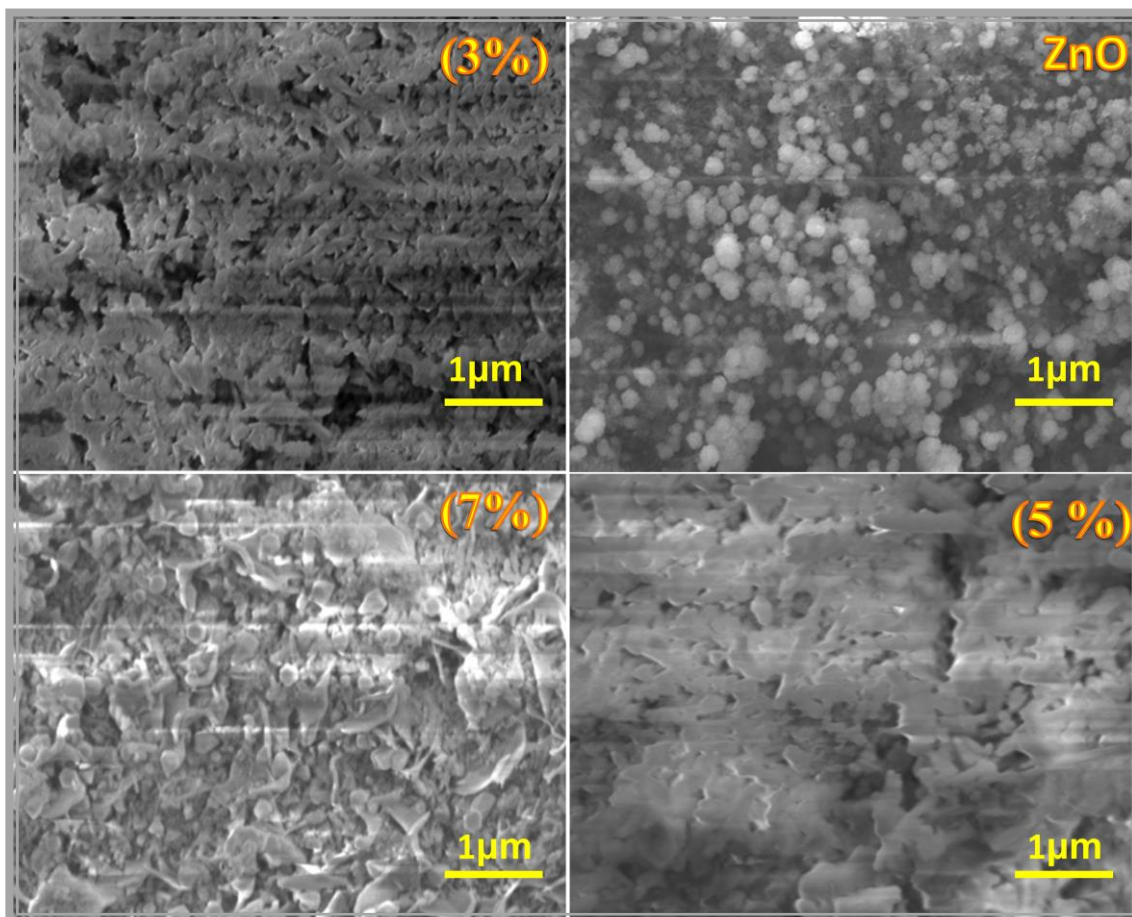
من بيان المشتق الأول للانعكاسية، يتم تحديد طول الموجة الأعظمي وتطبيق العلاقة الرياضية (II – 16) لحساب قيمة فجوة الطاقة لكل عينة. النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (III-31)، نلاحظ من خلال هذا الشكل أن قيمة فجوة الطاقة للعينات المطعمة أكبر من العينة النقية. أكبر قيمة كانت من أجل التطعيم بنسبة (5%) من Al، حيث ارتفعت قيمة فجوة الطاقة لهذه العينة إلى القيمة (3.28eV) (فجوة الطاقة للعينات بدون تطعيم كانت مساوية إلى (3.10eV)، ثم عند رفع نسبة التطعيم إلى القيمة (7%) انخفضت قيمة فجوة الطاقة إلى القيمة (3.24eV). يمكن تفسير الزيادة في فجوة الطاقة مع ارتفاع نسبة الألمنيوم المضاف بزيادة تركيز الإلكترونات، وذلك نتيجة دمج أيونات  $Al^{+3}$  في شبكة أكسيد الزنك (ZnO) و هذا ما يعرف بتأثير مووس (Burstein-Moss) [33, 34]. هذه النتائج يمكن اعتبارها دليلاً على دمج شوارد ( $Al^{+3}$ ) في شبكة أكسيد الزنك (ZnO)، وهي نفس النتائج التي تم التوصل إليها في أعمال لباحثين آخرين، حيث لوحظ انزياح حافة الامتصاص في الاتجاه عالي الطاقة ( نحو الأطوال الموجية الصغيرة)، وذلك يبرز حصول انزياح أزرق [35, 36].



الشكل (III-31): قيم فجوة الطاقة للعينات (DD1AZnAl) بدلالة تركيز الألمنيوم Al (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ )

### III-2-2-2-3- التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح (MEB)

تم فحص تأثير اضافة الألمنيوم (Al) على الشكل المورفولوجي السطحي لأغشية (ZnO) الرقيقة المرسبة بطريقة (Sol-Gel) باستخدام الفحص المجهر الإلكتروني الماسح. تظهر النتائج المتحصل عليها و الممثلة في الشكل (III-32) أن جميع العينات (DD1AZnAl) أظهرت حبيبات موزعة بشكل جيد تغطي كامل سطح ركائز السيراميك مع مورفولوجيا السطح المسامية. بشكل ملحوظ. بعد التطعيم بالألمنيوم تأثرت السمات المورفولوجية لعينات (ZnO) بشكل كبير، وتم الحصول على أغشية أكثر إحكاما ومسطحة وأكثر سلاسة، مع غياب للمظهر الكروي لشكل الحبيبات و ظهورها على شكل عصي.



الشكل (32-III): صور المجهر الإلكتروني الماسح للعينات (DD1AZnAl) (المساند المستعملة ملبدة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ).

## خلاصة

خلال هذا العمل، تم اقتراح نوعين من المساند من أجل ترسيب محفزات ضوئية، هذه المحفزات هي طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت و الألمنيوم. أما المساند فهي مساند خزفية معالجة عند درجات حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ ) لمدة ساعتين. النوع الأول محضر من كاولان جبل دباغ (DD1)، و النوع الثاني محضر من نفس المادة مضاف لها (10%) من نشاء الذرة بغية توليد مسامات في هذه العينات. بيّنت نتائج تحليل هذه العينات أن إضافة النشاء أدى إلى زيادة نسبة المسامية (56%) وكذا متوسط حجمها، خاصة بالنسبة لتلك المعالجة عند ( $1150^{\circ}\text{C}$ ). كما أدت إلى خفض درجة حرارة ظهور كل من الميليت و الكريستوباليت و زيادة تبلورهما مقارنة بالعينات التي تخلو من النشاء. أما بالنسبة للطبقات المرسبة على مختلف أنواع المساند، فقد بيّنت التحاليل أن أكسيد الزنك المرسب تم بصورة متجانسة على كافة سطح الركيزة و بنيته من النوع الـ وورتزيت (Wurtzite). بعد التطعيم سواء بالكوبالت أو بالألمنيوم لم تتغير نوعية البنية البلورية لـ ( $\text{ZnO}$ )، لكن شكل و حجم الحبيبات تعيّر. إضافة إلى اختلاف بعض الخصائص الضوئية لهذه العينات.

## المراجع:

- [1]S. Ladjama, A. Grid, N. Touati, A. Meberek, H. Rezzag, S. Bouchoucha, Characterization of DD1 algerian kaolin and the effect of potassium salts on mullitisation of kaolinite, in: AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2019, pp. 030001.
- [2]J .Ayala-Landeros, V. Saucedo-Rivalcoba, S. Bribiesca-Vasquez, V. Castaño, A. Martínez-Hernández, C.J.S.o.S. Velasco-Santos, Influence of corn flour as pore forming agent on porous ceramic material based mullite: morphology and mechanical properties, 48 (2.39-29 (016
- [3]S.B. Rekik, J. Bouaziz, A. Deratani, S.J.J.o.M.S. Baklouti, Technology, Development of an asymmetric ultrafiltration membrane from naturally occurring kaolin clays: application for the cuttlefish effluents treatment, 6 (2016.(
- [4]F. Bouzerara, A. Harabi, S.J.D. Condom, W. Treatment, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, 12 (2009) 415-419.
- [5]Z. Hou, B. Cui, L. Liu, Q.J.C.I. Liu, Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics, 42 (201.17258-17254 (6
- [6]Z. Hou, C. Liu, L. Liu, S.J.C.I. Zhang, Microstructural evolution and densification behavior of porous kaolin-based mullite ceramic added with MoO<sub>3</sub>, 44 (2018) 17914-17918.
- [7]J. Ma, F. Ye, B. Zhang, Y. Jin, C. Yang, J. Ding, H. Zhang ,Q.J.C.I. Liu, Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin, 44 (2018) 13320-13327.
- [8]Z. Hou, B. Zhang, R. Zhang, L.J.C.I. Liu, Fabrication of highly porous mullite microspheres via oil-drop molding accompanied by freeze casting, 43 (2017) 8809-8812.
- [9]H. Klym, I. Hadzaman, O.J.M.S. Shpotyuk, Influence of sintering temperature on pore structure and electrical properties of technologically modified MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, 21 (2015) 92-95.
- [10]R. Deju, C. Mazilu ,I. Stanculescu, C.J.R.R.P. Tuca, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of thermal treated kaolin, 72 (2020) 1-11.
- [11]T.A. Aragaw, The effect of mechanical treatment and calcination temperature of Ethiopian kaolin on amorphous metakaolin product, in: Advances of Science and Technology: 7th EAI International Conference, ICAST 2019, Bahir Dar, Ethiopia, August 2–4, 2019, Proceedings 7, Springer, 2020, pp. 662-671.
- [12]E. Mohammed, M.J.J.o.B. El Zamzami, R. Research, High Temperature Phase Transformation in Kaolinite Reaction, 7 (2016.(
- [13]M.M. Bazin, M.A. Ahmat, N. Zaidan, A.F. Ismail, N.J.J.T. Ahmad, Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane, 69 (2014.(
- [14]P. Chaudhary, V.J.W.S.N. Kumar, Preparation of ZnO thin film using sol-gel dip-coating technique and their characterization for optoelectronic applications, (2019) 59-66.

- [15]A. Mortezaali, O. Taheri, Z.S. Hosseini, Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties, *Microelectronic Engineering*, 151 (2016) 19-23.
- [16]V. Kumar, N. Singh, R. Mehra, A. Kapoor, L. Purohit, H.J.T.s.f. Swart, Role of film thickness on the properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, 539 (2013) 161-165.
- [17]K. Ravichandran, E. Sindhuja, R. Uma, T.J.S.E. Arun, Photocatalytic efficacy of ZnO films–light intensity and thickness effects, 33 (2017) 512-520.
- [18]A. Joraid, A. Solieman, M. Al-Maghrabi, M.J.J.o.S.-G.S. Almutairy, Technology, Studies of crystallization kinetics and optical properties of ZnO films prepared by sol–gel technique, 97 (2021) 523-539.
- [19]S. Sanjeev, D. Kekuda, Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spin coating process, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2015, pp. 012149.
- [20]M.Z. Toe, S.-Y. Pung, K.A.B. Yaacob, S.S.J.A.J.f.S. Han, Engineering, Effect of dip-coating cycles on the structural and performance of ZnO thin film-based DSSC, 46 (2021) 6741-6751.
- [21]G. Balakrishnan, V. Sinha, Y.P. Peethala, M. Kumar, R.G.R. Nimal, H.J. Hameed, K.M. Battoo, E.H.J.M.S.-P. Raslan, Structural and optical properties of ZnO thin film prepared by sol-gel spin coating, 38 (2020) 17-22.
- [22]Z.N. Kayani, M. Iqbal, S. Riaz, R. Zia, S.J.M.S.-P. Naseem, Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method, 33 (2015) 515-520.
- [23]W. Vallejo, A. Cantillo, B. Salazar, C .Diaz-Uribe, W. Ramos, E. Romero, M.J.C. Hurtado, Comparative study of ZnO thin films doped with transition metals (Cu and Co) for methylene blue photodegradation under visible irradiation, 10 (2020) 528.
- [24]S. Joshi, S.J.M.T.P. Leela, Studies on structural and optical properties of Cobalt doped ZnO thin films prepared by Sol-gel spin coating technique, 43 (2021) 3166-3168.
- [25]G. Voicu, D. Miu, C.-D. Ghitulica, S.-I. Jinga, A.-I. Nicoara, C. Busuioc, A.-M. Holban, Co doped ZnO thin films deposited by spin coating as antibacterial coating for metallic implants, *Ceramics International*, 46 (2020) 3904-3911.
- [26]P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, N. Rathor, Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film, *Karbala International Journal of Modern Science*, 1 (2015) 159-165.
- [27]A. Salah, A.M. Saad, A.A.J.O.M. Aboud, Effect of Co-doping level on physical properties of ZnO thin films, 113 (2021) 110812.

- [28]Z.N. Kayani, I. Shah, S. Riaz, S.J.J.o.M.S.M.i.E. Naseem, Effect of Co doping on the physical properties of Co-doped ZnO nanoparticles, 28 (2017) 5953-5961.
- [29]M. Medjalidi, N. Dadda, A. Khantoul, I. Aneur, A. Kassaa, A. Boumaiza, B. Boudine, M. Sebais, Film Thickness Effect on Properties of Co-ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, (2022).
- [30]P.R. Chithira, T. Theresa John, Correlation among oxygen vacancy and doping concentration in controlling the properties of cobalt doped ZnO nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 496 (2020) 165928.
- [31]J. Lu, Z. Ye, Y. Zeng, L. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. Zhao, Q.J.J.o.A.P. Liang, Structural, optical, and electrical properties of (Zn, Al) O films over a wide range of compositions, 100 (2006) 073714.
- [32]B. Al Farsi, T. Souier, F. Al Marzouqi, M. Al Maashani, M. Bououdina, H. Widatallah, M.J.O.M. Al Abri, Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating, 113 (2021) 110868.
- [33]T.J.P.o.t.P.S.S.B. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, 67 (1954) 775.
- [34]E.J.P.r. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, 93 (1954) 632.
- [35]Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, M.J.O. Siadat, Q. Electronics, Structural, optical and electrical properties of ZnO: Al thin films for optoelectronic applications, 46 (2014) 229-234.
- [36]H. Ennaceri, A. Taleb, M. Boujnah, A. Khaldoun, J. Ebothé, A. Ennaoui, A. Benyoussef, Theoretical and experimental studies of Al-doped ZnO thin films: optical and structural properties, Journal of Computational Electronics, 20 (2021) 1948-1958.

# الفصل الرابع

## نشاط التحفيز الضوئي للعينات المحضرة

### مقدمة

بعد تحضير العينات المكونة من طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت و الألمنيوم، و المرسبة على مساند خزفية مسامية، تم استعمالها في تنقية المياه و اختبار مدى فعاليتها و العمل على الرفع من كفاءتها و ذلك بدراسة العوامل المؤثرة عليها. عملية التنقية تمت على محلول مائي ملوث بالملون العضوي Orange II عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس. نظرا لسهولة تطبيقه و قلة تكلفته و كونه موضوع العديد من الدراسات الحديثة. عملية التحفيز كانت تحت الأشعة فوق البنفسجية في المرحلة الأولى، ثم تحت الأشعة المرئية (أشعة الشمس) الطبيعية لبعض العينات.

**IV-1- التحفيز الضوئي باستعمال الأشعة فوق البنفسجية**

اختبار الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم، المرسبة على المساند الخزفية المحضرة من كاولان (DD1) بدون و بإضافة (10%) من النشاء في عملية تنقية المياه الملوثة بالملون (Orange II) تم بعد جملة من التجارب الأولية، هذه التجارب كانت من أجل اختيار و تثبيت الشروط المثالية لإتمام عملية التنقية بأعلى كفاءة، حيث تم اختيار مصباح إضاءة للأشعة فوق البنفسجية بطول موجة (254nm) و استطاعة تقدر بـ (6w). حجم المحلول الملون المدروس (30ml) بتركيز ( $C=2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ )، درجة حرارته حوالي ( $32^\circ\text{C}$ ) و حموضة وسطه تقدر بـ ( $\text{pH}=6.98$ ).

اختبار العينات في عملية التنقية كان وفق المراحل التالية:

**المرحلة الأولى:** تم اجراء دراسة مقارنة لإزالة الملون المختار للدراسة عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقية، المرسبة على نوعين من المساند، باستعمال الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية ثم تحديد العينة الأكثر كفاءة في إزالة هذا الملون المدروس (أي دراسة تأثير نوعية الركيزة).

**المرحلة الثانية:** انطلاقا من نتائج المرحلة الأولى، و بعد تحديد العينة الأكثر فعالية و من أجل الرفع من هذه الفعالية، أي الحصول على أعلى معدل إزالة للملون المختار في أقصر وقت ممكن، يتم تطعيم طبقات أكسيد الزنك النقي (العينة الأكثر كفاءة) بنسب مختلفة من الكوبالت  $\text{Co}$ ، و يعاد اختبارها في إزالة الملون الملوّث في نفس الشروط السابقة (أي دراسة تأثير التطعيم بالكوبالت).

**المرحلة الثالثة:** لأن الشمس مصدر اقتصادي للإضاءة و الألمنيوم يحفز عملية الإمتزاز، تم تطعيم العينة المختارة في المرحلة الأولى (العينة الأكثر كفاءة) بالألمنيوم و إختبار مدى كفاءتها في إزالة نفس الملون الملوّث، لكن باستعمال أشعة الشمس كمصدر للإضاءة (دراسة تأثير أشعة الشمس و التطعيم بـ  $\text{Al}$ ).

**IV-1-1- التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية للعينات النقية**

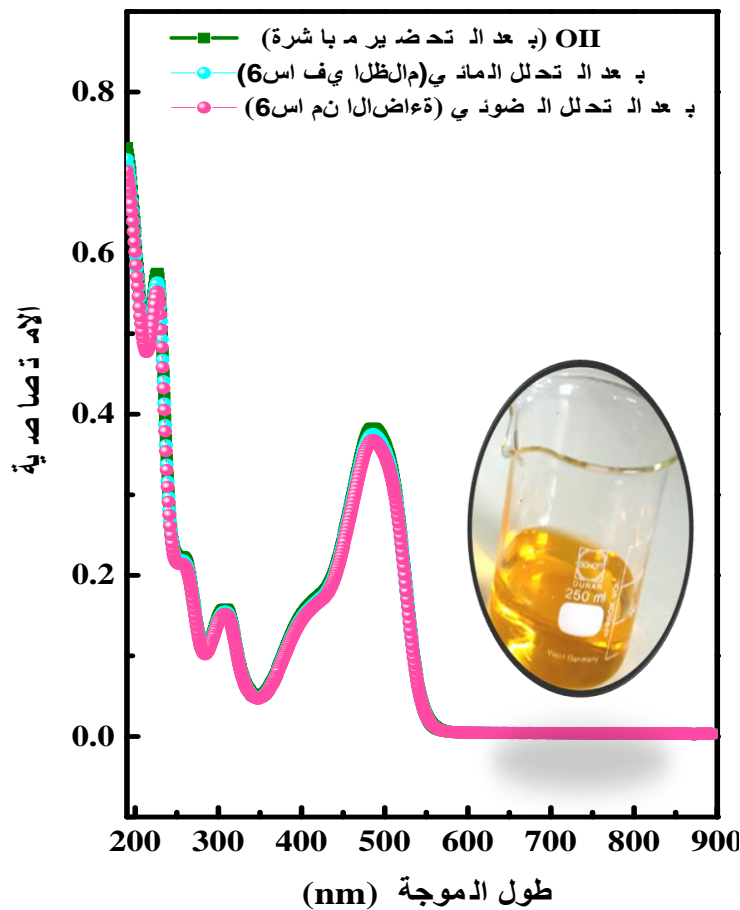
قبل الشروع في دراسة عملية إزالة الملون المختار كأنموذج للملوثات العضوية في المياه المستعملة عن طريق التحفيز الضوئي، تم اختبار التحلل المائي والضوئي له من جهة، و من جهة أخرى مدى امتزاز جزيئات هذا الملون على العينات المحضرة.

**IV-1-1-1- دراسة التحلل المائي والتحلل الضوئي للملون (Orange II)**

تم هذه الخطوة في غياب المحفز، بوضع (30ml) من محلول الملون (Orange II) بتركيز ( $C=2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ )، بدرجة حموضة ( $\text{pH} = 6.98$ ) و عند درجة حرارة ( $32^\circ\text{C}$ )، في الظلام لمدة (6 ساعات). كما يتم وضع نفس الحجم من هذا الملون عند نفس الشروط للضوء المرئي. بعد مرور الوقت اللازم،

يتم قياس تغيرات الامتصاصية بدلالة طول الموجة للمحلولين عن طريق مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية. النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (1-IV)، من خلال المنحنيات الممثلة في هذا الشكل نلاحظ أن هناك تطابق لمنحنيات الامتصاصية في الحالات الثلاثة، أي أنه لم يحدث أي تغيير أو انخفاض في تركيز المحلول بعد تركه في الظلام، أو بعد تعريضه للضوء المرئي في غياب المحفز. هذا دليل على الاستقرار الكيميائي لهذا الملون وعدم تحلله مائيا ولا ضوئيا.

بسبب استقراره الكيميائي و عدم تحلله ضوئيا [1]، نسبة ذوبانيته العالية (116g/l عند 30°C) [2] بالإضافة إلى سميته يعتبر الملون (Orange II) ملوثا خطيرا يهدد حياة الإنسان [3]. فبالرغم من ذلك إلا أنه يستعمل في العديد من الصناعات خاصة النسيجية منها، و في بعض المنتجات الغذائية [4]. لهذا السبب تم اختيار هذا الملون لاختبار مدى فعالية الطبقات الرقيقة المحضرة في ازالته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس سواء باستعمال الأشعة فوق البنفسجية أو أشعة الشمس في عملنا هذا.



الشكل (1-IV): منحني تغيرات الامتصاصية، في غياب المحفز للمحلول الملون (Orange II).

## IV-1-1-2- دراسة الامتزاز

يعتبر الامتزاز الخطوة الأولى التي تسبق التحلل عن طريق التحفيز الضوئي للمركبات العضوية في المحلول، مما يؤدي إلى انخفاض تركيزها. ترتبط ظاهرة الإمتزاز ارتباطاً وثيقاً بمسامية السطح الذي تتم عليه. لهذه الأسباب، ارتأينا خلال دراسة اختبار العينات المحضرة في عملية التنقية البدء بدراسة عملية الإمتزاز، في حالة استعمال المساند الخزفية فقط (دون طبقات رقيقة)، و في حالة استعمال مساند مرسب عليها طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي (ZnO) ثم نتناول عملية التحفيز الضوئي. دراسة ظاهرة الامتزاز تمت عن طريق وضع العينات المطلوبة في بياض بها نفس الحجم من المحلول الملوث بالملون (Orange II) عند الشروط التجريبية المذكورة سابقاً في الظلام لمدة (6 ساعات)، بعد كل ساعتين يتم أخذ (3ml) من هذه المحاليل ليتم قياس امتصاصيتها عن طريق مطياف الأشعة المرئية و فوق البنفسجية. بعد رسم منحنيات تغيرات الامتصاصية بدلالة طول الموجة لمختلف المحاليل (عند ازمدة مختلفة)، يتم حساب معدلات إزالة الملون وذلك بتحديد قيمة الامتصاصية عند طول الموجة (485nm)، وتطبيق العلاقة الرياضية الواردة في الفصل الأول (13 - I). نشير إلى أن هذه الخطوات هي نفسها الخطوات المتبعة عند دراسة نشاط التحفيز الضوئي للعينات المدروسة.

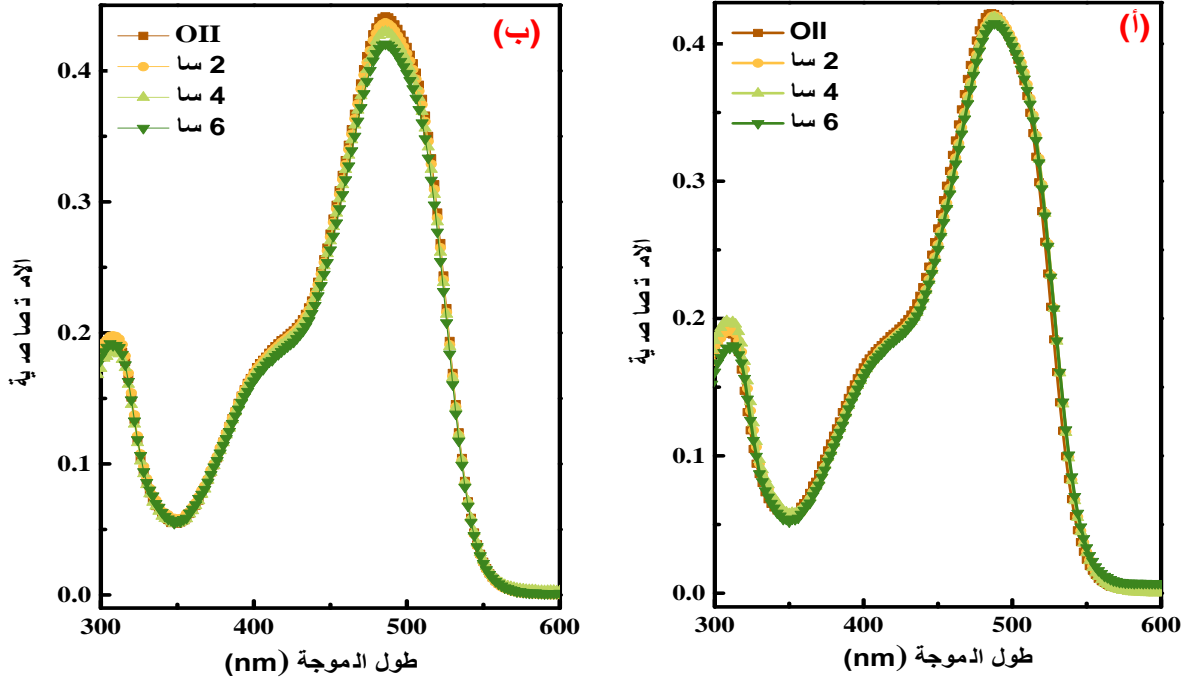
## IV-1-1-2-1- تأثير إضافة النشاء

قصد التعرف على مدى امتزاز جزيئات الملون المدروس (Orange II) على المساند المستعملة تم وضع نوعين من المساند داخل حجم (30ml) من المحلول الملوث بالملون، لمدة 6 ساعات في الظلام. النوع الأول من المساند المستعملة محضر من كاولان (DD1) فقط ويرمز لها بـ (DD1)، النوع الثاني محضر من كاولان (DD1) مضاف لها (10%) من نشاء الذرة ويرمز لها بـ (DD1A). المساند بنوعها معالجة عند درجة الحرارة (1150°C) لمدة ساعتين.

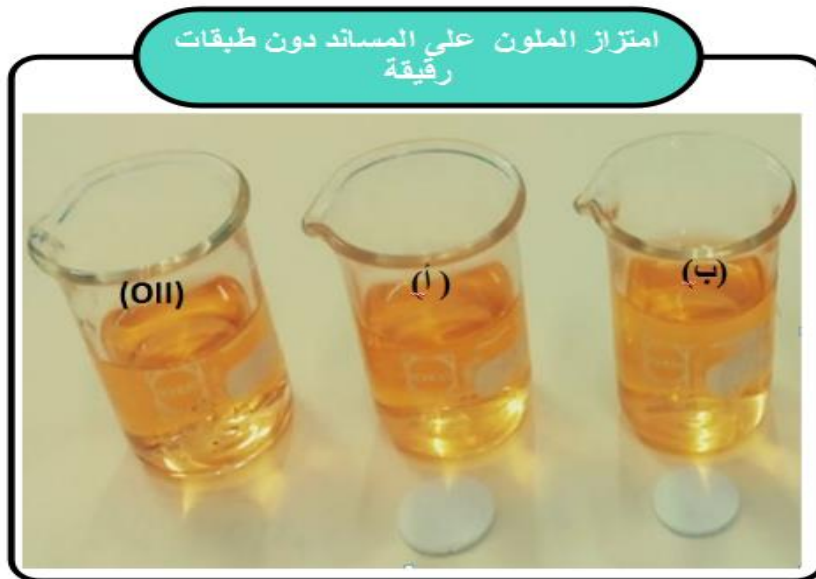
## ✓ أطياف الامتصاص

يمثل الشكل (2-IV) منحنيات تغير امتصاصية الملون المدروس بدلالة طول الموجة في الظلام عند أزمنة مختلفة و بوجود المساند. من خلال هذه المنحنيات يتضح أن امتصاصية المحلول لم تتغير مع تزايد زمن التلامس بين المساند ومحلول الملون، وهذا يوضح عدم امتزاز جزيئات الملون على سطح هذه المساند. إذن يمكننا القول أن المساند من النوع (DD1) أو من النوع (DD1A) لم تلعب دور مواد مازة، حيث لم يظهر أي أثر للون البرتقالي العائد لجزيئات الملون علي هذه المساند بعد 6 ساعات داخل المحلول في الظلام و بقائها بيضاء ناصعة، و كذلك عدم تغير لون المحلول كما هو موضح في الشكل (3-IV). يمكن إرجاع عدم إمتزاز جزيئات الملون على المساند إلى تشابه شحنة جزيئات الملون و سطح المساند، حيث كما هو معلوم فإن جزيئات الملون المدروس (Orange II) ذات شحنة سالبة، أما بالنسبة للمساند فإنه حسب ماجاء في عمل قام به (M.TSCHAPEK) و فريقه، فإن نقطة صفر شحنة (PZC) للأطيان المعالجة حرارياً عند درجات حرارة

تفوق ( $800^{\circ}\text{C}$ ) تكون بجوار ( $\text{pH}=7$ ) [5]، يعني ذلك أنه من أجل المحاليل التي يكون فيها ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) تكون شحنة سطح الكاولان سالبة، وبذلك تنتج قوى تنافر كهروستاتيكي بين جزيئات الملون و سطح المساند في الحالتين (في وجود وعدم وجود النشاء)، ولا يحدث امتزاز للملون على هذه المساند.



الشكل (2-IV): منحنيات امتصاصية محلول (Orange II) في الظلام بوجود المساند من النوع: (أ) -DD1 و (ب) - DD1A).



الشكل (3-IV): صور المحاليل و المساند من النوع: (أ) - (DD1)، (ب) - (DD1A) بعد 6 ساعات من الامتزاز في الظلام.

## ✓ معدلات إزالة الملون

في الجدول (1-IV) مدونة نتائج حساب معدل إزالة الملون عن طريق الامتزاز في وجود العينات السابقة، فمن خلاله نلاحظ أن نسبة إزالة الملون عن طريق الامتزاز على المساند المعالجة عند (1150°C) بوجود النشاء وعدم وجودها شبه منعدمة. هذه القيم الضعيفة جدا متوافقة مع بيانات الامتصاصية الموضحة في الشكل (2-IV)، وكذلك مع صور المحاليل و العينات بعد الاستعمال (الشكل 3-IV).

الجدول (1-IV): نسبة إزالة الملون عند ازمدة مختلفة عن طريق الامتزاز في وجود المساند من النوع (DD1) و

(DD1A).

العينات	2سا	4سا	6سا
DD1	0.73	1.06	1.93
DD1A	1.1	2.53	4.8

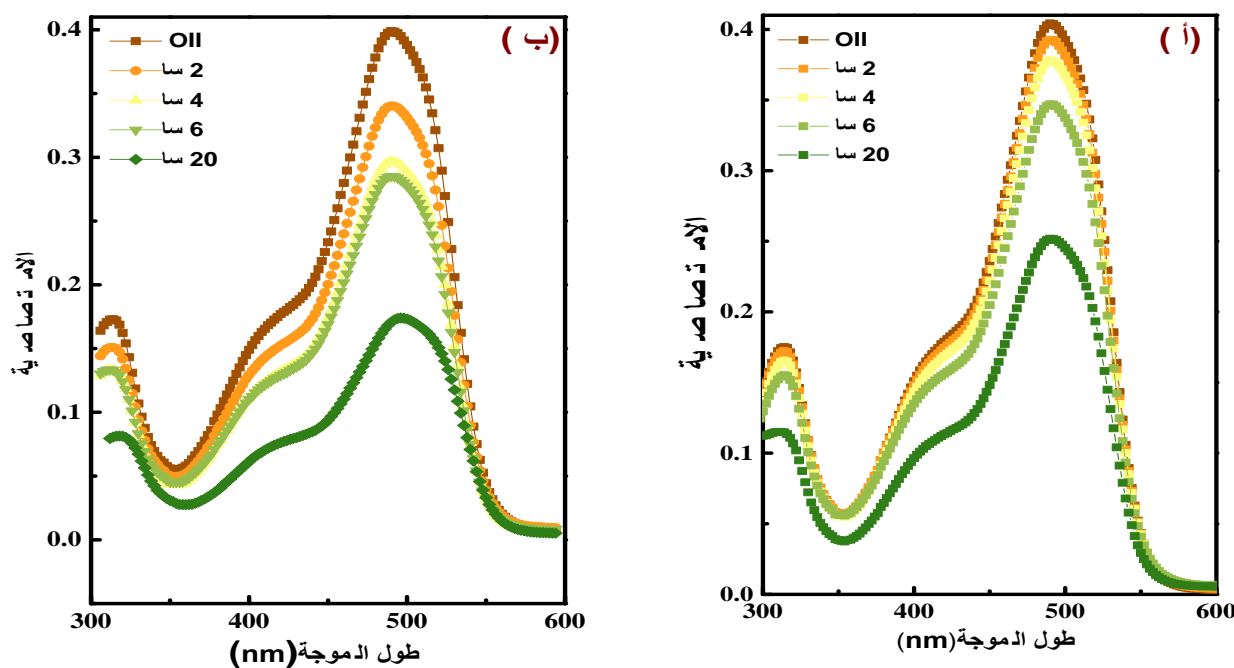
## 1-IV - 1-2-1-2- تأثير وجود الطبقات الرقيقة

دراسة تأثير وجود الطبقات الرقيقة على ظاهرة الامتزاز، تمت باستعمال نفس المساند السابقة مرسب عليها طبقات من أكسيد الزنك النقي (ZnO). العينات الخاصة بطبقات أكسيد الزنك المرسبة على المساند المحضرة من (DD1) فقط يرمز لها ب (DD1Zn)، وبالرمز (DD1AZn) بالنسبة لتلك المرسبة على المساند المحضرة من الكاولان (DD1) مضاف لها (10%) من النشاء. يتم وضع العينتين في إنائين للمحلول الملوّث بالملون (Orange II) في الظلام، و في نفس الشروط التجريبية السابقة مع امتداد مدة الدراسة إلى 20 ساعة.

## ✓ أطيف الامتصاص

الشكل (4-IV) يمثل منحنيات تغيرات الامتصاصية للملون المدروس في الظلام بدلالة طول الموجة لأزمدة تلامس مختلفة في وجود العينات (DD1Zn) و (DD1AZn)، من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن امتصاصية المحلول تتناقص تدريجياً بمرور زمن تلامس السطح الماز (مساند عليها طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي) و الممتز ( جزيئات الملون Orange II). تناقص الامتصاصية مع تزايد زمن التلامس يشير إلى تناقص تركيز الملون نتيجة امتزاز جزيئات هذا الملون على سطح الركيزة، حيث يكون هذا التناقص كبير عند أول ساعتين من التلامس، ثم يتباطأ تدريجياً مع مرور الزمن. يمكن تفسير البداية السريعة بوجود عدد كبير من المواقع النشطة الفارغة المتاحة لإمتزاز هذه الجزيئات، أي أن عملية الامتزاز في البداية سريعة ثم تتباطأ نتيجة

انخفاض عدد هذه المواقع [6]، أما بالنسبة لامتزاز جزيئات الملون على سطح العينات (DD1Zn و DD1AZn) في حد ذاتها، فيمكن تفسيره بوجود قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين جزيئات الملون و سطح الركيزة، وهذا ما تم توضيحه في بعض الأعمال السابقة مثل أعمال إسلام شعاري و رفاؤه [7]. التجاذب الكهروستاتيكي كان نتيجة اختلاف شحنة جزيئات الملون وشحنة سطح الركيزة، حيث دائما شحنة جزيئات الملون سالبة، أما شحنة سطح الركيزة فقد أصبح موجبا نتيجة ترسيب أكسيد الزنك النقي عليها، لأن سطح أكسيد الزنك يأخذ الشحنة الموجبة من أجل حموضة الوسط أقل من قيمة نقطة صفر شحنة لأكسيد الزنك النقي ( $pH < pH_{PZC}$ ) والتي عادة تساوي القيمة 9 [8]. إذن يمكننا القول أن اختلاف شحنة السطح الماز و الممتز له دور إيجابي في عملية الامتزاز، و هذا ما تم توضيحه في بعض الدراسات السابقة [9]. الشكل (IV-5) يمثل صورة للمساند التي عليها طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي المستعملة كأسطح مازة. من خلال هذه الصورة نلاحظ تلون المساند باللون البرتقالي دلالة على امتزاز الملون عليها.



الشكل (IV-4): تغيرات امتصاصية محلول (Orange II) بدلالة طول الموجة عند ازمدة مختلفة في وجود: (أ)- العينات (DD1Zn)، (ب)- العينات (DD1AZn).

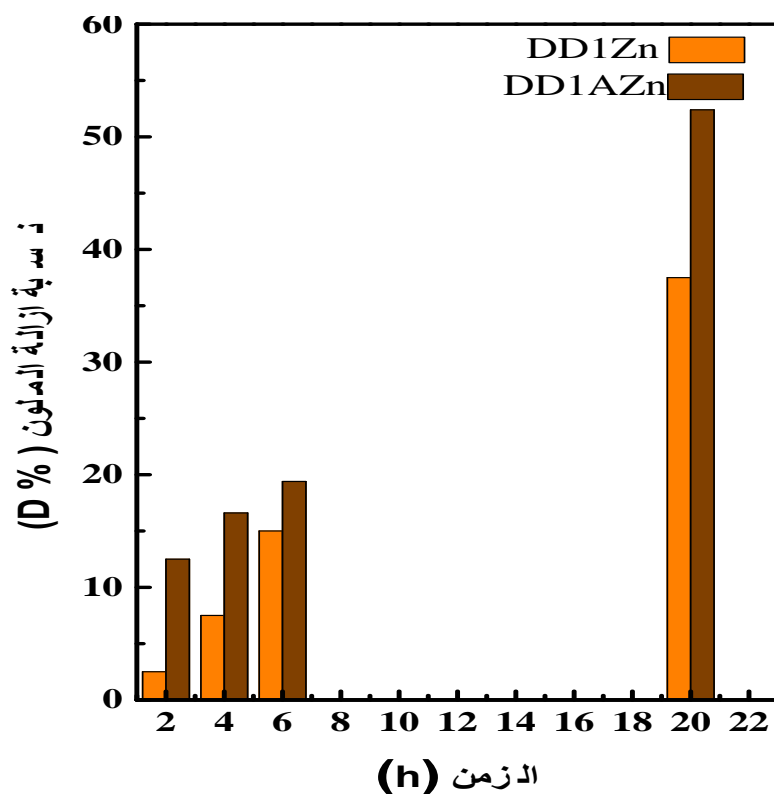


الشكل (5-IV): صور العينات من النوع: (أ) - (DD1Zn)، (ب) - (DD1AZn) وكذا محلول الملون بعد 6 ساعات من الامتزاز.

#### ✓ معدلات الإزالة

نسبة إزالة الملون ( معدل إزالة الملون) تم حسابها بتطبيق العلاقة (13 - I)، النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (6-IV). من خلال هذا الشكل، نلاحظ أن معدلات الإزالة في حالة وجود السطح الماز من النوع (DD1AZn) أكبر مقارنة بمعدلات الإزالة في حالة السطح الماز من النوع (DD1Zn). اختلاف معدلات الإزالة بالنسبة للعينتين يمكن إرجاعه إلى اختلاف السطح المغطى بطبقة أكسيد الزنك نتيجة زيادة السطح المتاح لذلك. فنسبة المسامية العالية في المساند المحضرة بإضافة نسبة من النشاء، أدت إلى توفير مساحة إضافية لترسيب (ZnO). زيادة مساحة السطح المغطى بأكسيد الزنك يزيد من عدد المواقع النشطة الفارغة، التي تمتز عليها جزيئات الملون، مما يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز، وعليه زيادة نسبة إزالة الملون [10].

من جهة أخرى، نلاحظ أنه بعد مرور (20 ساعة) من التلامس بين الملون والمحفز في الظلام تناقصت الامتصاصية إلى أكثر من نصف قيمتها الابتدائية (الشكل 4-IV)، وهذا دليل على طول مدة حدوث التوازن وقد يعبر أيضا على امتزاز عدة طبقات من الملون على سطح المحفز، ما يؤكد أن الامتزاز الحاصل امتزاز فيزيائي. لأنه من خصائص الامتزاز الفيزيائي إمكانية تشكل عدة طبقات من الممتز على الاسطح المازة عكس الامتزاز الكيميائي الذي ينتهي بتشكيل طبقة واحدة من الممتزات.



الشكل (6-IV): قيم نسبة إزالة الملون (Orange II) (D%) عن طريق الامتزاز لأزمنة مختلفة من التلامس في وجود العينات من النوع: (أ)- (DD1Zn) و (ب)- (DD1AZn).

#### 1-1-IV-1- نشاط التحفيز الضوئي للعينات (DD1Zn)

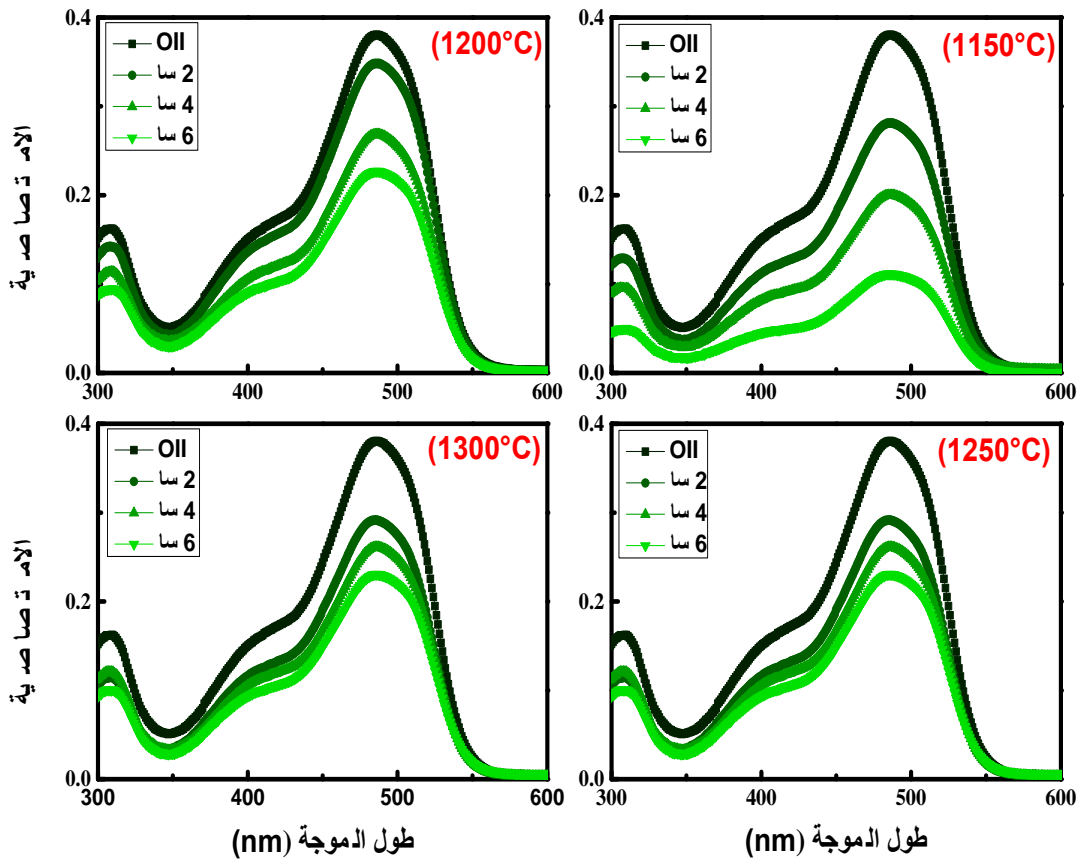
بما أن الامتزاز الحاصل فيزيائي، ناتج عن قوى التجاذب بين الماز و الممتز، فإنه قد يتجاوز عدة طبقات مما سينجر عنه تغطية سطح المحفز ومنع وصول الأشعة إليه، ومن جهة أخرى قد يكون الوقت اللازم للوصول إلى توازن الامتزاز لجزيئات الملون المستخدم طويلاً جداً، وعليه في عملنا هذا لدراسة ظاهرة إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، من الضروري بدء الإضاءة (التشعيع) بمجرد وضع المحفز داخل المحلول لضمان تحطيم الجزيئات الممتازة في كل مرة وتفادي تراكمها على سطح المحفز، مع الأخذ بعين الاعتبار أعلى نسبة إزالة محتملة للملون عن طريق الامتزاز المقدر سابقاً.

#### 1-1-1-IV-1- أطياف الامتصاص

يمثل الشكل (7-IV) تغيّر أطياف الامتصاص للصبغة (Orange II) بدلالة طول الموجة لأزمنة مختلفة من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV) في وجود العينات من النوع (DD1Zn)، المساند المستعملة تمت معالجتها عند درجات حرارة مختلفة (1150°C، 1200°C، 1250°C، 1300°C) و المصباح المستخدم في الإضاءة بطول موجة (254nm). جميع المنحنيات الممتلة على هذا الشكل تظهر قمة امتصاص عظمى (ذروة) عند طول الموجة (485nm)، وهي تعود إلى مجموعة الكروموفور (-N=N-) المسؤولة عن اللون

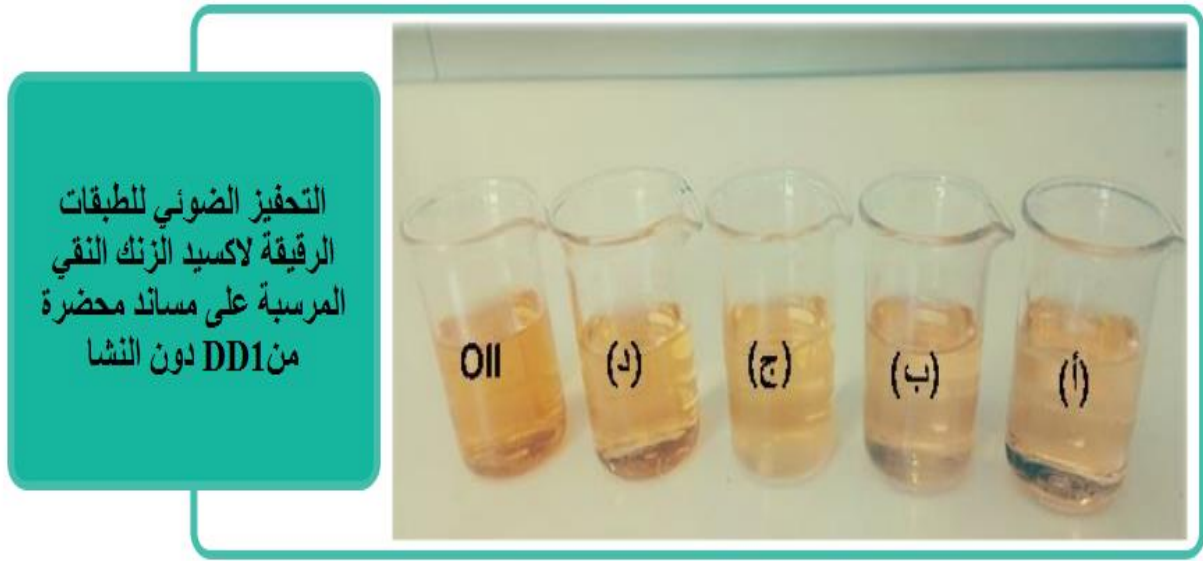
البرتقالي لهذه الصبغة [11]. نلاحظ أيضا من خلال هذه المنحنيات، أنه مع مرور زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV)، فإن شدة الامتصاصية لصبغة (Orange II) تتناقص بالنسبة لجميع العينات، هذا التناقص يتراجع مع درجة حرارة معالجة المساند، حيث سجلت أكبر نسبة تناقص في حالة العينات ذات المساند المعالجة عند (1150°C) و بعد 6 ساعات من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية. أما أقل نسبة فقد سجلت في حالة العينات ذات المساند المعالجة عند (1300°C) من أجل نفس مدة الإضاءة. تناقص شدة الامتصاص للصبغة دليل على تدهور هذه الصبغة وهذا يعني زوال لونها.

من جهة أخرى و بالنسبة لجميع العينات تقريبا نلاحظ أن التناقص في شدة الامتصاص يكون كبيرا عند الساعات الأولى من الإضاءة (2 ساعة)، ثم تتراجع قيمة هذا التناقص كلما زاد زمن التعرض للأشعة فوق البنفسجية، ماعدا بالنسبة للعينات ذات المساند المعالجة حراريا عند (1150°C). يمكن تفسير الاختلاف الملاحظ في تغيرات امتصاصية المحلول الملوث بالملوث المدروس، بعد نشاط التحفيز الضوئي لمختلف العينات من النوع (DD1Zn)، باختلاف نسبة المسامية للمساند المستعملة. فكما هو معروف في دراسة الخزفيات بصفة عامة، أن نسبة الفراغات تتناقص مع درجة حرارة المعالجة و ذلك بفعل عملية التليد، فقد قدرت نسبة المسامية في العينات المعالجة عند (1150°C) ب (52%) و هي أعلى نسبة في جميع العينات. فكلما نقصت المسامية نقصت المساحة المتاحة لترسيب بلورات أكسيد الزنك، وعليه تنقص المساحة الفعلية مما يؤدي إلى تراجع عدد المواقع الفعالة. هذا التراجع يؤدي إلى انخفاض في عدد الجزيئات الممتازة المعرضة للتطعيم عن طريق الأزواج (الكثرون-ثقب) الناتجة عن إثارة سطح المحفز بالأشعة فوق البنفسجية، أو الجذور الحرة الناتجة عن هذه الأزواج و هذا يؤدي بدوره إلى تناقص نسبة إزالة الملوث. هناك العديد من الدراسات التي بيّنت الدور الفعال الذي تلعبه مسامية المحفزات الضوئية في رفع وتحسين نشاط التحفيز الضوئي [12, 13].



الشكل (IV-7): منحنيات تغير طيف الامتصاصية للملون، بدلالة طول الموجة، عند ازمة مختلفة من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية في وجود العينات من النوع (DD1Zn). (المساند المستعملة معالجة عند درجات حرارة مختلفة).

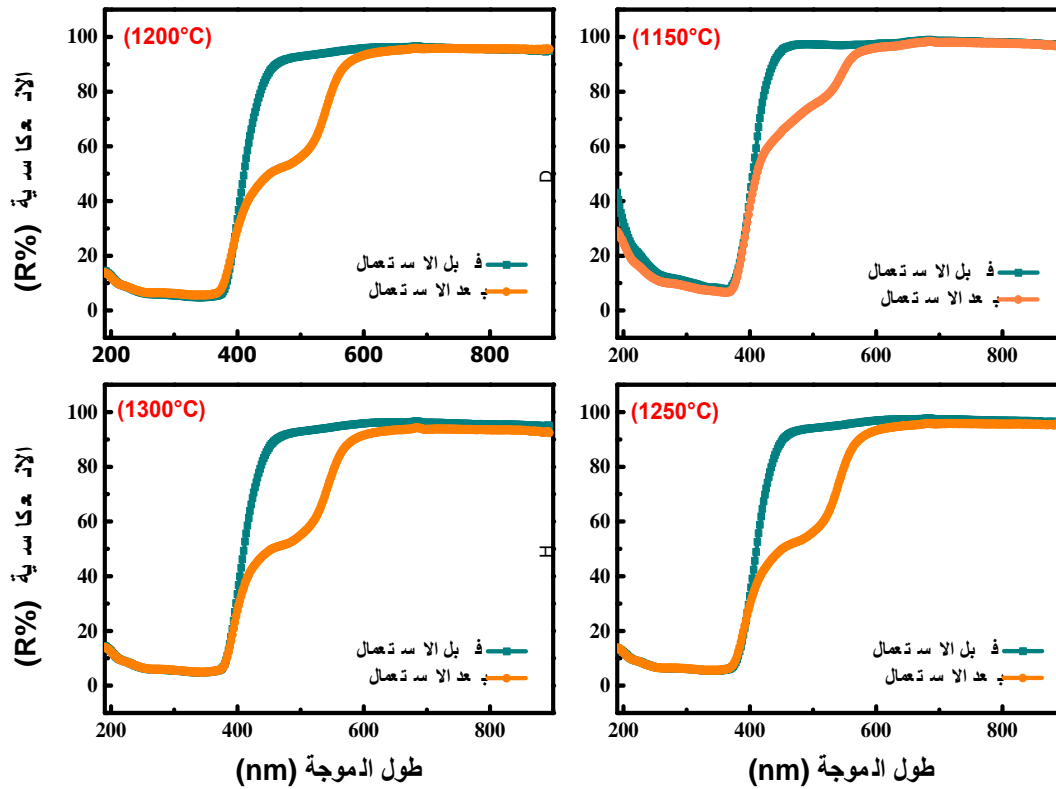
الشكل (IV-8) يمثل صورة لمحلول الملون المدروس (Orange II) بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الأشعة فوق البنفسجية، في وجود العينات (DD1Zn) بعد (6 ساعات) من الإضاءة. من خلال هذه الصور نلاحظ أن هناك تناقص طفيف في لون المحلول، خاصة في حالة استعمال العينة من النوع (DD1Zn) ذات الركيزة المعالجة عند (1150°C) (الأكثر مسامية)، أما بالنسبة لتغير لون المحاليل التي تم استعمال فيها باقي العينات مقارنة بلون المحلول المرجعي فليس واضحا. هذا يؤكد عدم إزالة جزيئات الملون في وجود هذه العينات بصورة معتبرة.



الشكل (8-IV): تغير لون المحاليل بعد المعالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس لمدة 6 ساعات من الإضاءة و باستعمال العينات من النوع (DD1Zn) ذات المساند المعالجة عند درجات حرارة مختلفة: أ-  $1150^{\circ}\text{C}$ ، ب-  $1200^{\circ}\text{C}$ ، ج-  $1250^{\circ}\text{C}$  و د-  $1300^{\circ}\text{C}$ .

#### 2-1-1-IV- بيانات انعكاسية العينات المستعملة

لتوضيح مدى ترسب الملون الملوّث (Orange II) على سطح العينات المستعملة كمحفزات في تنقية المحلول المائي قمنا بقياس و مقارنة انعكاسية هذه العينات قبل و بعد الاستعمال. المنحنيات المتحصل عليها ممثلة في الشكل (9-IV)، حيث نلاحظ من خلالها أن انعكاسية جميع العينات من النوع (DD1Zn) قبل استعمالها مرتفعة في المجال المرئي تفوق (80%)، هذا يعني تقريبا انعدام امتصاصية العينات للأشعة في هذا المجال. بعد الاستعمال في عملية التنقية، الانعكاسية تتراجع قليلا مع ظهور منطقة امتصاص في المجال المرئي بالنسبة لجميع العينات، منطقة الامتصاص كانت بجوار طول الموجة (545nm)، هذا الامتصاص عائد لجزيئات الملون (Orange II) غير المحطمة المتمتزة على سطح العينات [14]، هذا ما يفسر تناقص الانعكاسية بعد الاستعمال. يمكن القول أن تناقص انعكاسية العينات بعد الاستعمال في المجال المرئي، ناتج عن تغطية سطح هذه العينات بجزيئات الملون الملوّث غير المحطمة. إضافة إلى ذلك، من الواضح أن شدة الامتصاص في المجال المرئي العائد لهذه العينات يختلف من عينة إلى أخرى، فهي ترتفع مع ارتفاع درجة حرارة المعالجة للمسند (تناقص المسامية) (الشكل 9-IV أ، ب، ج و د). بمعنى آخر، أن عدد الجزيئات المتمتزة دون تحطيم يتناسب عكسا مع نسبة مسامية المسند، أي تناقص السطح المغطى بأكسيد الزنك (ZnO). زيادة السطح المغطى بأكسيد الزنك يزيد من عدد المواقع الفعّالة من جهة، ومن عدد الأزواج الكترون-ثقب أو الجذور الناتجة عنها من جهة أخرى. هذه الأخيرة تعمل على تحطيم جزيئات الملون المتمتزة و بالتالي ينقص عدد الجزيئات غير المحطمة.



الشكل (9-IV): منحنيات تغيير انعكاسية العينات من النوع (DD1AZn) قبل وبعد استعمالها في عملية التنقية (مساند العينات معالجة عند درجات حرارة مختلفة).

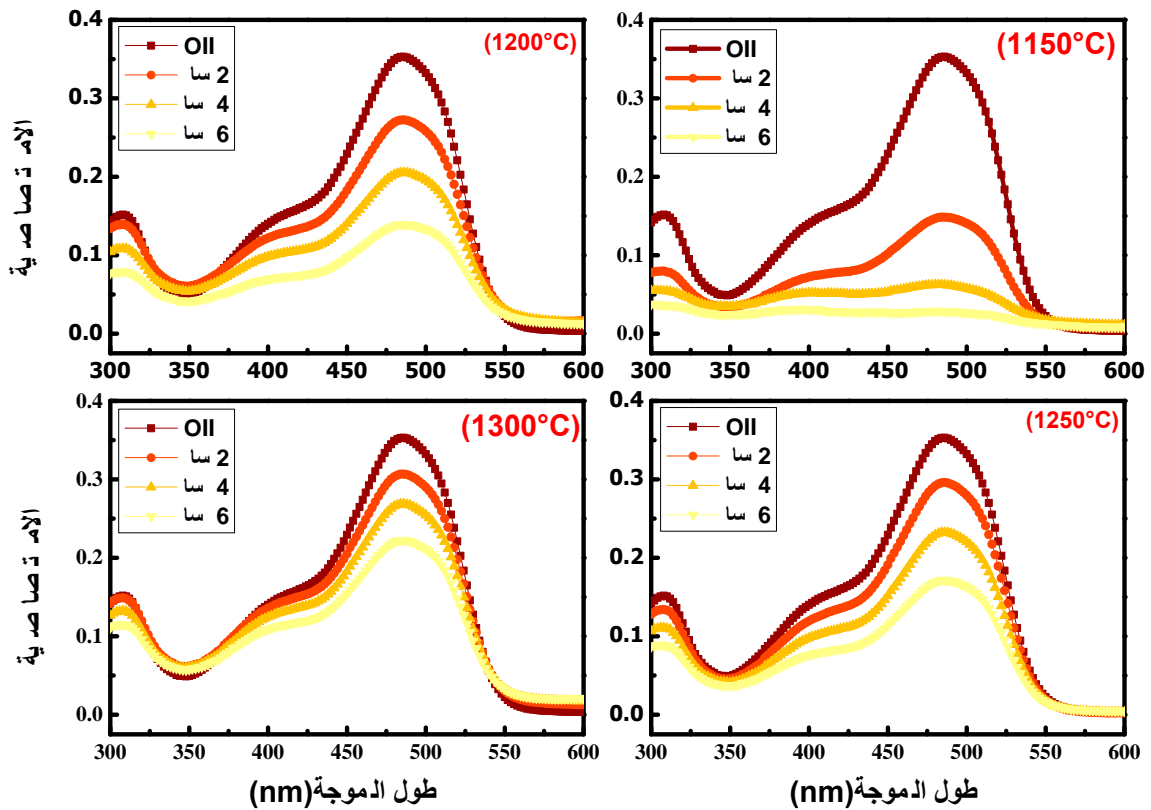
#### 2-1-IV- نشاط التحفيز الضوئي للعينات (DD1AZn)

##### 1-2-1-IV- أطياف الامتصاص

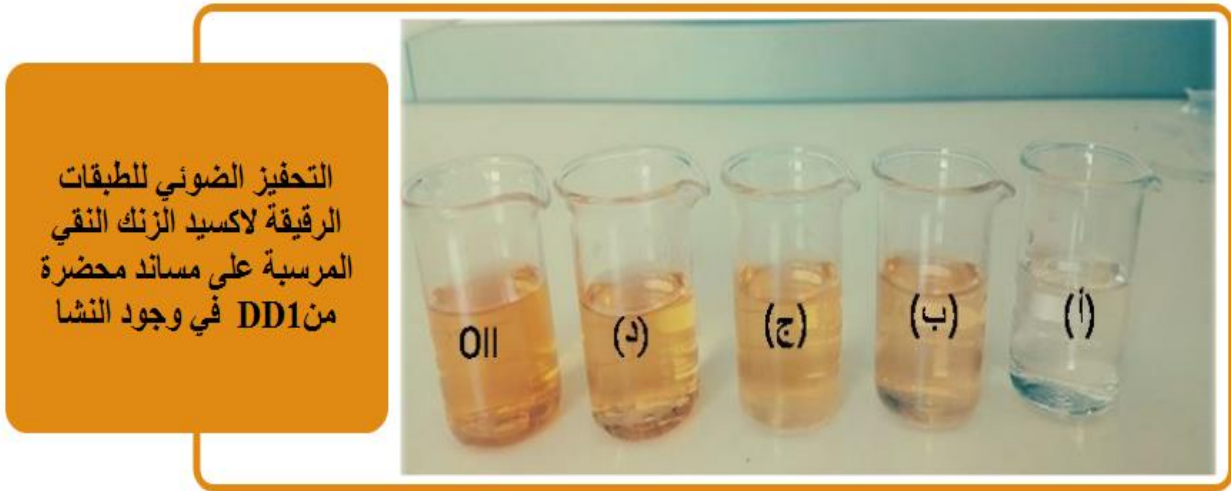
دراسة نشاط التحفيز الضوئي للعينات من النوع (DD1AZn)، تم بنفس الشروط السابقة المتبعة أثناء اختبار العينات من النوع (DD1AZn) (تركيز المحلول المائي، نوع الملون الملوّث، المصباح المستعمل للإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية و مدة الإضاءة). يمثل الشكل (10-IV) أطياف الامتصاص للصبغة بدلالة طول الموجة لأزمنة مختلفة من الإضاءة في وجود العينات (DD1AZn)، نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن شدة الامتصاصية لصبغة (Orange II) عند طول الموجة (485nm) بالنسبة لجميع العينات تتناقص مع ارتفاع زمن الإضاءة (التحريض) بالأشعة فوق البنفسجية (UV)، هذا التناقص يكون بنسبة أكبر في حالة استعمال العينات ذات الطبقات الرقيقة المرسبة على المساند المعالجة عند (1150°C) و بأقل نسبة في حالة استعمال العينات ذات المساند المعالجة عند (1300°C). التناقص في شدة الامتصاصية، كان سريعاً في البداية (بعد 2 ساعة من الإضاءة) خاصة بالنسبة للعيينة الأولى، كما هو ملاحظ على منحنى طيفها (الشكل 10-IV)، حيث

وصل التناقص في شدة امتصاص هذه الصبغة إلى أكثر من النصف لينعدم تقريبا بعد 6 ساعات من التحريض الضوئي، تتناقص شدة الامتصاص للصبغة دليل على تدهور هذه الصبغة وهذا يعني زوال لونها في هذه الحالة، نشير إلى أن مساند العينات الأولى تمتاز بنسبة مسامية عالية، تقدر بـ (56%)، و الثانية بأقل نسبة مسامية (28%) . هذه النتائج تبين بصورة أوضح أهمية المسامية في عملية الامتزاز الذي يؤثر بصورة فعّالة و مباشرة في نشاط التحفيز الضوئي [15].

الشكل (11-IV) يمثل صورة للمحلول الملوّث بالملوّن (Orange II) بعد عملية التنقية عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس بعد (6 ساعات) من التحريض بالأشعة فوق البنفسجية، و في وجود العينات من النوع (DD1AZn). من خلال هذه الصور نلاحظ أن هناك تدهور للون البرتقالي للمحاليل المنقاة مقارنة بلون المحلول المرجعي، درجة تدهور شدة لون الصبغة تختلف باختلاف العينة المستعملة في عملية التنقية حيث أصبح تقريبا شفاف في حالة استعمال العينة (1150°C) (DD1AZn) (الشكل 11-IV أ-).



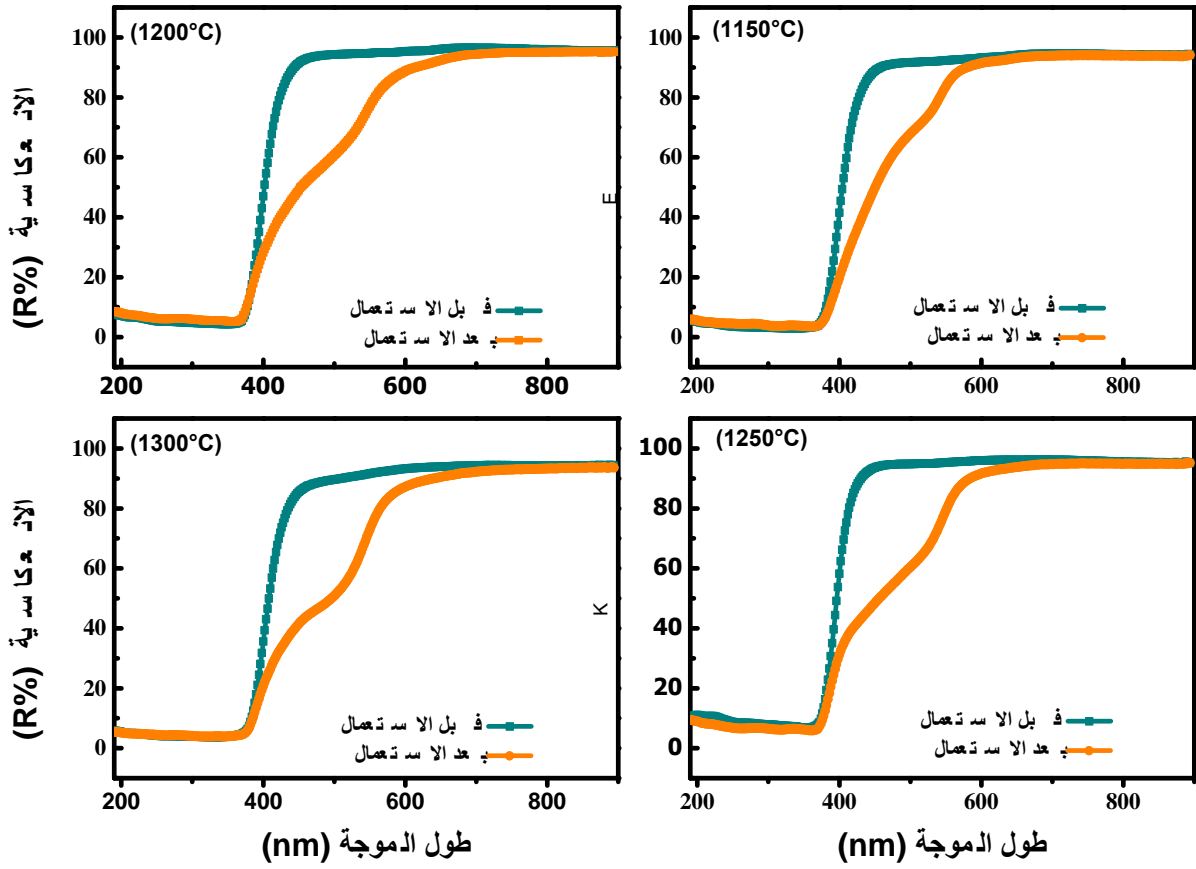
الشكل (10-IV): منحنيات طيف الامتصاص للملّون بدلالة طول الموجة بعد أزمنة مختلفة من التحريض الضوئي في وجود العينات (DD1AZn) (المساند معالجة عند درجات الحرارة مختلفة).



الشكل (11-IV): صورة للمحلول الملوث بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس بعد 6 ساعات من التحريض بالأشعة فوق البنفسجية و باستعمال العينات من النوع (DD1AZn) ذات المساند المعالجة عند درجات حرارة مختلفة: (أ)- 1150°C، (ب)- 1200°C، (ج)- 1250°C و (د)- 1300°C.

#### IV-2-2-1-2- بيانات انعكاسية العينات المستعملة

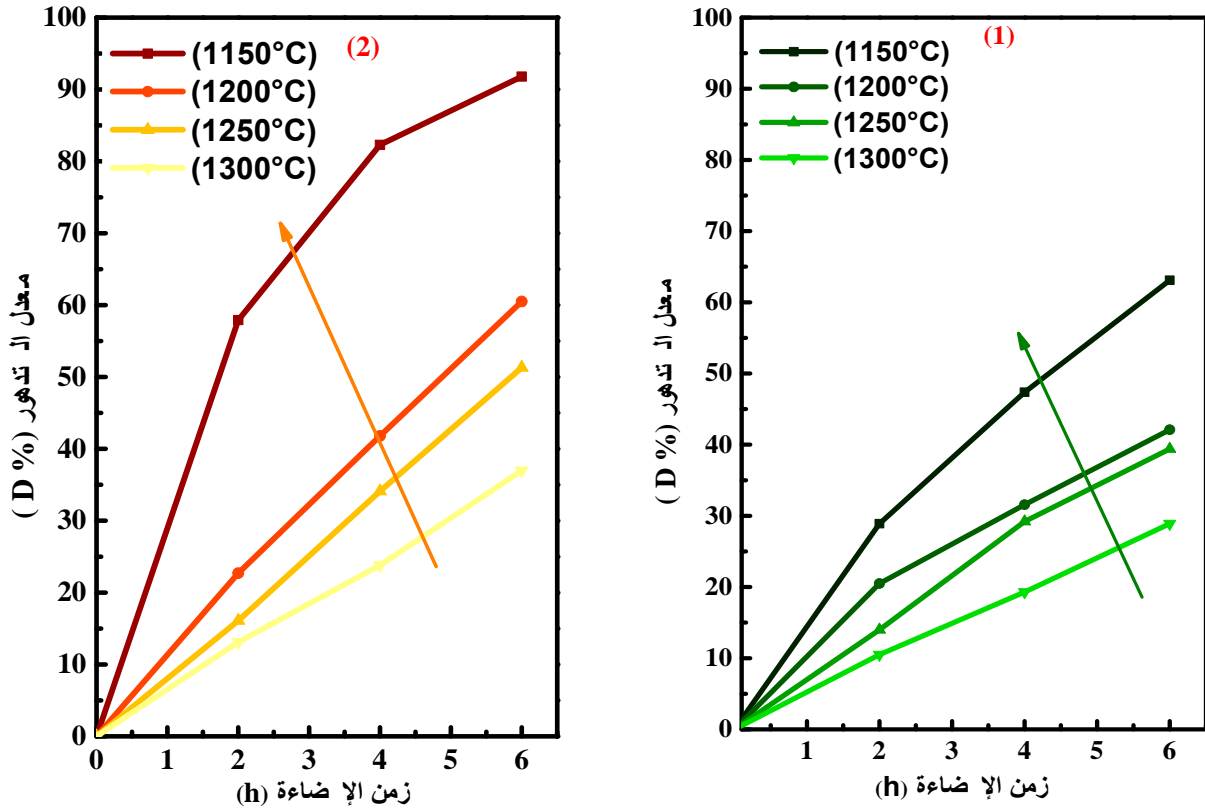
الشكل (12-IV) يوضح تغيرات انعكاسية الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي، المرسبة على المساند المحضرة من (DD1 + 10% نشاء)، المعالجة عند أربع درجات حرارة مختلفة، قبل استعمالها كمحفزات ضوئية لإزالة الملون المدروس تحت الأشعة فوق البنفسجية وكذا بعد استعمالها. من خلال هذه المنحنيات نلاحظ أن انعكاسية جميع العينات قبل استعمالها تفوق (80%) في المجال المرئي، وهذا يعني تقريبا انعدام امتصاصية هذه العينات للأشعة في هذا المجال، لكن بعد استعمالها في عملية التنقية تتناقص إنعكاسيتها و تظهر منطقة امتصاص في المجال المرئي بالنسبة لجميع العينات، هذه المنطقة بجوار طول الموجة (545nm). أي أن هذا الامتصاص عائد لجزيئات الملون (Orange II) الممتزة على سطح العينات دون أن يتم تحطيمها عن طريق التحفيز الضوئي، وهذا ما يفسر تناقص الانعكاسية بعد الاستعمال، أي يمكن القول أن تناقص انعكاسية العينات بعد الاستعمال في المجال المرئي، ناتج عن تغطية سطح هذه العينات بجزيئات الملون غير المحطمة كما تمت الإشارة إليه سابقا.



الشكل (12-IV): تغيرات انعكاسية قبل وبعد استعمال العينات (DD1AZn) (المساند معالجة عند درجات الحرارة مختلفة)

#### 3-2-1-IV- معدلات الإزالة

معدلات إزالة الصبغة من المحلول الملوّث، باستعمال العينات من النوع (DD1Zn) أو من النوع (DD1AZn)، تستنتج من منحنيات أطيف الامتصاص بدلالة طول الموجة لكل عينة من العينات السابقة، و بعد كل فترة إضاءة بالأشعة فوق البنفسجية من الفترات المختارة (2 سا، 4 سا و 6 سا). انطلاقاً من قيم الامتصاصية عند طول الموجة (485nm) و بتطبيق العلاقة (13 -) يتم حساب معدلات التدهور أو نسبة إزالة اللون، القيم المتحصل عليها ممثلة في الشكل (13-IV)، من خلال هذا البيان نلاحظ أن كل العينات سواء (DD1Zn) أو (DD1AZn)، قد أبدت نشاط تحفيزي ضوئي فعّال في إزالة جزيئات الصبغة المدروسة (Orange II). حيث تم تسجيل نسبة إزالة كبيرة بعد الساعات الأولى من الإضاءة في جميع العينات، تزايد هذه النسبة مع تزايد زمن التحريض بالأشعة فوق البنفسجية.



الشكل (13-IV): معدلات إزالة الملون المدروس (Orange II) بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV) في وجود العينات (1)-(DD1Zn)، (2)-(DD1AZn)، (المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة).

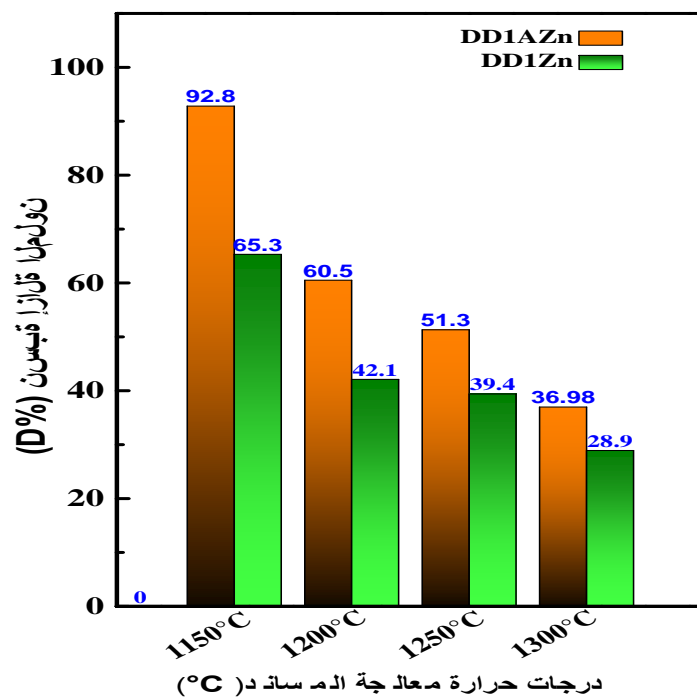
انطلاقاً من الشكل (13-IV) دائماً ولتوضيح كفاءة مختلف العينات في تنقية الملون الملوّث (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، تمت مقارنة معدلات الإزالة بعد أطول مدة تحريض ضوئي بالأشعة فوق البنفسجية (UV) (6س)، في وجود العينات (DD1Zn) و (DD1AZn) كمحفزات ضوئية. من خلال هذه المقارنة (الشكل (14-IV)) نلاحظ أن نسبة إزالة الملون في وجود العينات من النوع (DD1AZn) أعلى من نسبة إزالته في وجود العينات من النوع (DD1Zn). فقد بلغت نسبة الإزالة (92.3%) باستعمال العينات من النوع الأول و ذات المساند المعالجة عند (1150°C)، في حين باستعمال العينات من النوع الثاني ذات المساند المعالجة عند نفس الدرجة، فإن نسبة الإزالة لم تتعدى (66%). يمكننا القول أن الفعالية الكبيرة للعينات النشطة يعود إلى ترسيب طبقات المحفز (أكسيد الزنك) على مساند ذات مسامية عالية، بالإضافة إلى كبر متوسط حجمها، هذا الأخير له دور كبير في تنشيط عملية التحفيز الضوئي كما أبرزته بعض الدراسات [16]، حيث يتيح مساحة سطح أكبر لتشكل بلورات الزنك. فبالرغم من تساوي عدد الطبقات الرقيقة المرسبة على كل نوع من أنواع المساند، لكن اختلاف نسبة المسامية و متوسط قطر المسام، يؤدي إلى زيادة المساحة الفعالية للمحفزات باستعمال العينات من النوع (DD1AZn).

العينة (DD1AZn) (1150°C) (الأكثر فعالية)، إنها عبارة عن طبقات رقيقة لأكسيد الزنك النقي متبلورة في بنية وورترزيت (سداسية متعددة البلورات)، ذات قمم انعراج أكثر كثافة، وهي ميزة إيجابية في نشاط التحفيز

الضوئي للطبقات الرقيقة، هذا حسب ما بيّنه ك. رافيشاندر (K. Ravichandran) و رفاؤه [17] بالإضافة إلى ذلك، فهذه الطبقات مرسبة على أكثر هذه المساند مسامية (56%) وبمتوسط حجم المسام يقارب (0.13µm) وكذا إجمالي مساحة سطح المسام يعادل (38.801m<sup>2</sup>/g) مقارنة بالعيينة (DD1Zn) (1150°C) (52%)، (4.34m<sup>2</sup>/g و 0.0706µm). هذه المعطيات تجعل من العينة (DD1AZn) (1150°C) تمتاز بمساحة فعلية معتبرة مغطاة ببلورات الزنك النقي، حتى على الجدران الداخلية للمسامات كما أوضحته صور المجهر الإلكتروني لهذه العينة (الشكل (III-15)). هذا يؤدي إلى إنتاج الكثير من المواقع الفعّالة، أي زيادة عدد الأزواج (إلكترون - ثقب) أو الجذور الحرة الناتجة عن الإثارة بالأشعة فوق البنفسجية وبالتالي زيادة عدد الجزيئات المحطمة، فترتفع نسبة الإزالة. علاوة على ذلك تمتاز هذه العينة بخصائص ضوئية مميزة مقارنة بالعينات الأخرى مثل امتصاصية مرتفعة للأشعة فوق البنفسجية .

هناك العديد من الأعمال المنجزة حديثاً من طرف الباحثين، في مجال إزالة الملونات من الأوساط المائية عن طريق التحفيز الضوئي الذين يهدفون إلى نسبة إزالة عالية في أقل مدة ممكنة، إعتدوا في تفسير نتائجهم على المساحة النوعية، من بين هذه الأعمال ما قام به الباحث محمد نزييم (Mohammed Nazim) وفريقه [18]، حيث تمت إزالة سريعة للملّون عن طريق الألواح النانوية لأوكسيد النحاس في وجود عامل مساعد (إضافة NH<sub>4</sub>) خلال 6 دقائق من الإضاءة بالأشعة المرئية، و كانت نسبة الإزالة (96.99%). اعتمد هذا الفريق في تفسير نتائجه على سعة الامتزاز الكبيرة التي تبديها هذه الألواح النانوية، وذلك نتيجة المسامية المرتفعة، إضافة إلى حجم المسام الكبير. كما أشاروا إلى الدور الفعّال الذي لعبه العامل المساعد (إضافة NH<sub>4</sub>) في توفير الإلكترونات التي تعمل على تعزيز تفاعل تحطيم جزيئات الملون. من جهة أخرى، أشار فريق العمل في هذه الورقة البحثية المثيرة للاهتمام إلى ظهور شواغر الأكسجين، التي هي الأخرى عامل مهم في إنتاج الجذور الحرة المسؤولة عن تحطيم جزيئات الملّون خلال عملية التحفيز الضوئي، علاوة على ذلك فإن الألواح النانوية التي تم تحضيرها في هذا العمل قد تحولت منطقة الامتصاص لها إلى المجال المرئي، كل هذه العوامل أدت إلى التحلل السريع للملّون المدروس.

رغم الإزالة الكبيرة والسريعة التي تم الحصول عليها من خلال أعمال هذا الفريق، إلا أنه يبقى مشكل استرجاع مثل هذه المحفزات بعد الاستعمال أكبر عائق بعد استعمالها، وعليه يمكننا القول أن تحضير طبقات رقيقة لأوكسيد الزنك تحمل نفس خصائص هذا المحفز من حيث سعة الامتزاز الكبيرة الناتجة عن المسامية العالية، وكذا متوسط حجم المسام، إضافة إلى الخصائص الضوئية والبنوية الملائمة قد يكون بديل ممتاز لهذه المحفزات، و يعطي للنتائج المتحصل عليها في عملنا هذا قيمة كبيرة و أهمية بالغة.



الشكل (14-IV): معدلات إزالة الملون المدروس (Orange II) تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV) لمدة 6 ساعات باستعمال العينات من النوع (DD1Zn) و من النوع (DD1AZn) (المساند معالجة عند درجات حرارة مختلفة).

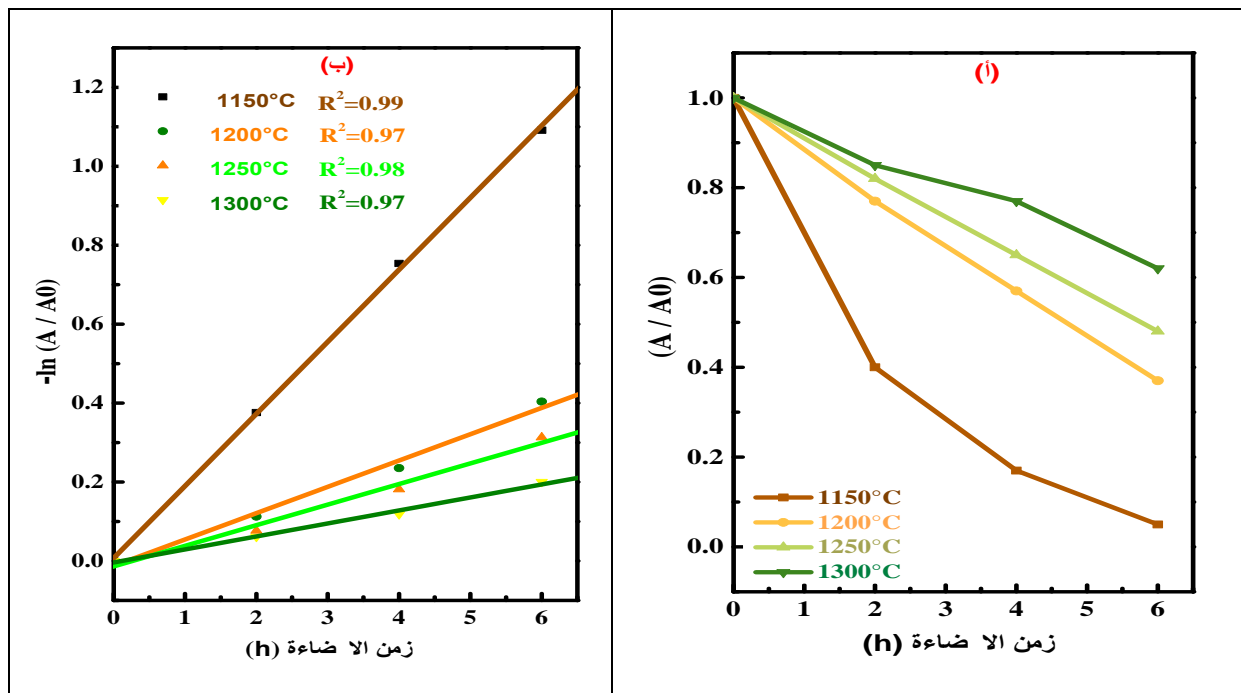
#### 4-2-1-IV- حركية التفاعل

بعد مقارنة معدلات إزالة الملون المختار لدراسة (Orange II)، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الطبقات الرقيقة من النوع (DD1AZn) و (DD1Zn)، تم اختيار هذه الأخيرة بعد ثبوت فعاليتها الجيدة لدراسة حركية التفاعل. هذه الدراسة تمت بمراقبة تناقص تركيز الأصباغ، هذا التناقص يعتبر معيار لقياس معدل سرعة تحطيم جزيئات الملوث بالتحفيز الضوئي، باعتبار أن المواد المتشكلة أثناء التحطيم لا تمتص الضوء في المجال المرئي، فإن متابعة تغير تركيز الأصباغ يتم بواسطة قياس الامتصاصية في المجال المرئي. حيث في كل مرة و بعد مرور مدة زمنية معينة من التحريض الضوئي للمحلول بوجود العينات المحفزة يتم قياس التركيز المتبقي ( $C_f$ ) للملون (OII) في المحلول المائي ومقارنته بالتركيز الابتدائي ( $C_0$ )، ثم بتطبيق قانون بير- لامبير المعبر عنه بالعلاقة (II - 13)، التي تربط بين تركيز وامتصاصية الملون في المحلول، يمكن حساب تغيرات ( $-\ln \frac{A}{A_0}$ ) بدلالة زمن الإضاءة (التحريض) بالأشعة فوق البنفسجية. نذكر أن حساب (A) (الامتصاصية) يؤول إلى حساب (C) (التركيز) و هذا بحكم العلاقة التي تربط بينهما (II - 13) التي تم الإشارة إليها في الفصل الثاني.

الشكل (15-IV) يمثل تغيرات ( $-\ln \frac{A}{A_0}$ ) لعملية تحلل الملون الملوث (Orange II) في وجود العينات (DD1AZn). المنحنى المتحصل عليه متغير خطيا، يمكن التعبير عنه بالمعادلة (IV - 1) مما يدل أن التفاعل من الدرجة الأولى، و هذا يعني أن حركية إزالة الملون في دراستنا هذه يتبع نموذج من الدرجة الأولى، وهو ما

يتوافق مع العديد من الدراسات التي قامت بنمذجة عملية إزالة الأصباغ عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس بواسطة معادلة لانغمير هانشلوود [18, 19] (IV - 1)  $(- \ln \frac{A}{A_0} = K \cdot t)$  (K) يمثل ميل البيان (الشكل (IV-15)).

من الدراسة السابقة، يمكننا أيضا حساب زمن نصف التفاعل ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) و ذلك بتطبيق العلاقة الواردة في الفصل الأول (I - 17)، هذا الزمن يمكننا من مقارنة العينات المدروسة من حيث، السرعة ومعدل الإزالة. الثوابت الحركية و قيم زمن نصف التفاعل لكل عينة مدونة في الجدول (IV-2). بصفة عامة تتوافق أعلى قيمة للثابت  $k$  ( ميل البيان) مع أصغر قيمة لزمن نصف التفاعل ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) وأحسن معدل إزالة للصبغة عن طريق التحفيز الضوئي، هذا يتوافق مع نتائج بعض الأعمال السابقة [20, 21]. القيم العددية لزمن نصف التفاعل باستعمال العينات من النوع (DD1AZn) ذات المساند المعالجة عند: ( $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  و  $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ) هي: (1.4h، 4.31h، 5.75h و 9.85h) على الترتيب. هذه النتائج تؤكد أن النسبة العالية لمسامية الركائز الخزفية قد حسنت بشكل كبير من نشاط التحفيز الضوئي لأغشية (ZnO) الرقيقة النقية المرسبة عليها، سواء من حيث المدة الزمنية أو من حيث معدل الإزالة.



الشكل (IV-15): كلاً من: أ- النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و ب-  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  بدلالة زمن التحريض بالأشعة فوق البنفسجية بوجود العينات من النوع (DD1AZn) (المساند المعالجة عند درجات حرارة مختلفة).

جدول (2-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZn).

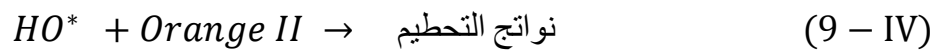
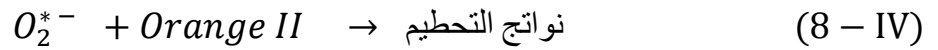
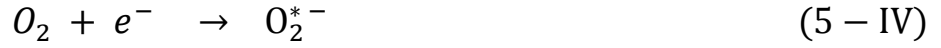
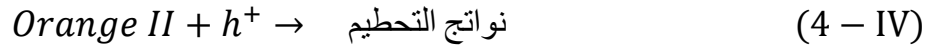
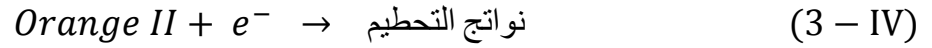
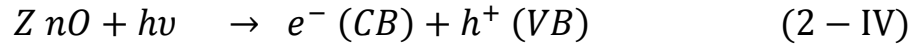
معدل إزالة الملون المدروس (D%)	$(\frac{t_1}{2})$ (h)	$R^2$	K ( $h^{-1}$ )	نسبة مسامية المساند (%)	العينات (DD1AZn)
92.1	1.40	0.998	0.49	56.16	DD1AZn (1150°C)
60.5	4.31	0.97	0.16	41.32	DD1AZn (1200°C)
51.3	5.75	0.98	0.12	31.20	DD1AZn (1250°C)
36.8	9.85	0.97	0.07	28.54	DD1AZn (1300°C)

#### IV-2-1-5- آلية التفاعل

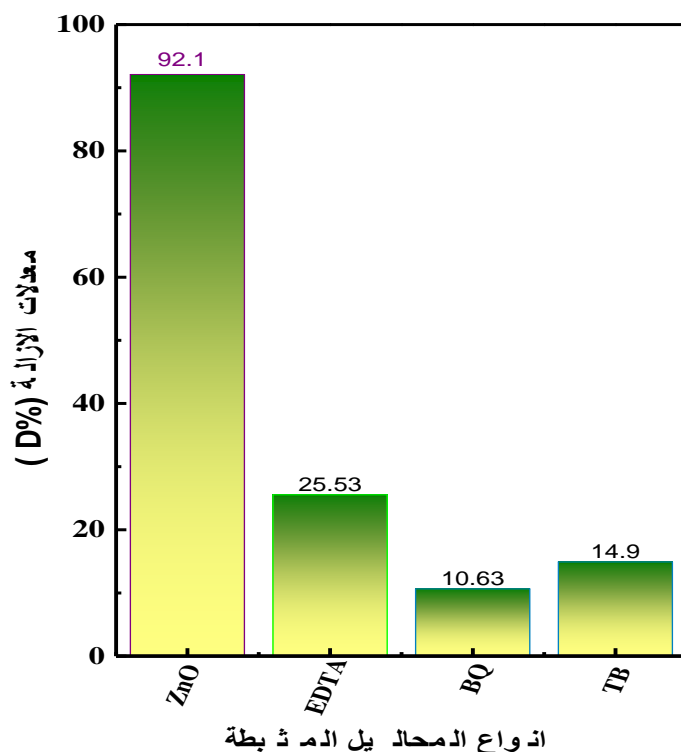
يمكن وصف الآلية التي تم بها إزالة الصبغة المدروسة (Orange II)، باستخدام المحفزات المحضرة على النحو التالي:

الخطوة الأولى في آلية التطلل الضوئي، هي انتقال جزيئات الصبغة من المحلول إلى سطح المحفز (الإمتزاز). يتم ذلك بسبب الطبيعة الأيونية للملون (Orange II) والشحنة الموجبة لسطح المحفز، عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي بينهما [39].

الخطوة الثانية، هي تشكل أزواج (الكثرون - ثقب) عندما يتم إضاءة سطح المحفز (ZnO) بواسطة مصدر للإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية، علما أن العينات المحضرة لديها قدرة امتصاص قوية للأشعة فوق البنفسجية، يتم تحفيز الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لتشكيل أزواج ثقب-الكثرون وفق المعادلة (2 - IV)، التي قد تهاجم مباشرة جزيئات الملون الممتزة و ذلك وفق المعادلتين (3 - IV) و (4 - IV)، أو قد تخلق أنواعًا جذرية نشطة، حيث تتفاعل الإلكترونات ( $e^-$ ) مع جزيئات الأكسجين السطحية، لتعطي جذور فوق الأوكسيد ( $O_2^{\cdot-}$ ) و ذلك وفق المعادلة (5 - IV)، أما الثقب ( $h^+$ ) فإنها تتفاعل مع شوارد الهيدروكسيل ( $OH^-$ )، لتعطي جذور الهيدروكسيل ( $HO^*$ ) وفق المعادلة (6 - IV)، أو تتفاعل مع جزيئات الماء وتعطي أيضا جذور الهيدروكسيل ( $HO^*$ ) وفق المعادلة (7 - IV). الجذور الناتجة ( $O_2^{\cdot-}$ ) و ( $HO^*$ ) يمكن أن تتفاعل مع جزيئات صبغة (Orange II) الممتزة وتؤدي إلى تدهورها وفق المعادلتين (8 - IV) و (9 - IV) [22].



لتحديد نوعية الجذور الحرة المسؤولة عن تحطيم جزيئات الملون المدروس، قمنا بإعادة عملية التحفيز الضوئي بنفس الشروط السابقة، لكن بوجود محاليل مثبطة لعمل هذه الأنواع أو هذه الجذور الحرة. تم استعمال محلول لحمض إيثين ثنائي أمين رباعي الخليك (Ethyene diamine tetra acetic acide) (EDTA) لتنشيط عمل الثقبوب ( $h^{+}$ )، محلول بي بنزوكينون (QB P-benzoquinone) لتنشيط عمل جذور فوق الأوكسيد ( $O_2^{*-}$ ) و محلول لكحول ثلاثي البيوتانول (TB Tertio- butanol) لتنشيط عمل جذور الهيدروكسيل ( $HO^{*}$ ). الشكل (16-IV) يمثل قيمة التدهور للملون (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال العينة الأكثر كفاءة (الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي المرسبة على المساند المحضرة من DD1 +10% نشاء) ومعالجة عند ( $1150^{\circ}C$ )، بتحريض ضوئي بالأشعة فوق البنفسجية، و بوجود المحاليل المثبطة. تشير النتائج المتحصل إلى أن وجود هذه المحاليل أدى إلى انخفاض معدل إزالة الملون، حيث انخفض معدل الإزالة من (92.1%) إلى (25.53%)، و (10.63%) و كذا (14.9%) في وجود (EDTA)، (BQ) و (TB) على الترتيب. أوضحت هذه النتائج أن ( $O_2^{*-}$ ) و ( $HO^{*}$ ) هما الجذور الحرة الرئيسية المسؤولة عن تحطيم وإزالة جزيئات هذا الملون بالدرجة الأولى، و أن ( $h^{+}$ ) قادر على تحطيم هذه الجزيئات أيضا لكن بصورة أقل. هذه النتائج متوافقة تماما مع ما توصل إليه أ. شوداري (A. Chaudhary) و فريقه [9]، حيث بيّنوا أن ( $O_2^{*-}$ ) و ( $HO^{*}$ ) أكثر أنواع الجذور تفاعلا أثناء تحطيم وإزالة الملونات عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس.



الشكل (IV-16): معدلات إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال العينة (DD1AZn) (1150°C) في وجود محاليل مثبطة لعمل الجذور الحرة .

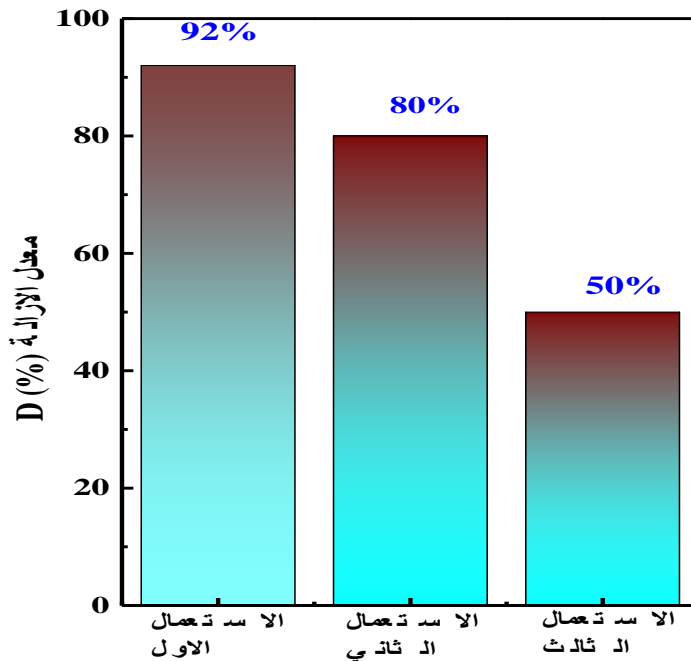
#### IV-3-1-3- إعادة الاستعمال

إمكانية إعادة تدوير و استعمال المحفزات بنفس الفعالية أو بفعالية أقل، خاصية مهمة جدا و لها تأثير اقتصادي مباشر. هناك العديد من الأبحاث التي تمت حول هذا الموضوع، حيث تناولت مدى فعالية المحفز و قدرته على إزالة هذه الملوثات العضوية بعد إعادة استعمالها عدة مرات، لوحظ من خلال هذه الأعمال أن إعادة استعمال المحفز عدة مرات يؤدي إلى تناقص فعاليته تدريجيا، و فسّر ذلك بتناقص المواقع النشطة لهذا المحفز نتيجة امتزاز جزيئات الملون عليها [23]. هذا ما لاحظناه أثناء إعادة استعمال المحفزات في دراستنا هذه، لذا تمت إعادة تدوير المحفز بعد الاستعمال دون إخضاعه لأي معالجة و بعد إخضاعه للمعالجة الحرارية.

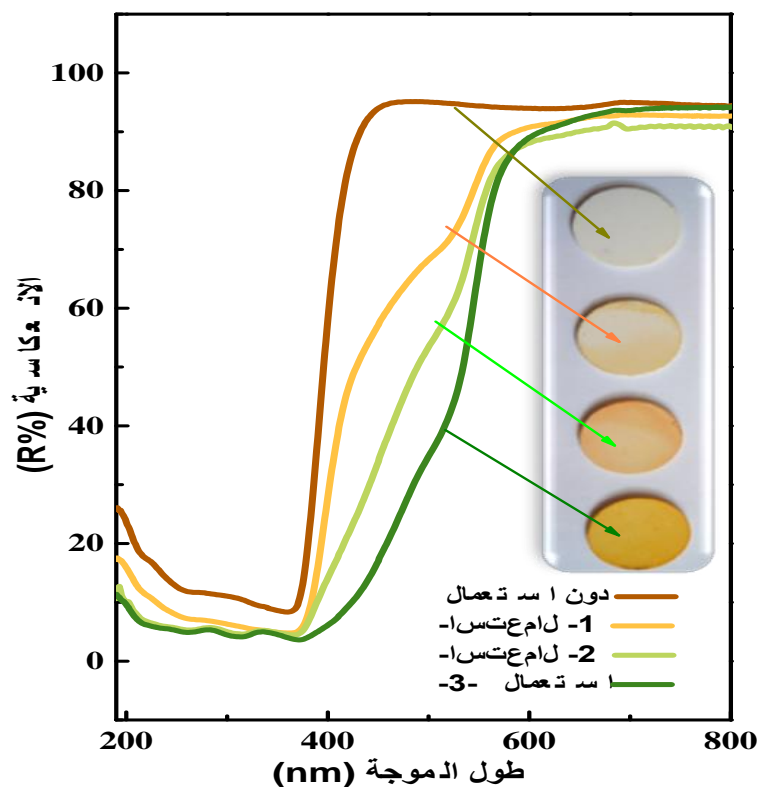
#### IV-3-1-1- إعادة تدوير المحفز دون إخضاعه لأي معالجة

من أجل اختبار مدى فاعلية المحفز المحضر، قمنا بإعادة استعماله عدة مرات في عملية تنقية المحلول المائي الملوث بالملون (Orange II)، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس مع الحفاظ على نفس الشروط المهيأة سابقا. إعادة الاستعمال أو التدوير تمت بالنسبة للعينات الأكثر كفاءة، و هي العينة من النوع (DD1AZn) ذات طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي مرسبة على مساند خزفية مسامية (P=56.6%)، محضرة من (DD1+10%نشاء) و معالجة عند (1150°C)، إعادة استعمال العينة تم ثلاث مرات متتالية. تغيير معدل الإزالة بدلالة عدد المرات ممثل في الشكل (IV-17)، نلاحظ من خلال هذا الشكل أن معدل الإزالة

يتناقص بصورة ملحوظة بعد كل استعمال حيث يتناقص من (92.3%) عند أول استعمال إلى (80%) بعد الاستعمال الثاني ليصل إلى (50.4%) بعد ثلاث استعمالات متتالية. كما لاحظنا خلال العمل التجريبي، أن شدة اللون البرتقالي للعينات تزداد بازدياد عدد مرات الاستعمال، لهذا قمنا بقياس انعكاسية هذه العينات. تغيرات انعكاسية هذه العينة بعد كل استعمال بدلالة طول الموجة موضحة في الشكل (IV-18)، من خلال المنحنيات المتحصل عليها نلاحظ أن انعكاسية العينة تتناقص بعد كل استعمال، مع تسجيل منطقة امتصاص جديدة في المجال المرئي عند حوالي (544nm)، هذه المنطقة خاصة بمنطقة امتصاص الملون (Orange II) كما سبق الإشارة إليه، هذا يدل على أن جزيئات الملون ممتزة على سطح المحفز العينة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) (DD1AZn) دون تحطيم كما هو واضح أن عند هذه المنطقة تتناقص الانعكاسية مع زيادة عدد مرات الاستعمال، أي تتزايد شدة امتصاص الملون وهذا يعني زيادة عدد جزيئات الملون الممتزة دون تحلل أو تحطيم. صورة العينة المستعملة ثلاث مرات متتالية دون أي معالجة المدرجة داخل الشكل (IV-18) تؤكد ذلك من خلال لونها البرتقالي الشديد. باختصار يمكن تفسير تناقص معدل الإزالة مع ارتفاع عدد مرات الاستعمال بتزايد جزيئات الملون الممتزة دون تحطيم على سطح المحفز، مما يقلل من المواقع الفعالة من جهة، وتغطية سطح العينة من جهة أخرى مما يؤدي إلى عدم وصول الأشعة فوق البنفسجية إليها، فلا تحدث إثارة ضوئية أو حدوثها بصورة ضعيفة مما يسبب قلة الأزواج (إلكترون- ثقب) الناتجة عن هذه الإثارة، وعليه حدوث تراجع في نسبة تحطيم جزيئات الملون.



الشكل (IV-17): قيم إزالة الملون المدروس بعد ثلاث استعمالات متتالية دون أي معالجة.



الشكل (18-IV): بيان تغيرات الانعكاسية بدلالة طول الموجة وكذا صور العينة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) (DD1AZn) بعد كل استعمال في إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي.

#### IV-1-3-2- إعادة تدوير المحفز بعد اخضاعه للمعالجة الحرارية

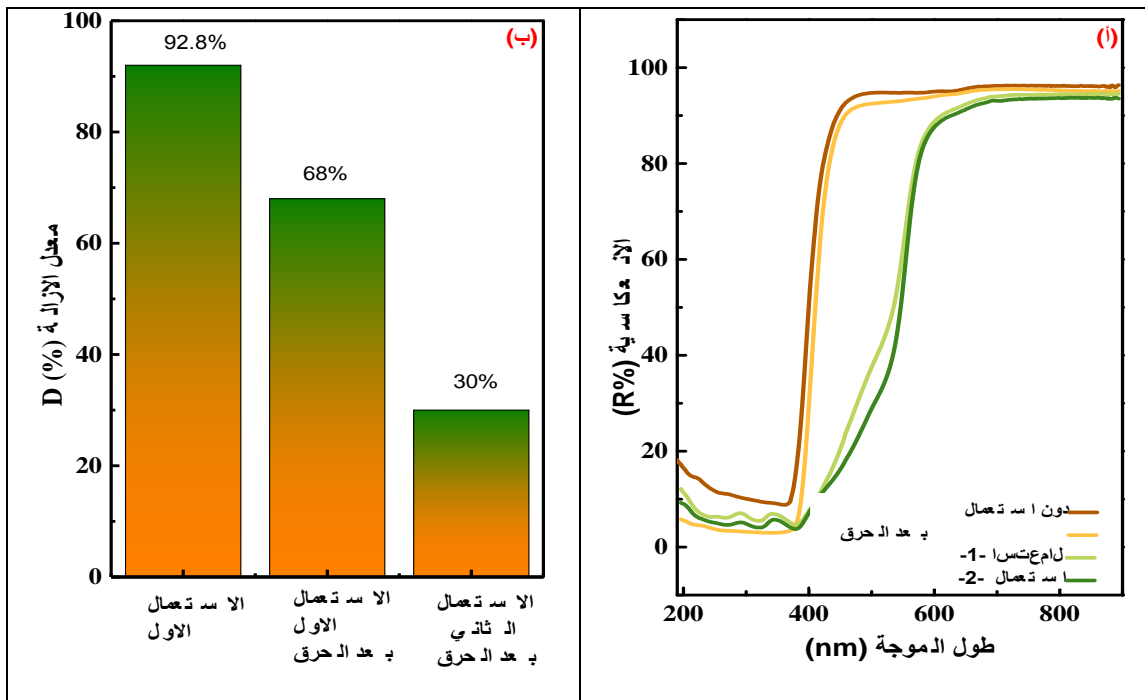
بما أن امتزاز جزيئات الملون دون تحطيم على سطح المحفز (العينة  $1150^{\circ}\text{C}$ ) (DD1AZn) كان السبب الرئيسي في تناقص كفاءة المحفز أثناء عملية إعادة التدوير، إذن لابد من التخلص منه؛ ليتم ذلك قمنا بمعالجة العينة المستعملة حرارياً (أي حرقها) عند ( $500^{\circ}\text{C}$ ) لمدة 2 ساعة، بعد ذلك يتم قياس انعكاسية المحفز. الشكل (IV-19-أ-) يمثل مقارنة انعكاسية المحفز قبل أي استعمال، بعد الاستعمال، وبعد المعالجة الحرارية (الحرق). نلاحظ أن الخصائص الضوئية لهذا المحفز لم تتغير ماعدا اختفاء جزيئات الملون التي تم حرقها؛ لأنها مادة عضوية (اختفاء منطقة الامتصاص الخاصة بـ Orange II). إضافة إلى ذلك تناقص طفيف في انعكاسية هذه العينة بعد حرقها مقارنة مع انعكاسيتها قبل أي استعمال، يمكن إرجاع ذلك إلى ترسب نواتج الاحتراق على سطحها.

إعادة استعمال المحفز بعد المعالجة الحرارية، أعطى النتائج الممثلة في الشكل (IV-19-ب-). نلاحظ من خلال هذه القيم أن العينة لازالت صالحة للاستعمال كمحفز، حيث أظهرت كفاءة معتبرة عند أول استعمال بعد الحرق بمعدل إزالة يقدر بـ (68%)، لكن تناقصت هذه القيمة عند الاستعمال الثاني لهذه العينة وأصبحت (30%) فقط. فعالية العينة بعد الحرق تراجعت بشكل ملحوظ بعد ثاني استعمال لها مقارنة بفعاليتها دون معالجة حرارية، يعود

هذا التراجع إلى سطح العينة الذي تراكمت عليه نواتج الاحتراق، الذي كان سبب تراجع الانعكاسية كما سبق في الفقرة أعلاه.

تناقص معدل الإزالة من 92% عند أول استعمال بعد التحضير إلى (68%) عند أول استعمال بعد الحرق نعتقد أن هذا بسبب حجب جزئي لسطح المحفز، مما يؤدي إلى اثاره ضوئية ضعيفة لنصف الناقل، ونتيجة لذلك، تتناقص عدد الأزواج (إلكترون-ثقب) أو الجذور الحرة الناتجة عنها المسؤولة عن تحطيم جزيئات الملون، النقصان في عدد الأزواج (إلكترون-ثقب) و الجذور الحرة يؤدي بدوره إلى تراكم جزيئات الملون غير المحطمة على سطح هذه العينة (الإمتزاز). هذا واضح من خلال التراجع الكبير في الانعكاسية بعد أول استعمال بعد الحرق، الشيء الذي أدى أيضا إلى تناقص معدل الإزالة عند الاستعمال الثاني بعد الحرق، حيث بلغت قيمته (30%).

تراجع نشاط التحفيز الضوئي للعينات المعالجة حراريا بعد استعمالها، يقودنا إلى التفكير في إيجاد حلول (مستقبلا) لإنقاص عدد الجزيئات غير المحطمة، قد يكون ذلك ممكنا عن طريق الرفع من شدة الإضاءة (استطاعة المصباح المستعمل) لزيادة الأنواع المسؤولة عن نشاط التحفيز الضوئي (الكترن، ثقب او الجذور الحرة). هذه ستكون من بين الآفاق المستقبلية لهذا البحث.



الشكل (19-IV): (أ)-تغيرات الانعكاسية بدلالة طول الموجة للعينة المعالجة حراريا (DD1AZn) بعد كل استعمال في إزالة الملون المدروس عن طريق التحفيز الضوئي و (ب)-قيم إزالة الملون المدروس بعد استعمالين متتاليين للمحفز (DD1AZn) (1150°C) بعد معالجته حراريا.

## IV-1-4- التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية للعينات المطعمة بالكوبالت

يعتبر التطعيم أحد الإستراتيجيات المعتمدة في تغيير و تحسين خصائص الطبقات الرقيقة بصفة عامة، و الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك على وجه الخصوص؛ ولأن للخصائص البنيوية و الضوئية لطبقات الأكسيد تأثير كبير على الخصائص التحفيزية له، فقد تم خلال هذا العمل تطعيم العينة الأكثر كفاءة في الدراسة السابقة بنسب مختلفة من الكوبالت (Co). اختيار التطعيم بهذا العنصر كان بسبب تأثيره الإيجابي في هذا المجال، و هذا ما سيتم توضيحه من خلال تتبع ودراسة تأثيره على نشاط التحفيز الضوئي للعينات المطعمة.

انطلاقاً مما سبق، تعتبر العينة ذات الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي المرسبة على المساند المحضرة من كاولان (DD1+10% من نشاء الذرة)، و المعالجة عند (1150°C)، هي العينة الأكثر كفاءة في إزالة الملون المدروس (92.1%) بعد 6 ساعات من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV). قصد تحسين أداء هذه العينة (الحصول على نسبة إزالة أعلى في وقت أقصر) تم تطعيمها بنسب مختلفة من عنصر الكوبالت Co (1%، 3% و 5%). سيرمز لهذه العينات في باقي الدراسة بالرمز (DD1AZnCo).

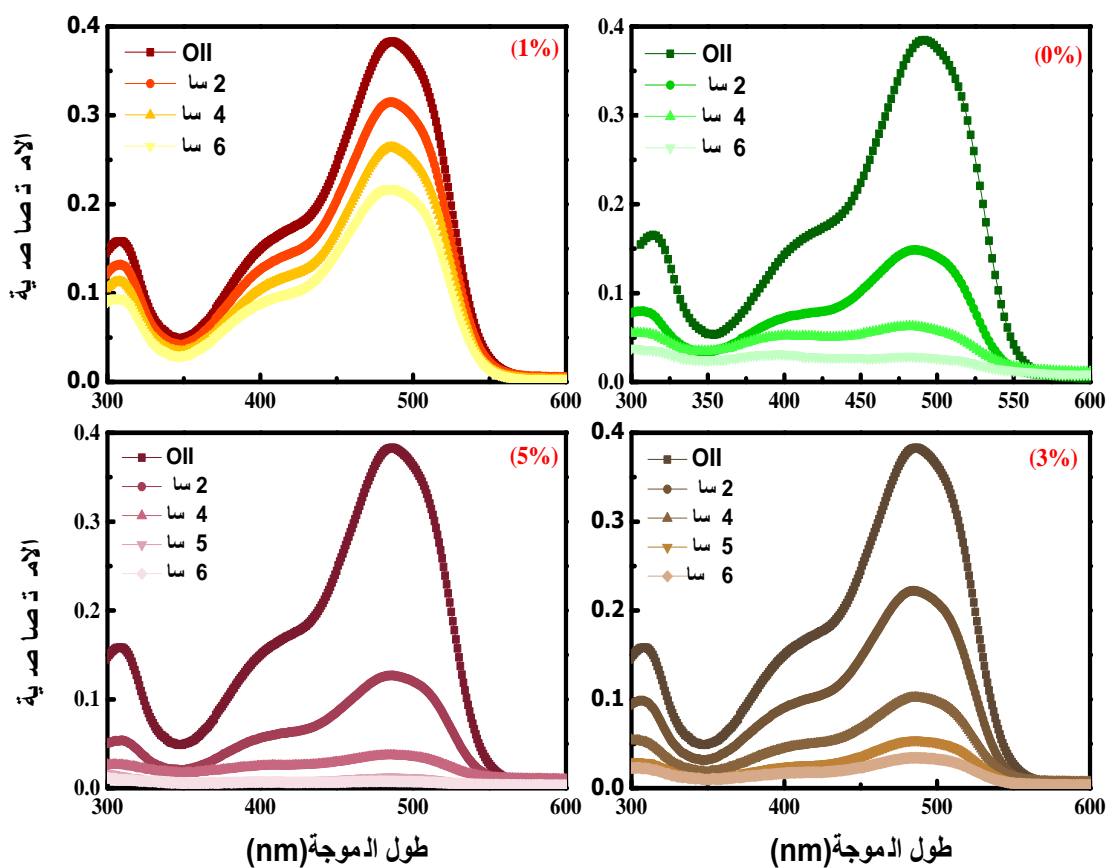
## IV-1-4-1- أطياف الامتصاص

دراسة نشاط التحفيز الضوئي للعينات من النوع (DD1AZnCo)، تم باختبارها في تنقية المحلول الملوث بالملون (Orange II) في نفس شروط دراسة العينات من النوع (DD1AZn) (حجم وتركيز المحلول، نوع الأشعة و أزمنة التحريض (الإضاءة)). الشكل (IV-20) يمثل أطياف امتصاص الملون بدلالة زمن التحريض الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية، في وجود العينات المحفزة المطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت. من خلال هذه الأطياف نلاحظ أن امتصاصية المحلول الملون المدروس تتناقص مع الزمن بالنسبة لجميع العينات، هذا التناقص يكون كبيراً بعد 2 ساعة الأولى من الإضاءة، ثم يتراجع مع مرور الزمن. التغيير في سرعة تناقص الامتصاصية بين الساعات الأولى و الساعات الأخيرة، راجع إلى توفر عدد كبير من المواقع الفعالة المتاحة للامتزاز في البداية، هذه المواقع يتناقص عددها كلما زاد زمن الإضاءة، نتيجة بقاء بعض الجزيئات الممتزة دون تحطيم. من جهة أخرى، بمقارنة هذه الأطياف نلاحظ أن تناقص امتصاصية المحلول في حالة استعمال العينة المطعمة بالكوبالت بنسبة (1%) قد تراجع مقارنة بالعينة النقية، وكذلك العينات المطعمة بالنسب الأخرى (3% و 5%)، لكن بالنسبة للعينة المطعمة بنسبة (5%) تناقص امتصاصية المحلول الملون معتبرة مقارنة ببقية العينات، حيث من خلال طيف امتصاصية المحلول المتحصل عليه في وجود هذه العينة، نلاحظ تقريبا انعدام الامتصاصية بعد مرور 5 ساعات من الإضاءة، و هذا دليل على زوال لون الملون الذي يعني تحطم شبه كلي لجزيئاته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس في وجود هذه العينة (5%) (DD1AZnCo)، وذلك بتحريضها بالأشعة فوق البنفسجية.

## IV-1-4-2- معدلات الإزالة

تمثل القيم الواردة في الجدول (3-IV) قيم معدل إزالة الملون عند فترات زمنية مختلفة من التعرض للأشعة فوق البنفسجية، في وجود الطبقات الرقيقة من النوع (DD1AZnCo) مطعمة بنسب مختلفة من Co (1%، 3% و 5%). نلاحظ من خلال هذه القيم، أن التطعيم بالكوبالت له تأثير على نشاط التحفيز الضوئي للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، حيث تم تسجيل زيادة في معدلات الإزالة مع زيادة زمن الإضاءة بالنسبة لجميع العينات بصفة عامة، و بصفة خاصة بالنسبة للعينات المطعمة بـ (5%) من الكوبالت. فقد بلغت نسبة الإزالة باستعمال هذه العينة (92%، 97.36% و 98.15%) بعد (4سا، 5سا و 6سا) من التحريض الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية على الترتيب. أي أنه بعد 6 ساعات من التحريض كانت نسبة التنقية شبه تامة، هناك ارتفاع بحوالي (5%)، يمكن تفسير نشاط التحفيز الضوئي العالي للعينات المطعمة بـ (5%) من الكوبالت بصغر حجم حبيباتها كما تم توضيحه أثناء تحليلها مقارنة بالعينة النقية، مما يؤدي إلى زيادة المساحة النوعية و بالتالي زيادة عدد المواقع النشطة على سطح المحفز، بالإضافة إلى عدد جزيئات الملون الممتزة في كل مرة والتي تخضع للتطعيم. هذه النتائج متوافقة مع النتائج التي توصل إليها بعض الباحثين حول تأثير حجم الحبيبات على معدلات إزالة الملونات عن طريق التحفيز الضوئي [24]، بالإضافة إلى ذلك هذه العينة لها أصغر قيمة لطاقة الفجوة بسبب استبدال ذرات الزنك بذرات الكوبالت، الشيء الذي ينتج عنه زيادة شواغر الأكسجين، هذه الأخيرة لها دور فعال في تحسين مردود إزالة الملون عن طريق التحفيز الضوئي [18, 24]. بالمقابل نلاحظ تراجع في نشاط التحفيز الضوئي بالنسبة للعينات المطعمة بـ (1% و 3%) من Co خاصة في الساعات الأولى من التحريض الضوئي. يمكن القول أن سبب تعطيل عملية التنقية في حالة التطعيم بنسب صغيرة من الكوبالت (1% و 3%)، هي البنية المورفولوجية الرديئة نوعا ما لهاتين العينتين مقارنة بالعينات المطعمة بنسبة (5%) (كما أوضحته صور المجهر الإلكتروني الماسح (الشكل III-24)) إضافة إلى الحجم الصغير جدا لحجم الحبيبات، خاصة في حالة التطعيم بنسبة 1% فقد بينت بعض الأعمال أن الحجم الصغير جدا للحبيبات يؤدي إلى احتمالية حدوث عدد أكبر من العيوب السطحية في الشبكة البلورية ما يؤثر سلبا على أداء المحفزات الضوئية [25, 26].

الشكل (21-IV) يمثل صورة لمحاليل ملوثة بالملون (Orange II) بعد 4 ساعات من التعرض للأشعة فوق البنفسجية، في وجود العينات المحفزة من النوع DD1AZnCo و من النوع DD1AZn. نلاحظ من خلال هذه الصور، أن لون المحلول أصبح تقريبا شفافا في حالة استعمال العينة (3% Co) DD1AZnCo، و العينة (5% Co) DD1AZnCo مقارنة بلون المحلول، الذي تم استعمال فيه العينة النقية DD1AZn. بينما لم يتغير لونه بصورة كبيرة في حالة استعمال العينة (1% Co) DD1AZnCo. زوال اللون البرتقالي من المحاليل يعني اختفاء جزيئات الملون (Orange II) الملوثة لها، و هذا يعني تطعيم هذه الجزيئات عن طريق نشاط التحفيز الضوئي للعينات المستعملة.



الشكل (20-IV): تغيرات الامتصاصية لمحلول الملون في وجود العينات من النوع (DD1AZnCo) مطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت.

جدول (3-IV): قيم نسبة إزالة ملون (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الطبقات الرقيقة (DD1AZnCo)، تحت الأشعة فوق البنفسجية.

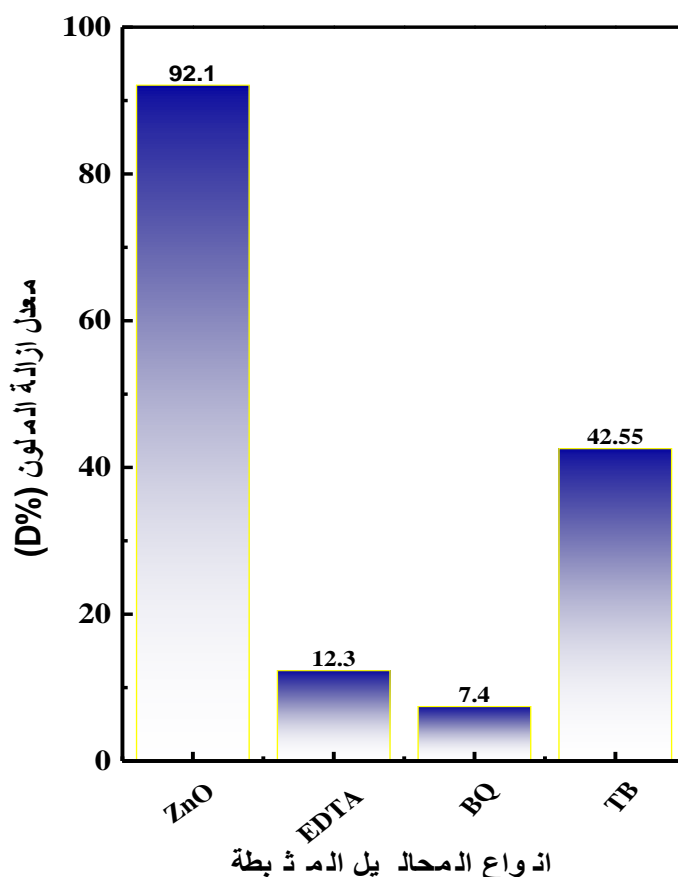
العينات	سا 2	سا 4	سا 5	سا 6
<b>DD1AZn</b>	60.0	82.85	88.45	92.3
<b>DD1AZnCo (1% Co)</b>	15.78	31.51	39.73	44.73
<b>DD1AZnCo (3% Co)</b>	42.10	73.68	86.84	92.10
<b>DD1AZnCo (5% Co)</b>	65.78	92.10	97.36	98.15



الشكل (IV-21): صورة للمحلول الملون المدروس بعد معالجته عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس لمدة 4 ساعات تحت الأشعة فوق البنفسجية، باستعمال العينات من النوع (DD1AZnCo).

#### IV-1-4-3- آلية التفاعل

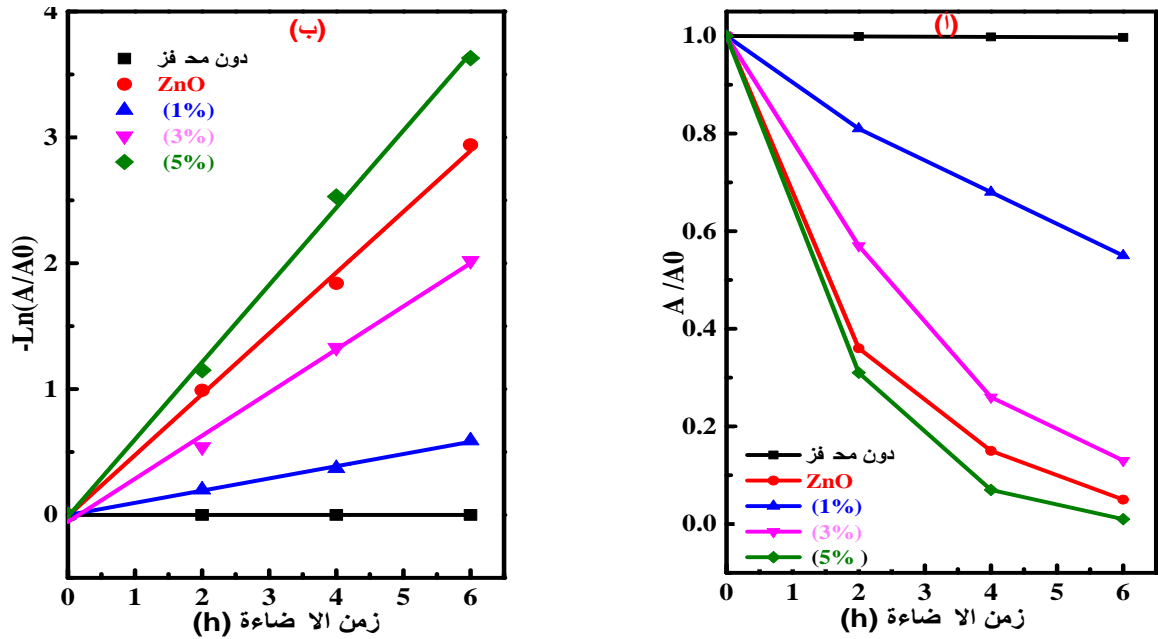
دراسة آلية التفاعل لتحطيم جزيئات الملون الملوّث عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، تمت باستخدام العينة الأكثر كفاءة بعد التطعيم بالكوبالت، وهي DD1AZnCo (5% Co)، مع وجود نفس المحاليل المثبطة السابقة، حيث تم إعادة نشاط التحفيز الضوئي لهذه العينة بوجود (EDTA) (مثبط لعمل الثقوب  $h^+$ )، (BQ) (مثبط لعمل جذور فوق الأوكسيد  $O_2^{*-}$ ) و (TB) (مثبط لعمل جذور الهيدروكسيل  $HO^*$ ) كل على حدى. حساب معدل إزالة الملون تم بعد 4 ساعات من التحريض الضوئي النتائج المتحصل عليها ممثلة في الشكل (IV-22). وجود المحاليل المثبطة (EDTA)، (BQ)، و (TB) يؤدي إلى انخفاض معدل الإزالة من (92.1%) إلى (12.3%)، (7.4%) و (42.55%) على الترتيب. هذا يشير إلى أن تحليل جزيئات ملون (Orange) في هذه الحالة تم عن طريق الثقوب ( $h^+$ ) و جذور فوق الأوكسيد ( $O_2^{*-}$ )، أما جذور الهيدروكسيل ( $HO^*$ ) فمساهمتها في عملية تحطيم الجزيئات قليلة، على عكس ما تم في حالة العينات بدون تطعيم.



الشكل (IV-22): معدلات إزالة الملون باستعمال العينة (5% Co) (DD1AZnCo) في وجود المحاليل المثبطة.

#### IV-4-4-1-4- حركية التفاعل

الشكل (IV-23-أ-ب) يمثل تغيّرات كل من النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية. من خلال هذا البيان (الشكل (IV-23-أ)) لم يلاحظ تناقص في امتصاصية الملون طيلة مدة الإضاءة في غياب المحفز، ما يوحي بعدم تغير تركيزه، وهذا دليل على عدم تحلل هذا الملون ضوئياً كما سبقت الإشارة إليه. أما في وجود العينات (DD1AZnCo) يلاحظ تناقص امتصاصية المحلول أي تناقص تركيز هذا الملون خاصة بالنسبة للعينات (DD1AZn) و (DD1AZnCo) (5% Co)، وهذا يعني تحطيم جزيئات هذا الملون. أما بيان تغيّرات  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  بدلالة زمن الإضاءة في وجود العينات (DD1AZnCo) الممثل في الشكل (IV-23-ب)، فقد جاء على شكل دالة خطية وهذا يعني وجود علاقة خطية واضحة مع زمن الإضاءة. وعليه يمكن القول أن حركية تفاعل إزالة الملون المدروس (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس في وجود هذه العينات المثارة بالأشعة فوق البنفسجية أيضاً تتوافق مع نموذج لانغمير-هنشلوود من الدرجة الأولى.



الشكل (23-IV): تغيرات كلا من: أ- النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و ب-  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  للعينات (DD1AZnCo) بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية.

تتبع حركية نشاط التحفيز الضوئي للعينات من النوع (DD1AZnCo) عن طريق رسم تغيرات  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  بدلالة زمن الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية (UV)، سمح باستنتاج قيم بعض الثوابت الحركية لهذا التفاعل و هي الثابت K (الذي يمثل ميل البيان) و زمن نصف التفاعل  $(t_{\frac{1}{2}})$  وفقا للعلاقة  $(17 - I)$ . قيم كل من  $(K)$  و  $(t_{\frac{1}{2}})$  المتحصل عليها مدونة في الجدول (4-IV)، من خلال هذه القيم نلاحظ أن أصغر قيمة للثابت  $(K)$  هي  $(0.09 \text{ h}^{-1})$  توافقت أكبر قيمة لزمن نصف التفاعل  $(t_{\frac{1}{2}})$  و هو  $(7.66 \text{ h})$ ، هذا من أجل العينة (DD1AZnCo) (1% Co)، أما أكبر قيمة لـ  $(K)$   $(0.66 \text{ h}^{-1})$  و التي توافقت أصغر قيمة لزمن نصف التفاعل و هو  $(1.04 \text{ h})$  فكانت من أجل العينة (DD1AZnCo) (5% Co) التي أدت إلى إزالة الملون بنسبة  $(92.1\%)$  بعد 4 ساعات من الإضاءة و بنسبة  $(97.36\%)$  بعد 5 ساعات من الإضاءة، وعليه يمكن القول أن إضافة  $(5\%)$  من الكوبالت إلى العينة النقية ساهم في تسريع التفاعل، حيث أدى إلى انخفاض مدة الإضاءة بساعتين للحصول على نفس نسبة إزالة الملون الملوّث و هي  $(92\%)$  تقريبا في حالة استعمال العينة النقية (DD1AZn).

جدول (4-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZnCo).

العينات	$K (h^{-1})$	$R^2$	$t_{\frac{1}{2}} (h)$	معدل إزالة الملون Orange II (D%)
DD1AZn	0.49	0.99	1.4	92.3 (بعد 6 سا اضاءة)
DD1AZnCo (1% Co)	0.09	0.99	7.66	44.73 (بعد 6 سا اضاءة)
DD1AZnCo (3% Co)	0.42	0.98	1.64	92 (بعد 6 سا اضاءة)
DD1AZnCo (5% Co)	0.66	0.99	1.04	92.1 (بعد 4 سا اضاءة) و 97.36 (بعد 5 سا اضاءة و 98.15 بعد 6 سا)

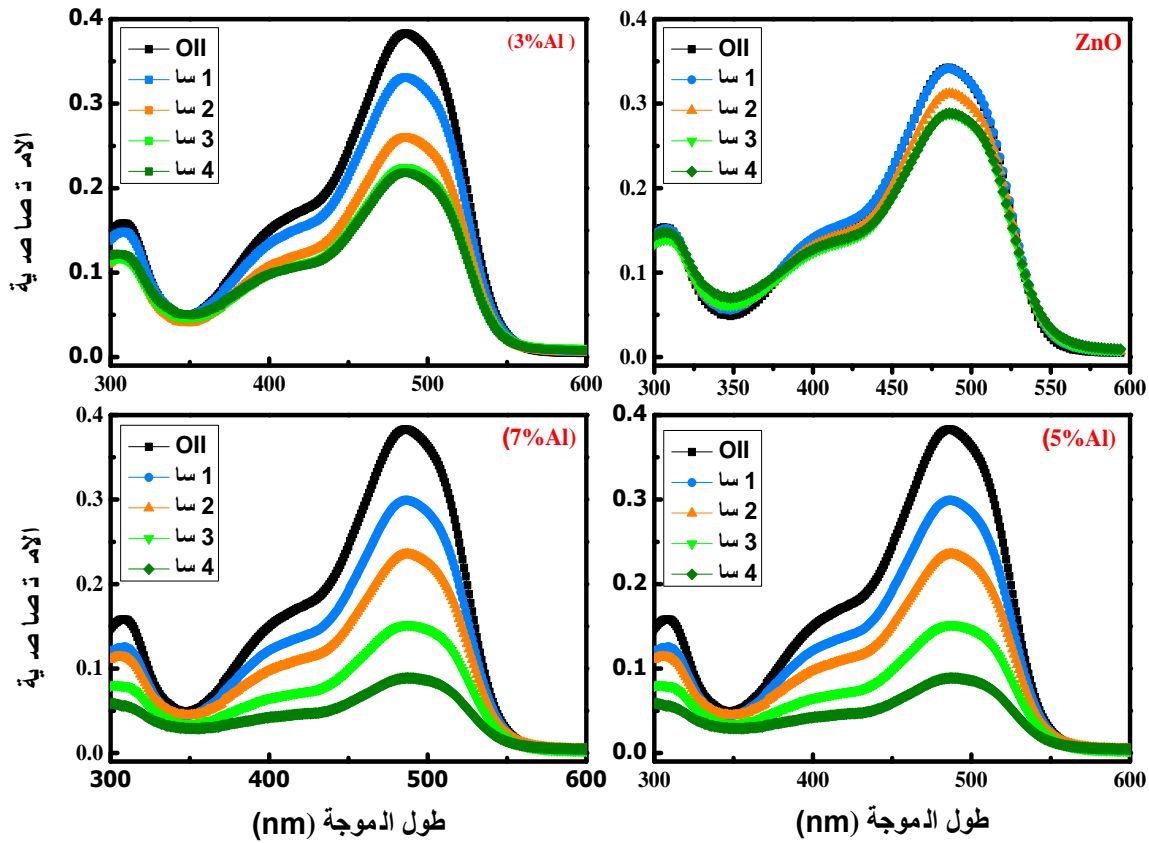
#### IV-2- التحفيز الضوئي باستعمال أشعة الشمس

تعتبر الطاقة الشمسية من أهم الطاقات النظيفة المتجددة، لذا أصبحت ملجأ للعديد من الاستعمالات و التطبيقات في معظم الدراسات و البحوث الحديثة. من بين هذه التطبيقات استعمالها في تنقية المياه من الملوثات العضوية خاصة الأصباغ عن طريق التحفيز الضوئي، أي استعمال أشعة الشمس في التحريض الضوئي كبديل لمصابيح الأشعة فوق البنفسجية، فرغم النتائج الجيدة التي تم الحصول عليها من خلال استعمالها، لكنها تبقى دائما مكلفة ومحدودة الاستعمال. من هذا المنطلق وبعد النتائج المتحصل عليها في هذا العمل أثناء دراسة إزالة الصبغة المدروسة (Orange II) كأنموذج للملوثات العضوية الناتجة عن الاستعمالات الصناعية للأصباغ، و ذلك عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي، أو المطعم بالكوبالت (Co). تم اللجوء وفي نفس الإطار إلى إزالة هذه الصبغة عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم (DD1AZnAl) تحت أشعة الشمس. تم استبدال الكوبالت وبالألمنيوم في هذه المرحلة، نظرا لما أثبتته هذا الأخير من نشاط تحفيزي باستعمال الأشعة الطبيعية.

#### IV-2-1- أطياف الامتصاص

تقييم نشاط التحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس كان باستعمال العينات (DD1AZnAl). الشكل (-24) (IV) يمثل منحنيات تغير امتصاصية الصبغة (Orange II) بدلالة طول الموجة، في وجود محفزات ضوئية مكونة من طبقات رقيقة لأكسيد الزنك مطعم بنسب مختلفة من الألمنيوم (DD1AZnAl). التحريض الضوئي

تم عن طريق الأشعة الشمسية لأزمنة مختلفة من الإضاءة تصل إلى 4 ساعات. من المنحنيات المتحصل عليها يمكن ملاحظة، أن شدة امتصاص المحلول المتمركزة عند طول الموجة (485nm) تتناقص تدريجياً مع زمن الإضاءة وهذا بالنسبة لجميع العينات. التناقص في شدة الامتصاص يدل على زوال لون الملوّث نتيجة فقدان المجموعة المميزة المسؤولة عن اللون، تجدر الإشارة إلى أن قيمة التناقص في شدة الامتصاص مع مرور الزمن تكون بشكل ملحوظ، في وجود الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بالألمنيوم (DD1AZnAl) مقارنة في حالة وجود الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (DD1AZn)، أي أن هناك تنشيط لعملية التحفيز الضوئي بالألمنيوم.

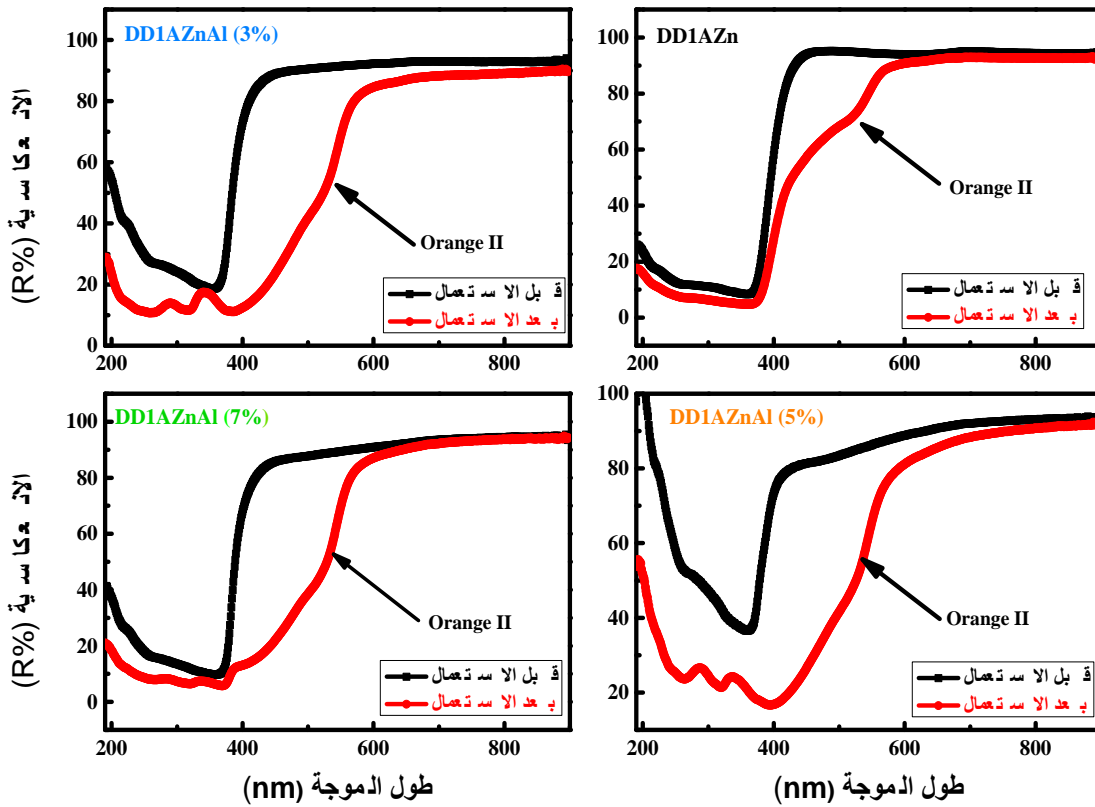


الشكل (24-IV): تغيّرات الامتصاصية للمحلول الملوّث بالملوّث في وجود العينات (DD1AZnAl) المحضرة ضوئياً بأشعة الشمس.

#### 2-2-IV-2- بيانات انعكاسية العينات المستعملة

الشكل (25-IV) يوضح تغيّرات انعكاسية العينات من النوع (DD1AZnAl) قبل وبعد استعمالها في إزالة جزيئات الملوّث (Orange II) من المحلول المائي تحت نفس الشروط السابقة (تركيز، حجم المحلول وكذا حموضة الوسط)، وذلك عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس بعد إثارتها ضوئياً بأشعة الشمس (منتصف النهار، درجة الحرارة تقريباً  $32^{\circ}\text{C}$ ). من خلال هذه البيانات من الواضح جداً وكما أشرنا إليه سابقاً أن

انعكاسية كل هذه العينات نقصت بالمقارنة مع انعكاسياتها قبل الاستعمال، مع ظهور منطقة امتصاص الخاصة بجزيئات الملون غير المحطمة ( بجوار 544nm). من جهة أخرى نلاحظ تزايد شدة منطقة الامتصاص الخاصة بهذه الجزيئات غير المحطمة، الممتزة على سطح العينات في حالة التطعيم بالألمنيوم بالمقارنة مع العينة النقية، يمكن تفسير ذلك بزيادة الشحنة الموجبة لسطح العينات نتيجة التطعيم بالألمنيوم، مما يزيد من قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين جزيئات الملون السالبة و سطح العينات المطعمة الموجب.



الشكل (25-IV): تغيرات انعكاسية العينات (DD1AZnAl) قبل وبعد استعمالها كمحفزات ضوئية تحت أشعة الشمس.

### 3-2-IV-3- معدلات الإزالة

بالاعتماد على الشكل (24-IV) و بتطبيق العلاقة الواردة في الفصل الأول (I – 13)، تم حساب معدلات إزالة الملون عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، باستعمال الطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي (DD1AZn) والمطعم بنسب مختلفة من الألمنيوم (DD1AZnAl)، تحت أشعة الشمس (من الساعة 11 صباحا إلى الساعة 15 زوالا). النتائج المتحصل عليها مسجلة في الجدول (5-IV)، حيث نلاحظ من خلاله أن معدل إزالة الملون لجميع العينات في الساعات الأولى من التعرض لأشعة الشمس يكون صغيرا ليرتفع بعد ذلك مع ارتفاع الزمن، كما نلاحظ أن معدل الإزالة يتم بصورة أكبر باستعمال العينات المطعمة مقارنة بالعينة النقية خاصة عند استعمال العينة المطعمة بنسبة 5% من الألمنيوم. حيث ارتفع معدل الإزالة باستعمال هذه العينة من

(21% خلال ساعة إلى 78%) بعد 4 ساعات من التحريض بأشعة الشمس. في حين و من أجل نفس مدة الإضاءة لم تتجاوز قيمة معدل الإزالة 24% باستعمال العينة غير المطعمة (DD1AZn). هذا فيما يخص النتائج العددية، أما الملاحظات العينية فكان تلون العينات باللون البرتقالي واضح جدا، على عكس العينات المطعمة بالكوبالت التي ظهرت عليها آثار قليلة للون البرتقالي بعد استعمالها كمحفزات.

جدول (5-IV): معدلات إزالة ملون (Orange II) عند فترات زمنية مختلفة من الإضاءة بأشعة الشمس في وجود العينات (DD1AZnAl).

العينات (DD1AZnAl)	سا1	سا2	سا3	سا4
DD1AZn	8.10	16.2	21.6	24.0
DD1AZnAl (3%Al)	13.15	34.2	42.10	44.8
DD1AZnAl (5%Al)	21.0	39.47	63.15	78.84
DD1AZnAl (7%Al)	13.15	36.84	60.52	76.10

بعد ملاحظة ظهور اللون البرتقالي بشدة كما في (الشكل (25-IV)) العائد لجزيئات الملون المدروس (غير المحطمة) على سطح العينات بعد استعمالها كمحفزات ضوئية تحت أشعة الشمس، تم استعمالها كمواد مازة و ذلك بوضعها داخل محلول الملون بـ (Orange II) في الظلام لمدة 4 ساعات، ثم حساب معدل إزالة الصبغة (D%) عن طريق الامتزاز، و ذلك بتحديد قيمة الامتصاص الموافق للذروة (485nm) و بتطبيق العلاقة (13 – I). هذه الدراسة تسمح لنا بمقارنة معدلات إزالة الصبغة عن طريق الامتزاز بمعدلات إزالتها عن طريق (التحفيز الضوئي+ الامتزاز). بيّنت النتائج المتحصل عليها و الموضحة في الشكل (26-IV) أن نسبة إزالة الصبغة عن طريق الامتزاز قدرت بـ: (20.2%، 23.7%، 37.8% و 37%) بالنسبة للعينات (0%، 3%، 5%، و 7% Al) على الترتيب. أما عن طريق (التحفيز الضوئي+ الامتزاز) فكانت نسب الإزالة (24%، 44.7%، 78.84%، و 76.56%) بالنسبة لنفس العينات.

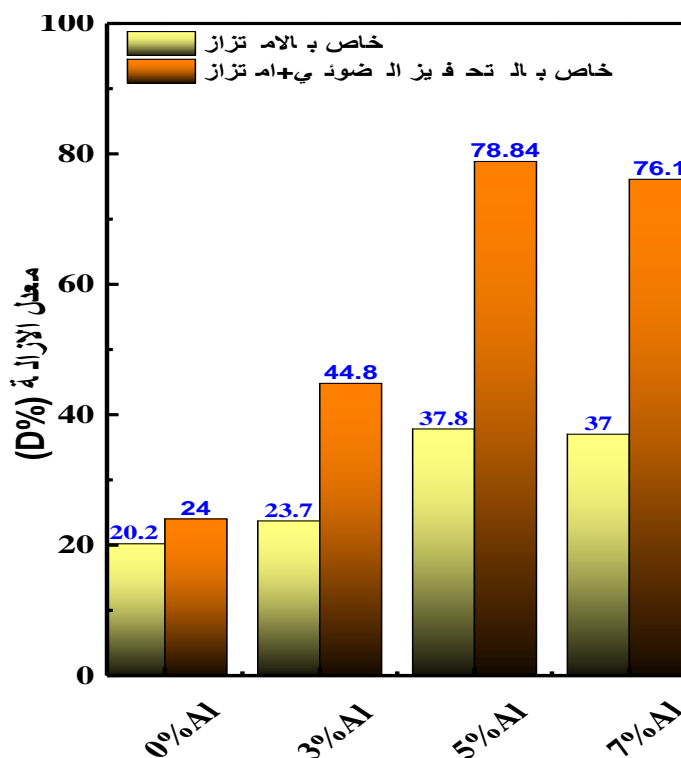
هذه النتائج توضح أن التطعيم بالألمنيوم، أدى إلى تحسين أداء التحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس، للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك. من جهة أخرى تشير قيم إزالة الصبغة في الظلام عن طريق الامتزاز إلى أن الألمنيوم يلعب دورا مهما في زيادة عملية الامتزاز، وبما أن نسبة الإزالة كانت معتبرة عن طريق الامتزاز في وجود هذه العينات (DD1AZnAl) فإنه يمكن القول، أن هذه العينات تمتاز بخاصية ازدواجية الوظيفة؛ أي أنها تعمل على

إزالة جزيئات الملون عن طريق التحفيز الضوئي و الامتزاز في آن واحد. هذه الظاهرة (الجمع بين الامتزاز والتحفيز الضوئي) تعتبر من الإستراتيجيات الحديثة التي اعتمدها الباحثون في الآونة الأخيرة لزيادة نسبة التخلص من الملونات من الأوساط المائية، فعلى سبيل المثال دراسة كل من (Chandrabose) (Gauthaman) و فريقه [27]، (Saha.K) و فريقه [28]، حيث استعملا في دراستهما مركبات نانوية في تنقية محاليل ملوثة بالملونات عن طريق التحفيز الضوئي، المركب النانوي ( $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ) بالنسبة للأول و المركب النانوي (Ni/NiO) بالنسبة للثاني، كلا المركبين أعطيا نتائج جد معتبرة في نسبة التنقية و كذا سرعتها بفضل ازدواجية الوظيفة (امتزاز + تحفيز ضوئي). لكن رغم هذه الكفاءة والفعالية العالية للمساحيق النانوية يبقى مشكل استرجاعها بعد الاستعمال أكبر عائق، بالإضافة إلى خطورتها على صحة الانسان؛ لذا يعتبر العمل على جعل الطبقات الرقيقة المرسبة على ركائز صلبة مواد مزدوجة الوظيفة من أنسب البدائل لهذه المساحيق. هذا يعطي للنتائج التي توصلنا إليها أهمية كبيرة (قابلة للتحسين)، و بصفة خاصة أداء العينات من النوع (DD1AZnAl) في إزالة الملون المدروس (Orange II).

يمكن تلخيص أسباب تحسين أداء التحفيز الضوئي للطبقات الرقيقة لـ (ZnO) المطعم بنسب مختلفة من Al في النقاط التالية:

- **أولا نتيجة زيادة امتزاز جزيئات هذا الملون على سطح المحفز:** حسب ما ورد في بعض الدراسات وجود الألمنيوم يسبب زيادة الشحنة الموجبة على سطح المحفز [29]، مما يزيد من التجاذب الكهروستاتيكي بين المحفز و جزيئات الملون (Orange II) ذات الشحنة السالبة، وبالتالي زيادة ظاهرة الامتزاز التي تعتبر أول خطوة في عملية إزالة الألوان عن طريق التحفيز الضوئي.
- **ثانيا نتيجة تحسين امتصاص هذه العينات في المجال المرئي:** حسب ما جاء في الخصائص الضوئية في الفصل السابق، كانت كل العينات (DD1AZnAl) ذات امتصاصية في المجال المرئي وهي، الخطوة الثانية في عملية التحفيز الضوئي، حيث حسب هذه الخصائص الضوئية أدى التطعيم بالألمنيوم إلى ظهور منطقة امتصاص في المجال المرئي و هو ما جعل هذه العينات ذات نشاط تحفيزي تحت أشعة الشمس، حيث أبدت العينة (DD1AZnAl)(5%) شدة امتصاص أكبر في هذه المنطقة مقارنة بالعينات الأخرى، علما أن امتصاص أكسيد الزنك النقي (العينة DD1AZn) شبه معدومة في المجال المرئي.
- **ثالثا يؤدي التطعيم بالألمنيوم إلى منع إعادة التركيب للإلكترونات المثارة و الثغوب نتيجة استبدال مواقع  $\text{Zn}^{+2}$  بـ  $\text{Al}^{+3}$** ، حيث يعتبر الألمنيوم مصيدة لكل من الإلكترونات و الثغوب كما بيّنته بعض الدراسات [30] وينتج عن ذلك جذور حرة تهاجم جزيئات الملون، فتؤدى إلى تحطيمها وتحويلها إلى ( $\text{CO}_2$ ) و ( $\text{H}_2\text{O}$ ) وهي الخطوة الأخيرة في عملية إزالة الصبغة عن طريق التحفيز الضوئي.

بالإضافة إلى ذلك تظهر العينة (5% Al) (DD1AZnAl) كفاءة عالية مقارنة بالعينتين (DD1AZnAl) (3% Al) و (7% Al) (DD1AZnAl)، لأن حجم الحبيبات بها أصغر مما يؤدي إلى زيادة المساحة الفعلية التي هي الأخرى تعتبر عامل ايجابي في عملية التخلص من الاصباغ عن طريق التحفيز الضوئي.

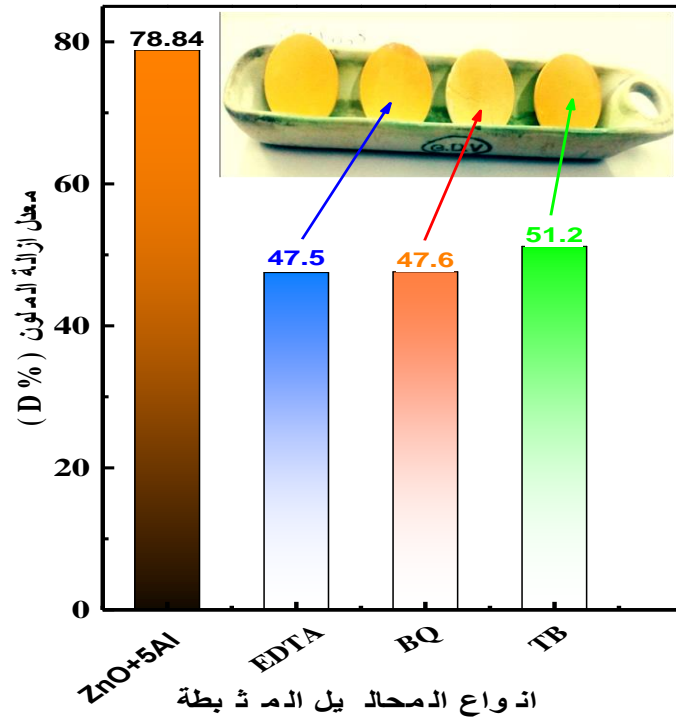


الشكل (IV-26): معدلات إزالة الملون عن طريق كلا من الامتزاز و التحفيز الضوئي عن طريق اشعة الشمس في وجود العينات (DD1AZnAl).

#### IV-2-4- آلية التفاعل

كما في الحالات السابقة، نقتصر في دراسة آلية التفاعل الذي تم به تحطيم جزيئات ملون (Orange II) عن طريق التحفيز الضوئي بأشعة الشمس للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك، المطعم بنسب مختلفة من الألمنيوم على العينة الأكثر كفاءة و هي (5% Al) (DD1AZnAl). يتم ذلك بإعادة نشاط التحفيز الضوئي لهذه العينة لكن في وجود المحاليل المثبطة لعمل الأنواع أو الجذور المسؤولة عن تحطيم جزيئات الملون عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس. (المحلول (EDTA) مثبت لعمل الثقب ( $h^+$ )، المحلول (BQ) مثبت لعمل جذور فوق الأوكسيد ( $O_2^{\cdot-}$ ) و المحلول (TB) مثبت لعمل جذور الهيدروكسيل ( $HO^*$ ). الشكل (IV-27) يمثل نتائج معدل إزالة الملون بعد 4 ساعات من الإضاءة بأشعة الشمس في وجود هذه المحاليل. من خلال هذه النتائج نلاحظ أن هناك انخفاض في معدل الإزالة من (78.78%) (في الحالة العادية) إلى (47.5%)، (47.6%) و (51.2%) في حالة إضافة محلول (EDTA)، (BQ) و (BT) على الترتيب. و هذا يشير إلى أن تحليل و تحطيم جزيئات ملون (Orange II) في هذه الحالة تم عن طريق ( $O_2^{\cdot-}$ )، ( $h^+$ ) و ( $HO^*$ ) معاً. تجدر الإشارة هنا، أنه بالرغم

من وجود المحاليل المثبطة لعمل الجذور الحرة إلا أن معدل الإزالة معتبر، و هو ناتج من عملية الامتزاز. هذا يؤكد مرة أخرى الدور الفعال لهذه الظاهرة في عملية التنقية باستعمال المحفزات المطعمة بالألمنيوم.

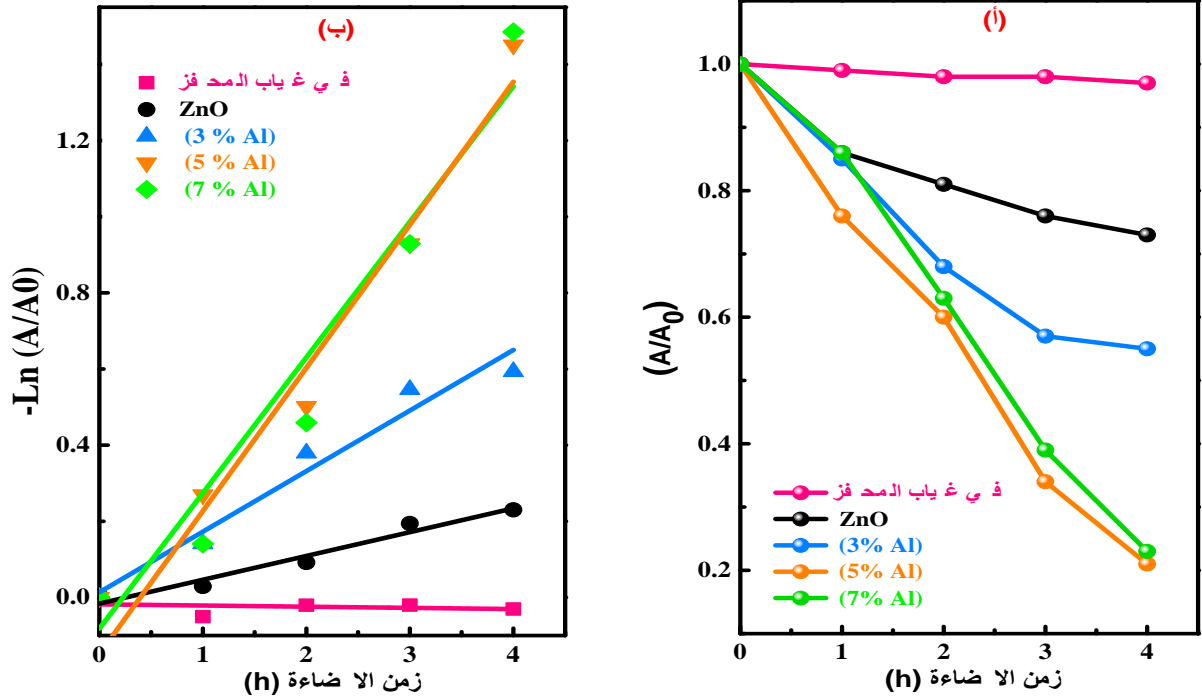


الشكل (IV-27): معدلات الإزالة في وجود المحاليل المثبطة لعمل الجذور الحرة باستعمال العينة (5%) (DD1AZnAl) المحضرة ضوئياً بأشعة الشمس لمدة 4 ساعات.

#### IV-2-4-2-حركية التفاعل

الشكل (IV-28-أ- و- ب) يمثل تغيرات كل من  $(-Ln \frac{A}{A_0})$  و تغيرات النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  بدلالة زمن

الإضاءة. من خلال تغيرات هذه النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  مع الزمن لم يلاحظ تناقص في امتصاصية الملون، ما يعني عدم حدوث تغير في تركيز الملون طيلة مدة الإضاءة وذلك في غياب المحفز، وهذا دليل على استقرار الملون و عدم تحلله ضوئياً، كما تمت الإشارة إليه سابقاً، أما في وجود العينات من النوع (DD1AZnAl) فهناك تناقص في الامتصاصية، أي تناقص في التركيز خاصة بالنسبة للعينات المطعمة بـ (5%) و (7%) Al. هذا يعني تحطيم أكبر لجزيئات هذا الملون في وجود هذه العينات وهو ما أكدته معدلات الإزالة أما بيان تغيرات لوغاريتم الامتصاصية بدلالة الزمن فإنه جاء كدالة خطية معادلتها من الشكل:  $-Ln \frac{A}{A_0} = \alpha \cdot t$  ، حيث  $\alpha$  يمثل ميل البيان وهو نفسه الثابت (K) و ذلك حسب العلاقة الواردة في الفصل الأول (I - 15). هذا يعني أن التفاعل حركياً يتبع نفس النموذج المتبع في دراسة كل من العينات ذات طبقات أكسيد الزنك النقي و العينات ذات طبقات أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت، و هو نموذج لانغمير- هانشلوود من الدرجة الأولى [29].



الشكل (28-IV): تغيرات كلا من: (أ) - النسبة  $(\frac{A}{A_0})$  و (ب) -  $(-\ln \frac{A}{A_0})$  للعينات (DD1AZnAl) بدلالة زمن الإضاءة بأشعة الشمس.

يمكن تحديد ميل كل بيان الذي يمثل قيم الثابت (K) و استنتاج قيم زمن نصف التفاعل وذلك بتطبيق العلاقة (17 - I). النتائج العددية المتحصل عليها مدونة في الجدول (5-IV). من خلال هذه النتائج نلاحظ أن نشاط التحفيز الضوئي للعيينة (5% Al) (DD1AZnAl) كان الأسرع، حيث قدر زمن نصف التفاعل بـ 1.83h و نسبة إزالة قيمتها 78.5%، في حين بلغ نصف زمن التفاعل (11.04h) في حالة استعمال العينة النقية (DD1AZn) و هي الأبطأ.

جدول (5-IV): الثوابت الحركية للتدهور الضوئي للملون المدروس (Orange II) في وجود العينات (DD1AZnAl).

معدل الإزالة	$t_{\frac{1}{2}}$ (h)	$R^2$	K ( $h^{-1}$ )	العينات (DD1AZnAl)
24	11.04	0.954	0.0625	DD1AZn
44.8	4.33	0.950	0.1591	DD1AZnAl (3% Al)
78.5	1.83	0.960	0.3758	DD1AZnAl (5% Al)
76	1.93	0.937	0.3561	DD1AZnAl (7% Al)

## خلاصة

خلال هذا الفصل، تم اختبار نشاط التحفيز الضوئي للعينات المحضرة في تنقية محلول مائي ملوث بالملون (Orange II). إختبار نشاط التحفيز الضوئي للعينات كان على ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى، خاصة بالطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك النقي المرسبة على نوعين من المساند الخزفية بدون و بوجود نشاء الذرة، تم الرمز لها بـ (DD1Zn) و (DD1AZn) على التوالي. المساند الخزفية المستعملة ملبدة عند أربع درجات حرارة مختلفة ( $1150^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$ ،  $1250^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$ ). أثبتت العينة من النوع ( $\text{DD1AZn-}1150^{\circ}\text{C}$ ) كفاءة عالية في عملية التنقية، حيث بلغ معدل إزالة الملون الملوّث باستعمالها كمحفز (93%) تحت تحريض ضوئي بالأشعة فوق البنفسجية (UV-vis) لمدة 6 ساعات، و هذا بفضل نسبة المسامية العالية الموجودة في ركيزة هذه العينة و المحققة بإضافة (10% من نشاء الذرة).

المرحلة الثانية، خاصة بالطبقات الرقيقة للعينات من النوع ( $\text{DD1AZn-}1150^{\circ}\text{C}$ ) مطعمة بنسب مختلفة من الكوبالت (1%، 3% و 5%). بعد إختبارها في تنقية المحلول الملوّث بنفس الملون السابق و في نفس الشروط تبين أن هناك نشاط كبير في عملية التحفيز الضوئي، خاصة بالنسبة للعينة المطعمة بـ (5% Co) حيث بلغ معدل التنقية بإستعمالها (92.10%) و (98.7%) من أجل تحريض ضوئي لمدة 4 و 6 ساعات على التوالي. هذا التسريع و الإرتفاع في معدل الإزالة بعد الطعيم بالكوبالت، فسّر بصغر حجم الحبيبات الناتج عن هذا الأخير، و بالتالي الزيادة في المساحة النوعية.

المرحلة الثالثة و الأخيرة، خاصة بالطبقات الرقيقة للعينات من النوع ( $\text{DD1AZn-}1150^{\circ}\text{C}$ ) مطعمة بنسب مختلفة من الألمنيوم (3%، 5% و 7%) مع إستبدال مصدر الإضاءة، حيث تم الإعتماد على الأشعة الشمسية (الإقتصادية) كمصدر للإضاءة في عملية التحفيز الضوئي أثناء إستعمال هذه العينات في تنقية المياه الملوثة بالملون (Orange II). أثبتت العينة ذات التطعيم (5%) من Al فعالية معتبرة، حيث بلغ معدل الإزالة (78.5%) بعد مدة إضاءة تقدر بـ 4 ساعات. هذه الفعالية بعد التطعيم مقارنة بالعينة غير المطعمة (نسبة الإزالة لم تتجاوز 25%)، ناتجة عن إزدواجية الوظيفة في عملية التنقية التي تمت بالتحفيز الضوئي و الإمتزاز في آن واحد بوجود عنصر الألمنيوم.

إعادة تدوير العينات المدروسة في المرحلة الأولى أثبتت فعالية كبيرة في عملية التنقية، خاصة بعد الإستعمال الأول و الثاني و هذا للعينات المستعملة و بدون معالجة. بعد معالجتها حراريا أعطت نتائج معتبرة لكن بعد الإستعمال الأول فقط (68%).

الدراسة الحركية لتفاعل التحفيز الضوئي في المراحل الثالثة (باستعمال مختلف العينات) أوضحت إنخفاض زمن نصف التفاعل بالإننتقال من مرحلة إلى مرحلة، أن التفاعل يتم وفق نموذج لانغمير من الرتبة الأولى و أن

الثقوب ( $h^+$ )، جذور فوق الأوكسيد ( $O_2^{*-}$ ) و جذور الهيدروكسيل ( $HO^*$ ) هي المسؤولة عن عملية تحطيم جزيئات الملون الملوّث (Orange II) لكن بصورة متفاوتة من مرحلة لأخرى.

## المراجع:

- [1] J. Marto, P. São Marcos, T. Trindade, J.J.J.o.H.M. Labrincha, Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles, 163 (2009) 36-42.
- [2] L. Abramian, H.J.C.E.J. El-Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel, 150 (2009) 403-410.
- [3] J. Sun, J. Jin, R.D. Beger, C.E. Cerniglia, H.J.J.o.i.m. Chen, biotechnology, Evaluation of metabolism of azo dyes and their effects on Staphylococcus aureus metabolome, 44-1471 (2017) .1481
- [4] L. Wu, H. Pu, L. Huang, D.-W. Sun, Plasmonic nanoparticles on metal-organic framework: A versatile SERS platform for adsorptive detection of new coccine and orange II dyes in food, Food Chemistry, 328 (2020) 127105.
- [5] M. Tschapek, L. Tcheichvili, C.J.C.M. Wasowski, The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures, 10 (1974) 219-229.
- [6] R. Coskun, S. Savci, A.J.E.R. Delibas, Technology, Adsorption properties of activated almond shells for methylene blue (MB), 1.38-31 (2018)
- [7] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi, Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays, Journal of Molecular Structure, 1179 (2019) 672-677.
- [8] S. Bassaid, B. Ziane, M. Badaoui, M. Chaib, D.J.A.N. Robert, Effect of calcium oxalate on the photocatalytic degradation of Orange II on ZnO surface, 3 (2013) 211-215.
- [9] A. Chaudhary, A. Mohammad, S.M.J.M.S. Mobin, E. B, Facile synthesis of phase pure ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for effective photocatalytic degradation of organic dyes, 227 (2018) 136-144.
- [10] C. Lei, M. Pi, C. Jiang, B. Cheng, J.J.J.o.c. Yu, i. science, Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red, 490 (2017) 242.251-
- [11] E.C. Paz, L.R. Aveiro, V.S. Pinheiro, F.M. Souza, V.B. Lima, F.L. Silva, P. Hammer, M.R.V. Lanza, M.C. Santos, Evaluation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogeneration and decolorization of Orange II azo dye using tungsten oxide nanoparticle-modified carbon, Applied Catalysis B: Environmental, 232 (2018) 436-445.
- [12] G. Zheng, W. Shang, L. Xu, S. Guo, Z.J.M.L. Zhou, Enhanced photocatalytic activity of ZnO thin films deriving from a porous structure, 150 (2015) 1-4.
- [13] N. Tripathy, R. Ahmad, H. Kuk, D.H. Lee, Y.-B. Hahn, G.J.J.o.P. Khang, P.B. Biology, Rapid methyl orange degradation using porous ZnO spheres photocatalyst, 161 (2016) 312-317.

- [14]A. Barnes, M. Majid, M. Stuckey, P. Gregory, C.J.S.A.P.A.M.S. Stead, The resonance Raman spectra of Orange II and Para Red: molecular structure and vibrational assignment, 41 (1985) 629-635.
- [15]H. Atout, A. Bouguettoucha, D. Chebli, J. Gatica, H. Vidal, M.P. Yeste, A.J.A.J.f.S. Amrane, Engineering, Integration of Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO<sub>2</sub> Supported on Granular Activated Carbon, 42 (2017) 1475-1486.
- [16]K. He, C. Zhao, G. Zhao, G.J.J.o.S.-G.S. Han, Technology, Effects of pore size on the photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel process, 75.563-557 (2015)
- [17]K. Ravichandran, E. Sindhuja, R. Uma, T.J.S.E. Arun, Photocatalytic efficacy of ZnO films-light intensity and thickness effects, 33 (2017) 512-520.
- [18]M. Nazim, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, J.H.J.A.o. Kim, Exploring rapid photocatalytic degradation of organic pollutants with porous CuO nanosheets: Synthesis, dye removal, and kinetic studies at room temperature, 6 (2021) 2601-2612.
- [19]H.A. Alshamsi, M.A. Al Bedairy, S.H. Alwan, Visible light assisted photocatalytic degradation of Rhodamine B dye on CdSe-ZnO nanocomposite: Characterization and kinetic studies, in: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2021, pp. 012005.
- [20]K. Siwińska-Ciesielczyk, D. Świgoń, P. Rychtowski, D. Moszyński, A. Zgoła-Grześkowiak, T.J.C. Jesionowski, S.A. Physicochemical, E. Aspects, The performance of multicomponent oxide systems based on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: mechanism and kinetic studies, 586 (2020) 124272.
- [21]P. Dong, B. Yang, C. Liu, F. Xu, X. Xi, G. Hou, R.J.R.a. Shao, Highly enhanced photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> thin films loaded with Pt-Ag bimetallic alloy nanoparticles, 7 (2017) 947-956.
- [22]S.B. Khan, M. Hou, S. Shuang, Z. Zhang, Morphological influence of TiO<sub>2</sub> nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes, Applied Surface Science, 400 (2017) 184-193.
- [23]T.T. Minh, N.T.T. Tu, T.T. Van Thi, L.T. Hoa, H.T. Long, N.H. Phong, T.L.M. Pham, D.Q.J.J.o.N. Khieu, Synthesis of porous octahedral ZnO/CuO composites from Zn/Cu-based MOF-199 and their applications in visible-light-driven photocatalytic degradation of dyes, 2019 (2019) 1-16.
- [24]D. Li, H. Song, X. Meng, T. Shen, J. Sun, W. Han, X.J.N. Wang, Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO<sub>2</sub>, 10 (2020) 546.
- [25]S. Ben Ameer, H. BelHadjtaief, B. Duponchel, G. Leroy, M. Amlouk, H. Guermazi, S. Guermazi, Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin

films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations, *Heliyon*, 5 (2019) e01912.

[26]O. Altintas Yildirim, H. Arslan, S. Sönmezoğlu, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Applied Surface Science*, 390 (2016) 111-121.

[27]G. Chandrabose, A. Dey, S.S. Gaur, S. Pitchaimuthu, H. Jagadeesan, N.S.J. Braithwaite, V. Selvaraj, V. Kumar, S. Krishnamurthy, Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Chemosphere*, 279 (2021) 130467.

[28]S.K. Mohamed, A.M. Elhgrasi, O.I.J.E.S. Ali, P. Research, Facile synthesis of mesoporous nano Ni/NiO and its synergistic role as super adsorbent and photocatalyst under sunlight irradiation, 29 (2022) 64792-64806.

[29]X. Sun, W. Luo, L. Chen, L. Zheng, C. Bao, P. Sun, N. Huang, Y. Sun, L. Fang, L.J.R.a. Wang, Synthesis of porous Al doped ZnO nanosheets with high adsorption and photodecolorizative activity and the key role of Al doping for methyl orange removal, 6 (2016) 2241-2251.

[30]S. Sa-nguanprang, A. Phuruangrat, T. Thongtem, S.J.J.o.E.M. Thongtem, Preparation of visible-light-driven Al-doped ZnO nanoparticles used for photodegradation of methylene blue, 49 (2020) 1841-1848.

خلاصة عامة

تمحور عمل هذه الدراسة حول ترسيب طبقات رقيقة من ZnO النقي و المطعم، على ركائز خزفية مسامية محضرة مخبرياً، بهدف استخدامها في تنقية المياه الملوثة. اختيار ترسيب أكسيد الزنك المحفز كان نظير فعاليته العالية في مجال التنقية بعد أكسيد التيتانيوم، الترسيب تم بطريقة sol-gel (غمس-سحب) لبساطة تركيبها وإمكانية سماحها بترسب المحلول بصورة جيدة على سطح الركائز المستخدمة و الدخول في مساماتها. تكمن أهمية هذه الأخيرة (المسامات) في الرفع من المساحة الفعالة للمادة المحفزة المرسبة. تحضير الركائز تم انطلاقاً من مادة خزفية محلية، متوفرة، سهلة الاستخراج صديقة للبيئة و هي كاولان جبل دباغ صنف DD1. و بغرض إنتاج نسبة عالية من المسامات في هذه الركائز، تمت إضافة نسبة محددة من نشاء الذرة (10% وزناً) إلى مسحوق الكاولان المهيأ للعمل، بعدها يكبس على شكل أقراص لتتم معالجته عند درجات حرارة مختلفة (1150°C، 1200°C، 1250°C و 1300°C).

دراسة و تحليل مختلف المساند بدون و بوجود الطبقات المرسبة كان باستعمال العديد من الأجهزة والتقنيات نذكر منها XRD، TEM، FTIR، AFM و UV-vis. بالإضافة إلى جهاز قياس نسبة المسامية (Prosimètre) الذي سمح بتحديد نسبة المسامات (P%) في مختلف الركائز، حيث بلغت أعلى نسبة 56% و ذلك في العينة الخزفية المضاف لها 10% وزناً من نشاء الذرة و الملبدة عند 1150°C مدة ساعتين. باقي التقنيات بينت أن مختلف الركائز بعد المعالجة الحرارية مكونة من طور الكريستوباليت و الميليت و أن وجود النشا نشط عملية تبلور طور الميليت و سرّع من ظهوره. كما بينت أن طبقات أكسيد الزنك المرسبة تتبلور في بنية من النوع الويرزيت (Wurtzite) بعد عملية الكلسنة عند 500°C.

استعمال مختلف العينات المحضرة و اختبارها في عملية تنقية المياه الملوثة بالملون العضوي السام Orange II عن طريق عملية التحفيز الضوئي كان بفعالية جيدة و بصورة متفوقة. أظهرت طبقات أكسيد الزنك (المحفز) المرسبة على المساند الخزفية بوجود النشاء (DD1AZn)، و المعالجة عند 1150°C، نشاط كبير و ذلك من خلال تحلل الملون Orange II (OII) تحت إشعاع ضوئي للأشعة فوق البنفسجية. حيث بلغت نسبة التحلل 92.1% لمدة إشعاع تقدر بـ 6 ساعات باستعمال هذه العينات، في حين، و في نفس الشروط باستعمال العينات المكونة من طبقات أكسيد الزنك المرسبة على المساند الخزفية بدون نشاء (DD1Zn)، لم تصل نسبة التحلل إلى 70%. هذا التفاوت في فعالية التحفيز الضوئي بين DD1AZn و DD1Zn راجع إلى ارتفاع المساحة النوعية للمحفز المرسب على المساند ذات نسبة مسامية عالية.

للرفع من كفاءة العينة الأفضل (DD1AZn-1150°C)، تم تطعيم أكسيد الزنك بنسب مختلفة من الكوبالت، ثم إعادة دراسة نشاطها للتحفيز الضوئي في نفس الشروط السابقة و في إزالة نفس الملون الملوث السابق. أظهرت النتائج ان العينة المطعمة بنسبة 5% من الكوبالت أعطت نفس معدل الازالة (92.1%) لكن بعد

4 ساعات فقط من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية، أي تم توفير ساعتين، ونسبة إزالة شبه تامة (98.7%) بعد 6 ساعات من الإضاءة بنفس الأشعة، أي بنسبة كفاءة إضافية تقدر بـ 6.5%.

من جهة أخرى، بغرض الإقتصاد في مصدر الأشعة، تم اختبار تحلل الملون Orange II تحت أشعة الشمس، باستعمال العينة السابقة (DD1AZn - 1150°C) لكن بعد تطعيمها بنسب مختلفة من الألمنيوم (DD1AZnAl). تشير إلى أنه تم في هذه المرحلة استعمال التطعيم بالألمنيوم بدلا عن الكوبالت نظرا لقلّة نشاط التحفيز الضوئي لهذا الأخير عند الإثارة بأشعة الشمس على عكس Al. أظهرت العينات من النوع DD1AZnAl، استعمالها كمحفزات لإزالة هذه الصبغة تحت اشعة الشمس، ازدواجية في الوظيفة حيث عملت كمواد مازة و كمحفزات ضوئية في آن واحد. أكبر نسب إزالة للملون بلغت 78.6% باستعمال العينة المطعّمة بـ 5% من الألمنيوم .

يمكن أن نختم هذه الخلاصة بالإشادة بأهم النقاط المكتسبة من خلال ترسيب الطبقات الرقيقة على المساند الخزفية المسامية، و التي أدت إلى تعزيز نشاط التحفيز الضوئي للعينات سواء النقية أو المطعّمة و هي: أولا طريقة (غمس-سحب) مناسبة لترسيب طبقات رقيقة على المساند المسامية، حيث تسمح لمحلول هلام أكسيد الزنك باختراق المسام و طلاء جدرانه الداخلية. ثانيا، أدى التركيب المسامي للركائز إلى زيادة المساحة المغطاة بأكسيد الزنك. ثالثا، توفر الطبقات الرقيقة المترسبة على هذه الركائز مساحة سطح تلامس كبيرة مقارنة بمساحة الركائز الزجاجية المستخدمة في معظم الأعمال، والتي لا يتجاوز قطرها 2 سم وسمكها 2 مم. رابعا، زيادة في قدرة امتزاز الصبغة أو الجزيئات الملوثة. خامسا، توفير العديد من المواقع النشطة بالإضافة إلى سهولة وصول جزيئات الصبغة إلى هذه المواقع. سادسا، إمكانية إعادة استخدام العينات المحفزة عدة مرات، بعد معالجتها بفعالية جد مقبولة حتى و إن كانت أقل من الاستعمال الأول.

أما بالنسبة لتحسين نشاط التحفيز الضوئي بالتطعيم بالكوبالت فذلك راجع إلى قدرته على تصغير حجم حبيبات أكسيد الزنك و بالتالي الرفع من المساحة النوعية للمحفز، بالإضافة إلى ارتفاع نسبة إمتصاص هذه العينات للأشعة فوق البنفسجية (UV). أما فيما يخص نشاط التحفيز الضوئي الفعّال للعينات المطعّمة بالألمنيوم (DD1AZnAl) فسببه هو القدرة العالية على امتصاص هذه العينات للضوء المرئي و على الامتزاز.

دراسة حركية كل التفاعلات التي تمت خلال عملية التحفيز الضوئي، لكل المراحل، بيّنت أنها تخضع لنموذج لانغيمير من الدرجة الأولى.

### الآفاق مستقبلية:

على الرغم من أن استخدام ركائز خزفية مسامية، عزز كفاءة إزالة الصبغة باستعمال الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO النقية، أو المطعمة من المحاليل المائية، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، تحت الأشعة فوق البنفسجية، أو تحت أشعة الشمس، إلا أن هناك حاجة إلى إجراء مزيد من الدراسات كآفاق مستقبلية. يمكن ابراز بعض الافاق المستقبلية لهذا العمل في النقاط التالية:

✓ ترسيب المحفزات الضوئية على ركائز مسامية يمكن أن يكون له مزايا إضافية لإعادة تدويرها بعد معالجة المياه.

✓ إمكانية استعمال هذه العينات في تطبيقات أخرى غير التحفيز الضوئي.

✓ اختبار التطعيم بعناصر أخرى غير الألمنيوم والكوبالت.

### الكلمات الدالة:

الكاولان، الطبقات الرقيقة، السائل الهلامي، التنقية، التحفيز الضوئي، الامتزاز، التطعيم بالكوبالت، المسامية التطعيم بالألمنيوم.

## ملخص:

خلال هذا العمل تم ترسيب طبقات رقيقة من أكسيد الزنك النقي و المطعم بالكوبالت و الألمنيوم على نوعين من المساند الخزفية. النوع الأول محضر من الكاولان المحلية (DD1) و النوع الثاني من نفس المادة مضاف لها (10%) من مادة النشاء بهدف تشكيل المسامات (أكبر نسبة من المسامات متحصل عليها هي 56% هذا بالنسبة للعينات المعالجة عند  $1150^{\circ}\text{C}$ ). ترسيب الطبقات الرقيقة تم بطريقة سائل-هلام بتقنية غمس-سحب. دراسة الطبقات الرقيقة المرسبة في الحالتين تم بعدة أجهزة (DRX، MEB، FTIR، UV-vis و جهاز قياس المسامية)، حيث تبين أن الطبقات المرسبة على المساند بوجود النشاء هي الأفضل. في المرحلة الأخيرة تم استعمال هذه العينات في تنقية المياه و دراسة مدى فاعليتها و ذلك بتتبع إزالة الملون (Orange II) الملوث للماء، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، خلال فترات زمنية مختلفة من الإضاءة (2h، 4h و 6h). فكانت نسب إزالة هذا الملون باستعمال للطبقات المرسبة على النوع الثاني من المساند أفضل، وأحسن نسبة إزالة كانت من أجل الطبقات الرقيقة المرسبة على الركييزة المعالجة عند  $1150^{\circ}\text{C}$  بنحو (93%) خلال 6 ساعات من الإضاءة بالأشعة فوق البنفسجية، وهي نفس نسبة الازالة التي تم الحصول عليها خلال 4 ساعات فقط من الإضاءة باستعمال هذه العينة بعد تطعيمها بـ5% من الكوبالت (Co) أما بعد 6ساعات فكانت نسبة الازالة (98.15%). في حين بعد تطعيمها بنسبة (5%) من الألمنيوم أعطت نسبة إزالة تقدر بـ (78%) خلال 4 ساعات من الإضاءة بأشعة الشمس كمصدر اقتصادي للطاقة. و قد تبين أن عملية التنقية تتم بصورة ثنائية، أي أن هذه العينات (المطعمة بالألمنيوم) تمتاز بازدواجية الوظيفة (تعمل كمادة مازة و محفزة في آن واحد). كما تبين أيضا أنه بالإمكان إعادة تدوير العينات و استعمالها في عملية التنقية عدة مرات بفعالية مقبولة إلى حد كبير لكن أقل من الاستعمال الأول.

## الكلمات الدالة:

كاولان، مسامية، طبقات رقيقة، ترسيب، تنقية، تحفيز ضوئي، سائل هلامي، تطعيم بالكوبالت، وتطعيم بالألمنيوم.

### **Abstract:**

This study involved the deposition of pure cobalt and aluminum doped zinc oxide thin films onto two types of ceramic substrates: the first one was prepared from local kaolin DD1, while the second was prepared from the same material with 10% added starch to form pores (the highest pore percentage achieved was 56% for samples treated at 1150°C). The thin films were deposited using sol-gel and dip-coating methods. The films deposited on substrates with starch were found to be superior based on several analysis techniques (XRD, SEM, FTIR, UV-visible, and mercury porosimeter). In the final stage, these samples were used to purify water and evaluate their effectiveness in removing the water pollutant Orange II dye through heterogeneous photocatalysis for different periods of light exposure (2h, 4h, and 6h). The highest elimination percentage was achieved using the thin films deposited on the second type of substrate, specifically on samples treated at 1150°C, at approximately 93% after 6 hours of UV radiation. This elimination percentage was obtained after 4 hours of light exposure when the sample was doped with 5% cobalt (Co), and after 6 hours, the elimination rate was 98.15%. On the other hand, doping with 5% aluminum gave an estimated elimination rate of 78% after 4 hours of sunlight exposure as an economical energy source. It was found that the purification process is dual. The aluminum-doped samples have a double function (acting both as an adsorbent and a catalyst). It was also demonstrated that the samples can be recycled and used several times in the purification process with an acceptable level of efficiency, although lower than their first use.

### **Keywords:**

**Kaolin, porosity, thin films, deposition, purification, photocatalysis, sol-gel, cobalt doping, aluminum doping.**

### **Résumé:**

Au cours de ce travail, des couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé au cobalt et à l'aluminium ont été déposées sur deux types de substrats céramiques. Le premier type est préparé à partir de kaolin local DD1 et le deuxième type de même matière dont on a ajouté 10% d'amidon afin de former des pores (le plus grand pourcentage de pores obtenu est de 56% pour des échantillons traités à 1150°C). Les couches minces ont été déposées à l'aide d'une de la méthode sol-gel en utilisant la technique dip-coating. L'étude des couches minces déposées dans les deux cas a été faite avec plusieurs appareils (DRX, MEB, FTIR, UV-visible et un porosimètre à mercure), où il a été constaté que les couches déposées sur les substrats en présence d'amidon sont les meilleures. Dans la dernière étape, ces échantillons ont servi à purifier l'eau et à étudier son efficacité en suivant l'élimination du colorant Orange II, polluant l'eau, par photocatalyse hétérogène, pendant différentes périodes d'éclairage (2h, 4h et 6h). Les pourcentages d'élimination de ce colorant en utilisant les couches déposées sur le deuxième type de substrat étaient meilleurs, et le meilleur pourcentage d'élimination est envisagé pour les couches minces déposées sur le substrat traité à 1150°C d'environ 93 %, Pendant 6 heures de rayonnement UV, le même pourcentage d'élimination obtenu pendant seulement 4 heures d'éclairage en utilisant cet échantillon après l'avoir dopé avec 5% de cobalt (Co) et après 6 heures, le taux d'élimination était de 98,15%. Alors qu'après avoir été dopé avec 5% d'aluminium a donné un taux d'élimination estimé à 78% dans les 4 heures d'ensoleillement en tant que source d'énergie économique. Et il s'avère que le processus de purification se fait de manière double, c'est-à-dire que ces échantillons (dopés d'aluminium) sont caractérisés par une double fonction (agissant à la fois comme adsorbant et comme catalyseur). Il a également été montré que les échantillons peuvent être recyclés et utilisés plusieurs fois dans le processus de purification avec une efficacité acceptable dans une large mesure, mais inférieure à la première utilisation.

**Mots clés:** Kaolin, porosité, couches minces, dépôt, purification, photocatalyse, sol-gel, dopage au cobalt et dopage à l'aluminium.



# Sol-gel synthesis of porous cobalt-doped ZnO thin films leading to rapid and large scale Orange-II photocatalysis

Khedidja Chehhat<sup>1</sup> · Abla Mecif<sup>1</sup> · Abdel Hakim Mahdjoub<sup>2</sup> · Roshan Nazir<sup>3</sup> · Manzoor Ahmad Pandit<sup>4</sup> · Faiza Salhi<sup>5</sup> · Abdelouahab Noua<sup>1</sup>

Received: 23 September 2022 / Accepted: 29 January 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

## Abstract

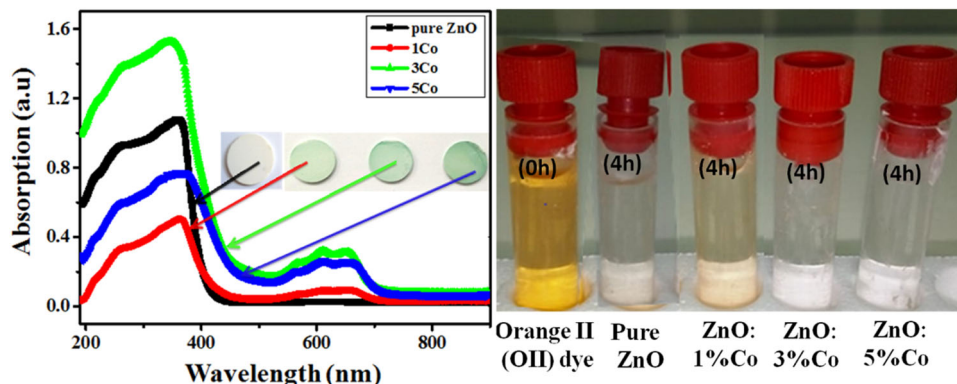
Herein, a sol-gel dip-coating scheme has been employed to prepare the high-quality ZnO thin films with various loadings of cobalt (Co) on porous ceramics substrates. The impact of cobalt element on the crystal phase, surface morphology, optical and chemical properties of films were investigated using different spectroscopic techniques including PXRD, FE-SEM, FT-IR, and UV-Vis respectively. The X-rays diffraction pattern showed the synthesis of monophasic ZnO at all Co contents without appearance of any secondary phase; the grain size is decreased from 40 to 12 nm as Co loading scales from 0 to 3%. Scanning electron microscopy study reveals that the existence of Co doping in ZnO impacts its morphology change, and its size is reduced and presented in homogeneous distribution as well as Co content increases, in FT-IR results no secondary phase was observed in the spectra corresponding to Co. In addition, the mean value of reflectance as deduced from UV-Vis spectra lies 86–95% in the visible range, showing Co doping drastically reduces the band gap values from 3.14 to 2.93 eV. The practical applicability was investigated in the removal of Orange II (OII) dye on exposure to ultra violet radiations. In comparison to other samples, the thin films with 5 wt% Co show the highest rate of decomposition in the order of 92% for 4 h irradiation time.

- 
- ✉ Khedidja Chehhat  
khedidjachehhat@hotmail.com
  - ✉ Roshan Nazir  
roshanandrabi@gmail.com
  - ✉ Manzoor Ahmad Pandit  
panditmanzoor14@gmail.com

Extended author information available on the last page of the article

## Graphical Abstract

The right side of TOC represents the absorbance spectra of pure ZnO and different cobalt doped ZnO thin films and the left side represents the pure orange II dye and change in the pure orange II dye solutions after 6 h using pure ZnO and different cobalt doped ZnO films catalysts.



**Keywords** Thin films ZnO · Co doping · Sol-gel · Photocatalysis

## Highlights

- This paper makes an elaborate study on Co-doped ZnO thin films synthesized by sol-gel (dip-coating) method on small porous ceramic support. The different physio-chemical features of the prepared materials are reported here in this issue.
- The bandgap was calculated by knowing the maximum wavelength from the absorption derivative and applying the following relationship [16], the results show that with the doping concentration, the optical bandgap of the film gradually decreases as indicated in Table 2, this may be due to the  $\text{Co}^{2+}$  introduced in the lattice of ZnO.
- When the dopant concentration (Co) is increased, it is observed that there is an enhancement in the density while the grains size reduces compared to pure ZnO. It is found that when the doping concentration is 5%, the grain size is the most uniform and the film density is best, the grain size is around 20 nm.

## 1 Introduction

Advanced oxidative processes, especially heterogeneous photocatalysis, has been the most worked research theme, because of its wide applicability in the field of air purification as well as water from organic pollutants, especially contaminated with azo dyes. They are known for their chemical stability, and high solubility in water, in addition, they contain the azo group, which makes it difficult to degrade because of their resistance to light, heat, chemicals and microbial action. Thus, the conventional process of removing this type of pigment is still expensive and requires a lot of time [1, 2]. Due to their noxious effects on the ecosystem [3], the researchers worked in their studies to remove them with the photocatalytic process [4], using various photocatalysts including zinc oxide [5], and titanium oxide [6]. Despite the high catalytic properties of  $\text{TiO}_2$ , zinc oxide (ZnO) is now widely used in the process of removing pigments through heterogeneous photocatalysis in various nanostructures including nanoplates [7], nanowires [8], nanotubes [9], and thin films [10]. Thin catalysts have been of great importance because of their easy

preparation, low cost, and recovery. Therefore, optimization of photocatalysis using thin layers has become one of the main domains of research recently.

Numerous studies were made to enhance the photocatalysis of the thin layers of zinc oxide, by adopting various strategies such as changing the number of deposited layers, changing the catalyst surface [11], reducing the recombination rate by coupling with other materials [12], preparing porous thin layers, increasing the surface area of the catalyst by using porous substrates, use of certain elements as dopants such as Al [13], Mg [14] Cu [15], and Co [16]. Different methods have been employed to deposit the thin layers; however, the use of the sol-gel method (dipping-pull technology) is more effective for preparing thin films, because of its special features. Many researchers have reported the photocatalytic efficiency of Co:ZnO nanoparticles [17–19]. Due to the difficulty of removing Orange II dye as a chemically stable dye, few studies have dealt with the issue of removing this type of dye using the photocatalytic activity of thin layers of ZnO produced by the sol-gel mode. A comprehensive study of the literature findings reveals that minimum attention was given toward the ZnO thin films deposited on ceramics substrates.

This paper makes an elaborate study on Co-doped ZnO thin films synthesized by sol-gel (dip-coating) method on small porous ceramic support. The different physico-chemical features of the prepared materials are reported here in this issue.

## 2 Experimental section

### 2.1 Preparation of ZnO and Co:ZnO thin layers

The thin layers were prepared on ceramics substrates using the sol-gel process. For the synthesis of ZnO nanoparticles, the zinc precursor,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in absolute ethanol as solvent and stirred for (30 min), followed by the addition of monoethanolamine (MEA) as a stabilizer, then the combination was stirred at 60 °C for 2 h till yielding a homogeneous solution. In order to dope cobalt to ZnO nanoparticles, Cobalt (II) acetate tetrahydrate ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) was taken as the precursor with three different atomic percentages. The pure and Co-doped ZnO (1 wt%, 3wt, and 5 wt%) solutions were dropcasted on ceramics top by a dip-coating mode with a systematized extraction speed of (0.4 cm/s) and the deposition time (1 min) under normal conditions. The samples were dried at 180 °C for 5 min for the removal of unreacted mixtures. Finally the films were thermally treated in an oven at 500 °C for 2 h to get the desired crystal phase ZnO and Co:ZnO.

### 2.2 Characterization

The phase structure of Co-doped ZnO thin films were studied by XRD (ARL. EQUINOX100X-RAY) with Cu  $K\alpha$  emitting source ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ), 30kV operation voltage, and  $2\theta$  range of 10–70°. The grain size was calculated on the basis of Debye-Scherrer principle. The FT-IR spectral studies were confirmed by a Perkin Elmer IR spectrophotometer over the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  to get details on bonding and the functional moieties. The UV-Vis spectra of Co-doped ZnO thin films for optical properties were studied in 190–900 nm wave length range using a JASCO V-630 spectrophotometer. The surface morphology and the elemental distribution of the samples was performed by FE-SEM (JEOL JSM- 6510LV) and EDX equipped with SEM, respectively.

### 2.3 Photocatalytic activity measurement

The photocatalytic reaction was effectuated using a UV lamp ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ) beneath room temperature of 303 K. A 30 ml of Orange II dye solution (OII) dye ( $2.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) along with the samples prepared as photocatalysts were loaded in glass beakers. The deterioration OII dye for each

sample at alternate time intermissions was obtained by a UV-vis spectrophotometer (JASCO V-630). The photocatalysis of OII dye was evaluated by decrease in the intensity of absorption peaks of OII at  $\lambda_{\text{max}} = 485\text{ nm}$ . The degradation percentage of OII was deduced from the formula as below [20, 21]

$$D(\%) = \left[ \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

where:  $A_0$  and  $A_t$  is the initial and at any interval time the absorbance of dye.

### 2.4 Kinetic study

Depending on the change in the concentration of organic compound under consideration with respect to time, the various reaction kinetics parameters were calculated. When the primary concentration ( $C_0$ ) of the OII is low, the kinetics of photocatalytic degradation of the dyes is estimated based on the pseudo-first-order reaction with a Langmuir-Hinshelwood model [22]. In this study the initial concentration of Orange II is small ( $2.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) thus, this model was applied to estimate the first-order reaction rate constant, determined by the Langmuir-Hinshelwood equation, where it is calculated from the slope of the linear curve [22]:

$$-\text{Ln} \frac{C}{C_0} = k.t \quad (2)$$

By calculating the value of the rate constant, we can easily determine the value of the half-life time of the degradation reaction of the organic pollutant (Orange II):

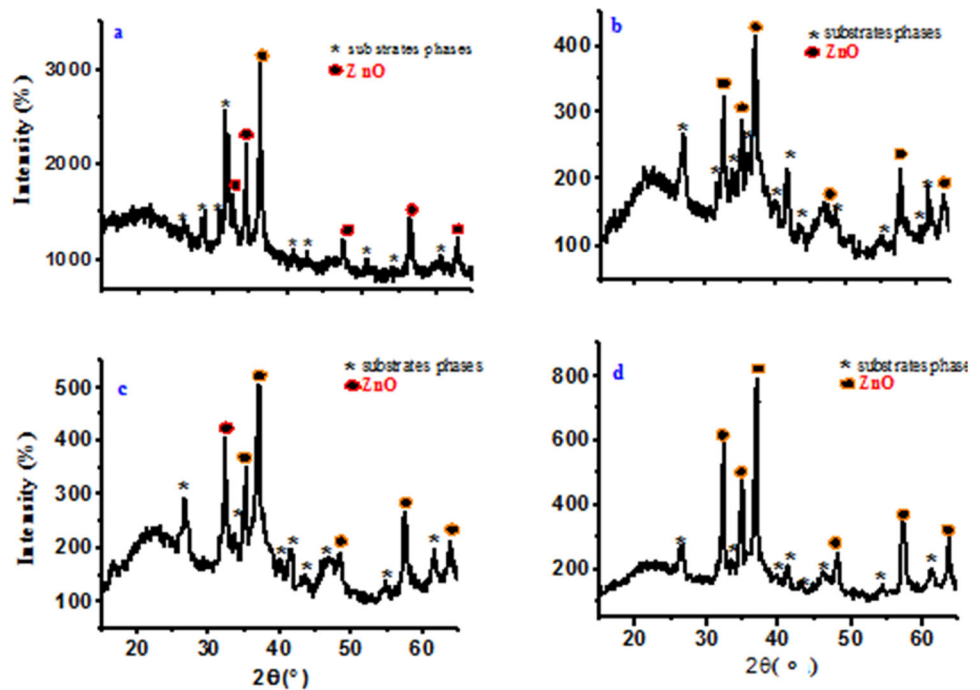
$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{K} \quad (3)$$

## 3 Results and discussion

### 3.1 Characterization studies

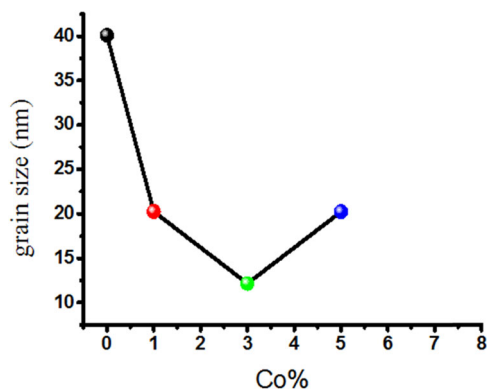
The P-XRD patterns for the catalysts synthesized are shown in Fig. 1. The patterns exhibit a polycrystallinity structure of the synthesized samples with hexagonal wurtzite phase, the XRD arrays of these materials resembles to JCPDS No. 36-1451, defining the crystal phase purity of ZnO and ZnO:Co thin films. Those deflection in the PXRD are similar to the reported results [23]. The diffraction patterns doesn't get affected by the addition process, however, the XRD patterns showed a shift and a change in the intensity of the peaks [24, 25]. The effect of Co concentrations on the XRD peak positions is listed in Table 1. We noted a shift of the (101)

**Fig. 1** XRD patterns of: (a) pure ZnO, (b) (1% Co), (c) (3% Co), and (d) (5% Co) thin films



**Table 1** (101) peak position values for pure ZnO and Co: ZnO thin films in various Co contents

Samples	Pure ZnO	1Co	3Co	5Co
2θ	36.42	37.11	37.11	36.88

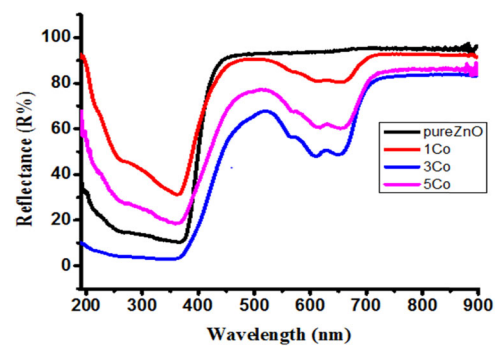


**Fig. 2** Values of the grain size of pure ZnO and ZnO: Co (1, 3, and 5%) thin films

peak with the increase of Co doping, implying the substitution of  $Zn^{2+}$  ions. Lima et al. observed that the change in the intensity can also be contributed by the changes in (i) grain size and (ii) oxygen deficiencies.

The crystalline size was calculated on the basis of Scherrer formula [26]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4)$$



**Fig. 3** Reflectance spectra of undoped ZnO and ZnO: Co (1, 3, and 5%) thin films

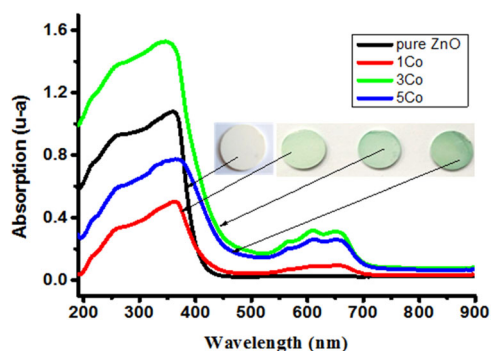
Here  $\lambda$  represents wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) for the highest peak (101) in rad. The crystallite size of ZnO thin films with various contents of Co is given in Fig. 2. The results clearly indicate that by enhancing the doping content from (0–3%), the particle size shows a continuous reduction under similar environment. We can explain this by the ionic radius ( $Co^{2+} = 0.58 \text{ \AA}$  and  $Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ ), which arouses a disorder in the crystal structure. This may also result a slight variation in the lattice parameter [27]. There is no second phase that appeared in the XRD pattern, confirming the successful integration of Co atoms into the ZnO crystal structure. Among the different weight percentages, for 5% Co content, Co: ZnO films grain size value increases again.

The Cobalt-doped ZnO thin films were analyzed by using Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis. The results of this additional measurement showed that the surface area

of the prepared films was greatly effected by the inclusion of Co doping. The surface area was found to be 11.6 m<sup>2</sup>/g for undoped ZnO thin film. This value was increased to 13.9 m<sup>2</sup>/g through the incorporation of 5% Co within the ZnO film. The increasing tendency of the surface area of the prepared ZnO thin films through Co doping approach was attributed to the decrease of the grain size as confirmed by the X-rays diffraction measurements.

### 3.2 Optical study

The reflectance spectra of synthesized materials annealed at 500 °C within the range of 190–900 nm wavelength are shown in Fig. 3. The materials display high average reflectance, nearly 80% for all thin films, while 3% of Co-doped ZnO film has the lowest reflectance (<84%) within

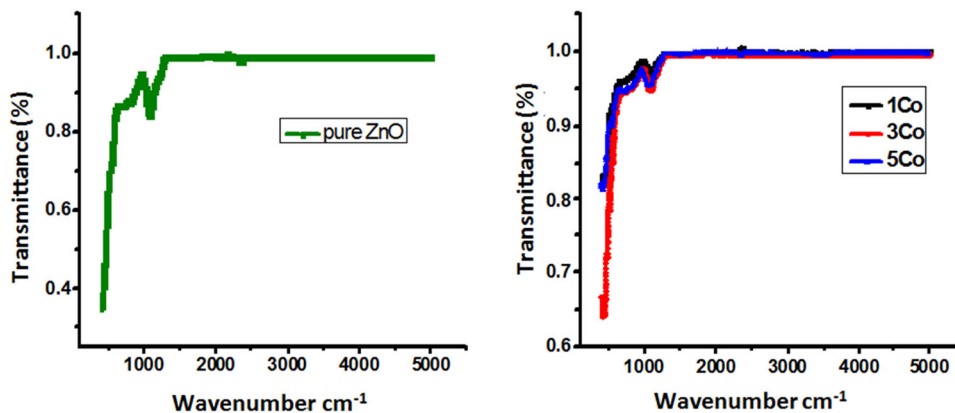


**Fig. 4** UV-visible absorption spectra of undoped ZnO and ZnO: Co (1, 3, and 5%) thin films

**Table 2** Optical parameters of pure ZnO and ZnO:Co films

Catalyst	Reflectance (%) Maximum (400–800 nm)	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
Pure ZnO	95.39	394	3.14
ZnO: 1Co	92.77	387	3.20
ZnO: 3Co	83.83	411	3.01
ZnO: 5Co	86.43	422	2.93

**Fig. 5** FT-IR spectra of undoped ZnO and ZnO: Co (1, 3, and 5%) thin films



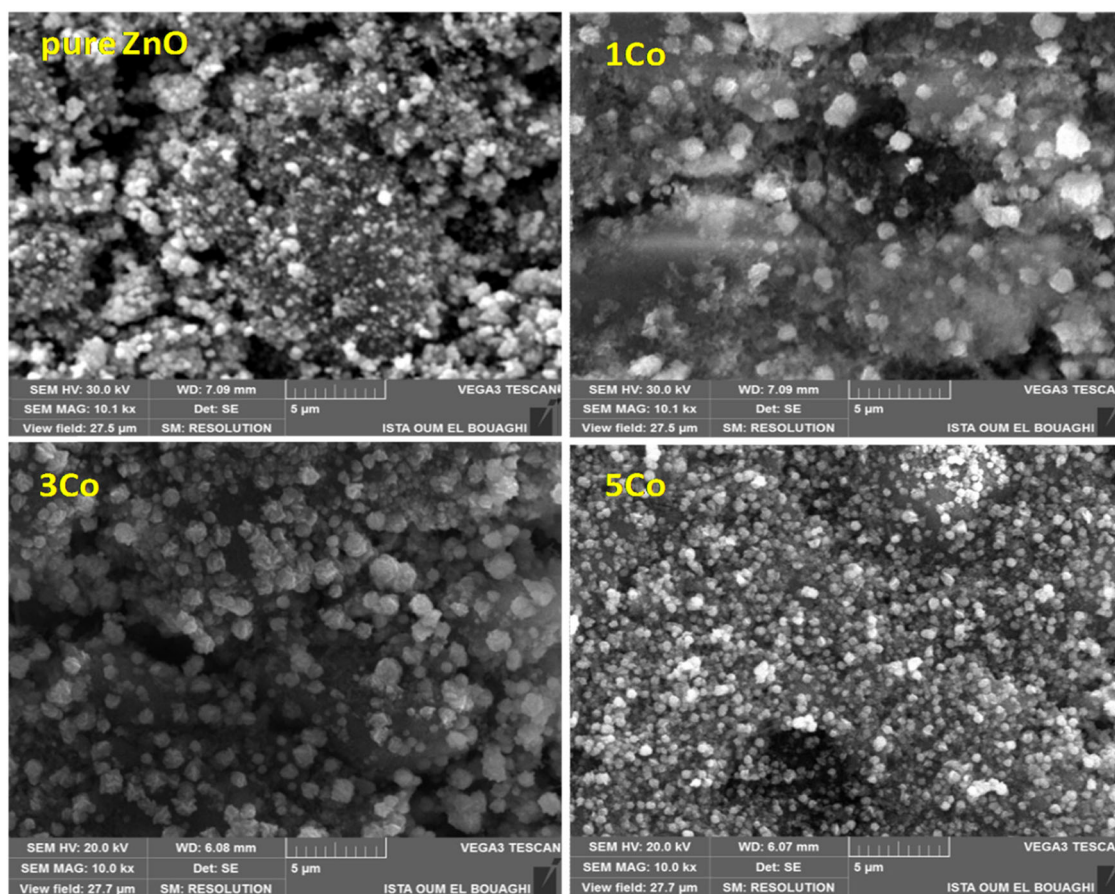
420–900 nm region and the central absorption region after 380 nm. As the concentration of Co increases, the reflectance decreases for Co-ZnO samples. This phenomenon is highly possible due to the decrease in grain size [28]. The results therefore derived from UV-Vis spectroscopy are consistent with the SEM and XRD results. From all the above characterization technique, it is observed that the optical properties of ZnO thin films is governed by its homogeneous nature, crystallinity, and morphological behavior.

UV-vis absorption spectra of pure ZnO and Co: ZnO films deposited on ceramics substrates is depicted in Fig. 4. The absorption maxima specifies that pure ZnO is white color because it does not absorb visible light, the UV-Vis spectrum of pure ZnO gives impression at 378 nm which belongs to the ZnO having wurtzite crystal phase [28]. The band edge for the Co:ZnO materials appear at 382, 374, and 413 nm for the 1–5% Co additions, respectively. This shift is caused by the alteration in the electronic band structure of the ZnO that resulted from the Co substitution incorporation on the ZnO lattice [29]. The increment of Co concentrations (for 1% and 5%) leads to a decrease in absorption and this may be attributed to the created charge carriers by Co introduced into the ZnO lattice. The bandgap was calculated by knowing the maximum wavelength from the absorption derivative and applying the following relationship [16], the results show that with the doping concentration, the optical bandgap of the film gradually decreases as indicated in Table 2, this may be due to the Co<sup>2+</sup> introduced in the lattice of ZnO.

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{max}}, \lambda_{max}(\text{nm}) \quad (5)$$

### 3.3 FTIR studies

The FTIR studies (Fig. 5) of pure and cobalt doped ZnO thin films were used to investigate the structural information



**Fig. 6** SEM images of undoped ZnO and ZnO: Co (1, 3, and 5%) thin films

of the material. The figure shows the Zn-O bond appears at around  $400.17\text{ cm}^{-1}$  for pure ZnO and around 410.19, 419.90, and  $418.69\text{ cm}^{-1}$  for ZnO:Co (1%, 3%, and 5%, respectively). The band at  $490\text{ cm}^{-1}$  may be because of the insufficient amount of oxygen in the ZnO. The peaks at  $1075.2\text{ cm}^{-1}$  correlates to the C-O absorption of the ZnO surface. The lesser intense band at  $2367.2\text{ cm}^{-1}$  fingers the carbonate group that arises from the  $\text{CO}_2$  absorbed during the synthesis process. The absence of peaks at around  $3429\text{ cm}^{-1}$  are allotted to the O-H stretching mode of the OH group. When cobalt is doped in the ZnO, the whole peak transmittance (%) gets increased. Further, in FT-IR results not a single peak is found resembling to Co, which indicates that Co preoccupies the space of Zn in the ZnO lattice, hence the observations from FTIR resembles to XRD outcomes.

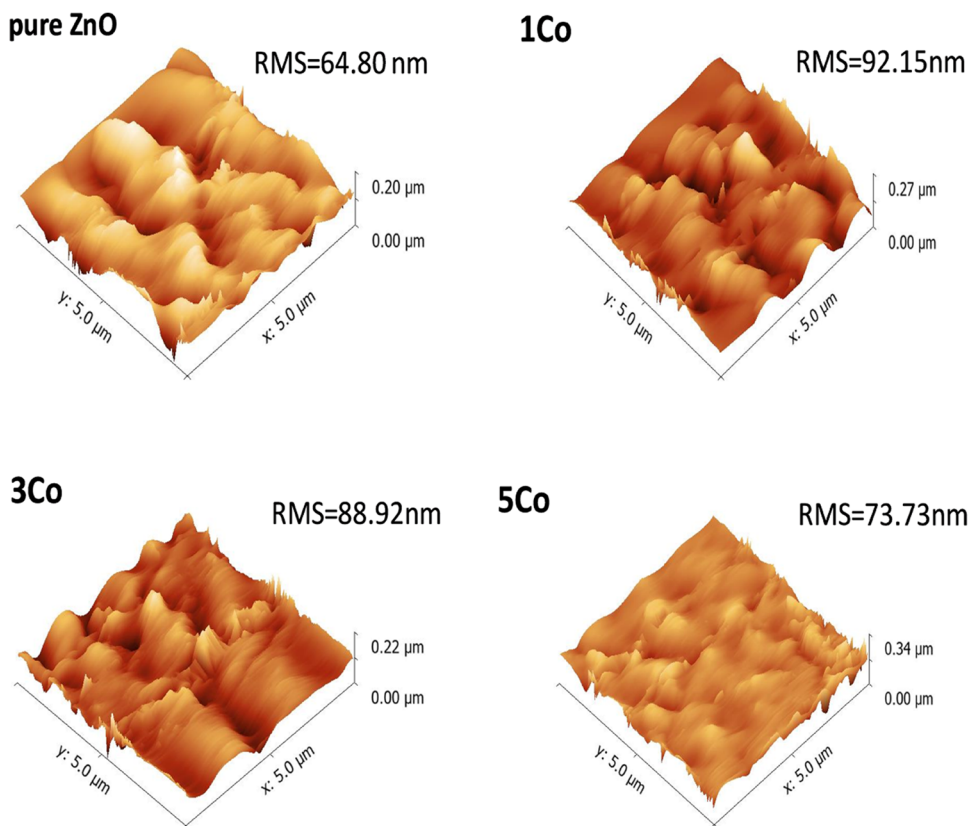
### 3.4 Morphological study

The morphological analysis as determined by the FESEM of the above synthesized materials are shown in Fig. 6. The SEM images of pure ZnO demonstrates that a continuous layer which is highly homogeneous is deposited on the whole

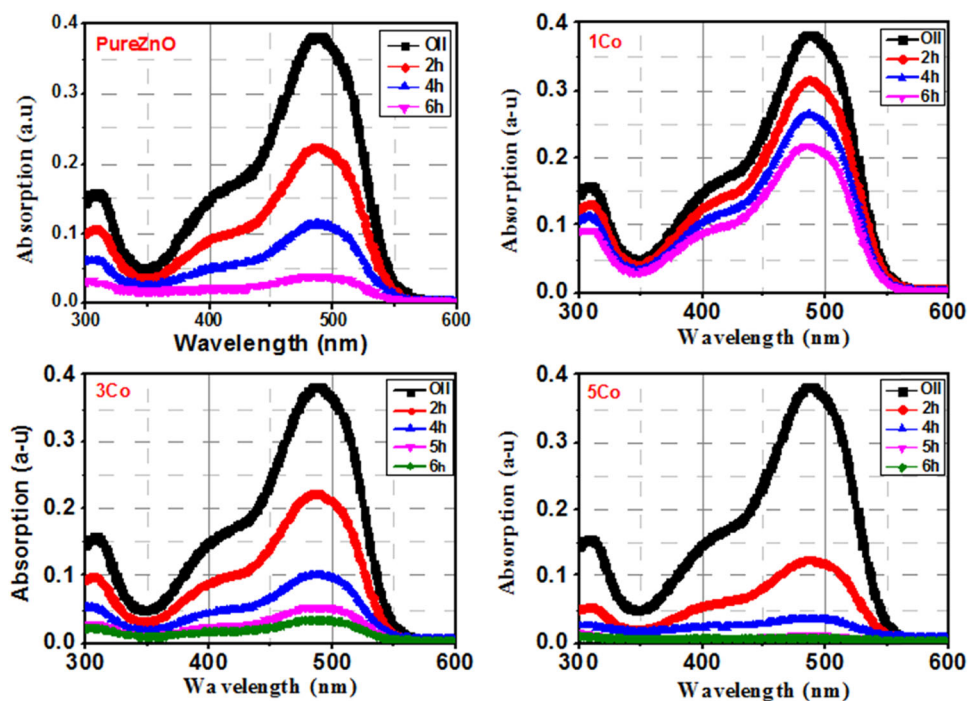
surface of ceramic substrate. As observed from the images that cobalt doping on ZnO makes the microstructure denser with the constituent grains having quasi-spherical morphology. When the dopant concentration (Co) is increased, it is observed that there is an enhancement in the density while the grains size reduces compared to pure ZnO. It is found that when the doping concentration is 5%, the grain size is the most uniform and the film density is best, the grain size is around 20 nm.

Measuring the thickness of our Co doped ZnO samples was extremely difficult because of the use of ceramic supports and the surface in homogeneity and roughness of the prepared films. The surface roughness properties of our samples have been examined, by using an atomic force microscope (AFM) as illustrated in the Fig. 7 below. The results of this additional analysis indicated the in homogeneity and surface roughness of the films. The RMS values were decreased from 92.15 nm to 73.73 nm with the increase of the Co incorporated amounts into the ZnO thin films from 1 to 5%. The results suggests that the contribution of cobalt doping induces a significant variation in the homogeneity and the porous texture of the surface films which makes the thickness so tough to measure.

**Fig. 7** Three dimensional AFM surface images of Co doped ZnO thin films



**Fig. 8** Absorption spectra of OII dye solution using ZnO and ZnO: Co(1, 3, and 5%) thin films



### 3.5 Photocatalysis

The photochemical ability of pure and Co-doped ZnO thin films is tested in the degradation of OII on exposure to UV

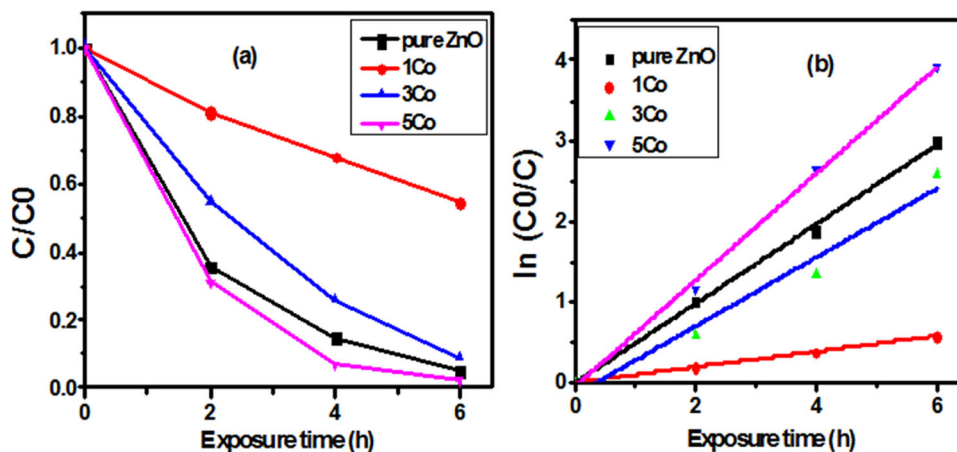
radiation. A noticeable decrease in the bandgap of the Co-doped ZnO thin films is observed with increasing Co concentration which motivated us to study the degradation of the common textile dye OII under UV radiation. The UV-

**Table 3** Degradation rate values of the prepared samples

Samples	2 h	4 h	5 h	6 h
Pure ZnO	60.0	82.85	88.45	<b>92.3</b>
ZnO: 1Co	15.78	31.51	39.73	44.73
ZnO: 3Co	42.10	73.68	86.84	92.10
ZnO: 5Co	65.78	<b>92.10</b>	97.36	98.15

**Table 4** Apparent rate constants calculated from linear fit data (K), half-life time ( $t_{1/2}$ ) and degradation rate(D %) values

Samples	$k$	$R^2$	$t_{1/2}(h)$	OII Degradation Efficiency (%)
Pure ZnO	0.49	0.99	1.4	92% (After 6 h)
1Co	0.09	0.99	7.66	44% (After 6 h)
3Co	0.42	0.98	1.64	92% (After 6 h)
<b>5Co</b>	<b>0.66</b>	<b>0.99</b>	<b>1.04</b>	<b>92% (After 4 h) and 97% (After 5 h)</b>

**Fig. 9** a Degradation of the OII dye with time employing ZnO and ZnO: Co films having different Co loadings, (b) chemical kinetics of the photocatalytic degradation of OII over prepared samples

Vis absorption spectra of OII with the irradiation time of the ZnO and ZnO: Co thin films is shown in Fig. 8. The degradation rate calculation results are given in Table 3. After 4 h of irradiation, 92.1% of OII has degraded with ZnO:Co (5 at%) thin film and after 6 h with undoped ZnO. The outstanding photocatalytic ability is because of Co doping which enhanced the proficiency of the generation of  $\cdot\text{O}_2^-$  and  $\cdot\text{OH}$  radicals, improved separation efficiency of photogenerated charge carriers at optimal Co doping, and massive surface area due to the decrease in grain size. The above consequences established that the Co-doped ZnO thin films are estimated to have an improved photochemical accomplishment than that of pure ZnO.

### 3.6 Kinetic study

The kinetic performances of the photodegradation of Orange II in the presence of UV light using the above synthesized materials are shown in Fig. 9, where the Fig. 9b represents the plot between  $\ln(C_0/C_t)$  with time. The plots clearly depict that the rate of degradation follows the first order reaction kinetic model. The values of different reaction parameters including first order reaction constant ( $k$ ), half-life value, and linear coefficient deliberated from the kinetic plots are given in Table 4. The highest value of the  $k$  ( $0.66 \text{ h}^{-1}$ ) and the lowest decomposition half-life (1.04 h) are found for the Co: ZnO films (5% Co content). The shortest value of  $k$  ( $0.09 \text{ h}^{-1}$ ) and the longest half-life

(7.66 h) was recorded for 1% Co content. Analysis of the kinetic results for the disintegration of the designated organic pollutant confirmed that the best degradation rate was recorded in the presence of material Co: ZnO films (5% Co content).

## 4 Conclusion

Pure and Co-doped ZnO thin films were successfully synthesized by employing sol-gel process up to 5% Co doping. The influence of Co integration on crystallinity, morphology, optical and photochemical properties were explored. The X-ray diffraction confirms a polycrystalline hexagonal wurtzite structure of the synthesized materials, with some intense peaks at (100), (002), and (101) planes showing no impurity peaks. The most intense plane for all films is along the (101) plane, with a decrease in crystallite size on increasing Co loadings. A smooth surface of Co-doped ZnO films has been verified by using atomic force microscopy images with an even dissemination of spherical grains. Optical absorption measurements indicated a redshift in the absorption band edge by Cobalt doping which reduced the energy band-gap. The photocatalytic activity of the ZnO thin films was enhanced by Co doping, it was found that the decolorization efficiency of orange II (OII) depended on the amount of cobalt, and the best degradation was up to

92.10 in 4 h and 98.15% in 6 h for 5% Co-doped ZnO films.

### Data availability

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

**Acknowledgements** Authors are thankful to Department of Materials Science, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria for funding and supporting the execution of this research. Author contributions KC performed all the experimental work, collected and analyzed the data, and wrote the first draft of the paper. RN and MAP commented on the paper and approved the final version of the paper. AM, AHM, and RN revised the paper and approved the final version of the paper. MAP, KC, FS, and AN conceptualized and designed the work.

### Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

### References

- Cui M-H, Cui D, Gao L, Wang A-J, Cheng H-Y (2017) Evaluation of anaerobic sludge volume for improving azo dye decolorization in a hybrid anaerobic reactor with built-in bioelectrochemical system. *Chemosphere* 169:18–22
- Wang W, Huang G, An C, Zhao S, Chen X, Zhang P (2018) Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: Synchrotron infrared, optimization and modeling studies. *J Clean Prod* 172:1986–1997
- Sun J, Jin J, Beger RD, Cerniglia CE, Chen H (2017) Evaluation of metabolism of azo dyes and their effects on *Staphylococcus aureus* metabolome. *J Ind Microbiol Biotechnol* 44:1471–1481
- Vaiano V, Sacco O, Libralato G, Lofrano G, Siciliano A, Carraturo F, Guida M, Carotenuto M (2020) Degradation of anionic azo dyes in aqueous solution using a continuous flow photocatalytic packed-bed reactor: Influence of water matrix and toxicity evaluation. *J Environ Chem Eng* 8:104549
- Yu Z, Moussa H, Liu M, Chouchene B, Schneider R, Wang W, Moliere M, Liao H (2018) Tunable morphologies of ZnO films via the solution precursor plasma spray process for improved photocatalytic degradation performance. *Appl Surf Sci* 455:970–979
- Zulfiqar M, Chowdhury S, Samsudin MFR, Siyal AA, Omar AA, Ahmad T, Sufian S (2020) Effect of organic solvents on the growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes: An insight into photocatalytic degradation and adsorption studies. *J Water Process Eng* 37:101491
- Chen Y, Wang L, Wang W, Cao M (2017) Synthesis of Se-doped ZnO nanoplates with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties. *Mater Chem Phys* 199:416–423
- Zhu YF, Zhou L, Jiang QS (2020) One-dimensional ZnO nanowires grown on three-dimensional scaffolds for improved photocatalytic activity. *Ceram Int* 46:1158–1163
- Samadipakchin P, Mortaheb HR, Zolfaghari A (2017) ZnO nanotubes: Preparation and photocatalytic performance evaluation. *J Photochem Photobiol A: Chem* 337:91–99
- Aryanto D, Hastuti E, Taspika M, Anam K, Isnaeni I, Widayatno WB, Wismogroho AS, Marwoto P, Nuryadin BW, Noviyanto A (2020) Characteristics and photocatalytic activity of highly c-axis-oriented ZnO thin films. *J Sol-Gel Sci Technol* 96:226–235
- Xu L, Su J, Zheng G, Zhang L (2019) Enhanced photocatalytic performance of porous ZnO thin films by CuO nanoparticles surface modification. *Mater Sci Eng: B* 248:114405
- Zarei S, Hasheminasari M, Masoudpanah S, Javadpour J (2022) Photocatalytic properties of ZnO/SnO<sub>2</sub> nanocomposite films: role of morphology. *J Mater Res Technol* 17:2305–2312
- Al Farsi B, Souier T, Al Marzouqi F, Al Maashani M, Bououdina M, Widatallah H, Al M (2021) Abri, Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating. *Optical Mater* 113:110868
- Islam MR, Azam MG (2020) Enhanced photocatalytic activity of Mg-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Surf Eng* 37:775–783
- Khalfallah B, Riahi I, Chaabouni F (2021) Effect of Cu doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering: application to solar photocatalysis. *Opt Quant Electron* 53:238
- Sutanto H, Wibowo S, Arifin M, Hidayanto E (2017) Photocatalytic activity of cobalt-doped zinc oxide thin film prepared using the spray coating technique. *Mater Res Express* 4:076409
- Goswami M (2020) Enhancement of photocatalytic activity of synthesized Cobalt doped Zinc Oxide nanoparticles under visible light irradiation. *Opt Mater* 109:110400
- Roza L, Febrianti Y, Iwan S, Fauzia V (2020) The role of cobalt doping on the photocatalytic activity enhancement of ZnO nanorods under UV light irradiation. *Surf Interfac* 18:100435
- Al-Namshah KS, Shkir M, Ibrahim FA (2021) Hamdy MS, Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance. *Physica B: Condensed Matter* 625:413459
- Dhanalakshmi M, Saravanakumar K, Prabavathi SL, Muthuraj V (2020) Iridium doped ZnO nanocomposites: Synergistic effect induced photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet. *Inorg Chem Commun* 111:107601
- P. J, N. Kottam, R. A (2021) Investigation of photocatalytic degradation of crystal violet and its correlation with bandgap in ZnO and ZnO/GO nanohybrid. *Inorg Chem Commun* 125:108460
- Siwińska-Ciesielczyk K, Świigoń D, Rychtowski P, Moszyński D, Zgoła-Grzeskowiak A, Jesionowski T (2020) The performance of multicomponent oxide systems based on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: mechanism and kinetic studies. *Coll Surf A: Physicochem Eng Asp* 586:124272
- Reddy M, Poojitha P, Rani V, Kumar M (2018) Structural, morphological and photocatalytic properties of Co doped ZnO nanoparticles. *J Ovonic Res* 14:55–61
- Abirami N, Arulanantham A, Wilson KJ (2020) Structural and magnetic properties of cobalt doped ZnO thin films deposited by cost effective nebulizer spray pyrolysis technique. *Mater Res Express* 7:026405
- Khantoul A, Sebais M, Rahal B, Boudine B, Halimi O (2018) Structural and optical properties of ZnO and Co doped ZnO thin films prepared by sol-gel. *Acta Phys Pol A* 133:114–117
- Bindu P, Thomas S (2014) Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *J Theor Appl Phys* 8:123–134
- Vallejo Lozada WA, Cantillo A, Salazar B, Diaz Uribe CE, Ramos Cervantes W, Romero E, Hurtado M (2020) Comparative study of ZnO thin films doped with transition metals (Cu and Co)

- for methylene blue photodegradation under visible irradiation. *Catalysts* 10:528
28. Tseng J-Y, Chen Y-T, Lin CJ, Liu W-J, Wang CC, Chen QR, Cheng MH, Chou TB (2015) The optical, electrical, and nano-mechanical properties of ZnO thin films. *Optik* 126:3263–3266
29. Yildirim OA, Arslan H, Sönmezoğlu S (2016) Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts. *Appl Surf Sci* 390:111–121

## Affiliations

**Khedidja Chehhat<sup>1</sup> · Abia Mecif<sup>1</sup> · Abdel Hakim Mahdjoub<sup>2</sup> · Roshan Nazir<sup>3</sup> · Manzoor Ahmad Pandit<sup>4</sup> · Faiza Salhi<sup>5</sup> · Abdelouahab Noua<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Laboratory of Active Components and Materials, Department of Materials Science, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

<sup>2</sup> Materials and Structures Laboratory Electronic systems and Reliability, Department of Materials Science, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi 110016, India

<sup>4</sup> School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500046, India

<sup>5</sup> Department of Materials Science, Abbes Laghrour-Khenchela University P.O 1252, Khenchela 40004, Algeria

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.



# A facile and low cost synthesis of multifunctional AZO thin films for rapid and effective removal of Orange II dyes under sunlight irradiation

Chehhat Khedidja<sup>1</sup> · Kara Rania<sup>2</sup> · Mecif Abla<sup>1</sup>

Received: 30 December 2022 / Accepted: 29 March 2023 / Published online: 10 April 2023  
© Iranian Chemical Society 2023

## Abstract

Al doped ZnO multifunctional thin films (AZO) were successfully prepared by sol-gel method on small porous ceramic substrates. The effects of Al doping on the microstructural, morphological, optical and photocatalytic properties of the films were investigated. The XRD analysis detected the polycrystalline structure with wurtzite-type for all synthesized samples. The grain size was found to vary between 20 nm and 30.8 nm. UV-Visible absorbance data indicated that all AZO films absorb visible light at around 485 nm. In addition, a blue shift toward shorter wavelengths side was noted with increasing Al content up to 5%, while the band gap showed an increasing trend achieving 3.28 eV. SEM analysis showed that Al dopants greatly affected the morphology of ZnO samples. Moreover, Al doping was found to enhance the adsorption capacity of ZnO for OII dye up to 37%, which accelerated the photodegradation process of the samples. The highest value of the color removal efficiency of residual dye molecules, 78.5%, was observed for AZO (5% Al). The highlighted results indicated that the sol-gel dip coated AZO films are attractive and suitable for water treatment through both photocatalytic and adsorption activities.

**Keywords** Sol-gel · ZnO thin films · Photocatalysis · Al doping · Adsorption · Orange II · Multifunctional properties

## Introduction

Water pollution has become one of the major global environmental problems. Different types of contaminants mainly discharged from applications in agricultural and industrial activities, significantly contribute to water contamination [1–3]. Dyes are one of the main contributors to the water pollution and contamination [4]. These dyes not only affect the aquatic and plants lives but also pose a serious danger to human beings [5]. Many chemical and physical processes were employed for dyes removal by using different treatment technologies including precipitation [6], coagulation/flocculation [7], adsorption [8], photolysis [9], photocatalysis [10], ozonation [11], extraction and membrane technology

[12]. Out of these technologies, adsorption is one of the efficient and commonly used processes for the removal of dyes from wastewater as compared to other available technologies due to their low cost, affordability, design simplicity, high capacity and suitability to most of the toxic substances [13–16]. However, adsorption is a non-destructive technology and the dyes are still present in the eluent after desorption process. The secondary treatment of the eluent is therefore inevitable, and an extra decomposition step of dyes substances is necessary for the process [17–20]. Photocatalysis is an attractive process for the decomposition task as a clean and green technology that could be used for the photodegradation and elimination of contaminants from water [21]. Therefore, combining the adsorption and photocatalysis processes is reasonably promising for dye wastewater treatment. Adsorbed dyes can be photodegraded during the subsequent photocatalytic process by using substances that can simultaneously play the roles of adsorbent and photocatalyst [22, 23]. This would eliminate the desorption and the secondary treatment of dyes, and would consequently lower the process costs. During the last few decades, many groups have investigated and used a variety of semiconductors as adsorbents and photocatalysts for dye wastewater

✉ Kara Rania  
kara\_rania@live.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Active Components and Materials,  
Department of Materials Science, Larbi Ben M'hidi  
University, Oum El Bouaghi, Algeria

<sup>2</sup> Faculty of Sciences and Technology, Abbes Laghrou  
University, Khanchela, Algeria

treatment such as ZnO [24], NiO [25], TiO<sub>2</sub> [26], CuO [27], and CdS [28]. Among various semiconductors, zinc oxide (ZnO) has attracted much attention as a photocatalyst and adsorbents owing to its low cost, non-environmental toxicity, high adsorption rate, high quantum efficiency, strong photodegradation ability under visible light illumination, and excellent photocatalytic activity for treating wastewater dyes [29–32].

It is well known that doping is a very important approach to improve the performance of both of adsorbent/photocatalyst based semiconductors [33]. Nan et al. [34] synthesized cerium doped Zn ferrites by using a solvothermal synthetic approach and presented the adsorption capability of Zn ferrites for Cr(VI) increase by incorporating a small quantity of cerium ions into it. Jimmy C. Yu et al. [35] reported fluorine doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts which showing a high optical absorption in the Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectral region with a red shift in the band gap energies. The photocatalytic activity of fluorine doped TiO<sub>2</sub> powders exceeded that of Degussa P25 titania. M. Zhao et al. [36] reported gadolinium doped cobalt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and demonstrated high adsorption activity for Congo Red (CR) dye. Sathish et al. [37] prepared nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts which exhibited stronger photocatalytic performance than that of the P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst in the visible spectral range. However, the reports about the doping simultaneously to improve the adsorption and photocatalytic properties of semiconductors are scarce.

In this work, the adsorption activity and photocatalytic performance of ZnO thin films for the removal of Orange II (OII), a typical complex dye, from wastewater by using sol-gel (dip-coating) method was studied for the first time to establish a photocatalysis-assisted adsorption process for the treatment of wastewater dye. The effect of the inclusion of aluminum (Al) doping on the performance of the sol-gel dip-coated ZnO films was also analyzed. The corresponding obtained results are discussed in detail in this work.

## Experimental details

### Samples preparation

The fabrication of ZnO thin films was carried out by dissolving 1.75 g of zinc acetate di-hydrate (Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (VWR CHEMICALS) as Zn precursor in 20 ml of ethanol absolute (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (Sigma Aldrich). 1 ml monoethanolamine (MEA) (Sigma Aldrich) was added dropwise to the prepared solutions as stabilizer. For the fabrication of Al doped ZnO thin films, aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>) (Merck 101063) was used as Al source. The resultant solutions were kept stirring at 60 °C for 2 h, resulting in the ZnO sol. After aging for 24 h at room temperature, the prepared solutions were

ready to coat on porous ceramic substrates (20 mm in diameter and 2 mm thick). These substrates were dipped into the prepared solutions and withdrawn by a rate of 1 cm.min<sup>-1</sup>. The drying process was carried out into an oven at 200 °C for 5 min. The dipping process for all samples was repeated 15 times. Finally, the obtained films were heat-treated at 500 °C for 2 h.

### Samples characterization

The microstructural properties of the sol-gel dip coated ZnO films were evaluated by using X-ray diffraction (XRD) on a Philips Xpert-MPD diffractometer with K $\alpha$  Cu radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operated at a voltage of 30 kV and a current of 15 mA in 2 $\theta$  range from 20° to 80°. UV-Vis optical absorption spectra of ZnO thin films were recorded within 200–900 nm range by using PerkinElmer spectrophotometer. The surface morphology of the sol-gel dip coated ZnO films was characterized by using JEOL JSM- 6510LV scanning electron microscope (SEM).

### Photodegradation measurements and adsorption experiments

The photocatalytic activity of the prepared ZnO films was evaluated out by monitoring the discoloration of Orange II (OII) under visible irradiation. The samples were dipped in the 30 ml of OII solution ( $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ). Under sun light irradiation, 3 ml solution was withdrawn from the tested solution every 1 h. The content of OII solution was measured by a UV-Vis PerkinElmer spectrophotometer at the maximum wavelength ( $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ ). The adsorption experiments of Orange II (OII) in aqueous solutions on the prepared samples were performed at room temperature under dark conditions. Adsorption or photocatalytic decolorization efficiency rate was calculated as follows [38]:

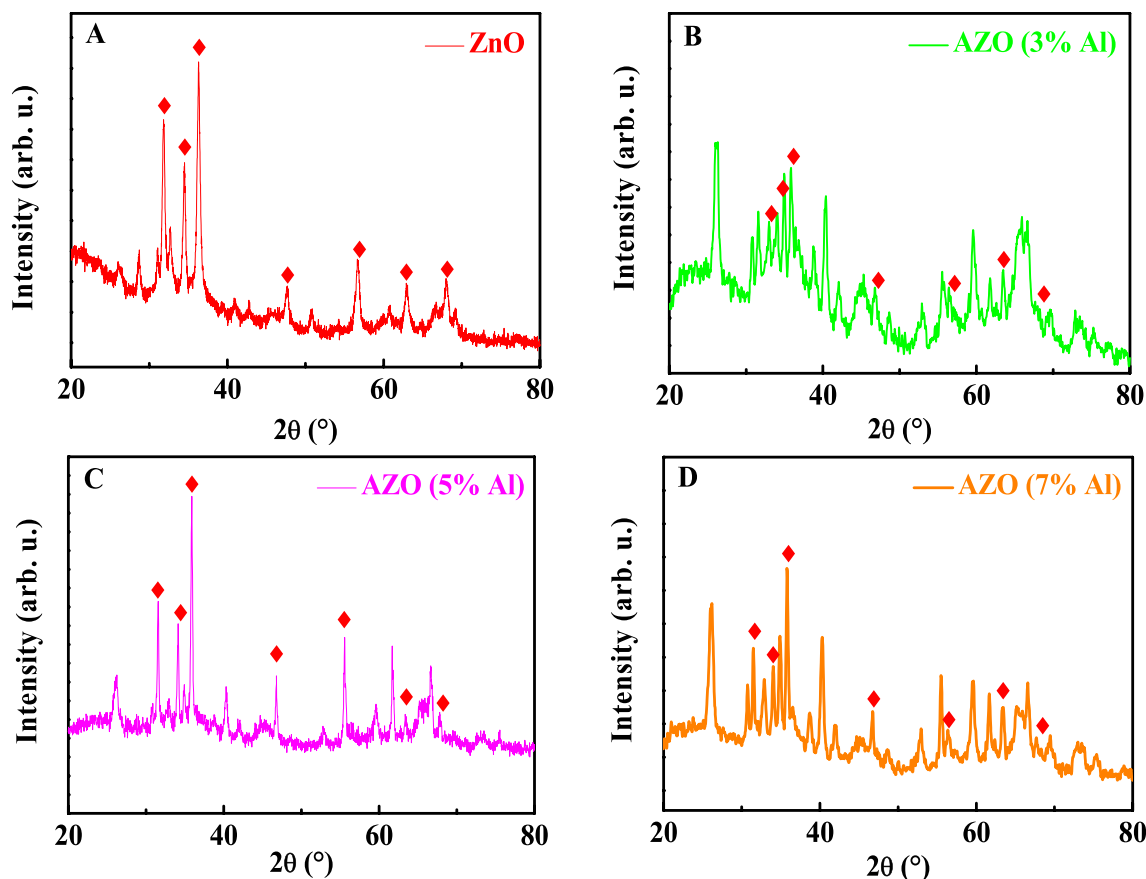
$$D\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

where  $D$  is the amount of dye adsorption or photocatalytic,  $A_0$  and  $A_t$  are the initial and residual absorption of the dye at time  $t$ , respectively.

## Results and discussion

### XRD analysis

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed to investigate the effect of Al doping on the phase changes and the microstructural properties of the ZnO samples. Figure 1 shows the diffractograms of the undoped and Al



**Fig. 1** XRD pattern of **A** pure, **B** 3%, **C** 5% and **D** 7%Al doped ZnO thin films

doped ZnO films deposited on porous ceramic substrates for various doping concentrations. The inset displayed the diffractograms of ZnO thin films. From Fig. 1, the ZnO phases exhibited polycrystalline nature and all the observed diffraction peaks were well matching the standard data for hexagonal wurtzite structure of ZnO (JCPDS card n° 00-036-1451). The XRD peaks of ZnO wurtzite phases can also be indexed to  $2\theta = 31.9^\circ$  (100),  $34.5^\circ$  (002),  $36.2^\circ$  (101),  $47.6^\circ$  (102),  $56.8^\circ$  (110),  $62.9^\circ$  (103) and  $68.1^\circ$  (112) according to JCPDS card n° 00-036-1451. The absence of other additional peaks related to other phases or detectable impurities confirmed the purity of the prepared samples and indicated the successful substitution of aluminum (Al) at the Zn sites in ZnO lattice. The predominant peak of (101) crystalline planes indicated the preferential growth of the fabricated ZnO films along (101) directions. The XRD data indicated also that the (101) peaks of the undoped and Al doped ZnO thin films was shifted toward lower  $2\theta$  angles with the Al doping concentration increased as can be seen in Table 1. This was attributed to the decrease of stress formed by the difference in ionic radii between  $\text{Al}^{3+}$  ions (0.053 nm) and  $\text{Zn}^{2+}$  ions (0.074 nm) and the segregation of dopants in grain boundaries at high doping level into the ZnO structures [39].

**Table 1** The information on crystallite sizes and dislocation density of ZnO and AZO films

Samples	$2\theta$ (°)	FWHM	$D$ (nm)	$\sigma$ (line per $\text{nm}^2$ )
ZnO	36.32	0.43	20.32	$2.42 \times 10^{-3}$
AZO (3%Al)	36.10	0.32	27.22	$1.34 \times 10^{-3}$
AZO (5%Al)	35.88	0.35	24.93	$1.60 \times 10^{-3}$
AZO (7%Al)	35.80	0.29	30.8	$1.05 \times 10^{-3}$

In order to study the effect of aluminum doping on microstructure parameters of ZnO films, the average crystallite size and dislocation density of the crystals were estimated from the resultant spectra using the following equations [40, 41]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

where  $D$  is the average size of the crystals (nm),  $\beta$  is the full width at half maximum [FWHM] (rad), and  $\theta$  is the Bragg angle (rad),  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  is the wavelength of the incident X-ray radiation,  $K$  is a shape factor (usually takes a value of 0.94), and  $\sigma$  is the dislocation density.

The calculation of the average size and dislocation density of the crystallites of the as-grown undoped and doped ZnO samples deposited at different concentrations of Al estimated from (101) diffraction peak are listed in Table 1. The obtained results indicated that the values of average crystallites size decreases from 15 nm in ZnO pure film to 10 nm in 5 at% AZO film, by more loading Al to 7 at% AZO, the average crystallite size increases which confirmed that solution of aluminum to form of the solid solution has been limited by increasing doping level up to 7%. The crystallites size can be controlled simply by varying the concentration dopant. Effectively, a higher dopant level generates a greater amount of nucleation centers along with lattice defects, and induces, therefore, a reduction of the crystallite size of the prepared thin films. The decrease of the crystallites size values was believed to be attributed to the increase in deposition rate with the increase of the aluminum doping. Furthermore, XRD results indicated also the increase of the dislocation density with the increase of Al doping, which reveals the increase of lattice defects along the grain boundaries in Al doped ZnO thin films.

### UV-Vis analysis

Figure 2 shows the UV-vis absorbance spectra of undoped and Al doped ZnO dip-coated films in the wavelength range of 200–900 nm. According to the spectra, all the samples exhibited a strong absorbance across the UV range. The effect of Al doping on the absorption band edges of the spectra of ZnO thin films resulted in a gradual shift toward shorter wavelengths side (blue shift) with increasing Al content up to 5%. However, for the ZnO film doped with 7% Al the blue shift is less than the one doped with 5% Al. This observation in the absorption edges shift behavior could be attributed to the decrease in the crystallite size and band gap defects [42]. The blue shift of the absorption band edge from undoped ZnO to AZO indicated that the optical band gap increased with doping aluminum.

The first derivation of the optical absorption with photon energy indicated that the band gap energy of ZnO films increased from 3.11 to 3.28 eV with the increase of the Al doping level up to 5%, and then dropped drastically to 3.24 eV after further doping was increased to 7%, as shown in the inset of Fig. 2. Similar behavior was reported by Musavi et al. [42] for dip-coated AZO films. The blue shift in the optical band gap toward higher energies can be attributed to the decrease in the crystallite size of ZnO films as showed the results evaluated from XRD measurements [43].

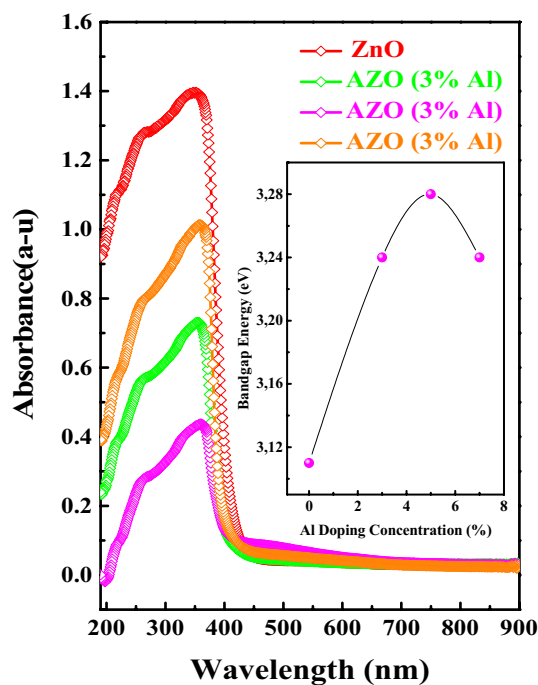


Fig. 2 Absorbance spectra of ZnO and Al doped ZnO thin films

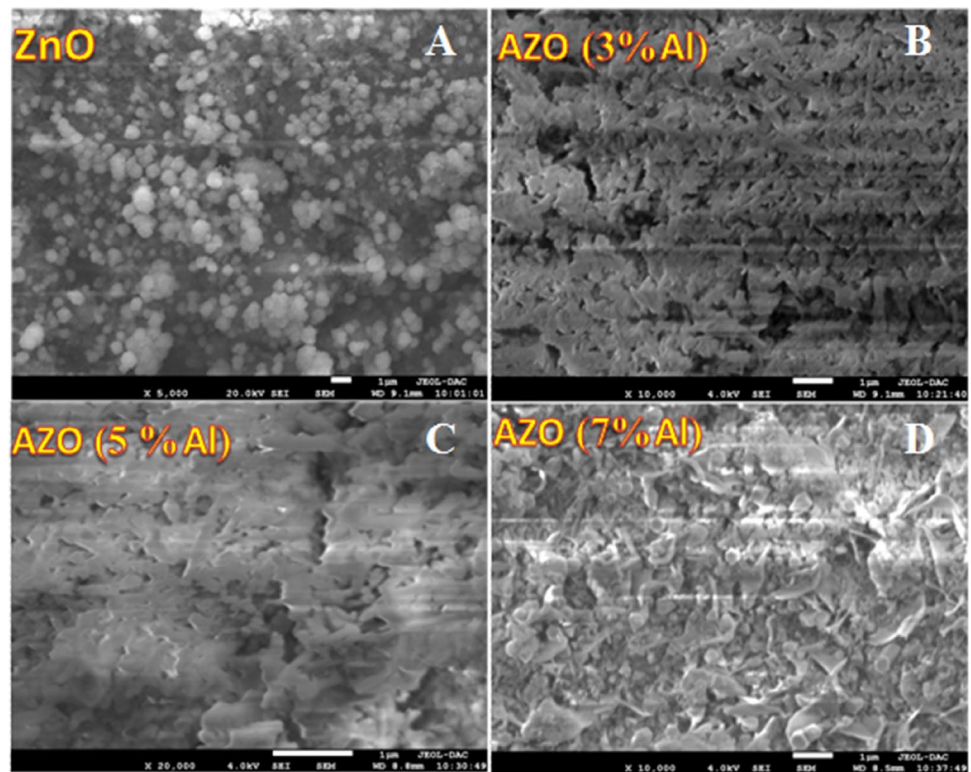
### SEM analysis

The influence of the Al doping on the surface morphological of the sol-gel dip coated ZnO thin films was further investigated by using scanning electron microscopy (SEM). Figure 3 shows typical plane-view SEM micrographs of ZnO films coated with Al at different percentages. From the figure, it can be clearly seen that all the coatings exhibited well distributed grains covering the whole surface of the ceramic substrates with porous surface morphology. Notably, with the inclusion of the aluminum doping the morphological features of the ZnO samples was significantly influenced and more compact, flat and smoother films were obtained.

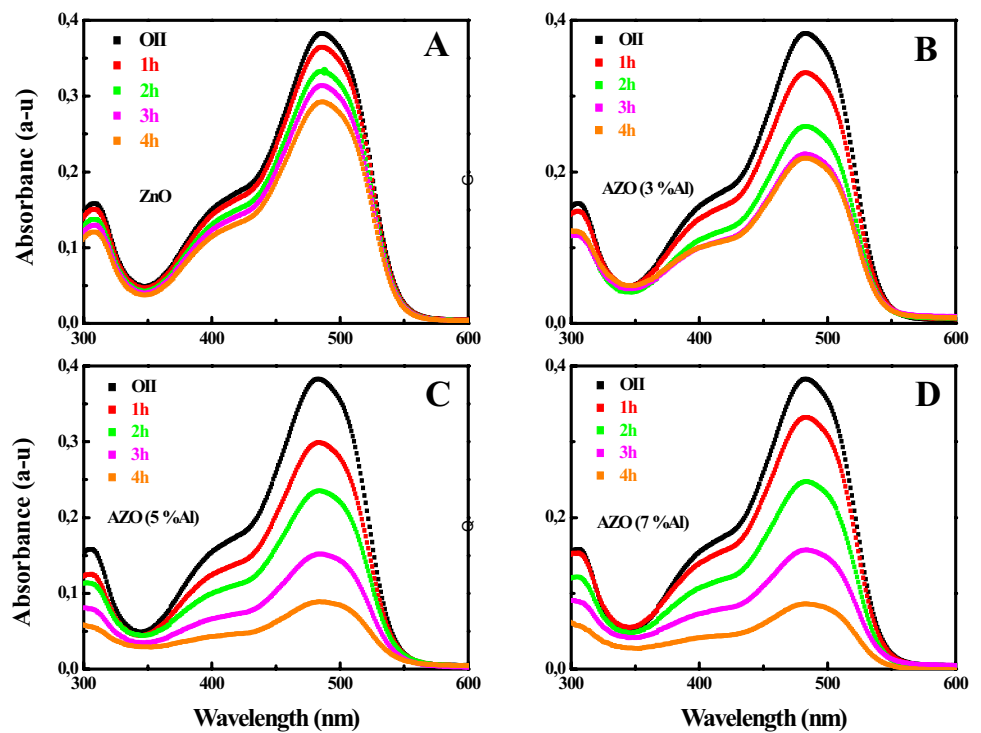
### Photocatalytic activity

Photocatalytic activity of the undoped ZnO and Al doped ZnO layers with different concentrations of aluminum (3, 5, and 7%) was investigated under visible light irradiation. The change in the absorption spectra of Orange II solutions at different times of irradiation is illustrated in Fig. 4. As can be seen, the intensity of the absorption peak of Orange II solutions at the wavelength  $\lambda = 486 \text{ nm}$  showed a significant decreasing tendency with the increase of the irradiation time for all samples. The obtained results revealed the discoloration of Orange II solutions, which indicated the disappearance of the characteristic group responsible for the initial orange color. From the figures, the intensity of absorption peaks under visible light was found to strongly decrease

**Fig. 3** SEM images of **A** pure, **B** 3%, **C** 5% and **D** 7%Al doped ZnO thin films



**Fig. 4** Absorption spectra of OII at different time intervals in the presence of **A** pure, **B** 3%, **C** 5% and **D** 7%Al doped ZnO thin films



after long irradiation time for highly doped ZnO layers as compared to the undoped layer. These results indicated the rapid degradation of AZO dyes and the improvement of their photocatalytic performance.

In order to compare the efficacy of the sol-gel dip-coated samples, the ZnO and AZO films were used as adsorbents in darkness and catalysts under visible light. The adsorption and photocatalytic degradation rate ( $D\%$ ) was calculated at

$\lambda = 486$  nm according to Eq. (1). Figure 5a illustrates the plot of relative concentration ( $C_t/C_0$ ) of OII dyes versus the reaction time of ZnO and Al doped ZnO samples under visible light irradiation. From the figure, it can be clearly seen that the ZnO (5% Al) thin film exhibited a better photocatalytic activity than the pure ZnO films. Figure 5b shows the variations in the rate of adsorption and photocatalytic degradation of OII dyes after 4 h under sunlight irradiation by using AZO (5% Al) thin film as catalysts. The variation of the adsorption rate values demonstrated that the Orange II dye was well adsorbed on the surface of all AZO films. The obtained results showed more than 36% adsorption efficiency for AZO (5% Al), whereas only 20% of OII adsorbed on the surface of the pure ZnO layer. On the other hand, for the photocatalytic activities of the catalysts, it is clear that OII degradation rate does not exceed 2% during 4 h of sunlight irradiation in the absence of photocatalysts. This indicated that the OII mechanism or photolysis of OII is negligible. The proportions of degradation of Orange II removal were 24%, 44.7%, 78.5%, 76.56% for ZnO, AZO (3% Al), AZO (5% Al) and AZO (7% Al) films, respectively. Moreover, orange dye showed high adsorption (37.5%) and strong degradation efficiency (78.5%) for AZO (5% Al) film. This demonstrated that Al doping aluminum plays a key role in enhancing the adsorption capacity and photocatalytic performance for OII dyes.

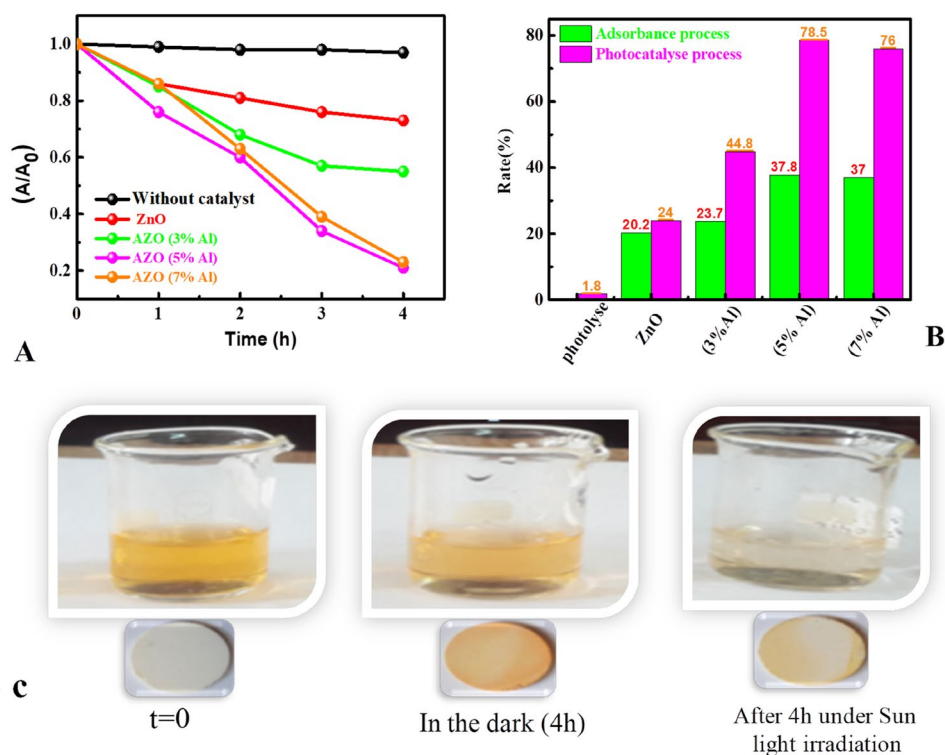
Figure 5c shows the digital photographs of OII solutions before and after adsorption and photocatalysis by AZO (5% Al) film and provided more visual evidence

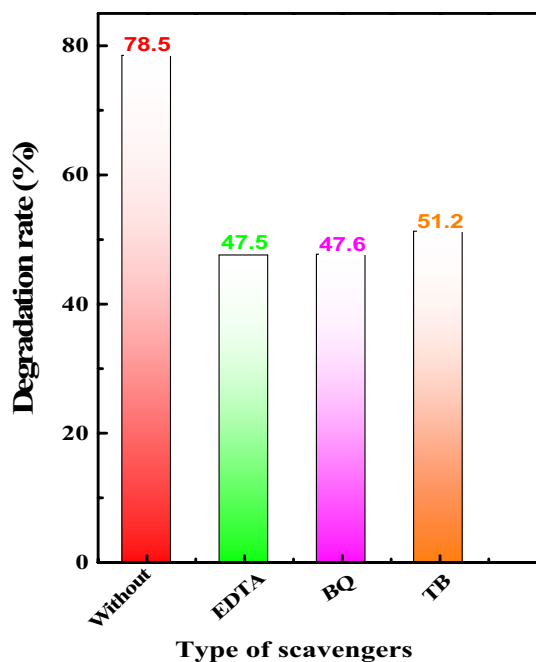
for the photodegradation and adsorption processes of the prepared sample. From the figure, the AZO (5% Al) film was white and the OII solution was orange. In dark, the AZO (5% Al) film adsorbed OII and the initially white color became orange, while the color of the dye solution became relatively lighter. Under sunlight irradiation and after 4 h, the dye solution color turned to nearly colorless, and the orange color of the AZO (5% Al) film became pale orange, which indicated that the chromophore of OII dye had been destroyed during the photodegradation process. This suggested that the prepared AZO (5% Al) film exhibited dual-effects removal performance of photodegradation and adsorption for OII dyes.

### Possible photocatalytic degradation mechanism

The responsible radical for OII dye degradation was further investigated by using radical trapping experiments. In this work, different scavengers were used; Ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) for  $h^+$ , tertio-butanol (TB) for  $OH^*$ , and p-benzoquinone (BQ) for  $O_2^{*-}$ . From Fig. 6, all scavengers significantly reduced the degradation of OII dyes. The degradation of OII showed a decreasing tendency from 78.5% to 47.5%, 47.6%, and 51.2%, in the presence of EDTA, BQ and TB, respectively. The experiments suggested that  $h^+$  and  $O_2^{*-}$  were the key radicals for OII dye degradation. However,  $h^+$  radical was also able to degrade the dye to some extent as can be clearly seen in Fig. 6.

**Fig. 5** A Sketch of OII degradation efficiency with time for AZO samples; B the variation of the rate of adsorption and photocatalytic degradation of OII after 4 h under sunlight irradiation; C images of AZO films and OII dye solutions before adsorption, after adsorption and after photocatalysis

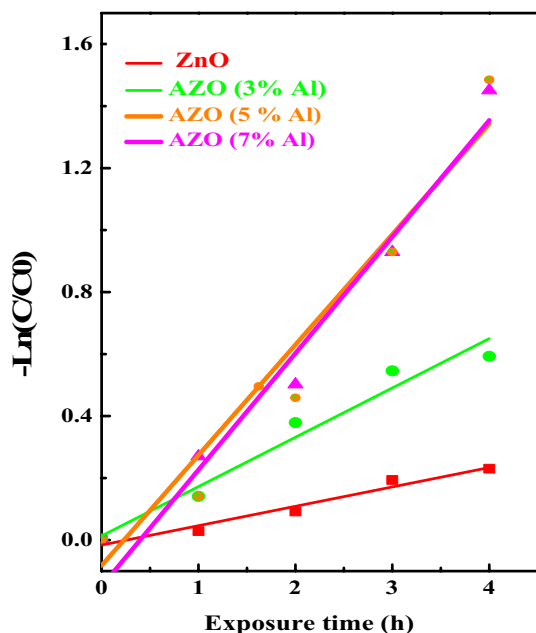




**Fig. 6** Trapping experiments for OII degradation over AZO (5%Al) photocatalyst

### Kinetics study

It is well known that the organic compounds degradation kinetics on the catalyst surface can be fully described by the global Langmuir-Hinshelwood kinetics model [44]. Figure 7 illustrates time dependent  $-\ln\frac{C}{C_0}$  plots for OII dyes photo-



**Fig. 7** Kinetics of the photocatalytic degradation of Orange II

degradation behavior according to the pseudo-first-order kinetics relationship [45]:

$$-\ln\frac{C}{C_0} = k.t \quad (4)$$

The half-life time ( $t_{1/2}$ ) can be calculated following the next expression (15) [46].

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (5)$$

where  $C_0$  is the dye initial concentration,  $C$  is the OII dye concentration at time  $t$ ,  $t$  is the reaction time, and  $K$  is rate constant ( $\text{h}^{-1}$ ). The linear fit demonstrated that the photocatalytic reaction for all sol-gel dip coated films can be approximated to the first-order kinetic reaction. The reaction rate constant ( $k$ ) values obtained from the slope of the curve and the obtained half-reaction time ( $t_{1/2}$ ) values of OII dye solutions, under the presence of ZnO and AZO samples, are given in Table 2. The highest degradation rate of  $7.9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  corresponds to the lowest value for the half-reaction time and better photocatalytic degradation rate [47, 48], was achieved for the sample with 5 at.% Al doping.

### Conclusion

Al doped ZnO multifunctional thin films (AZO) have been successfully prepared by employing a sol-gel dip coated approach on small porous ceramic substrates. The influence of Al doping on the ZnO samples was investigated by using many methods. XRD data indicated the polycrystalline structure with wurtzite-type for all prepared samples. The crystallites size was found to vary in the range of 20 nm and 30.8 nm. The UV-Visible data exhibited a strong absorption in the visible region for Al doped ZnO films as compared to the undoped ZnO based one. SEM measurements revealed that the surface smoothness was improved by adjusting the Al content in ZnO films. High adsorption capacity and strong photocatalytic activity for Orange II (OII) dye were achieved for AZO films under sunlight irradiation. The AZO (5% Al) sample showed a photocatalytic efficiency of

**Table 2** Kinetic parameters for the photocatalytic degradation of OII in the presence of ZnO and AZO thin films

Samples	$R^2$	$K$	$t_{1/2}(\text{h})$	$D$ (%)
ZnO	0.954	0.982	0.702	24
AZO (3%Al)	0.950	0.981	0.703	44.8
AZO (5%Al)	0.960	0.985	0.700	78.5
AZO (7%Al)	0.937	0.976	0.706	76

3.68 times of that by undoped ZnO film. Although further improvement is needed, this study represents significant progress in the development of low-cost and high performance multifunctional thin films combining highly efficient adsorption and photocatalytic degradation. A future study investigating the impact of the insertion of ZnO seed layers on the adsorption/photocatalytic efficiency of the sol-gel dip coated AZO thin films would be very interesting.

## References

- M. Irani, M.M. Ghafurian, M.M. Khorasani, R. Mehrkhah, O. Mahian, A comparative study of the effect of phase change material (paraffin wax) on volumetric and surface direct solar steam generation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **128**, 253–260 (2021)
- K. Goharshadi, S.A. Sajjadi, E.K. Goharshadi, R. Mehrkhah, Highly efficient plasmonic wood/Ag/Pd photoabsorber in interfacial solar steam generation. *Mater. Res. Bull.* **154**, 111916 (2022)
- R. Mehrkhah, E.K. Goharshadi, E. Lichtfouse, H.S. Ahn, S. Wongwises, W. Yu, O. Mahian, Interfacial solar steam generation by wood-based devices to produce drinking water: a review. *Environ. Chem. Lett.* **21**, 285–318 (2023)
- D. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **16**, 1193–1226 (2019)
- A.K. Yadav, C.K. Jain, D.S. Malik, Toxic characterization of textile dyes and effluents in relation to human health hazards. *J. Sustain. Environ. Res.* **3**, 95–102 (2014)
- C. Anushree, J. Philip, Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **567**, 193–204 (2019)
- F. Mcyotto, Q. Wei, D.K. Macharia, M. Huang, C. Shen, C.W. Chow, Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chem. Eng. J.* **405**, 126674 (2021)
- M.N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M.N. Zafar, M. Iqbal, M.F. Nazar, Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *J. Market. Res.* **8**, 713–725 (2019)
- H.A. Mohammed, S.A. Khaleefa, M.I. Basheer, Photolysis of methylene blue dye using an advanced oxidation process (ultraviolet light and hydrogen peroxide). *J. Eng. Sustain. Dev.* **25**, 59–67 (2021)
- K. Ancy, M.R. Bindhu, J.S. Bai, M.K. Gatasheh, A.A. Hatamleh, S. Ilavenil, Photocatalytic degradation of organic synthetic dyes and textile dyeing waste water by Al and F co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environ. Res.* **206**, 112492 (2022)
- M. Babar, H.M.S. Munir, A. Nawaz, N. Ramzan, U. Azhar, M. Sagir, M.S. Tahir, A. Ikhlaiq, M. Mubashir, K.S.J.C. Khoo, Comparative study of ozonation and ozonation catalyzed by Fe-loaded biochar as catalyst to remove methylene blue from aqueous solution. *Chemosphere* **307**, 135738 (2022)
- L. Cseri, F. Topuz, M.A. Abdulhamid, A. Alammari, P.M. Budd, G. Szekely, Electrospun adsorptive nanofibrous membranes from ion exchange polymers to snare textile dyes from wastewater. *Adv. Mater. Technol.* **6**, 2000955 (2021)
- A.J. Jafari, R.R. Kalantary, A.A. Babaei, M.H. Farsani, B. Kakavandi, Modeling and optimization of adsorption process of reactive dyes on powder activated carbon modified by magnetite nanocrystals. *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.* **26**, 171–187 (2016)
- M.N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M.N. Zafar, M. Iqbal, M.F. Nazar, Technology, Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *J. Mater. Res. Technol.* **8**, 713–725 (2019)
- K. Oukebdane, I.L. Necer, M.A. Didi, Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite magnetic nanocomposite: kinetics, equilibrium mechanism and thermodynamic study. *Silicon* **14**(15), 1–4 (2022)
- J. Jaafari, H. Barzanouni, S. Mazloomi, N.A.A. Farahani, K. Sharafi, P. Soleimani, G.A. Haghghat, Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: kinetic, isothermal studies and response surface methodology. *Int. J. Biol. Macromol.* **164**, 344–355 (2020)
- T. Kamal, M. Ul-Islam, S.B. Khan, A.M. Asiri, Adsorption and photocatalyst assisted dye removal and bactericidal performance of ZnO/chitosan coating layer. *Int. J. Biol. Macromol.* **81**, 584–590 (2015)
- S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO<sub>2</sub> supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **95**, 2723–2729 (2020)
- S. Chakma, V.S. Moholkar, Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process. *J. Ind. Eng. Chem.* **37**, 84–89 (2016)
- M.S. Sajab, C.H. Chia, C.H. Chan, S. Zakaria, H. Kaco, S.W. Chook, S.X. Chin, Bifunctional graphene oxide–cellulose nanofibril aerogel loaded with Fe (III) for the removal of cationic dye via simultaneous adsorption and Fenton oxidation. *RSC Adv.* **6**, 19819–19825 (2016)
- A. Ahmed, M. Usman, B. Yu, X. Ding, Q. Peng, Y. Shen, H. Cong, Efficient photocatalytic degradation of toxic Alizarin yellow R dye from industrial wastewater using biosynthesized Fe nanoparticle and study of factors affecting the degradation rate. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **202**, 111682 (2020)
- H. Zhu, R. Jiang, J. Li, Y. Fu, S. Jiang, J. Yao, Magnetically recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> microspheres for effective removal of Congo red dye by simultaneous adsorption and photocatalytic regeneration. *Sep. Purif. Technol.* **179**, 184–193 (2017)
- G. Chandrabose, A. Dey, S.S. Gaur, S. Pitchaimuthu, H. Jagadeesan, N.S.J. Braithwaite, V. Selvaraj, V. Kumar, S. Krishnamurthy, Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Chemosphere* **279**, 130467 (2021)
- D.T.C. Nguyen, H.T. Le, T.T. Nguyen, T.T.T. Nguyen, L.G. Bach, T.D. Nguyen, T.V. Tran, Multifunctional ZnO nanoparticles bio-fabricated from *Canna indica* L. flowers for seed germination, adsorption, and photocatalytic degradation of organic dyes. *J. Hazardous Mater.* **420**, 126586 (2021)
- S.K. Mohamed, A.M. Elhgrasi, O.I. Ali, Facile synthesis of mesoporous nano Ni/NiO and its synergistic role as super adsorbent and photocatalyst under sunlight irradiation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 1–15 (2022)
- I. Perera, Y. Wijesundara, C.V. Hettiarachchi, Dual functioning TiO<sub>2</sub>-brilliant yellow composite for efficient removal of methylene blue from water. *Ceylon J. Sci.* **50**, 139–143 (2021)
- H. Goma, M.A.T. Hussein, M.M. Motawea, A.M. Aboraia, M.F. Cheira, M.T. Alotaibi, S.M. El-Bahy, H.M. Ali, A hybrid mesoporous CuO@barley straw-derived SiO<sub>2</sub> nanocomposite for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue from real wastewater. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **644**, 128811 (2022)
- F. Kang, C. Shi, W. Li, M. Egi, Z. Liu, X. Zheng, Z. Huang, Honeycomb like CdS/sulphur-modified biochar composites with enhanced adsorption-photocatalytic capacity for effective removal of rhodamine B. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, 106942 (2022)
- R. Shashanka, Investigation of optical and thermal properties of CuO and ZnO nanoparticles prepared by *Crocus Sativus* (Saffron) flower extract. *J. Iranian Chem. Soc.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02037-3>

30. P. Raju, D. Deivatamil, J.A.M. Mark, J.P. Jesuraj, Antibacterial and catalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles: structural, optical, and morphological study. *J. the Iranian Chem. Soc.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02352-3>
31. R. Kara, R. Siab, Parametric study of seed-layer-assisted electrochemical growth of high-quality ZnMgO thin films on ZnO-coated FTO substrates: effect of seed layers thickness. *Appl. Phys. A* **127**, 793 (2021)
32. R. Kara, R. Siab, A. Azizi, Effect of i-ZnO seed layer on the properties of electrodeposited p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/FTO heterojunction thin films. *Mater. Res. Expr.* **6**(12), 126402 (2019)
33. J. Lian, C. Zhang, Q. Li, D.H.L. Ng, Mesoporous (ZnO)<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> nanoplates: template-free solvothermal synthesis, optical properties, and their applications in water treatment. *Nanoscale* **5**, 11672 (2013)
34. S. Kuai, Z. Zhang, Z. Nan, Synthesis of Ce<sup>3+</sup> doped ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> self-assembled clusters and adsorption of chromium(VI). *J. Hazard. Mater.* **250–251**, 229–237 (2013)
35. J.C. Yu, H. Yu, Z. Jiang, Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Mater.* **14**, 3808–3816 (2002)
36. X. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, S. Wu, F. Li, J.P. Liu, Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chem. Eng. J.* **250**, 164–174 (2014)
37. M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, C.S. Gopinath, Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst. *Chem. Mater.* **17**, 6349–6353 (2005)
38. G. El Fidha, N. Bitri, F. Chaabouni, S. Acosta, F. Güell, C. Bittencourt, J. Casanova-Chafer, E. Llobet, Physical and photocatalytic properties of sprayed Dy doped ZnO thin films under sunlight irradiation for degrading methylene blue. *RSC Adv.* **11**, 24917–24925 (2021)
39. K.E. Lee, M. Wang, E.J. Kim, S.H. Hahn, Structural, electrical and optical properties of sol–gel AZO thin films. *Current Appl. Phys.* **9**, 683–687 (2009)
40. K.P. Misra, R. Shukla, A. Srivastava, Blueshift in optical band gap in nanocrystalline Zn 1-x Ca x O films deposited by sol-gel method. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 031901 (2009)
41. A. Guler, L. Arda, N. Dogan, C. Boyraz, E. Ozugurlu, The annealing effect on microstructure and ESR properties of (Cu/Ni) co-doped ZnO nanoparticles. *Ceram. Int.* **45**, 1737–1745 (2019)
42. E. Musavi, M. Khanlary, Z. Khakpour, Red-orange photoluminescence emission of sol-gel dip-coated prepared ZnO and ZnO: Al nano-crystalline films. *J. Lumin.* **216**, 116696 (2019)
43. R. Kara, L. Mentar, A. Azizi, Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications. *RSC Adv.* **10**, 40467–40479 (2020)
44. K.M. Lee, S.B. Abd Hamid, C.W. Lai, Mechanism and kinetics study for photocatalytic oxidation degradation: a case study for phenoxyacetic acid organic pollutant. *J. Nanomater.* (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/940857>
45. M.R. Islam, M. Rahman, S. Farhad, J. Podder, Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surf. Interfaces* **16**, 120–126 (2019)
46. K. Siwińska-Ciesielczyk, D. Świgoń, P. Rychtowski, D. Moszyński, A. Zgoła-Grześkowiak, T. Jesionowski, The performance of multicomponent oxide systems based on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: mechanism and kinetic studies. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **586**, 124272 (2020)
47. P. Dong, B. Yang, C. Liu, F. Xu, X. Xi, G. Hou, R. Shao, Highly enhanced photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> thin films loaded with Pt–Ag bimetallic alloy nanoparticles. *RSC Adv.* **7**, 947–956 (2017)
48. K. Siwińska-Ciesielczyk, D. Świgoń, P. Rychtowski, D. Moszyński, A. Zgoła-Grześkowiak, T. Jesionowski, The performance of multicomponent oxide systems based on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: mechanism and kinetic studies. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **586**, 124272 (2020)

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

## قائمة المنشورات العلمية والمدخلات

### قائمة المنشورات العلمية

الرابط	تاريخ النشر	عنوان المقال
<a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-023-06060-7">https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-023-06060-7</a>	2023-2-27	Sol-gel synthesis of porous cobalt-doped ZnO thin films leading to rapid and large scale Orange-II photocatalysis
<a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s13738-023-02797-8">https://link.springer.com/article/10.1007/s13738-023-02797-8</a>	2023-4-10	A facile and low cost synthesis of multifunctional AZO thin films for rapid and effective removal of Orange II dyes under sunlight irradiation.

### قائمة المدخلات الدولية

الهيئة المنظمة	التاريخ	عنوان المداخلة
Kirsehir Ahi Evran University-TURKEY	2018-9 -23-21	Evaluation of the efficiency of heterogeneous photo catalysis ZnO/ ceramic on dyes
Université de Batna -2-	2018-12-18-17	Préparation et caractérisation de matériaux céramiques poreux obtenue a partir d'un argile algérien
Université de Constantine	2019-10-24-23	Influence of organic matter on the porosity of ceramic prepared by local kaolin treated at 1250°C.

Université de Tebssa	2020-2-27-25	The effect of doping with Bi on the structural and optical properties of ZnO nanopowders
----------------------	--------------	--

قائمة المداخلات الوطنية

الهيئة المنظمة	التاريخ	عنوان المداخلة
جامعة الشهيد العربي بن مهيدي- ام البواقي	2018-11-13	L'influence de l'addition d'une matière organique sur la cristallisation de DD1 traité a 1150°C et 1200°C
جامعة الشهيد العربي بن مهيدي- ام البواقي	2018-4-11-10	Photo-dégradation de l'Orange II par ZnO déposé sur ceramique
جامعة الشهيد عباس لغرور- خنشلة-	2018-4-24-23	Effet de nombre de couche sur la dégradation de l'Orange II
جامعة مصطفى بن بولعيد – باتنة-	2023-5-10	Elaboration and characterization of silver doped zinc oxide (ZnO:Ag) Nanopowders prepared by sol-gel method and their photocatalytic properties.