الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

أطروحة تخرج مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه LMD

ميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء أساسية

من إعداد الطالبة: بن علي وردة

الموضوع

توليف وتوصيف بعض المركبات المشتقة من مادة البيروفسكايت ذات الأساس الحديدي

Synthesis and characterization of some compounds derived from iron-based perovskite

نوقشت يوم: 2024/05/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

- زروال صورية	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيسا
- محبوب محمد الصادق	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مؤطرًا
- بعيو سمير	أستاذ تعليم عالي	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مؤطرًا مساعدًا
- ميموني مراد	أستاذ محاضر - أ -	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مناقشًا
- بن طويلة عمر	أستاذ تعليم عالي	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشًا
- عاشوري عبد الرحيم	أستاذ تعليم عالي	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشًا
- ريحية غاني	أستاذ محاضر - ب -	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مدعوًا

الموسم الجامعي 2024/2023

أنجز هذا العمل في مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي المتواضع الى:

الى من وهباني الحياة و الأمل و رافقاني بدعمهما المادي و المعنوي والدي الكريمين.

الى رفقاء دربي أسرتي الكريمة.

الى كل أساتذتي الأفاضل الذين منحوني من وقتهم و لم يبخلوا عليا بجهدهم.

الى كل من ساهم في هذا العمل من قريب أو بعيد.

لكل من نسيهم قلمي و لم ينسهم قلبي.

بن علي وردة

شكر وتقدير

بحمدك اللهم نستعين و بالصلاة على نبيك نستلهم التوفيق لما يقضيه الدين:

لا يسعني في موضعي هذا إلا أن أتقدم بعظيم الشكر و خالص الإمتنان الى كل من أولاني نصيبا من رعايته وأعانني على تحمل مشاق البحث و متاعب الدرس وما أكثرهم و لكن أخص بالشكر العميق و الثناء الجزيل بعض منهم وعلى مقدمتهم الاستاذ الدكتور محبوب محمد الصادق المشرف على هذه الرسالة الذي كان له أبلغ الأثر في إخراجها الي حيز الوجود وحنكة اشرافه ودقة ملاحظاته وتوجيهاته جزاه الله عني خير الجزاء وكذا الأستاذ الدكتور بعيو سمير لمشاركته في الإشراف على هذه الرسالة.

- كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذة الدكتورة زروال صورية لقبولها ترأس لجنة المناقشة، وكذا الأساتذة الكرام:
الدكتور ميموني مراد، الأستاذ الدكتور بن طويلة عمر (جامعة ورقلة) والأستاذ الدكتور عاشوري عبد الرحيم (جامعة ورقلة) لقبولهم مناقشة هذه الأطروحة، دون أن أنسى الدكتور ريحية غاني لقبوله دعوة الحضور.

- وأخص بالشكر الأستاذين ريحية غاني وميموني مراد على مساهمتهما في ترقية هذا العمل، وسعيهما الدائم في مد العون من نصح وارشاد.

- ولا يفوتني في مثل هذا المقام أن أوجه شكري و تقديري إلى الأستاذ رحومة فرحات رئيس مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) الذي كان له الفضل في تقديم كل التسهيلات لنا دون ان ننسى المهندس قدة عثمان والأستاذ طير زهير والأستاذ غوغالي مبروك

- كما أتقدم بجزيل الشكر لقسم الفيزياء والكيمياء بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي وأخص بالذكر المهندسات غانم كنزة، بوحامد منى ، بلول كريمة، غربي عائشة، الوثري آمال والدكتورة حفيظة ترعة.

- كما لا ننسى بشكر الأستاذ الدكتور لعويني صلاح والأستاذة منصر سهيلة من قسم هندسة الطرائق كلية التكنولوجيا على ما قدماه لنا من مساعدة

- وأتقدم بخالص شكري للمهندس طلبية علي (مخبر البحث VTRS) لما قدمه لي من نصائح و توجيهات

- ولا يفوتني ان أتقدم بالشكر والتقدير لكل من الدكتور عادل بن عرفة باحث بالأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC) الاغواط والدكتور حكيم بن خالفة مدير الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية و الكيميائية (CRAPC) ورقلة والباحث هاني بولحبال بالأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC) ورقلة.

بن علي وردة

فهرس المحتويات

الإهداء I
شكر وتقدير II
فهرس المحتويات III
فهرس الأشكال X
فهرس الجداول XVIII
فهرس الرموز XX
مقدمة عامة 2
قائمة مراجع المقدمة العامة 5

الفصل الأول: مفاهيم عامة حول البيروفسكايت

I-1- تمهيد 10
I-2- بنية البيروفسكايت 10
I-2-1- نبذة تاريخية 10
I-2-2- وصف بنية البيروفسكايت 11
I-2-2-1- البيروفسكايت البسيط 12
I-2-2-2- البيروفسكايت المعقد 12
I-2-2-3- البيروفسكايت المزدوج 12
I-2-3- شروط استقرار بنية البيروفسكايت 12
I-2-3-1- فعل يان –تيلر (Jahn-Teller effect) 12
I-2-3-2- معامل التحمل (Tolerance Factor) 14
I-2-4- المشتقات البيروفسكايتية 15
I-3- طرق تحضير البيروفسكايت 16
I-3-1- طريقة تفاعل الحالة الصلبة 17
I-3-1-1- مراحل طريقة تفاعل الحالة الصلبة 17
I-3-1-1-1- الخلط والطحن 17

I-3-1-1-2- الكلسنة 17
I-3-1-1-3- التشكيل 17
I-3-1-1-4- التلبيد 17
I-3-1-2- إيجابياتها 18
I-3-1-3- سلبياتها 18
I-3-2- طريقة محلول – هلام (Sol-gel) 19
I-3-2-1- آليات التفاعل لطريقة محلول- هلام 19
I-3-2-1-1- آليات الإماهة (Hydrolysis) 19
I-3-2-1-2- آليات التكثيف المتعدد/ البلمرة (Condensation) 20
I-3-2-2- إيجابياتها 20
I-3-2-3- سلبياتها 20
I-4- تطبيقات البيروفسكايت 21
I-4-1- خلايا الوقود الأكسيد الصلب (SOFC) 21
I-4-2- التحلل الضوئي المحفز 21
I-4-3- امتزاز أحادي أكسيد الكربون (CO) 22
I-4-4- امتزاز المعادن الثقيلة 23
I-4-5- مضادات البكتيريا 24
I-5- خلاصة 24
قائمة مراجع الفصل الأول 25

الفصل الثاني: العمل التجريبي وطرق المعاينة

II-1- تمهيد 30
II-2- العمل التجريبي 30
II-2-1- طريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) 30
II-2-2- مراحل التحضير 31
II-2-2-1- المرحلة الأولى (تهيئة المواد الأولية) 31

II-2-2-2- المرحلة الثانية (الإنحلال) 32
II-2-2-3- المرحلة الثالثة (التهليم) 32
II-2-2-4- المرحلة الرابعة (الإحتراق والتجفيف): 33
II-2-2-5- المرحلة الخامسة (الكلسنة) 33
II-2-2-6- المرحلة السادسة (التقريص) 34
II-2-2-7- المرحلة السابعة (التلبيد) 35
II-3- طرق التحليل 36
II-3-1- تقنية التحليل الحراري 36
II-3-1-1- مسح كمية الحرارة التفاضلي (DSC) 36
II-3-1-2- التحليل الحراري الوزني (TGA) 36
II-3-1-3- الجهاز التحليل الحراري المستعمل 36
II-3-2- تقنية التحليل بانعراج الأشعة السينية (XRD) 37
II-3-2-1- مبدأ جهاز انعراج الأشعة السينية 37
II-3-2-2- تحضير العينات 38
II-3-2-3- جهاز الانعراج المستعمل 38
II-3-2-4- معالجة البيانات 39
II-3-2-4-1- طريقة التحسين لريتفيلد (Rietveld refinement) 39
II-3-2-4-2- برنامج MAUD 40
II-3-2-5- تقدير حجم البليرات D 41
II-3-2-6- تقدير كثافة الانخلاع δ 42
II-3-3- المجهر الالكتروني الماسح (SEM/EDX) 42
II-3-3-1- مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح 42
II-3-3-2- تحضير العينة 43
II-3-3-3- المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل 44
II-3-4- مطيافية الأشعة تحت الحمراء 45

II-3-4-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء 45
II-3-4-2- تقنية ATR (Attenuated Total Reflectance) 45
II-3-4-3- مبدأ عمل مطياف IR-ATR 46
II-3-4-4- مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل 46
II-3-5- مطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis) 47
II-3-5-1- مبدأ عمل مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية 47
II-3-5-2- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية المستعمل 48
II-3-5-3- الفجوة الطـاقية 49
II-4- التحلل الضوئي المحفز 49
II-4-1- الجزء النظري 49
II-4-1-1- تعريف التحفيز الضوئي (Photocatalysis) 49
II-4-1-2- آليات عملية التحلل الضوئي المحفز 50
II-4-1-3- العوامل المؤثرة في عملية التحلل الضوئي المحفز 51
II-4-1-3-1- خصائص المحفز 51
II-4-1-3-2- تطعيم المحفز 51
II-4-1-3-3- كمية المحفز 51
II-4-1-3-4- المساحة الفعالة 51
II-4-1-3-5- التركيز الابتدائي للصبغة 52
II-4-1-3-6- شدة الأشعة الضوئية 52
II-4-2- الجزء العملي 52
II-4-2-1- تحضير المحاليل الملوثة 52
II-4-2-2- تجارب التحلل الضوئي المحفز 52
II-5- خلاصة 54
قائمة مراجع الفصل الثاني 55

الفصل الثالث: دراسة مركبات البيرفسكايت $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ $(0.0x\leq0.9)$

III-1- تمهيد 59

III-2- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) 60

III-2-1- أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) 60

III-2-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld": 61

III-2-3- وصف البنية البلورية للمركبات 68

III-3- نتائج التحليل الحراري (TGA-DSC) 70

III-4- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) 72

III-5- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 76

III-6- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR) 79

III-7- الخصائص الضوئية 80

III-8- خلاصة 82

قائمة مراجع الفصل الثالث 83

الفصل الرابع: دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ $(0.025 \leq y \leq 0.075)$

IV-1- تمهيد 86

IV-2- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ 86

IV-2-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) 86

IV-2-1-1- أطياف الإنعراج 86

IV-2-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld" 87

IV-2-1-3- وصف البنية البلورية للمركبات 90

IV-2-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) 91

IV-2-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 93

IV-2-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR) 94

IV-2-5- الخصائص الضوئية 95

IV-3- خلاصة 96

قائمة مراجع الفصل الرابع 97

الفصل الخامس: دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{1-x}Bi_{x-y}Nd_yFeO_3$ $(0.0 \leq x \leq 0.3), (0.025 \leq y \leq 0.075)$

V-1- تمهيد 99

V-2- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ 99

V-2-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) 99

V-2-1-1- أطياف الإنعراج 99

V-2-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld" 100

V-2-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) 103

V-2-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 105

V-2-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR) 106

V-2-5- الخصائص الضوئية 107

V-3- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ 108

V-3-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) 108

V-3-1-1- أطياف الإنعراج 108

V-3-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld" 109

V-3-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) 112

V-3-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 114

V-3-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR) 115

V-3-5- الخصائص الضوئية 116

V-4- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ 117

V-4-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) 117

V-4-1-1- أطياف الإنعراج 117

V-4-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld" 118

V-4-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) 121

V-4-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM) 123

V-4-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR) 124

V-4-5- الخصائص الضوئية 125
V-5- خلاصة 126
قائمة مراجع الفصل الخامس 129
الفصل السادس: النشاط التحفيزي لعائلتي المركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ و $La_{1-x}Bi_xFeO_3$
VI-1- تمهيد 129
VI-2- النشاط التحفيزي للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ 129
VI-2-1- تأثير وقت التشعيع 134
VI-2-2- تأثير كمية المحفز 134
VI-2-3- تأثير الشكل المورفولوجي 134
VI-2-4- تأثير الفجوة الطاقية 134
VI-3- النشاط التحفيزي للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ 135
VI-4- آلية التحلل الضوئي للملوثات 137
VI-5- خلاصة 138
قائمة مراجع الفصل السادس 139
خاتمة عامة 141
الملخص

فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	خلية الوحدة للبيروفسكايت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX و X2	10
(2-I)	خلية الوحدة للبيروفسكايت ABO_3	12
(3-I)	تمثيل المدارات الثلاثة للطبقة p من الأكسجين و المدارات الخمسة للطبقة d لعنصر الانتقال	13
(4-I)	المخطط الطاقوي لمستويات المدارات للكاتيون B وفقا للحقل البلوري (CF) الذي تم انشاؤه بواسطة ثماني الوجوه للأكسجين وتأثير فعل يان-تيلر(JT)	14
(5-I)	أبعاد بنية البيروفسكايت المكعبة ABO_3	14
(6-I)	مشتقات البنية البيروفسكايتية	16
(7-I)	تقنيات تحضير مسحوق البيروفسكايت	16
(8-I)	مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة	18
(9-I)	رسم تخطيطي لخلية SOFC	21
(10-I)	آلية التحلل الضوئي المحفز باستخدام أكاسيد البيروفسكايت	22
(11-I)	مبدأ تفاعل ثاني أكسيد الكربون مع سطح شبه الناقل	23
(12-I)	آلية امتزاز المعادن الثقيلة على سطح أكاسيد البيروفسكايت	23
(13-I)	النشاط المضاد للبكتيريا من أجل Enterococcus faecalis لعينات $BaFeO_3$-Cop و $BaFeO_3$-Sol	24
	الفصل الثاني	
(1-II)	الخطوات الرئيسية لطريقة Pechini	30
(2-II)	مخطط تفاعلات طريقة Pechini	31
(3-II)	توضيح خطوات المرحلة 2	32

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(4-II)	توضيح خطوات المرحلة 3	32
(5-II)	توضيح خطوات المرحلة 4	33
(6-II)	الفرن المستخدم في العمل	34
(7-II)	أدوات تشكيل الأقراص	34
(8-II)	مخطط يلخص جميع خطوات التحضير	35
(9-II)	جهاز قياس التحلل الحراري	37
(10-II)	رسم تخطيطي يصور وصف Bragg لـ لانعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية	38
(11-II)	العينة جاهزة للمعالجة	38
(12-II)	جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل	39
(13-II)	نظرة عامة على واجهة برنامج Maud	41
(14-II)	كيفية تحديد العرض عند منتصف الإرتفاع	42
(15-II)	رسم تخطيطي للمجهر الالكتروني الماسح ونظام تشتت الأشعة السينية	43
(16-II)	المجهر الإلكتروني الماسح المستخدم في العمل	44
(17-II)	إمتصاص الأشعة تحت الحمراء	45
(18-II)	مبدأ عمل جهاز IR-ATR	46
(19-II)	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR)	47
(20-II)	رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل مطياف الأشعة المرئية ـ فوق البنفسجية	48
(21-II)	جهاز التحليل الطيفي UV-Vis	48
(22-II)	عملية الأكسدة والارجاع على سطح شبة الناقل	50
(23-II)	أهم مراحل التحضير لدراسة التحلل التحفيزي الضوئي	53

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الثالث	
(1-III)	مخططات إنعراج الأشعة السينية للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \leq x \leq 0.9)$	59
(2-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $LaFeO_3$	62
(3-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$	62
(4-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$	63
(5-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$	63
(6-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.6}Bi_{0.4}FeO_3$	64
(7-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.5}Bi_{0.5}FeO_3$	64
(8-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.4}Bi_{0.6}FeO_3$	65
(9-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.3}Bi_{0.7}FeO_3$	65
(10-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$	66
(11-III)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$	66
(12-III)	تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة الإستبدال x للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ $(0 \leq x \leq 0.9)$	68
(13-III)	(a) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \leq x \leq 0,7)$ (b) رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث$(0 \leq x \leq 0,7)$	69
(14-III)	كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \leq x \leq 0,7)$	70
(15-III)	(a) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(x= 0.8,0.9)$ (b) رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث$(x= 0.8,0.9)$	71

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(16-III)	كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث(x= 0.8,0.9)	71
(17-III)	منحنى الـ TG-DSC للمركب $LaFeO_3$	72
(18-III)	طيف الـ EDX للمركب $LaFeO_3$	73
(19-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$	73
(20-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$	73
(21-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$	74
(22-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.6}Bi_{0.4}FeO_3$	74
(23-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.5}Bi_{0.5}FeO_3$	74
(24-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.4}Bi_{0.6}FeO_3$	75
(25-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.3}Bi_{0.7}FeO_3$	75
(26-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$	75
(27-III)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$	76
(28-III)	صور الـ SEM للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ عند السلم1µm	77
(29-III)	أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.6,0.8)	78
(30-III)	أطياف الـ IR-ATR للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x=0.0, 0.2,0.4,0.6,0.8)	79
(31-III)	قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.6,0.8)	81
(32-III)	تغيرات قيم الفجوة الطاقة بدلالة نسبة الإستبدال بالبزموث (Bi)	82

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الرابع	
(1-IV)	مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	86
(2-IV)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$	88
(3-IV)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$	88
(4-IV)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$.	89
(5-IV)	تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	90
(6-IV)	كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث $(0.025\leq y\leq 0.075)$	90
(7-IV)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$	91
(8-IV)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$	91
(9-IV)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$	91
(10-IV)	صور الـ SEM للمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	92
(11-IV)	أطياف الـ IR-ATR للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	93
(12-IV)	قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	94

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الخامس	
(1-V)	مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث(Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	98
(2-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.075}Nd_{0.025}FeO_3$	100
(3-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.05}Nd_{0.05}FeO_3$	100
(4-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.025}Nd_{0.075}FeO_3$	101
(5-V)	تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	102
(6-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.075}Nd_{0.025}FeO_3$	102
(7-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.05}Nd_{0.05}FeO_3$	103
(8-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.025}Nd_{0.075}FeO_3$	103
(9-V)	صور الـ SEM للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	104
(10-V)	أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).	105
(11-V)	أطياف الـ IR-ATR للمساحيق التي تحمل الصيغة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	105
(12-V)	قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	106
(13-V)	مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}\ FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	107

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(14-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.175}Nd_{0.025}FeO_3$	109
(15-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.15}Nd_{0.05}FeO_3$	109
(16-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.125}Nd_{0.075}FeO_3$	110
(17-V)	تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	111
(18-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.175}Nd_{0.025}FeO_3$	111
(19-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.15}Nd_{0.05}FeO_3$	112
(20-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.125}Nd_{0.075}FeO_3$	112
(21-V)	صور الـ SEM للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	113
(22-V)	أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).	113
(23-V)	أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.8}Bi_{0.2}\ FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	114
(24-V)	قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	115
(25-V)	مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}$ FeO3 النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث(Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	116
(26-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.275}Nd_{0.025}FeO_3$	118
(27-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.25}Nd_{0.05}FeO_3$	118

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(28-V)	مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.225}Nd_{0.075}FeO_3$	121
(29-V)	تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).	120
(30-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.275}Nd_{0.025}FeO_3$.	120
(31-V)	طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.25}Nd_{0.05}FeO_3$	121
(32-V)	طيف الـEDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.225}Nd_{0.075}FeO_3$	121
(33-V)	صور الـ SEM للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	122
(34-V)	أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).	122
(35-V)	أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)	123
(36-V)	قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	124
	الفصل السادس	
(1-VI)	طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الوقت أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $LaFeO_3$ تحت أشعة الشمس	128
(2-VI)	تأثير زمن التشعيع للمركب $LaFeO_3$ على معدل التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت أشعة الشمس	129
(3-VI)	طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الوقت أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$ تحت اشعة الشمس	129
(4-VI)	تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$ على معدل التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس	130
(5-VI)	طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الوقت أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$ تحت اشعة الشمس	130

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(6-VI)	تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$ على التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس	131
(7-VI)	طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الوقت أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$ تحت اشعة الشمس	131
(8-VI)	تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$ على التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس	132
(9-VI)	تغير معدل التحلل بدلالة كمية المحفز الضوئي	132
(10-VI)	طيف الامتصاص لـ o-TB المعتمد على الوقت أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6,0.8) تحت اشعة الشمس	134
(11-VI)	تأثير زمن التشعيع للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x = 0.0,0.2, 0.4, 0.6,0.8) على معدل التحلل الضوئي لـ o-TB تحت اشعة الشمس	135
(12-VI)	آلية التحلل الضوئي المحفز لصبغة الكونغو الحمراء بواسطة $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)	136

فهرس الجداول

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
(1-I)	تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح	15
	الفصل الثالث	
(1-III)	حجم البليرات وكثافة الإنخلاع للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \le x \le 0.9)$.	61
(2-III)	قيم ثوابت الشبكة البلورية، عوامل الثقة ومواقع الذرات بعد إجراء عملية التحسين للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$.	67
(3-III)	النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات	76
	الفصل الرابع	
(1-IV)	حجم البليرات و كثافة الإنخلاع للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$	87
(2-IV)	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$ في الزمرة Pbnm	89
(3-IV)	النسب الكتلية النظرية والتجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات	92
	الفصل الخامس	
(1-V)	حجم البليرات و كثافة الإخلاع للمركبات $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$	99
(2-V)	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$ في الزمرة Pbnm	101
(3-V)	النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات	103
(4-V)	حجم البليرات و كثافة الإنخلاع للمركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$	108

ترتيب الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
(5-V)	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.025,0.05,0.075) في الزمرة Pbnm	110
(6-V)	النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات	112
(7-V)	حجم البليرات وكثافة الإنخلاع للمركبات $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).	117
(8-V)	قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.025,0.05,0.075) في الزمرة Pbnm	119
(9-V)	النسب الكتلية النظرية والتجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات	121
	الفصل السادس	
(1-VI)	معدل التحلل الضوئي مقابل متوسط حجم الجسيمات للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x = 0,0.2, 0.4, 0.6,0.8)	136

فهرس الرموز

❖الرموز:

B،A	كاتيونين.
c ،b ،a	ثوابت الشبكة البلورية (Å).
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (Å).
n	رتبة الإنعراج.
λ	طول الموجة (Å).
υ	تردد الفوتونات المنبعثة (Hz).
θ	زاوية الإنعراج لبراغ (°).
E_u	طاقة أورباخ (ev).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1}).
h	ثابت بلانك (j.s).
$h\upsilon$	الطاقة الضوئية (ev).
E_g	الفجوة الطاقية (ev).
t	معامل التحمل.
D	حجم البليرات (Å) .
δ	كثافة الإنخلاع **($1 / cm^2$)**.
β	العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad).
R_{exp}	معامل المطابقة او الموثوقية.
R_p	عامل موثوقية الشكل الجانبي.
R_{wp}	عامل موثوقية الشكل المظهري الموزون.
Sig	معامل التوافق أو معامل وجود التطابق.
w_i	عامل التوزين.
y_{iobs} ،y_{icalc}	الشدة المحسوبة والملاحظة على التوالي.
N	عدد نقاط طيف الانعراج.
P	عدد الوسائط المحسنة.
C	عدد القيود المطبقة على الوسائط.

❖المؤشرات:

hkl	قرائن ميلر.

❖ الاختصارات:

SOFC	خلية الوقود الأكسيد الصلب.
EDTA	ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك.
DSC	مسح كمية الحرارة التفاضلي.
TGA	التحليل الحراري الوزني.
XRD	انعراج الأشعة السينية.
GOF	معامل التوافق أو معامل وجود التطابق.
FWHM	العرض عند منتصف الشدة العظمى.
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح.
EDX	مطيافية تشتت الأشعة السينية.
ATR	توهن الإنعكاس الكلي أو الإنعكاس الداخلي
UV-VIS	الفوق بنفسجية – المرئية.
CB	حزمة النقل.
VB	حزمة التكافؤ.
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه.
LEVRES	مخبر استغلال و تثمين المصادر الطاقوية الصحراوية.
VESTA	Visualization for Electronic Structural Analysis
MAUD	Stands for Material Analysis Using Diffraction

❖المصطلحات:

الإمتصاصية	Absorbance
معامل الإمتصاص	Absorbtion coefficient
الإمتزاز	Adsorption
روابط	Bonds
الخلية	Cell
البنية البلورية	Crystal structure
العيوب البلورية	Crystal defects
التكثيف المتعدد/ البلمرة	Condensation

Conduction band	حزمة النقل
Doping	التطعيم
Diffraction	إنعراج
Dislocation density	كثافة الخلع
Electrons	الإلكترونات
Energy gap	فجوة الطاقة
Exitation	إثارة
Gel	هلام
Grains	الحبيبات
Hydrolysis	الإماهة
Lattice	الشبكة
Lattice constants	ثوابت الشبكة
Nanoparticles	الجسيمات النانوية
Oxidation	أكسدة
Optical properties	الخصائص الضوئية
Perovskites	البيروفسكايت
Peak	قمة
Photocatalysis	التحفيز الضوئي
Photodegradation	التحلل الضوئي
Reduction	إرجاع
Semiconductors	أنصاف النواقل
Structural properties	الخصائص البنيوية
Space groupe	زمرة فضائية
Thin films	الأغشية الرقيقة
Transmittance	النفاذية
Urbach energy	طاقة أورباخ
Valence band	حزمة التكافؤ
Wavelength	الطول الموجي
Wave number	العدد الموجي

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تشهد فروع الفيزياء المختلفة تقدمًا ملحوظًا من حيث التطوير وكذا مجالات تطبيقات المواد؛ وبذلك حضي مجال الفيزياء الصلبة على الحصة الأكبر من هذا التقدم. فأدّت الثورة التكنولوجية في السنوات الأخيرة إلى توجيه عجلة الأبحاث العلمية نحو استغلال المواد الصلبة، وتكثيف الدراسات لاستثمار خصائصها سواء الفيزيائية أوالكيميائية العديدة في ميادين العلوم البيئية التطبيقية.

يواجه أزيد من مليار شخص حول العالم مشاكل البيئة المهددة لصحته [1]؛ ماينتج عنّه اضطرابات الجهاز التنفسي، والتهاب الجلد، والربو، وقد تصل إلى أمراض مستعصية كالسرطان [1-6]. يعتبر توفير مصادر للمياه صالحة للاستهلاك البشري أحد التحديات العلمية لأنظمة الدول النامية لتحقيق حلول مبتكرة ومستدامة. وأكبر المواجهات التي تعرقل عملية تحليتها تتعلق بمياه الصرف الصحي ذات الصبغية واحدة؛ بسبب تركيبتها العضوية المعقدة، وضعف قابليتها للتحلل الكيميائي الحيوي، بما في ذلك احتوائها مكونات سامة تضعف التمعدن الميكروبي للملوثات العضوية تجعل منها عاملًا مدمرًا للنظام البيئي [7].

استغلّ الباحثين ظهور المحفزات الضوئية، التي غالبا ما تكون ذات طبيعة شبه موصلة في تقنيات تحلية مياه من الملوثات العضوية، أوغير العضوية [8-10].

تم استخدام المحفزات الضوئية التقليدية لأشباه الموصلات، مثل TiO_2 [11،12]، وZnO [11،13]، وSnO_2 [14]، على نطاق واسع في عملية التحفيز الضوئي نظرًا لتكاليفها المنخفضة واستقرارها وطبيعتها الأقل السمّيّة على البيئة. من جهة أخرى تعدّ محدوديتها على استخدام الطاقة البديلة كالطاقة الشمسية أحد العراقيل في ابتداع أشباه موصلات تتّسم بضيق الفجوة الطاقية؛ مما يسمح بامتصاص طيف أوسع من الإشعاع الشمسي المرئي [15].

أثارت المواد الصلبة انتباه الباحثين وكان أهمها أكاسيد المعادن المختلطة؛ نظرًا لثرائها من ناحية الخصائص الفيزيائية والكيميائية. فكانت بنية أكاسيد البيروفسكايت أبرز المرشحيين لأشباه الموصلات ذات فجوة النطاق الضيقة التي تجاوبت مع إهتمام الدراسات العلمية لتحفيز الضوئي [16]. نظرًا لثباتها المرتفع، ونشاط الأكسدة العالي، بالإضافة انخفاض تكلفتها [17]. ذكرت المراجع التاريخية أنّه في عام (1831) م استخدم عالم المعادن الألماني غوستاف روز كلمة بيروفسكايت كأول مرة [18]، للإشارة إلى تيتانات الكالسيوم ($CaTiO_3$). ووقع الاختيار هذا الاسم إحياء لذكرى عالم المعادن الروسي ألكسيفيتش بيروفسكي (1792-1856) م.

عُرّفت أكاسيد البيروفسكايت بالصيغة العامة ABO_3 حيث أن A هو عنصر نادر أرضي، بينما B يعرّف كمعدن انتقالي ثلاثي (3d)؛ حيث يمكن استبدال أيونات المعادن في الموقع A و/ أوB جزئيًا بأيونات فلزية أخرى. تعتمد خصائص أكاسيد ذات الصيغة ABO_3 على طبيعة الأيونات A و B، وحالة التكافؤ الخاصة بها [19]. وتندرج أعداد كثيرة من عناصر الجدول الدوري لمندلييف تحت مُسمّى البيروفسكايت، كما تتميز في الحالة المثالية ببنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية $Pm\bar{3}m$.

يعتبر $LaFeO_3$ أحد مواد بيروفسكايت الواعدة صناعيًا؛ نتيجة امتلاكه لخصائص بنيوية، ضوئية، تحفيزية، مغناطسية و كهربائية أهلته ليكون المادة المناسبة في العديد من التطبيقات التي تساعد البشرية على تحسين جودة الحياة الصحية. على سبيل المثال، نذكر: خلايا الوقود [20]، المحفزات البيئية [21]، أجهزة الاستشعار الكيميائية [22]، فصل الماء (water splitting) [23] التحفيز الضوئي [24]، والتحلل الضوئي

للملوثات العضوية [25،26]. وقد برز دور $LaFeO_3$ كمحفز ضوئي للتحلل الضوئي للأصباغ العضوية تحت إشعاع الضوء المرئي الصادر من الشمس مع فجوة طاقية بلغت 2.0 eV [27-29].

لقد تطرقت الكثير من الدراسات لتطوير بيروفسكايت $LaFeO_3$ خاصة في مجال الأداء التحفيزي له في إزالة تصبغات مياه الصرف الصحي [30]، ومن ناحية ثانية قام (Deng et al) بدراسة النشاط التحفيزي لـ $LaFeO_3$ عن طريق تحلل رودامين B (RhB) [31]. في عام 2022م تطرق (Mocwana et al) لدراسة سلوك الامتزاز لـ RhB؛ لمحاولة تحديد نشاط $LaFeO_3$ باستخدام التحلل الضوئي لـ o-TB (ortho-toluidine blue) عند الضوء المرئي [32]. البعض الآخر من الباحثيين تعمقوا أكثر في الأبحاث قصد زيادة تعزيز أداء التحفيز الضوئي لـ $LaFeO_3$ من خلال تقنيات التطعيم بعناصر مختلفة [33].

لقد أدت الدراسات المتعددة إلى اختلاف تقنيات تحضير أكسيد $LaFeO_3$، بما يتوافق مع الأهداف المرجوة من العملية البحثية أو الوسائل المتاحة منها ما هو كيميائي أو فيزيائي فنذكر في سياق ذلك: طريقة تفاعل الحالة الصلبة (solid state reaction) [34]، طريقة محلول-هلام (sol-gel) بمختلف فروعها [34،35]، طريقة الترسيب المشترك ((co-precipitation (cop)) [34]، الطريقة الحرارية المائية (hydrothermal) [36]، التوليف الكيميائي السمعي (sonochemical) [37]، وطريقة الغزل الكهربائي (electrospinning) [38] ... إلخ.

إن الهدف الأساسي لهذا البحث يتمحورحول تحضير ودراسة مركبات البيروفسكايت التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث ($0 \leq x \leq 0.9$) بواسطة طريقة محلول-هلام بفرعها المعروف بطريقة بيكيني المعدلة (modified Pechini method) كمرحلة أولى. كما تم في ما بعد تطعيمها بأحد العناصر الترابية النادرة ألا وهوالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi)؛ بغية تحسين جودة المساحيق وخواصها البنيوية والضوئية لإستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات البيئية. في هذا السياق تم طرح الاشكالية المتمثلة في: ما مدى تأثير الاستبدال والتطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية للمساحيق المحضرة ؟

ومن أجل الإجابة على هذا التساؤل تم تنظيم هذه الرسالة وفق المخطط التالي والذي يمكن سرده على النحوالآتي:

- **مقدمة عامة:** تُفتتح الرسالة بمقدمة عامة تطرقت بشكل هرمي من عموميات تحيط بالموضوع الأساسي إلى غاية التخصيص حول النقاط التي يعتمد عليها هذا البحث.
- **الفصل الأول:** سيتطرق الى أهم المفاهيم المتعلقة بمركبات البيروفسكايت، بنيتها،عاملا استقرارها، مشتقاتها، طرق تحضيرها وأهم تطبيقاتها في المجال البيئي.
- **الفصل الثاني:** سيهتم بالعمل التجريبي وخطوات تحضير مساحيق البيروفسكايت بالطريقة المذكورة أعلاه إضافة إلى طرق تشخيصها و معاينتها، كما سيتم التطرق إلى خاصية التحفيز التي يتمتع بها هذا النوع من المواد.
- **الفصل الثالث:** سيتم دراسة تأثيراستبدال ذرات اللانثانيوم (La) بالبزموث (Bi) في المركب $LaFeO_3$ المحضر بطريق محلول – هلام (بيكيني) على الخواص البنيوية والضوئية لهذه المركبات.
- **الفصل الرابع:** سيتم دراسة تأثير التطعيم بالنيوديميوم (Nd) على الخواص البنيوية والضوئية للمركب $LaFeO_3$.

- **الفصل الخامس:** سيتم دراسة تأثير التطعيم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) في المركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث ($0.1 \leq x \leq 0.3$) على الخواص البنيوية والضوئية لهذه المركبات .
- **الفصل السادس:** سيتم تطبيق بعض المركبات المحضرة في ازالة الملوثات "أحمر الكونغو "Congo Red" و"أرثو- تولويدين الأزرق" "ortho-toluidine blue" من الأوساط المائية بواسطة التحلل الضوئي المحفز في وجود ضوء الشمس.
- **خاتمة عامة:** ستتطرق لحوصلة كل ما تم إجرائه ضمن هذا العمل، سواء كان نظريًا أوتجريبيًا، بالإضافة إلى تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها.

قائمة مراجع المقدمة العامة

[1] Z.N. Garba, W. Zhou, M. Zhang, and Z. Yuan, "A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment", Chemosphere, 244, 125474, (2020).

[2] L. Lin, H. Yang, and X. Xu, "Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review", Front. Environ. Sci. 10, 880246, (2022).

[3] A. Zhitkovich, "Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks, " Chem. Res. Toxicol., 24(10), p1617–1629, (2011).

[4] S.K. Gupta, R.C. Gupta, A.B. Gupta, A.K. Seth, J.K. Bassin, and A. Gupta, "Recurrent acute respiratory tract infections in areas with high nitrate concentrations in drinking water", Environmental health perspectives, 108(4), p363–366, (2000).

[5] C.L. Gray, D.T. Lobdell, K.M. Rappazzo, Y. Jian, J.S. Jagai, L.C. Messer, A.P. Patel, et al., "Associations between environmental quality and adult asthma prevalence in medical claims data", Environ Res., 166, p529–536 , (2018).

[6] S.T. Matsumoto, M.S. Mantovani, M.I.A. Malaguttii, A.L. Dias, I.C. Fonseca, and M.A. Marin-Morales, "Genotoxicity and mutagenicity of water contaminated with tannery effluents, as evaluated by the micronucleus test and comet assay using the fish Oreochromis niloticus and chromosome aberrations in onion root-tips", Genetics and Molecular Biology, 29(1), p148–158, (2006).

[7] J.H. Wang, J. Qiao, J.L. Tu, and X.-H. Huang, "Research Progress on Photo-catalytic Degradation of Dye by Perovskite-type Metal Oxides (In Chinese) ", Rare Metals and Cemented Carbides, 41(1), p50–54, (2013).

[8] S.K. Loeb, P.J.J. Alvarez, J.A. Brame, E.L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D.D. Dionysiou, et al., "The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset", Environ. Sci. Technol., 53(6), p2937–2947, (2019).

[9] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", Water Research, 44(10), p2997–3027, (2010).

[10] J.Blanco-Galvez, P.Fernández-Ibáñez, and S. Malato-Rodríguez,"Solar photo-catalytic detoxification and disinfection of water: recent overview", J. Sol. Energy Eng., 129(1), p4–15, (2007).

[11] A. Fujishima, and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, 238(5358),p 37–38, (1972).

[12] S. Singh, H. Mahalingam, and P.K. Singh, "Polymer-supported Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Remediation: A Review", Appl. Catal. A: Gen., 462-463, p178–195 , (2013).

[13] R.S. Shinde, S.D. Khairnar, M.R. Patil, V.A. Adole, P.B. Koli, V.V. Deshmane, D.K. Halwar, et al., "Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanocomposites as an Effective Photocatalyst and gas Sensor for Environmental Remediation", J. Inorg. Organomet. Polym., 32, p1045–1066, (2022).

[14] M. Periyasamy, and A. Kar, "Modulating the Properties of SnO_2 Nano-crystals: Morphological Effects on Structural, Photoluminescence, Photo-catalytic, Electrochemical and gas Sensing Properties", J. Mater. Chem. C,8, p4604–4635, (2020).

[15] C. Xu, P.R. Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, and S. Marre, "Nanostruc-tured Materials for Photocatalysis", Chem. Soc. Rev., 48,p 3868–3902, (2019).

[16] S. Dhariwal, and M. Mittal, "Wastewater treatment with perovskite-based photocatalysts: Environmental sustainability from a green perspective", Materials Today: Proceedings, (2023).

[17] N. Labhasetwar, G. Saravanan, S. K .Megarajan, N. Manwar, R. Khobragade, P. Doggali and F. Grasset, "Perovskite-type catalytic materials for environmental applications", Journal of Science and Technology of Advanced Materials, 16, 036002, (2015).

[18] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors", Journal of Materials Research,13, p385-394,(2010).

[19] R. Abazari and S .Sanati, " Perovskite $LaFeO_3$ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol– OT: morphology, crystal structure, and their optical properties", Journal of Superlattices and Micro-structures (Elsevier), (2013).

[20] L.J. Berchmans, V. Leena, K. Amalajyothi, S. Angappan, A. Visuvasam, "Preparation of lanthanum ferrite substituted with Mg and Ca", Journal of Materials und Manufacturing Processes, 24, p546-549, (2009).

[21] A. Delmaster, D. Mazza, S. Ronchetti, M.Valino, R. Spinicci. P.Brovetto, M. Sails, "Synthesis and characterization of non-stoichiometric $LaFeO_3$ perovskite", Journal of Materials Science and Engineering ,B79 , p140–145, (2001).

[22] P. Song, Q. Wang, Z. Zang, Z .Yan, "Synthesis and gas sensing properties of biomorphic $LaFeO_3$ hollow fibers templated from cotton", Journal of Sensors and Actuators(Elsevier), B 147,p 248–254, (2010).

[23] P. Wang, Y. He, Y. Mi, J. Zhu, F. Zhang, Y. Liu, Y. Yang, M. Chen and D. Cao, "Enhanced photoelectrochemical performance of $LaFeO_3$ photocathode with Au buffer layer ", Journal of royal society of chemistry, 9, p26780-26786, (2019).

[24] Q. Peng, J. Wang, Y. W. Wen, B. Shan and R. Chen, "Surface modification of $LaFeO_3$ by Co-Pi electrochemical deposition as an efficient photoanode under visible light", Journal of royal society of chemistry, 6, p26192-26198, (2016).

[23] M. Ismael, and M. Wark, "Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation", Catalysts, 9(4), 342 , (2019).

[25] L. Li, L. Pan, D. Zhang, and J. Rong, "Ultrasonic-assisted synthesis of $LaFeO_3/CeO_2$ heterojunction for enhancing the photocatalytic degradation of organic pollutants", Materials Science in Semiconductor Processing, 152, 107058, (2022).

[26] X.J. Wang, H.Y. Shen, H.Y. Tian, and Q.H. Yang, "Photocatalytic Degradation of Water-Soluble Azo Dyes by $LaFeO_3$ and $YFeO_3$", Adv. Mater. Res., 465, p 37–43, (2012).

[27] L. Hou, G. Sun, K. Liu, Y. Li, and F. Gao, "Preparation, characterization and investigation of catalytic activity of Li-doped $LaFeO_3$ nanoparticles", J. Sol-Gel Sci. Technol., 40, p 9–14, (2006).

[28] P. Tang, M. Fu, H. Chen, and F. Cao, "Synthesis of Nanocrystalline $LaFeO_3$ by Precipitation and its Visible-Light Photocatalytic Activity", Mater. Sci. Forum, 694, p 150–154, (2011).

[29] S. Thirumalairajan, K. Girija, R.V. Masteralo, and N. Ponpandian, "Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like $LaFeO_3$ nanostructures comprised of nanosheet petals", New J. Chem., 38, p 5480–5490, (2014).

[30] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, A. Balamurugan, and N. Ponpandian, "Controlled synthesis of perovskite $LaFeO_3$ microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity", Chem. Eng. J, 209, p 420–428, (2012).

[31] H. Deng, Z. Mao, H. Xu, L. Zhang, Y. Zhong, and X. Sui, "Synthesis of fibrous $LaFeO_3$ perovskite oxide for adsorption of Rhodamine B", Ecotoxicol. Environ. Saf, 168, p 35–44, (2019).

[32] M.L. Mocwana, P.P. Mokoena, P.S. Mbule, I.N. Beas, G.L. Kabongo, S.N. Ogugua, and T.E. Tshabalala, "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ortho-Toluidine Blue: Activity of Lanthanum Composites La_xMO_y (M: Fe, Co, Ni) ", Catalysts, 12(11),1313, (2022).

[33] M. Dhiman, and S. Singhal, "Effect of Doping of Different Rare Earth (Europium, Gadolinium, Dysprosium and Neodymium) Metal Ions on Structural, Optical and Photocatalytic Properties of $LaFeO_3$ Perovskites", J. Rare. Earth, 37, p1279–1287, (2019).

[34] P. V. Gosavi, R.B. Biniwale, "Pure phase $LaFeO_3$ perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization", Journal of Materials Chemistry and Physics (Elsevier), 119, p324–329, (2010).

[35] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, D.P. Das, N. Biswal, "Fabrication of nanocrystalline $LaFeO_3$: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition", inter n ational journal of hydrogen energy (Elsevier), 35, p12161–12168, (2010).

[36] M. Mesbaha, S. Hamedshahrakib, S.Ahmadic, M. Sharific, C. A. Igwegbed, "Hydrothermal synthesis of $LaFeO_3$ nanoparticles adsorbent: Characterization and application of error functions for adsorption of fluoride", Journal Pre-proof (Elsevier), (2020).

[37] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, Y. H. Jiang, Y. W. Du, I. Brukental, D. Bhattacharya, Y. Yeshurun and I. Nowik, "Sonochemical synthesis of nanocrystalline $LaFeO_3$", Journal of Materials Chemistry, 14, p764-769 , (2004).

[38] J. Leng, S. Li, Z. Wang, Y. Xue, D. Xu, "Synthesis of ultrafine lanthanum ferrite ($LaFeO_3$) fibers via electrospinning", Journal of Materials Letters (Elsevier), 64,p 1912–1914, (2010).

الفصل الأول

مفاهيم عامة حول البيروفسكايت

I-1- تمهيد:

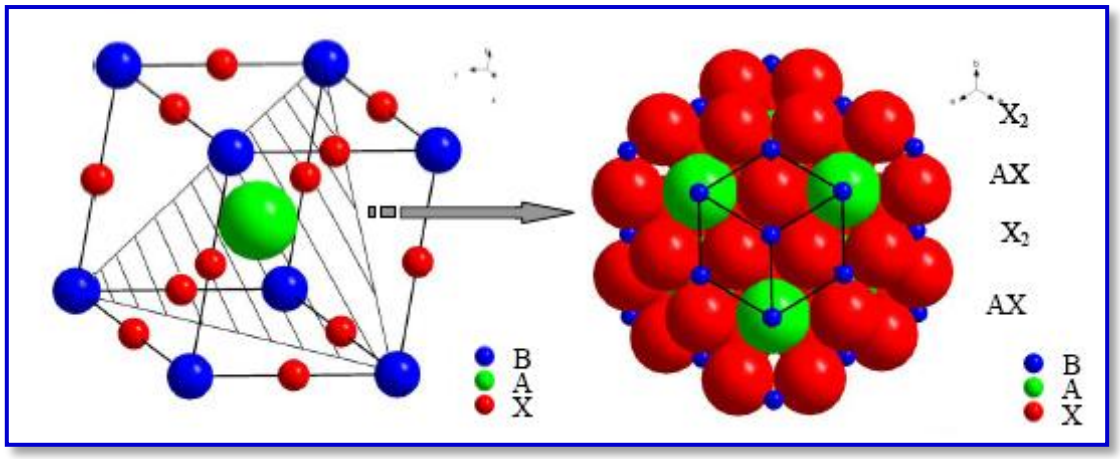
يتناول هذا الفصل وصفًا عامًا للجانب النظري لموضوع البحث، إذ يتطرق في الجزء الأول لأهم المعارف التي يتوجب الإحاطة بها حول البيروفسكايت من دراسة تركيبته البنيوية، شروط استقراره وغيرهما. أما الجزء الثاني فسيتم التعرف فيه على طرق تحضير مساحيق البيروفسكايت، إضافة إلى أهم تطبيقاته في المجال البيئي.

I-2- بنية البيروفسكايت:

I-2-1- نبذة تاريخية:

تعتبر البنى البيروفسكايتية من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية المختلطة التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم ($CaTiO_3$)، الذي اكتشف من طرف الجيولوجي غوستاف روز (Gustav Rose) عام 1839م في جبال الأورال بروسيا، حيث اكتسبت اسمها نسبة إلى عالم المعادن الروسي ليف ألكسفيش فون بيروفسكى (Lev Aleksevich Von Perovski) (1792–1856) م تكريمًا له [1]. فلقد تفشى التركيب البلوري لبنية البيروفسكايت لأول مرة في عام 1945م من طرف عالم البلورات الايرلندي ميغاو (Megaw) بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم ($BaTiO_3$) [2].

وفي النصف الثاني من القرن 20، وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية، بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة مما يسمح بتطبيقها في عدة مجالات، فلقد وصفت التركيبة البنيوية لها بالصيغة الكيميائية العامة (ABX_3)، حيث أن A وB عبارة عن كاتيونات و X أنيون، يمكن أن يكون (Br^-، S^{-2}، F^-، Cl^- أو O^{-2}) يشكلان مع بعضهما صفوف ذات تعبئة متراصة، وتراصف هذه الأخيرة بتناوب الطبقات AX و X_2 [3]. كما هو موضح في الشكل (I-1).



الشكل(I-1): خلية الوحدة للبيروفسكايت توضح تناوب الطبقات الأيونية AX وX_2 [3].

تُصنف مواد البيروفسكايت على أساس العنصر الذي يحتل الموقع X في الصيغة الكيميائية ABX_3 إلى عائلة الاكاسيد وعائلة الهلوجينات، حيث تُعرف عائلة الأكاسيد بالصيغة الكيميائية ABO_3، حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة و O هو أنيون الأوكسجين. من اجل تشكيل بنية اكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A وB مساويا إلى (+6)، وهذا للتعويض عن تكافؤ

الأوكسجين المساوي ل (6-) الذي يبقى ثابتًا، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A وB من بيروفسكايت إلى آخر [4]:

- $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$: مثل $NaNbO_3$، $KTaO_3$، $NaTaO_3$...إلخ.

- $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$: مثل $BaTiO_3$، $PbTiO_3$، $SrTiO_3$...إلخ.

- $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$: مثل $YCrO_3$، $LaAlO_3$، $YAlO_3$...إلخ.

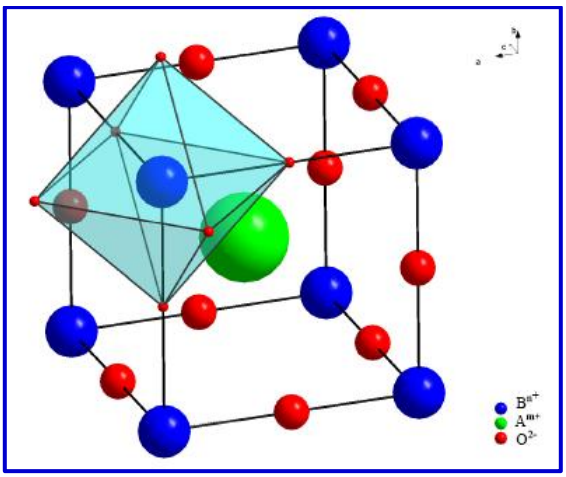
في حين أن بيروفسكايت الهلوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيونات الهلوجين تحل محل أنيونات الأكسيد، حيث تُعرف بالصيغة الكيميائية ABX_3، حيث A كاتيون أحادي التكافؤ، B كاتيون معدن ثنائي التكافؤ وX أنيون الهلوجين، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري، وتتمثل في الفلور (F)، الكلور (cl)، البروم (Br) واليود(I). ويمكن تصنيف نوعين من بيروفسكايت الهلوجين اعتمادًا على العنصر الذي يحتل الموقع A وهما:

- بيروفسكايت الهلوجين غير العضوية: هي التي يكون فيها الكاتيون A معدني مثل (Cs).
- البيروفسكايت المهجن العضوي- غير العضوي: هي التي يتم فيها استبدال الكاتيون A غير العضوي بجزيء عضوي من النوع $(R\text{-}NH_3)$ أو $(NH_3\text{-}RNH_3)$ [5].

I-2-2- وصف بنية البيروفسكايت:

كما ذكر سابقًا، يتضمن أكسيد البيروفسكايت عدد كبير من الأكاسيد المختلطة التي يتم تمثيلها بالصيغة ABO_3، حيث A كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية النادرة ذو نصف قطر كبير بعدد تناسقي (جوار اقرب) يساوي 12 (Ba، Ca، Pb، Rb، Sr، Na، K ... إلخ)، أما الكاتيون B فيكون من المعادن الانتقالية ذو نصف قطر أصغر و يتميز بجواراقرب يساوي 6 (Ti، Sn، W، Zr، Nb، Ta ... إلخ)، كما أن الجوار الأقرب لأيون الأكسجين O هو 6 أيضًا. كما تتميز مركبات البيروفسكايت بنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية $Pm\bar{3}m$ في الحالة المثالية [6].

ومن أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية m وn للكاتيونات $(A^{+m}، B^{+n})$ مساو لـ 6+، وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل حجما B^{+n} في رؤوس المكعب وتشغل الأيونات O^{-2} مركز الحواف أما الكاتيو A^{+m} فيكون في مركز المكعب [7]. كما هو موضح في الشكل (I-2).



الشكل(I-2): خلية الوحدة للبيروفسكايت ABO_3 [3].

اعتمادًا على احتلال الموقعين A وB فإنه يمكن تصنيف أنواع من البيروفسكايت إلى 3 أقسام [4]:

I-2-2-1- البيروفسكايت البسيط:

في هذه الحالة تكون المواقع A و B مشغولة من طرف نوع واحد من الكاتيونات مثل: $PbTiO_3$، $BaMnO_3$، $SrTiO_3$، $NaTaO_3$، $YCrO_3$...إلخ.

I-2-2-2- البيروفسكايت المعقد:

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فإن الموقعين A وB تحتل من طرف أثنين من الكاتيونات المختلفة مثل: $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$، $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$، $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ ...إلخ.

I-2-2-3- البيروفسكايت المزدوج:

سمي مزدوج لأن حجم الشبكة هو ضعف حجم البيروفسكايت البسيط مثل: Sr_2MnMoO_6...إلخ

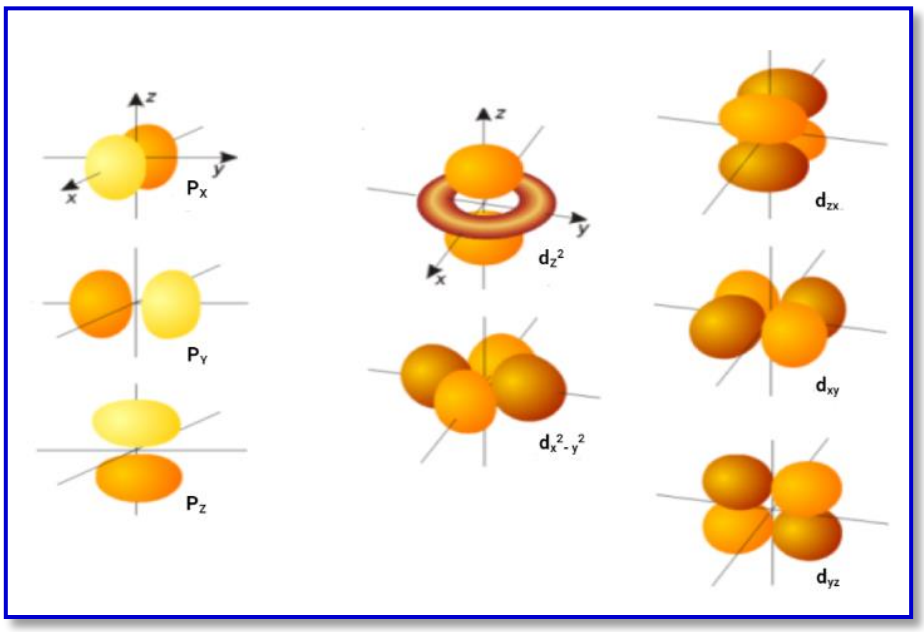
I-2-3- شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

إن من شروط اسقرار بنية البيروفسكايت هو ارتكازها على عاملين مهمين. الأول يدعى فعل يان – تيلر (Jahn-Teller effect) والثاني معامل التحمل (Tolerance Factor).

I-2-3-1- فعل يان– تيلر(Jahn-Teller effect):

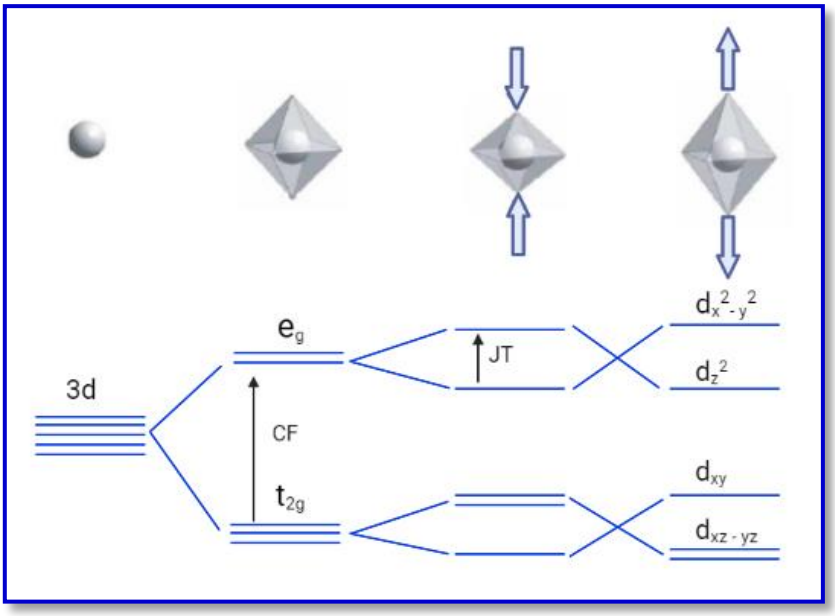
إن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتج عن استطالة أو ضغط في ثمانيات الأسطح (BO_6)، وهذا التأثير يسمى بفعل يان–تيلر(Jahn-Teller effect)، والمعروف أيضًا باسم "تشويه Jahn-Teller". ولقد عرّفه العالمان آرتر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الإلكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات B) مع الأوكسجين المحيط بها. تم اقتراح هذا التأثير في نظرية نُشرت عام 1937م من قبل العالمان و التي تنص على أن" كل جزيء غير خطي ،لا يمكن لحالته الالكترونية أن يكون لها انحلال في الحالة المستقرة" [8].

تتموضع الكاتيونات B في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة الكترونية عليا (3d)، إذ أن هذه الطبقة تمتلك 5 مدارات ذرية (d_{yz}،d_{xz}،d_{xy}،$d_{x^2-y^2}$،d_{z^2})، بالاضافة الى انه يمكن لهذه المدارات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستويي طاقة T_{2g} و e_g. ففي حين أن T_{2g} يتكون من ثلاث مدارات (d_{yz}،d_{xz}،d_{xy})، يتكون e_g من مدارين اثنين ($d_{x^2-y^2}$،d_{z^2}) ، كما أن الطاقة الناتجة من المستويات T_{2g} تكون منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المستويات e_g، بينما يحتوي الأكسجين على طبقة الكترونية عليا 2p تتكون من ثلاث مدارات (P_x ،P_y ،P_z) [9]، كما هو موضح في الشكل(I-3).



الشكل(I-3): تمثيل للمدارات الثلاثة للطبقة p من الأكسجين والمدارات الخمسة للطبقة d لعنصر الانتقال[9].

إن تأثير يان– تيلر يؤدي إلى حالة انحطاط لمستويات الطاقة في T_{2g} وe_g، ويتواجد هذا الفعل في تكوينات إلكترونية معينة تبعًا إلى عدد الالكترونات وحالات دوران السبين (أعلى أو أسفل)، و ينص هذا التأثير على أن: " لأجل الشغل غير المتناظر للمدارات في الجزيئات غير خطية، فإنه يجب تشويه الجزيء من أجل خفض التناظر و الطاقة في النظام"[3،4]، وهذا يتم بالاستناد إلى الالكترونات في الطبقة (3d) للكاتيونات B، وبالإضافة إلى ذلك فإن مستويات المدارات T_{2g} وE_g تنخفض مفصولة الطاقة لتحقيق الإستقرار في البنية المشوهة والتقليل في الطاقة الكلية للنظام، وبالتالي يحدث تشوه (استطالة أو إنضغاط) في ثماني الأسطح للأوكسجين حول الكاتيونات B (أنظر الشكل(I-4)).

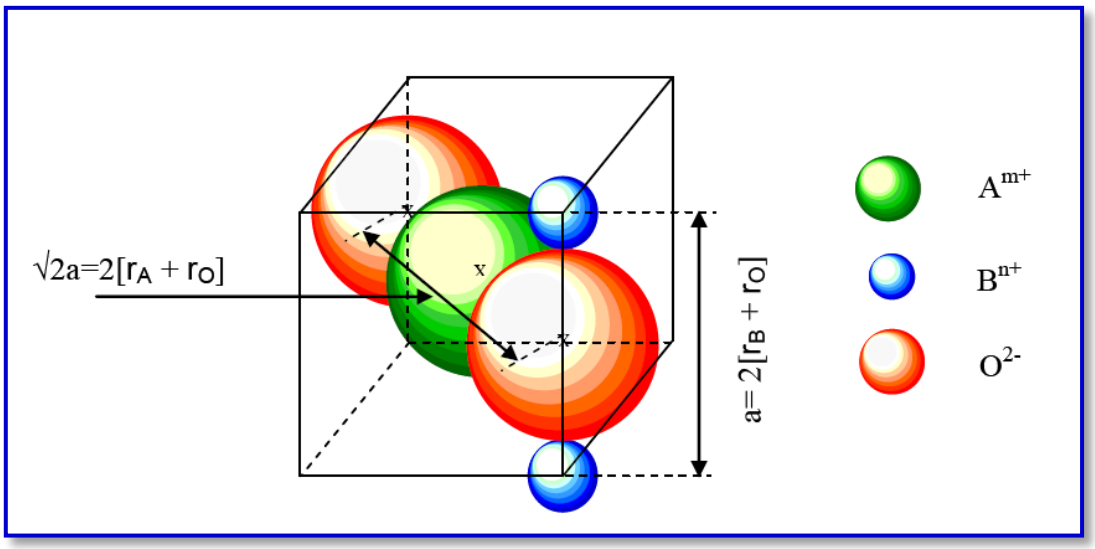


الشكل(I-4): المخطط الطاقوي لمستويات المدارات للكاتيون B وفقا للحقل البلوري (CF) الذي تم انشاؤه بواسطة ثماني الوجوه للأكسجين وتأثير فعل يان-تيلر(JT) [10].

I-2-3-2- معامل التحمل (Tolerance Factor):

تتمتع البنية البيروفسكايتية بمرونة عالية، وهذه الخاصية ينشأ عنها معامل يعبر عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يسمى "معامل التحمل (t)"، عرفه عالم الكيمياء البلورية غولدشميت "Goldschmidt" على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبني البلورية لأنه يعتمد في حسابه على نصف القطر الأيوني لكل من الكاتيونات A وB والأنيون O [11].

يمكن تعريفه أيضًا على انه درجة من عدم التوافق بين الطبقات AO و BO_2 على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار لتحمل الأيونات أو لا من قبل البيروفسكايت (الشكل(I-5)).



الشكل(I-5): أبعاد بنية البيروفسكايت المكعبة ABO_3 [3].

ويعرّف معامل التحمل كالتالي:

$$2(r_B+r_O)^2=(r_A+r_O)^2 \qquad (1\text{-}I)$$

$$\sqrt{2}\,(r_B+r_O)=(r_A+r_O) \qquad (2\text{-}I)$$

$$\frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}\,(r_B+r_O)}=1 \qquad (3\text{-}I)$$

وتبقى هذه العلاقة محققة في حالة البنية المكعبة للبيروفسكايت، وبصفة عامة فإن هذه النسبة تتعلق بأبعاد الخلية، وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى، ويمكن التعبير عنها بالصيغة التالية [12]:

$$t=\frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}\,(r_B+r_O)} \qquad (4\text{-}I)$$

حيث t يميز التوافق بين الطبقات "OA" و "OB" و r_A و r_B و r_O هي نصف القطر الأيوني للأيونات الموجبة الكبيرة، للأيونات الموجبة الصغيرة والأيونات السالبة على التوالي.

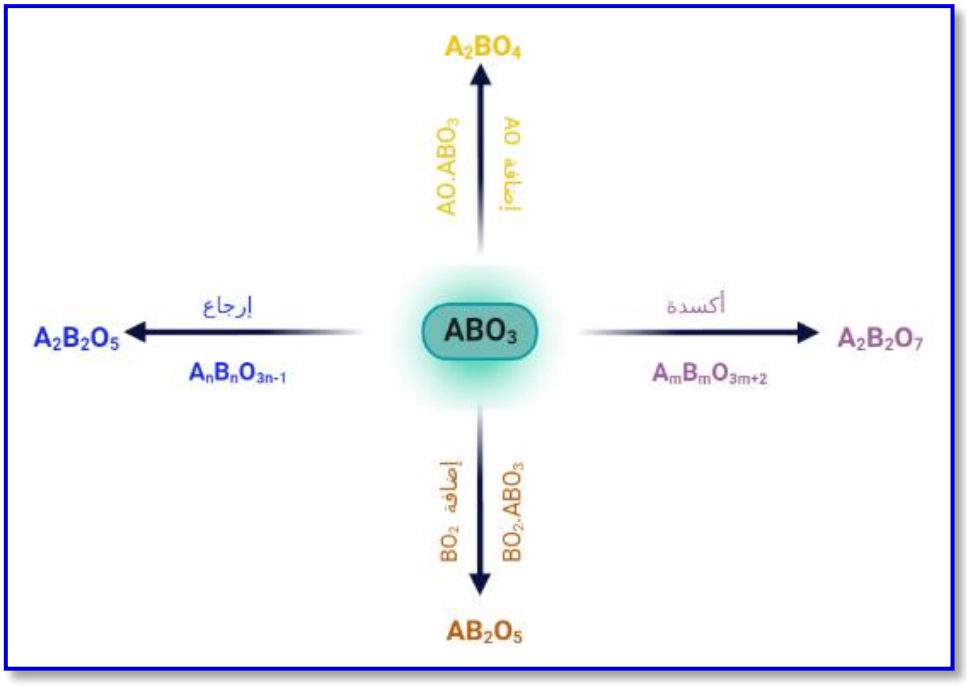
يصف هذا العامل الهندسي الانحراف على مثالية البيروفسكايت، فمن أجل بنية البيروفسكايت مستقرة يتغير ضمن المجال $0.75 < t < 1.06$، وتكون البنية عبارة عن شبكة مكعبة مثالية لما $t=1$، وعند الابتعاد عن هذه القيمة فهناك احتمالية لتعرض هذه البنية لعدة تشوهات مختلفة، فمثلا إذ كان هذا العامل موجود في المجال $0.75 < t < 0.95$ فإن هناك تشوه تقويمي (orthorhombic)، وفي المجال $0.96 < t < 0.99$ سيكون تشوه معيني (rhomboedric) أما في المجال $0.99 < t < 1.06$ فالبنية تكون مكعبة (Cubic). لذلك يمكن تمييز العديد من الأنواع وفقا لقيمة عامل التحمل (ويسمى كذلك عامل التسامح) هو موضح في الجدول (I-1) [7].

الجدول(I-1): تطور البنية البلورية وفق قيمة معامل التحمل[7].

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ بيروفسكايت			$t > 1.06$
	$0.75 < t < 0.95$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
الألمينيت (ilmenite)	تشوه متوازي المستطيلات (orthorhombic Distortion)	تشوه النظام المعيني (rhomboedric Distrotion)	مكعبة (Cubic)	سداسية (Hexagonal)

I-2-4- المشتقات البيروفسكايتية:

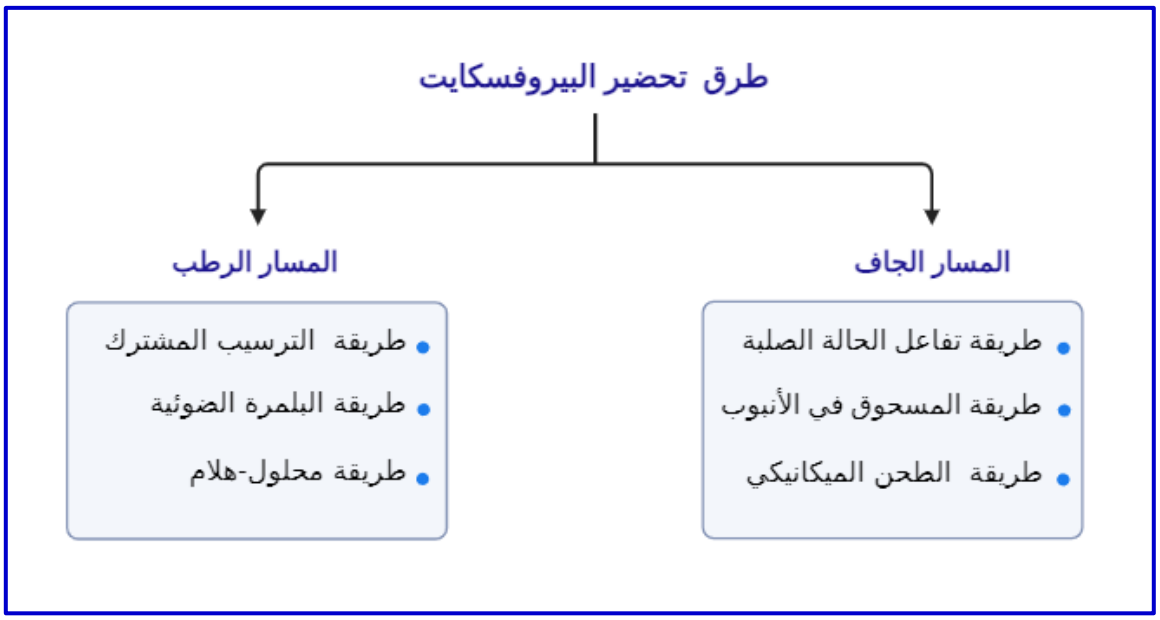
ينبثق عن بنية البيروفسكايت العديد من الأطوار التي تظهر نتيجة لمرونتها وعدم تجانسها، حيث يمكن الحصول على المشتقات بإضافة AO أو BO_2 إلى البنية البيروفسكايتية فينتج عنهما الطور A_2BO_4 (Ruddlesden-popper) أو AB_2O_5 (Pseudobrookite) على التوالي، كما أن عملية أكسدة البيروفسكايت يتولد عنها الأكسيد $A_2B_2O_7$ (Pyrochlore) وإرجاعه يتولد عنه الأكسيد $A_2B_2O_5$ (Broummillerite) [13]. كما يوضح الشكل (I-6).



الشكل(I-6): مشتقات البنية البيروفسكايتية.

I-3- طرق تحضير البيروفسكايت:

هناك العديد من الطرق لتحضير مسحوق البيروفسكايت، تصنف معظمها تحت مسارين بارزين هما: المسار الجاف والمسار الرطب. تتجه الأنظار دوما إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي يمكن أن تُجرى في الظروف العادية وتعطي بنفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرائق أخرى معقدة تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهظة الثمن. يوضح الشكل (I-7) مخططاً لبعض تقنيات التحضير.



الشكل(I-7): تقنيات تحضير مسحوق البيروفسكايت.

وسنتطرق لشرح مبسط لطريقة واحدة من كل مسار و هما:

- ❖ طريقة تفاعل الحالة الصلبة.
- ❖ طريقة محلول – هلام.

I-3-1- طريقة تفاعل الحالة الصلبة:

تعد طريقة تفاعل الحالة الصلبة من أقدم وأكثر الطرق استخدامًا، فجوهر هذه الطريقة يكمن في التفاعل بالمعالجة الحرارية بين مادتين أو أكثر (أكاسيد أو كربونات) في صورة صلبة يتم خلطها في البداية، لكي يحدث التفاعل لابد من كونهما في تماس مباشر حيث تتحرك شوارد الذرات من كلتا المادتين باتجاه خطوط التماس لإتمام التفاعل والحصول على المركب المطلوب. يتطلب هذا الانتقال طاقة كبيرة جدًا، لذلك عادة ما يتم هذا التفاعل في درجة حرارة مرتفعة جدًا (900-1500 °C) [14].

I-3-1-1- مراحل طريقة تفاعل الحالة الصلبة:

تمر هذه الطريقة بعدة مراحل أساسية و هي:

I-3-1-1-1- الخلط والطحن:

هي مرحلة مهمة في عملية تحضير المواد السيراميكية، يتم خلالها وزن المواد الأولية وفقًا للكميات المتكافئة التي توفرها معادلة التفاعل، بعد ذلك تطحن يدويًا أو آليًا للحصول على خليط متجانس.

I-3-1-1-2- الكلسنة:

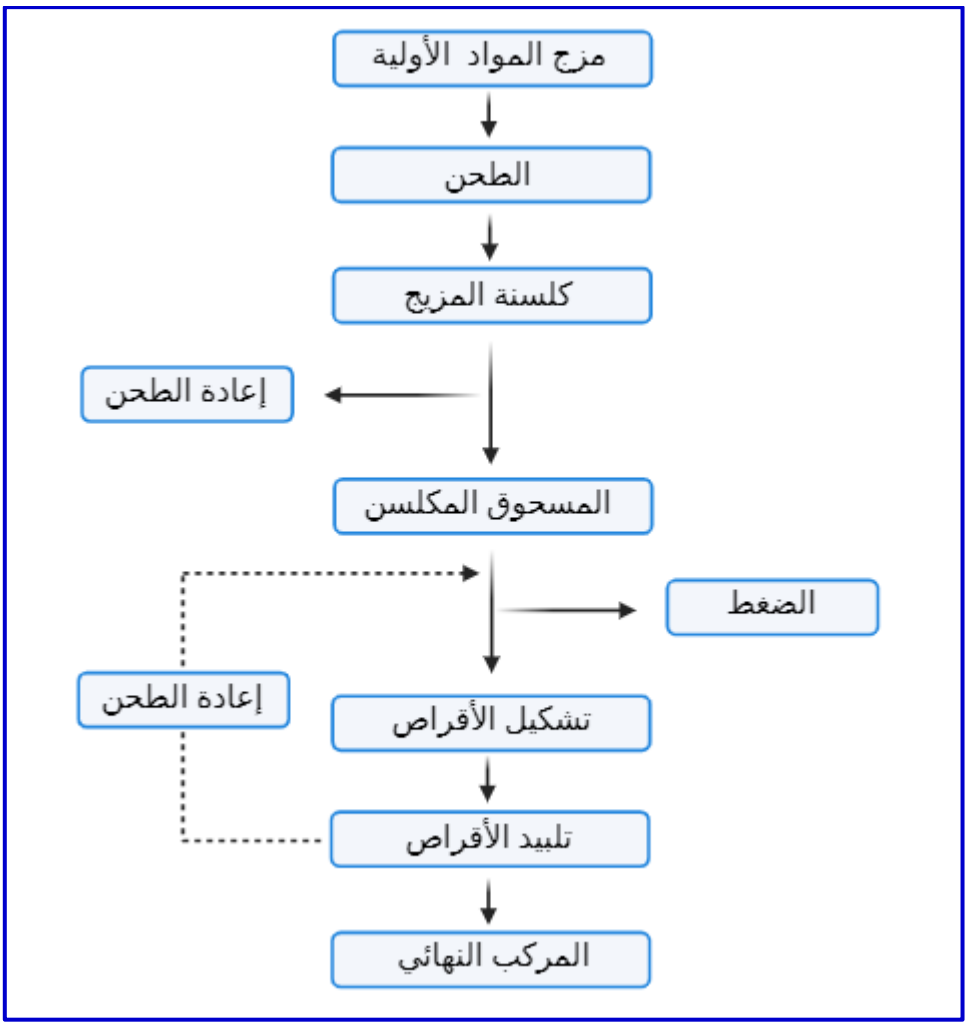
هي معالجة حرارية تهدف إلى نزع الكربون من المزيج، وذلك بإنطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2، تستغرق هذه المرحلة عدة ساعات (من10إلى20 ساعة).

I-3-1-1-3- التشكيل:

تهدف هذه المرحلة إلى تقريب الحبيبات من بعضها البعض، وذلك لتسهيل ظاهرة الانتشار التي تحفز التفاعل بين مختلف العناصر الكيميائية لتكوين المركب النهائي، و هي مرحلة مهمة جدًا لذلك يجب إعطاؤها عناية خاصة لتحسين بعض العيوب البلورية. توجد عدة طرق للتشكيل والطريقة الأكثر شيوعًا هي استعمال الضغط الهيدروستاتيكي.

I-3-1-1-4- التلبيد:

و هي أيضًا معالجة حرارية، ولكن عند درجات حرارة عالية قريبة من درجة حرارة إنصهار المركب النهائي، تُمكن هذه المرحلة من نمو حبيبات المسحوق المكلسن، و تقلل بذلك من الفجوات داخل العينة، مما يسمح بالحصول على عينات مكثفة بالإضافة إلى أنها تسمح بالتقليل من ظهور الأطوار الشائبة. يلخص جميع مراحل طريقة التفاعل في الحالة الصلبة في الشكل(I-8).



الشكل(I-8): مخطط مراحل تحضير العينات بطريقة التفاعل في الحالة الصلبة.

I-3-1-2- إيجابياتها:

- ✓ سهولة الخطوات وكذلك قلة تكلفة المواد الأولية.
- ✓ مردودية عالية.

I-3-1-3- سلبياتها:

على الرغم من الاستعمال الواسع لهذه الطريقة البسيطة، إلا أن لها عدة عيوب [15]:

- ☒ سرعة منخفضة للتفاعلات في الحالة الصلبة، وتعتمد هذه السرعة على الدورة الحرارية المستخدمة (معدل التسخين والوقت).
- ☒ تحتاج درجات حرارة عالية والتي تتطلب استنزاف كميات كبيرة من الطاقة.
- ☒ تكتل حبيبات المسحوق الناتج وكذا حجمها الكبير وهذا نتيجة لظهور مرحلة سائلة عند درجات الحرارة العالية جدًا(تبلور الحبيبات مع التكبير).

- ☒ عدم تجانس تركيبة المسحوق النهائي الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة (ظهور أطوار إضافية).
- ☒ وجود شوائب في المسحوق الناتج و ذلك بسبب تلوث الطاحونة أو الهاون أو الفرن المستخدم.

وعليه فإنه من الصعب استخدام هذه الطريقة في انتاج مسحوق ذو جودة عالية وحجم حبيبي صغير من رتبة النانو متر [15].

I-3-2- طريقة محلول – هلام (Sol-gel):

وهي من الطرق الكيميائية الرطبة (اللطيفة) التي تستعمل في تحضير كثير من المواد السيراميكية، ولا يقتصر استعمال هذه الطريقة في تحضير المواد السيراميكية فقط، بل تستعمل أيضاً في تحضير المواد العضوية والبيولوجية. ان المواد الأولية المطلوبة للتحضير في طريقة محلول-هلام تكون في شكل الكوكسايدات المعدن $M\text{-}(OR)_n$، لكن أملاح المعادن تتوفر بكثرة على شكل أسيتات، كلوريدات و نترات مقارنة مع الكوكسايدات نتيجة صعوبة تحضير هذه الأخيرة. تنقسم طريقة محلول-هلام إلى مرحلتين:

❖ الإماهة (Hydrolysis):

في هذه المرحلة يتم وزن كميات من أملاح المعادن بنسب ستيكومترية وإذابتها في مذيب (كحول أو ماء مقطر مع إضافة قطرات من حمض النيتريك) عند درجة حرارة 60-80°C مع التحريك المستمر. كما انه من المهم جدًا التحكم في قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول PH [17] لتجنب الترسيب ولتشكيل هلام متجانس الذي يمكن تحقيقه باستخدام المحاليل الأساسية أو الحمضية.

❖ التكثيف المتعدد/ البلمرة (Condensation):

أثناء هذه المرحلة تتكون سلاسل بوليمرية حيث تمتد هذه الأخيرة لتشكل بنية هلامية، ويتم تجفيف الهلام الناتج في درجة حرارة تتراوح بين 150 و200°C لإزالة المحتويات غير المرغوب فيها، ثم بعد ذلك يعالج حراريًا عند درجات حرارة مختلفة في النطاق °C [400-800] للحصول على المسحوق المطلوب.

I-3-2-1- آليات التفاعل لطريقة محلول- هلام:

تنقسم آلية التفاعل لطريقة محلول-هلام إلى مرحلتين (الإماهة والتكثيف):

I-3-2-1-1- آليات الإماهة (Hydrolysis):

تمثل هذه المرحلة الخطوة الأولى في طريقة محلول-هلام التي يتم خلالها إماهة جزيء الماء مع ألكوكسيد المعدن، مما يؤدي إلى تشكيل جزيء من الكحول، ويمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالي[18] :

$$\equiv M\text{-}OR + H_2O \rightarrow \equiv M\text{-}OH + ROH \qquad (5\text{-}I)$$

حيث: - M: معدن.

- R: جذر الكيلي (C_nH_{2n+1}).

I-3-2-1-2- آليات التكثيف المتعدد/ البلمرة (Condensation):

تختفي المجموعات الهيدروكسيل الناتجة عن عملية الإماهة أثناء عملية التكثيف نتيجة إرتباطها مع بعضها البعض لتشكيل جسور معدنية M-O-M ويتم هذا الإرتباط وفقًا لآليتين[18]:

- **التكاثف غير المتجانس:**

$$\equiv M\text{-}OH + \equiv M\text{-}OR \rightarrow \equiv M\text{-}O\text{-}H\equiv + R\text{-}OH \qquad (6\text{-}I)$$

- **التكاثف المتجانس:**

$$\equiv M\text{-}OH + \equiv M\text{-}OH \rightarrow \equiv M\text{-}O\text{-}M\equiv + H_2O \qquad (7\text{-}I)$$

وفي نهاية هذه التفاعلات يتم الحصول على هلام عن طريق تحول المحلول إلى مادة صلبة بوليميرية.

I-3-2-2- إيجابياتها:

تتميز طريقة محلول- هلام بالعديد من المزايا نذكر منها [15،19،20]:

- ✓ تجانس تركيبة المسحوق النهائي نتيجة المزج على المستوي الجزيئي.
- ✓ تسمح بتحضير أكاسيد مختلطة أسهل عن طريق التحلل الجزيئي عند درجة حرارة منخفضة نسبيًا مقارنة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من حيث توفير الطاقة الحرارية.
- ✓ تسمح بتكوين بلورات أصغر بكثير بسبب وقت الانحلال الحراري الأقصر ودرجة الحرارة المنخفضة.
- ✓ تكوين أطوار بلورية جديدة من المواد الصلبة غير البلورية.

I-3-2-3- سلبياتها:

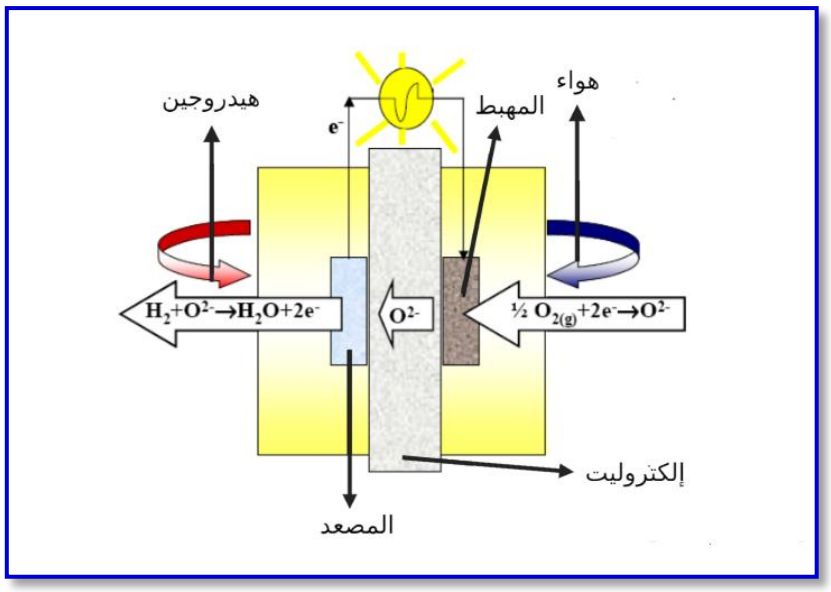
بالرغم من المزايا الكثيرة لهذه الطريقة إلا أنها تمتلك بعض النقاط السلبية من بينها[15،19]:

- ☒ استعمال كميات كبيرة من المذيبات.
- ☒ تبقى مجموعات الهيدروكسيل والكربونات بعد المعالجة الحرارية.
- ☒ يمكن أن تختلف مدة الحصول على المواد الهلامية من ساعات إلى أيام.
- ☒ ارتفاع أسعار المواد الأولية المستخدمة للتحضير مقارنة بالمواد الأولية المستخدمة في طريقة تفاعل الحالة الصلبة.
- ☒ انبعاث بعض الغازات السامة أثناء المعالجة الحرارية مثل: CO_2، NH_3....إلخ.

I-4- تطبيقات البيروفسكايت:

I-4-1- خلايا الوقود الأكسيد الصلب(SOFC):

الخلية الوقودية في جوهرها خلية كهروكيميائية، تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية للوقود المغذي لها (الوقود الأكثر شيوعًا هو H_2) بشكل مباشر إلى طاقة كهربائية. تتكون الخلية الواحدة من ثلاثة مكونات رئيسية: المصعد، المهبط والإلكتروليت. لا يختلف مبدأ عمل خلايا الوقود الأكسيد الصلب من حيث التفاعل الكيميائي الحاصل عن بقية خلايا الوقود غير أن الإلكتروليت هنا يكون ناقل لأيونات الأوكسجين (O^{-2})، وهي تعمل في درجات حرارة عالية جدا ابتداء من 500 ^{o}C، مما يسمح بالحصول على ناقلية أيونية كافية لتوليد الطاقة، كما تمتاز بكونها خالية تقريبا من مشاكل التآكل الناجم عن استخدام المحاليل المائية. تقوم هذه الخلية بتركيب الماء من الهيدروجين و الأوكسجين منتجة قدرًا معينًا من الطاقة الكهربائية. كما هوموضح الشكل (I-9) والذي يعطي فكرة على مبدأ عمل الخلية بالإضافة لتفاعل الحادث في كل من المصعد والمهبط.

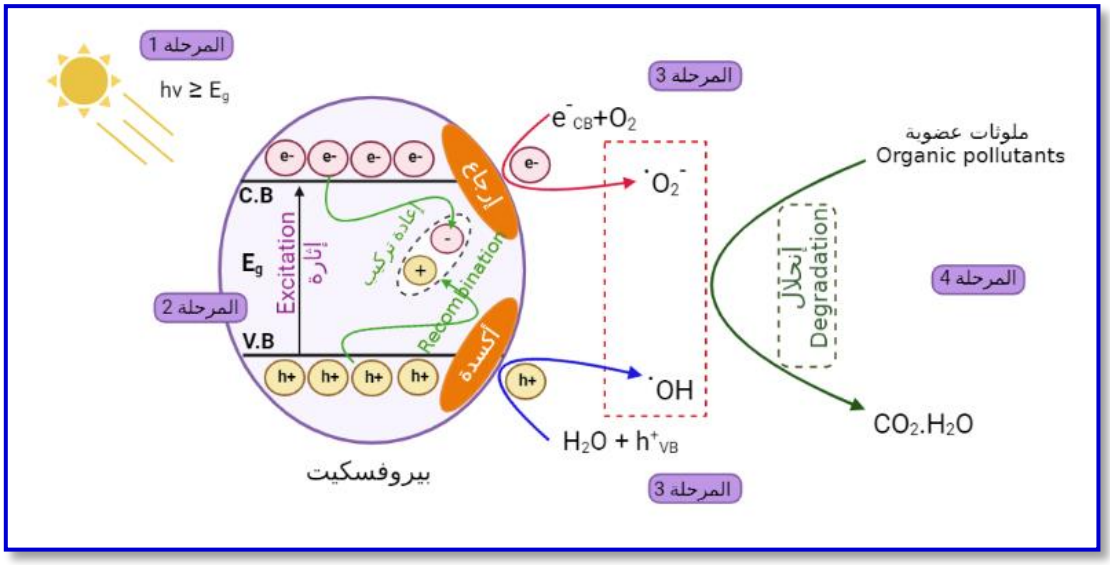


الشكل(I-9): رسم تخطيطي لخلية SOFC [21].

لزيادة كفاءة خلايا وقود الأكاسيد الصلبة لابد من تطوير المادة التي تدخل في تركيب العناصر المكونة لها. فواحدة من المواد الأكثر دراسة ككاثود في خلايا SOFC هو أكسيد مختلط من اللانثانيوم والمنغنيز $LaMnO_3$. لقد أدى استبدال اللانثانيوم بالسترونشيوم ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) إلى زيادة الموصلية الكهربائية بشكل كبير[22،21]، كما تم أيضًا استبدال المنغنيز بمعادن انتقالية أخرى أهمها الكوبالت ($La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_3$) والحديد ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$)[21].

I-4-2- التحلل الضوئي المحفز:

إن التلوث البيئي من اهم المشاكل الرئيسة التي يعاني منها العالم و هي تشمل تلوث التربة، الهواء والمياه. وتعد الاصباغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك الى استخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة. من بين العديد من أكاسيد المعادن التي تمت دراستها لإزالة الملوثات العضوية من المياه أثارت أكاسيد البيروفسكايت اهتمامًا خاصًا نظرًا لتعدد مكوناتها. ويمكن تلخيص آلية التحلل الضوئي المحفز باستخدام أكاسيد البيروفسكايت في الشكل (I-10).



الشكل(I-10): آلية التحلل الضوئي المحفز باستخدام أكاسيد البيروفسكايت [23].

تمت دراسة التحلل الضوئي المحفز لمركبات اللانثانيوم ($LaFeO_3$، $LaNiO_3$ و$LaCoO_3$)، باستخدام صبغة أزرق الميثيلين (MB) وأورثو- تولويدين الأزرق (o-TB) تحت الضوء المرئي. لوحظ أن جميع المركبات تمتلك نشاط تحفيزي ضوئي، ويعتبر مركب $LaCoO_3$ أعلى نشاطًا مقارنةً بـ $LaFeO_3$ و $LaNiO_3$ لكلا الأصباغ [24]. خلال دراسة تأثير التطعيم بالبراسيوديميوم (Pr) على نشاط التحفيز الضوئي لأكسيد البيروفسكايت $LaFeO_3$ المُصنَّع عن طريق Sol-Gel، تمت مراقبة التحلل الضوئي للمحلول المائي للملوث رودامين- B (Rh-B) تحت إشعاع الضوء المرئي. لقد أظهر مساحيق $LaFeO_3$ المطعمة بالبراسيوديميوم (Pr) كفاءة تحفيز ضوئي أعلى مقارنة بمساحيق $LaFeO_3$ النقي، حيث كانت نسبة التحلل 93٪ و50٪ على التوالي خلال 4 ساعات [25].

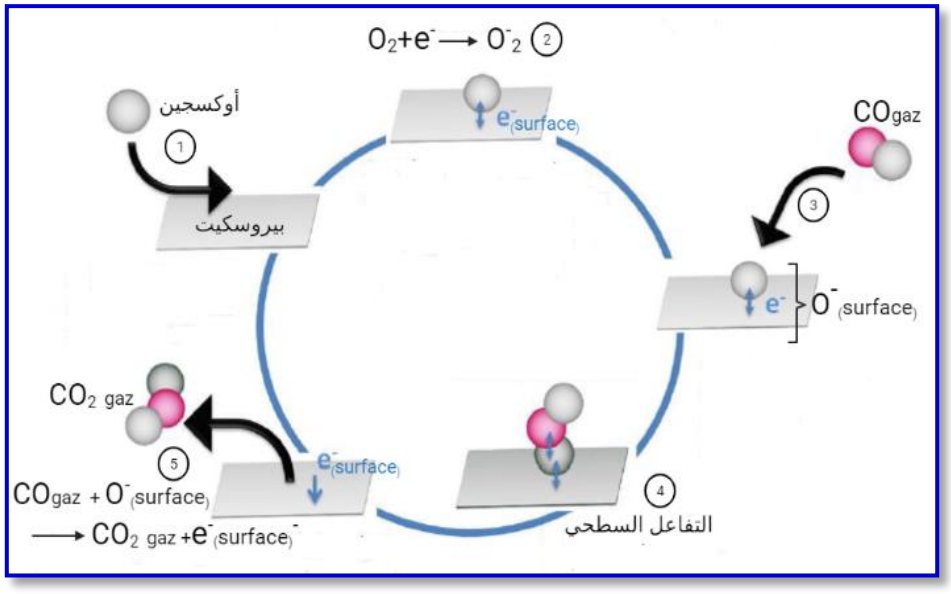
I-3-4- امتزاز أحادي أكسيد الكربون (CO):

يعد غاز أحادي أكسيد الكربون (CO) من أشد الغازات الملوثة للهواء سمية، وهو ينشأ نتيجة لظواهر طبيعية وللاحتراق غير الكامل لمركبات الكربون العضوية المنسوبة إلى الأنشطة البشرية مثل: الفحم، البترول والغاز الطبيعي. تمت دراسة أكاسيد البيروفسكايت التي تعتمد أساسًا على الحديد بهدف إنتاج أجهزة استشعار لهذا الغاز مثل: $LaFeO_3$ النقي [26]، $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ حيث (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35) [27] و$LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ حيث ($0 \leq x \leq 1$) بخطوة 0.1 [28].

تحدث آلية التفاعل وفق المعادلة التالية [29]:

$$CO_{gaz} + O^-_{(surface)} \rightarrow CO_{2\,gaz} + e^-_{(surface)} \qquad (8\text{-I})$$

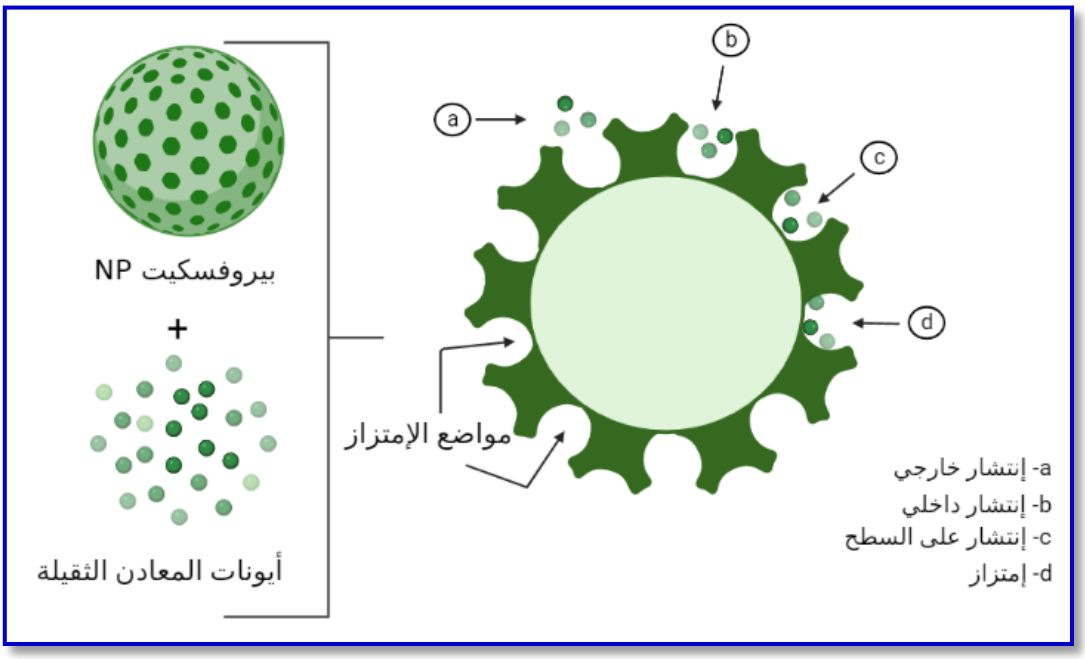
يمكن تلخيص آلية استشعار غاز (CO) باستخدام أكاسيد البيروفسكايت في الشكل (I-11).



الشكل(I-11): مبدأ تفاعل ثاني أكسيد الكربون مع سطح شبه الناقل [30].

I-4-4- امتزاز المعادن الثقيلة:

أضحى العالم مؤخرًا يعاني مشكلة بيئية عالمية خطيرة، وتتمثل في رمي مخلفات النشاطات الصناعية المختلفة، خاصة أيونات العناصر الثقيلة السامة (Co^{2+}، Cu^{2+}، Zn^{2+}، Cd^{2+}، Ni^{+2} و Pb^{+2} ...إلخ)، في المنظومات المائية المختلفة. ومن أهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الإمتزاز على المواد الصلبة، حيث تعد أكاسيد البيروفسكايت أحد الممتزات الصديقة للبيئة المستخدمة في إزالة أيونات المعادن الثقيلة من المياة الملوثة. من بين أكاسيد البيروفسكايت التي استخدمت لهذا الغرض نذكر: $LaFeO_3$ [31]، $LaGdO_3$ [32]، $LaAlO_3$ [33]، وقد اعطت هذه المواد كفاءة عالية.



الشكل(I-12): آلية امتزاز المعادن الثقيلة على سطح أكاسيد البيروفسكايت [34].

I-4-5- مضادات البكتيريا:

يعد ظهور البكتيريا الممرضة المقاومة للأدوية أحد التهديدات الرئيسية لصحة الإنسان على مستوى العالم. وقد أدى إدخال المواد النانوية في المجال البيولوجي إلى فتح آفاق جديدة للعوامل المضادة للبكتيريا، نظرًا لآلية عملها الفريدة ضد البكتيريا المسببة للأمراض مقارنة بالمضادات الحيوية التقليدية، ومن المتوقع أن تتغلب على التحديات الحالية للبكتيريا المقاومة للأدوية. استخدمت أكاسيد البيروفسكايت كمضادات ومثبطات لعدة أنواع من البكتيريا و الخمائر، حيث تمت دراسة النشاط (الفاعلية) المضاد للبكتيريا للمركب $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ مع $x = 0.05$ على نوعين من البكتيريا موجبة الجرام (Staphylococcus aureus و Micrococcus luteus) و نوعين من سالبة الجرام (Escherichia coli و Klebsiella pneumo-niae) وقد اعطى نتائج مرضية [35].

الشكل(I-13): النشاط المضاد للبكتيريا من أجل Enterococcus faecalis لعينات $BaFeO_3$-Cop و $BaFeO_3$-Sol [36].

كما دُرست فاعلية المركب $BaFeO_{3-\delta}$ المحضر بطريقتين (الترسيب المشترك ومحلول-هلام) ضد البكتيريا باستخدام اثنين من موجبة الجرام (Bacillus subtilis و Staphylococcus aureus) واثنين من سالبة الجرام (Escherichia coli و Pseudomonas aeruginosa) بالإضافة إلى مجموعة من الخمائر و الفطريات (Enterococcus faecalis، Salmonella typhi، Candida albicans و Aspergillus brasiliensis)، وقد بينت النتائج وجود نشاط عالي ضدهم [36].

كما اجريت دراسة فاعلية المركب $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$-ethyl4-nitrobenzoate باستخدام Pseudomonas aeruginosa، Candida albicans، Aspergillus niger و Staphylococcus auerus. حيث لوحظ أنه يثبط نُموها مع متوسط أقطار التثبيط 60mm، 56mm، 45mm و 32 mm على التوالي [37].

كما تجدر الإشارة إلى أن هناك تطبيقات أخرى لم يتم التطرق لها من بينها الكشف عن الخلايا السرطانية، امتزاز غاز النشادر NH_3 وامتزاز المضادات الحيوية، بالإضافة إلى العديد من التطبيقات البيئية المختلفة.

I-5- خلاصة:

في هذا الفصل تم التعرف على ماهية أكسيد البيروفسكايت، بنيته البلورية، أنواعه، شروط استقراره ومشتقاته. تم التطرق أيضًا إلى مختلف طرق تصنيعه، بالإضافة إلى تطبيقاته العديدة في مجالات متنوعة مثل البيئة، الطاقة و البيولوجيا.

قائمة مراجع الفصل الأول

[1] C. Moure, and O. Peña, " Recent advances in perovskites: Processing and properties", Journal of Progress in Solid State Chemistry, 43(4), p. 123-148, (2015).

[2] W. Forresterand R. Hinde, "Crystal Structure of Barium Titanate. Nature", 156(3954) , p. 177-177, (1945).

[3] M. S. MAHBOUB, "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composes $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ (δ= 0, 0.5)", Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine , Algérie (2012).

[4] A. kharief, "Synthèse, caractérisations et étude structural des cérami-ques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$", Mémoire de Magistère, Université Mentouri - Constantine, Algérie (2012).

[5] J. Khaoula," Synthése et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage", Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay et de la faculte des sciences de bizerte preparee a l'ecole normale superieur de cachan, Tunisia (2016).

[6] O. Ben Mya, "Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2015).

[7] M. Lebid, "Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2016).

[8] H. A. Jahn, E. Teller," Proceedings of the Royal Society of London Series A ", Mathematical and Physical Sciences, George Washington University, vol. 161,p220-235, (1937).

[9] R.Rahmani, "calcul des propriétés élecroniques et magnétiques de pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionelle densité ", Thèse de doctorat, Université de Oran, Algérie (2018).

[10] T. Broux, " Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température ", Thèse de doctorat, Université Rennes, Français (2015).

[11] C.Autret, "Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale", Thèse de doctorat, Université de Caen,(2002).

[12] T. Ishihara, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells",1st edition, Springer, US, (2009).

[13] غ. ريحية،" التوليف و التركيبب البلوري للمركبات من نوع $ABO_{2.5+d}$ (المعادن الإنتقالية = B، معادن الأرض القلوية = A)"، جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي ، رسالة دكتوراه، الجزائر (2023).

[14] H. Tian, perovskite materials devices and integration, IntechOpen, London, UK, (2020).

[15] A. Benaikcha, " Synthèse et propriétés des oxydes $LaFe_{1-X}Cu_XO_3$", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2018).

[16] مروة وليد عبد الرحمن، " تحضير مركبات Y-Ba-Cu-O فائقة التوصيل و دراسة خصائصها التركيبية و الكهربائية "، جامعة بغداد، رسالة دكتوراه، العراق (2019).

[17] M .Mimouni, " Effet du dopage sur la modulation de structure des materiaux supraconducteurs a haute temperature critique a base de bismuth", Thèse de doctorat, Université Echahid Hamma Lakhdar-El oued, Algérie (2020).

[18] S. Bayou, " Etude Physico-Chimique de Formulations Dentaires Chargees", Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene , Algérie (2013).

[19] R .Benakcha, "Synthèse et étude physicochimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2017).

[20] M.Saidi, " L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ synthétisée par technique Sol-Gel ", Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou, Algérie (2012).

[21] R. F. Cienfuegos, "Synthèse par voie sol-gel et mise en forme de couches épaisses de nickelates de lanthane. Applications comme cathodes de piles à combustible SOFC ", Thèse de doctorat, Université de toulouse, France (2008).

[22] S. Jiang, " A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La, Sr) MnO_3 and (La,Sr)(Co,Fe) O_3 electrodes "Journal of Solid State Ionics (Elsevier), 146,p1-22. (2002).

[23] K.Weia, Y. Farajd, G. Yao, R. Xie, B. Lai, "Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress", Chemical Engineering Journal, 414,128783, (2021).

[24] M. L. Mocwana, P. P. Mokoena, P. S. Mbule , I. N. Beas , G. L. Kabongo, S. N. Ogugua and T. E. Tshabalala, "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ortho-Toluidine Blue: Activity of Lanthanum Composites La_xMO_y (M: Fe, Co, Ni) " , Journal of Catalysts, 12, 1313 ,(2022).

[25] R. Maity, MD. S. Sheikh, A. Dutta, and T.P. Sinha, "Visible Light Driven Photocatalytic Activity of Granular Pr Doped $LaFeO_3$", Journal of Electronic Materials, (2019).

[26] W. Wei, S. Guo, C. Chen, L. Sun, Y. Chen, W. Guoa and Sh. Ruana, "High sensitive and fast formaldehyde gas sensor based on Ag-doped $LaFeO_3$ nanofibers",Journal of Alloys and Compounds , (2016).

[27] C. Shi, H. Qin, M. Zhao, X. Wang and L. Li, J. Hu, " Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ sensors", Journal of Sensors and Actuators(Elsevier) , B 190, p25– 31, (2014).

[28] J. Chao Ding, H.Y. Li, T.C Cao, Z.X. Cai, X.X. Wang and X. Guo, "Characteristics and sensing properties of CO gas sensors based on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ nanoparticles" , Journal of Solid State Ionics (Elsevier) ,303, p 97–102 , (2017).

[29] H. Saoudi, "Synthèse et caractérisation des matériaux $La_{0,8}Ca_{0,1}Pb_{0,1}Fe_{1-x}Co_xO_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$): Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO ",Thèse de doctorat, Université de Aix Marseille et de l'Université de Sfax, (2018).

[30] B. Ghaddab, "Développement d'un capteur de gaz à base de couche hybride dioxide d'étain/nanotubes de carbone", Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté Ecole Doctorale Louis Pasteur, France (2012).

[31] M. P. Rao, S. Musthafa, J. J .Wu and S. Anandan, " Facile synthesis of perovskite $LaFeO_3$ ferroelectric nanostructures for heavy metal ion removal applications ", Journal of Materials Chemistry and Physics ,(2019).

[32] W. Haron, U. Sirimahachai, A. Wisitsoraat and Sumpun Wongnawa, "Removal of Cd^{2+} and Pb^{2+} from water by $LaGdO_3$ perovskite", S N R U Journal of Science and Technology, 9 (3) ,p 544 - 551, (2017).

[33] W. Haron, A. Wisitsoraat, U. Sirimahachai and S. Wongnawa, " Removal of toxic heavy metal ions from water with $LaAlO_3$ perovskite ",Songklanakarin J. Sci. Technol,40 (5), p993-1001,2017.

[34] A. Bouafia, S. Meneceur, S. Chami, S. E.Laouini, H. Daoudi, S. Legmairi, H. A. M. Mohammed,N. Aoun and F. Menaa," Removal of hydrocarbons and heavy metals from petroleum water by modern green nanotechnology methods" Scientific Reports(Springer Nature),13,5637, (2023).

[35] S. Mohseni, M. Aghayan, A. Ghorani-Azam, M. Behdani, A. Asoodeh " Evaluation of antibacterial properties of Barium Zirconate Titanate (BZT) nanoparticle", Brazilian Journal of Microbiology 45, 4,p 1393-1399, (2014).

[36] E. khalaf, E. K. Abdel-Khalek, A. A. Askar, M. A. Motawea , M. A. Aboelnasr, H. H. El-Bahnasawy, "Effect of Synthesis Method on Antibacterial and Antibiofilm Activity Properties of $BaFeO_{3-\delta}$ Perovskite Nanomaterials", Research Square, (2021).

[37] A. Edobor-Osoha, P. de la Presac, B.I. Itab, K.O. Ajanakua, F.E. Owolabia, S.J. Olorunsholad, "Functionalization of $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$with biologically active small ligand at room temperature ", MethodsX (Elsevier), 6 ,p682–689,(2019).

الفصل الثاني

العمل المخبري وطرق التحليل والمعاينة

II-1- تمهيـــد:

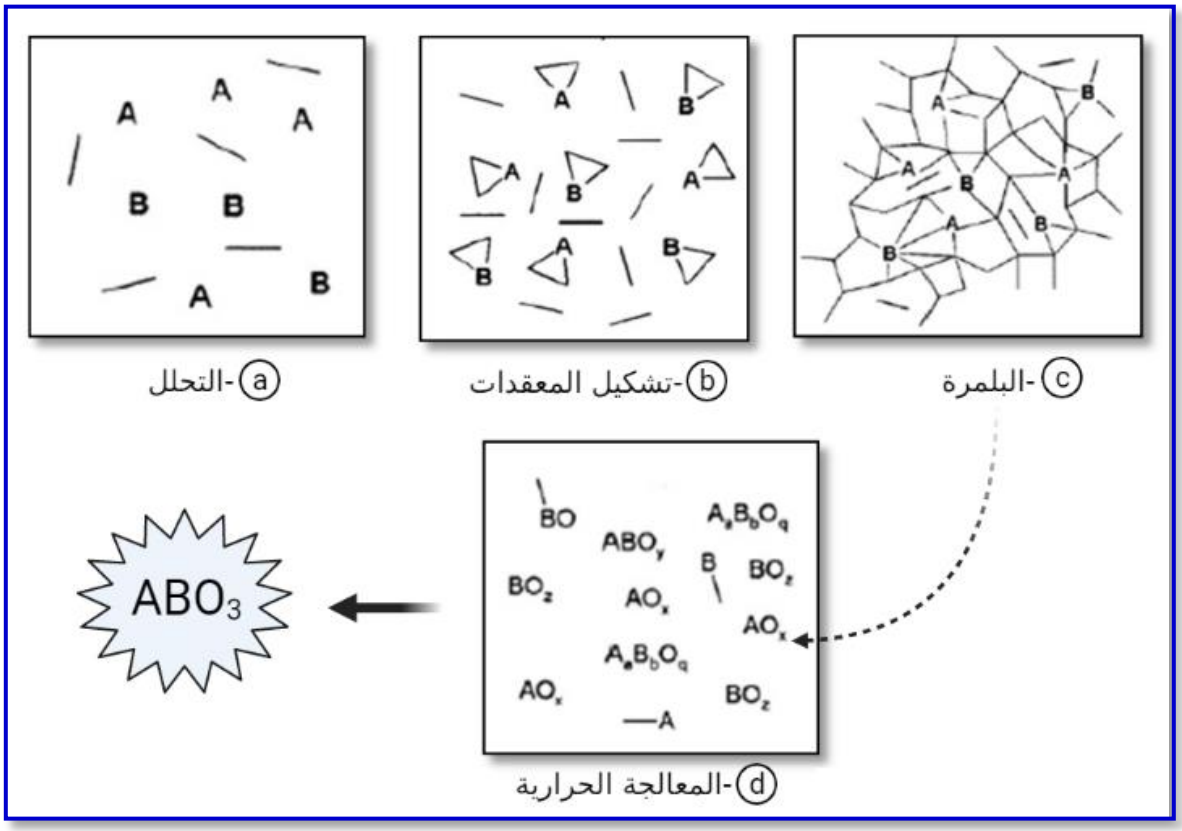
يستند هذا الفصل بالأساس على الطرق التجريبية المعتمدة في موضوع الدراسة، فهو يُظهر طريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) التي استخدمت للحصول على المساحيق. كما يعرض الأجهزة، والأدوات، وكذا المواد المستخدمة خلال هذه الدراسة. إضافة إلى ذلك فإن هذا الفصل يتضمن طرق التشخيص التي من خلالها يتم الوصول لنتائج الخواص الفيزيوكيميائية للمركبات. كما سيتم التطرق للتحلل الضوئي المحفز، آلياته والعوامل المؤثرة عليه.

II-2- العمل التجريبي:

II-2-1- طريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method):

هي إحدى فروع طريقة محلول- هلام، تندرج هذه الطريقة تحت مسمى الهلام البوليميري (polymeric gel) ، حيث يتم تشكيل سلاسل بوليميرية انطلاقًا من الإثيلين غلايكول ومعقدات المعادن. تمت تسمية هذه الطريقة نسبة الى مكتشفها (Maggio Pechini) الذي تحصل على براءة اختراع سنة 1967م [1]. كما تسمى أيضا بطريقة المعقدات القابلة للبلمرة.

مبدأ هذه الطريقة يعتمد على استخدام حموض كربوكسيلية متعددة الوظائف، قادرة على تشكيل معقد مستقر مع المعدن بالإضافة إلى كحول ثنائي الوظيفة، يخضع هذا الكحول ثنائي الوظيفة لعملية الأسترة المتعددة (polyesterification) لتشكيل شبكة بوليميرية صلبة ثلاثية الأبعاد تحوي بداخلها معقدات المعدن [2]. والشكل(II-1) يوضح الخطوات الرئيسية لهذه الطريقة.

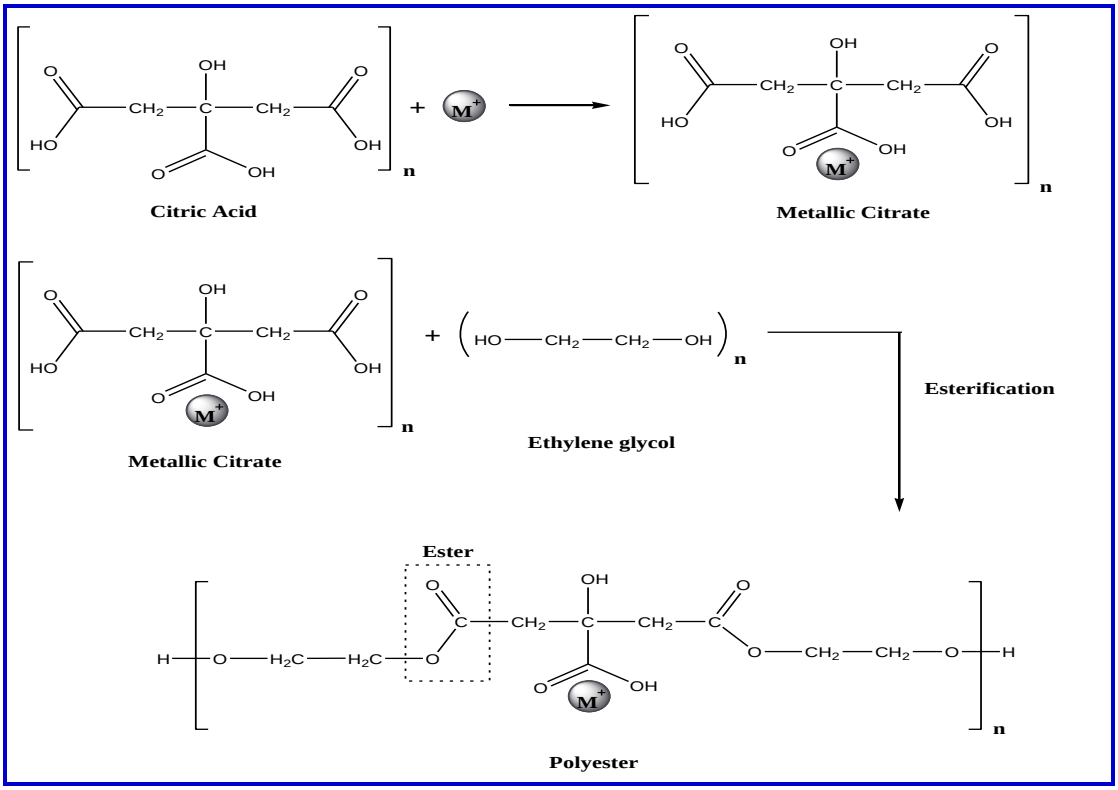


الشكل(II-1): الخطوات الرئيسية لطريقة Pechini [1].

تشكل الأحماض الكربوكسيلية مثل حمض الليمون (citric acid) والطرطريك (tartaric) والحمض الغليكولي (glycolic) معقدات مع شوارد المعدن في الوسط المائي. ويعتبر حمض الليمون $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ الأكثر استخدامًا في طريقة بيكيني نتيجة استقرارية معقد المعدن المتشكل.

تؤدي إضافة الإثيلين غلايكول HOC_2H_4OH الى تشكل أستر. يبين الشكل (2-II) مخطط التفاعلات التي تتم في المزيج، مع وجوب زيادة درجة الحرارة في حدود 100°C- 130 لتسريع عملية الأسترة الناتجة عن تفاعل حمض الستريك الحر مع الإثيلين غليكول، نتيجة لذلك تتشكل مادة هلامية تشبه البلاستيك، لإزالة فائض الإيثيلين غلايكول يتم رفع درجة الحرارة بشكل أكبر.

لأكسدة المركبات العضوية يجب معالجة المادة الصلبة نسبيًا التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة في حدود 450-600°C. تحتوي المساحيق التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة على خليط من أكاسيد معدنية موزعة بشكل متجانس، أو كربونات أو أحيانًا مركب أحادي الطور مع القياس المتكافئ المناسب للأيونات المعدنية.



الشكل(2-II): مخطط تفاعلات طريقة Pechini.

تشكل بعض المعادن معقدات غير مستقرة مع حمض الليمون، مما يستوجب استخدام عامل معقِد آخر مثل ثنائي أمين الإثيلين رباعي حمض الأسيتيك (Ethelyn Diamine Tetra Acitic Acid) وذلك لمنع تشكل هيدروكسيد المعدن وترسبه قبل تشكل معقدات المعدن.

II-2-2- مراحل التحضير:

II-2-2-1- المرحلة الأولى (تهيئة المواد الأولية):

في هذا العمل تم الاستعانة بنترات اللانثانيوم $LaN_3O_9+6H_2O$، نترات الحديد $LaN_3O_9+6H_2O$، نترات البزموث $BiN_3O_9+5H_2O$، نترات النيوديميوم $Nd\ N_3O_9+6H_2O$ وأكسيدالساماريوم Sm_2O_3

كمصادر لـ La، Fe،Bi، Nd وSm على التوالي وحمض الليمون $C_6H_8O_7$ ، ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك $C_{10}H_{16}N_2O_8$ والإيثلين غلايكول $C_2H_6O_2$ كعوامل تعقيد وبلمرة.
يوصف التفاعل الحادث وفق المعادلة (II-1).

$$(1-x)(LaN_3O_9+6H_2O)+(x-y)(BiN_3O_9+5H_2O)+y(NdN_3O_9+6H_2O) \quad (1\text{-II})$$
$$+(FeN_3O_9+9H_2O) \Longrightarrow La_{1-x}Bi_{x-y}Nd_yFeO_3 +NH_3\uparrow + O_2\uparrow +H_2O\uparrow$$

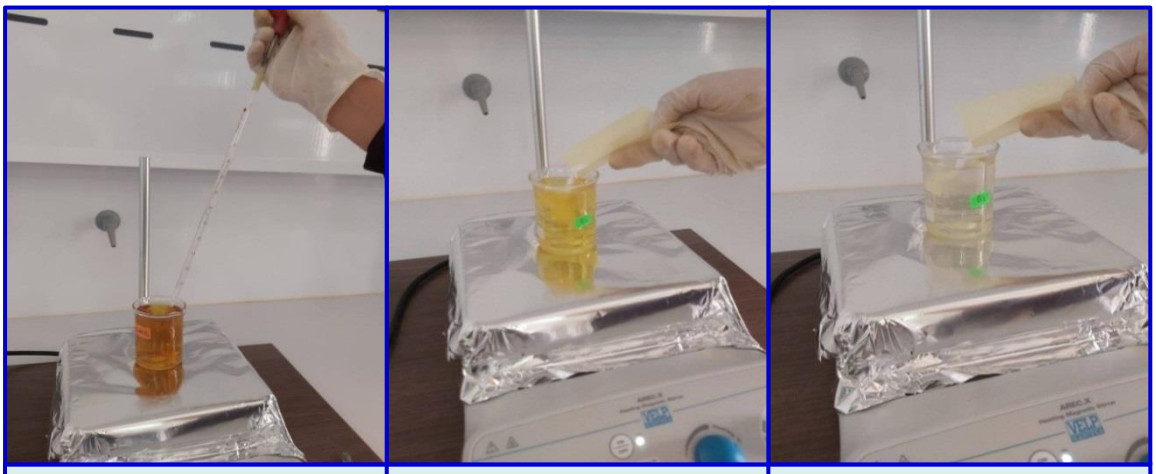
II-2-2-2- المرحلة الثانية (الإنحلال):

نقوم بوزن كميات متكافئة من نترات المعادن في ميزان حساس، ثم اذابتها في 80ml من الماء مضاعف التقطير، يمزج المحلول جيدا بواسطة جهاز الرج المغناطيسي عند درجة حرارة 60 °C، وأثناء الرج يتم إضافة قطرات من حمض الآزوت HNO_3 تدرجيًا، فينتج عنه تغير لون المحلول إلى اللون الشفاف. يترك المحلول تحت الرج لمدة 3h الى ان نتحصل على محلول متجانس.

الشكل(II-3): توضيح خطوات المرحلة 2.

II-2-2-3- المرحلة الثالثة (التهليم):

بعد إنتهاء التجانس أي الإنحلال التام لنترات المعادن داخل المحلول تضاف اليه كمية من حمض الليمون بنسبة $n_{AC}/n_C=1.5$ ، حيث n_{AC} وn_C هي الكميات المولية المناسبة لحمض الستريك والمركب على التوالي، كما يضاف له ثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيتيك EDTA بكمية مساوية لنصف كمية حمض الليمون و حجم مدروس من الإيثلين غلايكول، بعد ذلك ترفع درجة الحرارة بمعدل 10°C/min حتى الوصول إلى 120°C، ويترك المزيج تحت الرج الى ان يتبخر الماء و يتشكل الهلام.



1- إضافة حمض الليمون.	2- إضافة EDTA.	3- إضافة الإثلين غلايكول.

الشكل(II-4): توضيح خطوات المرحلة 3.

II-2-2-4- المرحلة الرابعة (الإحتراق والتجفيف):

بعد تشكل الهلام نرفع درجة حرارة إلى 350°C إلى غاية الاحتراق قصد التخلص من الإضافات العضوية، ثم يتم ادخالها للمجفف على درجة حرارة 110°C لمدة 10h، وعند اكتمال التجفيف يسحق جيدا في هاون من العقيق للحصول على مسحوق إبتدائي رمادي اللون، يوضع هذا الأخير بعد ذلك في إناء من البلاتين مقاوم لدرجات الحرارة العالية ليصبح جاهز للمعالجة الحرارية.

1- تشكل هلام	2- بداية الإحتراق	3- الإحتراق التام
4- العينة بعد التجفيف	5- سحق العينة في الهاون	6-العينة داخل الإناء المقاوم

الشكل(II-5): توضيح خطوات المرحلة 4.

II-2-2-5- المرحلة الخامسة (الكلسنة):

تعتبر هذه المرحلة ضرورية في عملية تحضير المركبات، وهي عبارة عن معالجة حرارية الهدف منها أساسا هو إزالة الإضافات العضوية. ولهذا الغرض تمت كلسنة المسحوق الإبتدائي عند درجة حرارة 600°C لمدة 12h بمعدل ارتفاع 5°C/min في فرن كهربائي مبرمج من نوعية Nabertherm.

الشكل(II-6): الفرن المستخدم في العمل.

II-2-2-6- المرحلة السادسة (التقريص):

يطحن المسحوق المكلسن من جديد بعد اخراجه من الفرن، ويوضع 1g منه في قالب خاص ويتم كبسه بضغط قدره $5\ Tonnes/cm^2$ لمدة 5 min باستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي من نوع Specac، يطبق الضغط فيه باستعمال ذراع يدوي للوصول الى الضغط المطلوب، حيث يتم تطبيق قوة ضغط من اتجاه واحد من الاسفل، ليتشكل في الاخير قرص قطره 13mm كما في الشكل (II-7).

الهدف من هذه المرحلة هو التخلص من الفراغات داخل العينة قدر الإمكان، ولضمان التجانس في درجة الحرارة.

قالب العينة | آلة الضغط الهيدروستاتيكي

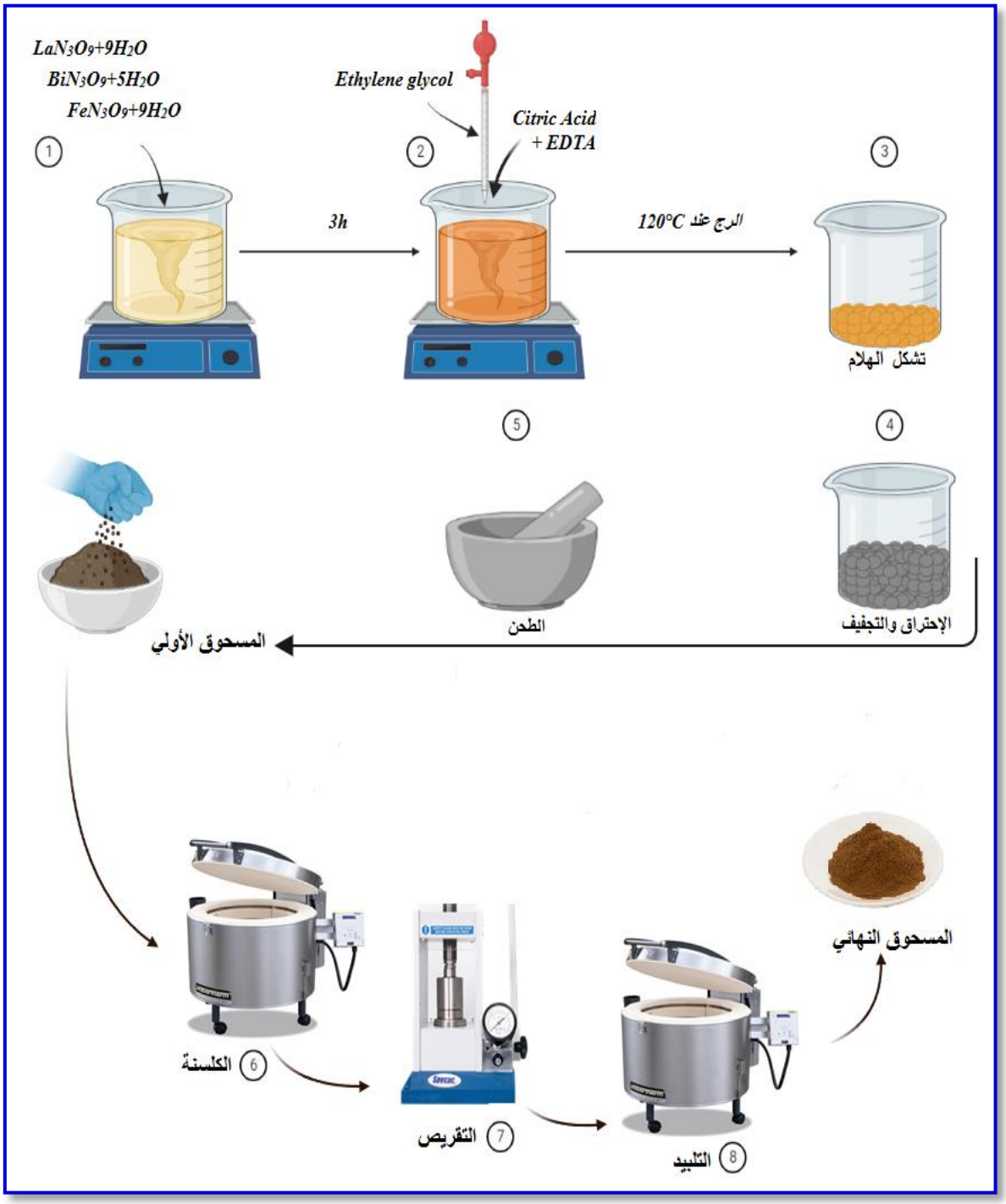
العينة النهائية

الشكل(II-7): أدوات تشكيل الأقراص.

II-2-2-7- المرحلة السابعة (التلبيد):

هو أيضًا معالجة حرارية عند درجات حرارة عالية، قريبة من درجة إنصهار المادة المعالجة. والتي تعمل على زيادة حجم الحبيبات والتقليل من الفجوات بينها، ولهذا الغرض يتم وضع المسحوق بعد التقريص داخل الفرن عند درجة حرارة 800 °C لمدة 24 h بمعدل ارتفاع 5 °C/min.

❖ المخطط التالي يلخص جميع خطوات التحضير:



الشكل(II-8): مخطط يلخص جميع خطوات التحضير.

II-3- طرق التحليل والمعاينة:

يعد اختيار الطريقة المناسبة للتحضير عملًا أساسيًا في صناعة المساحيق النانوية، كما تعتبر طرق المعاينة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه المساحيق، نذكر منها تقنية التحليل الحراري (ATG/DSC)، انعراج الاشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مطيافية تشتت الأشعة السينية (EDX)، التحليل الطيفي بواسطة الاشعة تحت الحمراء (IR-ATR) والتحليل الطيفي بواسطة الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، والتي ستقوم عليها الدراسة في هذا البحث.

II-3-1- تقنية التحليل الحراري:

أثناء المعالجة الحرارية تخضع المادة لعدة تغيرات: تغير في البنية، تغير في الحجم، تحلل وتحولات في الطور وما إلى ذلك. لذلك فإنه من المهم مراقبة هذه التطورات إذا أردنا التحكم في سلوك المواد عند درجات الحرارة العالية.

II-3-1-1- مسح كمية الحرارة التفاضلي (DSC):

يرتكز مبدأ التحليل الحراري التفاضلي على كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من العينة عند حدوث تحولات فيزيائية أو كيميائية أثناء المعالجة الحرارية، فأي تحول طوري، عملية تبلور، تفاعل كيميائي، خروج للماء، الكربون أو تغير آخر يحدث في العينة يكون مصدرًا لانبعاث أو امتصاص الحرارة [3]. في حالة الـ DSC، يقاس تدفق الحرارة للحفاظ على تطابق درجة حرارة بين العينة و المرجع. هذا التدفق هو تعويض التأثيرات الحرارية للظواهر على العينة المدروسة، وغالبًا ما يتم إجراء هذا التحليل في غاز خامل لتجنب تفاعل العينة مع الأكسجين الجوي.

II-3-1-2- التحليل الحراري الوزني (TGA):

يعتمد التحليل الحراري الوزني على قياس مقدار التغير في كتلة العينة (أي نقصان كتلة العينة) خلال المعالجة الحرارية، حيث يتيح التحليل الحراري الوزني إمكانية متابعة تفاعل التحلل من خلال متابعة تطور كتلة العينة كدالة لدرجة الحرارة. يستخدم لذلك جهاز يسمى الميزان الحراري والذي يسجل التغير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة أو الزمن. وتشكل قيم درجات الحرارة المقابلة لمناطق الضياع الكتلي معلومات مكملة لتلك المحصل عليها بواسطة التحليل الحراري التفاضلي.

II-3-1-3- جهاز التحليل الحراري المستعمل:

وقد تم إجراء قياسات التحليل الحراري باستخدام جهاز(SDT Q600 V20.9 Build 20)، الموجود في وحدة أبحاث المواد الناشئة بجامعة فرحات عباس سطيف. يتم وضع كمية صغيرة من العينة (حوالي 5-10 mg) في بوتقة من البلاتين، كما يتم وضع بوتقة فارغة ثانية كمرجع بجانب الأولى. يتم بعدها إدخال البوتقتين في الفرن، ثم يتم وزنها بواسطة الميزان الحراري، ومن ثم يقوم اثنان من المزدوجات الحرارية بالكشف عل درجة حرارة البوتقات المعرضة لنفس الارتفاع الخطي في درجة الحرارة.و يجدر الاشارة أن في هذه الدراسة تم تسخين العينة حتى 1000 °C بمعدل ارتفاع في درجة الحرارة يُقدر بـ 5 °C /min.

الشكل(II-9): جهاز قياس التحلل الحراري.

II-2-3- تقنية التحليل بانعراج الأشعة السينية(XRD):

تعد تقنية انعراج الأشعة السينية الخطوة الأولى في تحديد هوية المواد، فهي تمثل بصمة الخصائص البنيوية للمركبات، حيث يستخدم تحليل أطياف الانعراج لتحديد الأطوار الموجودة، المعلمات الشبكية، مؤشر القمم، حجم الحبوب و كذلك اتجاه التبلور المفضل[4].

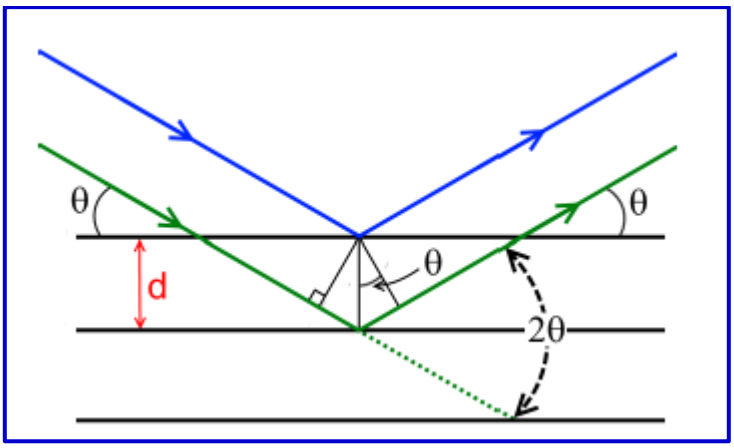
II-2-3-1- مبدأ جهاز انعراج الأشعة السينية :

تعتمد طرق انعراج الأشعة السينية على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ (Bragg's Law) الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة. ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخل بناء (كما يوضحها الشكل (II-10)). ويمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية [5]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \qquad (2\text{-II})$$

حيث:

- d_{hkl}: المسافة بين المستويات البلورية التي تحددها قرائن ميلر (h,k,l)، وتسمى بالمسافة الشبكية.
- θ: زاوية ورود الأشعة السينية على العينة.
- λ: الطول الموجي للأشعة السينية الواردة.
- n: رتبة الانعراج.



الشكل(II-10): رسم تخطيطي يصور وصف Bragg لـ لانعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [6].

II-3-2-2- تحضير العينات:

بغرض إجراء التحليل بواسطة الـ XRD وتحديد التركيب البلوري للمركبات المحضرة وزعت العينة المطحونة سابقًا فوق حامل على شكل قرص سميك، ثم ضُغطت يدويًا بواسطة صفيحة زجاجية لتثبيتها ومن أجل الحصول على سطح مستوي (الشكل (II-11)). تعتبر هذه الخطوة مهمة لتجنب حدوث انزياحات في طيف الانعراج، بعد ذلك يتم إدخال العينة داخل الجهاز.

الشكل(II-11): العينة جاهزة للمعالجة.

II-3-2-3- جهاز الانعراج المستعمل:

تمت قياسات الأشعة السينية بجهاز انعراج من نوع (PROTO AXRD Benchtop)، يتكون من مهبط من النحاس ذو طول موجة ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.54251 Å)، والذي يشتغل بهندسة (Bragg-Brentano)، يشتغل هذا الجهاز تحت توتر مقداره 30kV وبشدة تيار 20mA، وهومتوفر لدى مخبر البحث (LEVRES) والمتواجد بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي. تمت قياسات أطياف الانعراج في المجال (10°-80°) بخطوة 0.1 درجة كل ثانية واحدة.

الشكل(II-12): جهاز انعراج الأشعة السينية المستعمل.

II-3-2-4- معالجة البيانات:

يتم تسجيل طيف الانعراج في ملف بامتداد بيانات (.xye)، يحتوي على قيم شدة الانعراج اعتمادًا على زاوية الانعراج 2θ، وللحصول على ثوابت الشبكة لمركبات البيروفسكايت المحضرة وتحديد الوسائط البلورية الخاصة بها، سيتم الاعتماد على طريقة التحسين لـ "Rietveld" باستخدام برنامجي "MAUD" [7] و" Rex " [8] وهما أحدا البرامج الحاسوبية المخصصة لتحليل وتحسين وتفسير البنى البلورية.

II-3-2-4-1- طريقة التحسين لريتفيلد (Rietveld refinement):

في عام 1969م قام العالم ريتفيلد بوضع طريقة لتحسين البنية انطلاقًا من مخطط الانعراج على المساحيق، ومعرفة بالتقريب البنية البلورية للعينة. تعد هذه الطريقة من أبرز الطرق الجيدة لتحديد الثوابت الشبكية للبنى البلورية في حالة المساحيق، حيث تعتبر من الإجراءات الأكثر نجاعة لتحليل المخططات البيانية لانعراج الأشعة السينية، ويمكن استخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت في حالة ما إذا كانت العينة تضم أكثر من واحد.

تعتمد هذه الطريقة في تحليلها على الفرق بين المنحنى النظري والمنحنى التجريبي المتحصل عليهما من نتائج الانعراج. حيث يتم فيها مراعاة معامل التوافق GOF لمراقبة جودة التحسين، وليتحقق التوافق يجب أن يتقارب هذا المعامل من الواحد الصحيح، ويمكن كتابة العلاقة النظرية لمعامل التوافق بالشكل التالي:

$$GoF = R_{wp} / R_{exp} \qquad (3\text{-II})$$

حيث:

- R_{wp}: عامل موثوقية الشكل المظهري الموزون وهو اختصار لـ R-weighted pattern الذي يعتبر أكثر قيمة، بحيث كلما زاد عدد القمم كلما كان الحصول على قيمة جيدة لـ R_{wp}، وهي أقل قيمة له يمكن الوصول إليها بعد إجراء عملية التحسين، علما أن القيمة المثالية هي $R_{wp} = 0$. وتكتب عبارته بالشكل التالي:

$$R_{wp} = 100:[\ \Sigma_i W_i\ (y_{iobs} - y_{icalc})^2 / \Sigma_i W_i (y_{oi})^2\ ]^{\frac{1}{2}} \qquad (4\text{-II})$$

- R_{exp}: معامل المطابقة او الموثوقة المتوقع وهو اختصار لـ R- expected pattern. وللحصول على قيمة مثالية له يجب أن يقترب قيمته من المعامل R_{wp} و بالتالي يتم الحصول على معامل توافق (GoF) قريب من الواحد. وعلاقته تعطى بـ:

$$R_{exp} = 100:[(N-P)/\Sigma_i W_i (y_{iobs})^2]^{1/2} \qquad (5\text{-II})$$

هناك كذلك:

- R_p: عامل موثوقية الشكل الجانبي وهو اختصار لـ R- pattern. الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$R_p = 100:[\ \Sigma_i\ (y_{iobs} - y_{icalc})/\Sigma_i (y_{oi})\ ] \qquad (6\text{-II})$$

في العلاقات السابقة نعرف مايلي:

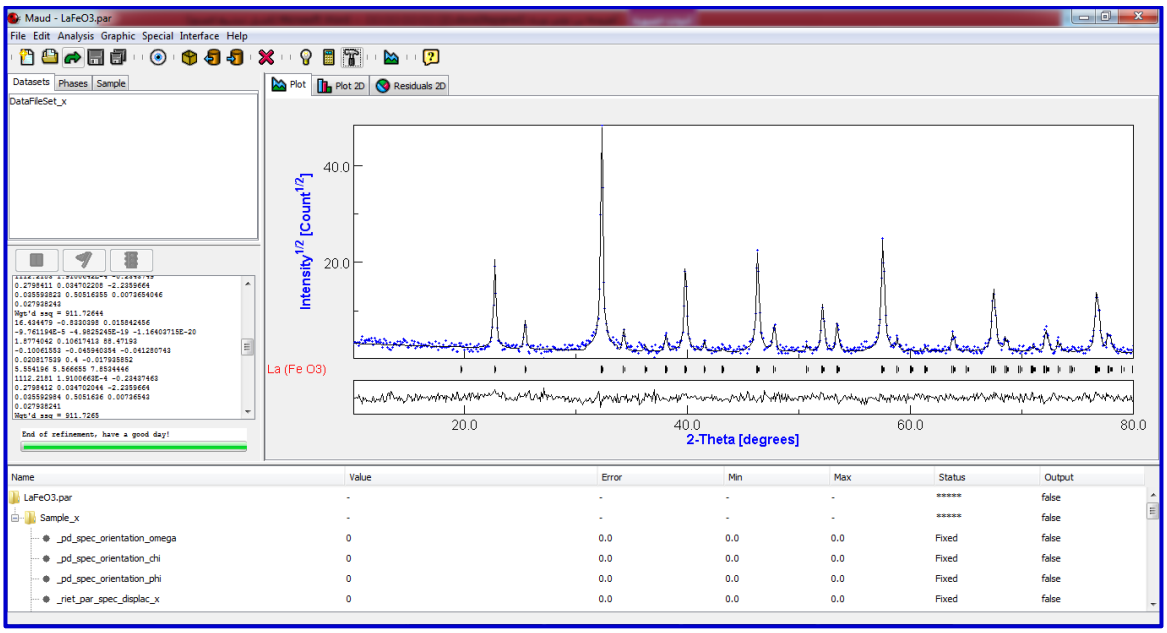
- y_{icalc} ،y_{iobs} : الشدة الملاحظة (التجريبية) والشدة الحسابية (النظرية) الموافقة للموضع i على التوالي.

- w_i : عامل التوزين Weighing للموضع i.

- $(N - P)$: عدد درجات الحرية (N: عدد نقاط طيف الانعراج، P: عدد الوسائط المحسنة [9،10].

II-3-2-4-2- برنامج MAUD:

توجد العديد من البرامج التي تعالج معطيات انعراج الأشعة السينية بطريقة آلية منها: Full Prof[11]، GSAS [12]، JANA [13]، Match [14]، MAUD....إلخ. يعتبر برنامج MAUD أحد البرامج التحليلية، تم الإعلان عنه أول مرة عام 1999م من قبل Luca Lutterotti في جامعة ترينتو الإيطالية، هذا البرنامج المجاني يستند بشكل مباشر عل طريقة التحسين لـ Rietveld، بالاضافة لكونه متاح على عدة أنظمة أساسية بشرط أن تتوفر على لغة JAVA مثبته عل الجهاز. من جهة أخرى فإن مفردة " Maud " ماهي إلا اختصار لعبارة تحليل المواد باستخدام الانعراج (Material Analysis Using Diffraction).



الشكل(II-13): نظرة عامة على واجهة برنامج MAUD.

يمتلك هذا البرنامج العديد من المميزات المتنوعة نذكر منها:

1- سهولة التحكم في جميع التعليمات من خلال واجهة المستخدم.

2- يدعم العديد من التنسيقات بما في ذلك: CIF، PDB، SMELX، وغيرها.

3- تعدد طرق التحسين المتاحة فيه مثل: Rietveld، Bail،...إلخ.

4- تحليل البنية البلورية (الزمرة الفضائية، المعلمات الشبكية (a،b،c،α،β،γ)، حجم الحبيبات، الإحداثيات الذرية(x،y،z)، التشوه... إلخ).

5- امكانية معالجة العينات التي تحتوي على أكثر من طور واحد.

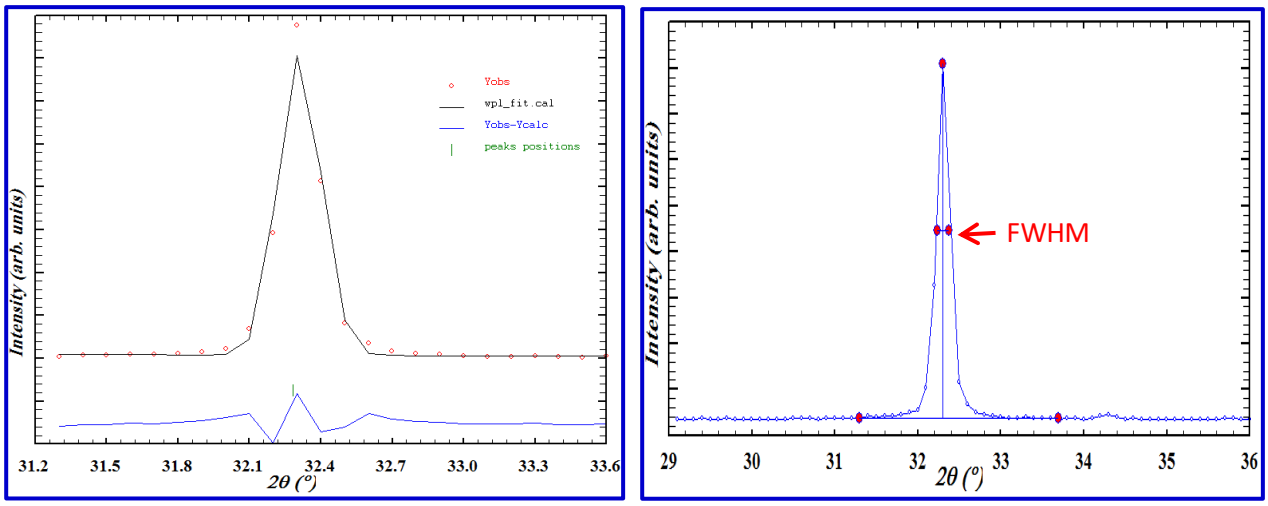
II-3-2-5- تقدير حجم البليرات D:

يمكن تقدير حجم البليرات للمساحيق بإستخدام علاقة شرر (Scherrer formula) [15]:

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (7\text{-}II)$$

حيث:

- β: العرض عند نصف الشدة العظمى (FWHM).
- θ: زاوية انعراج براغ.
- λ: طول موجة الأشعة السينية الساقطة.
- K: يأخذ كثابت قيمته 0.9.



الشكل(II-14): كيفية تحديد العرض عند منتصف الإرتفاع.

II-3-2-6- تقدير كثافة الانخلاع δ:

تعرف على أنها طول خطوط الانخلاع لكل وحدة حجم من البلورة.وبمعرفة حجم البليرات D يمكن حساب كثافة الانخلاع من خلال علاقة ويليامسون وسمولمان (Williamson and Smallman formula) [16]:

$$\delta=\frac{1}{D^2} \qquad (8\text{-II})$$

II-3-3- المجهر الالكتروني الماسح (SEM/EDX):

يعد الفحص المجهري الإلكتروني الماسح أداة قوية جدًا في مجال علم المواد، لأنه يسمح بالوصف المورفولوجي وتحليل التركيب عند اقترانه بنظام تحليل الأشعة السينية.

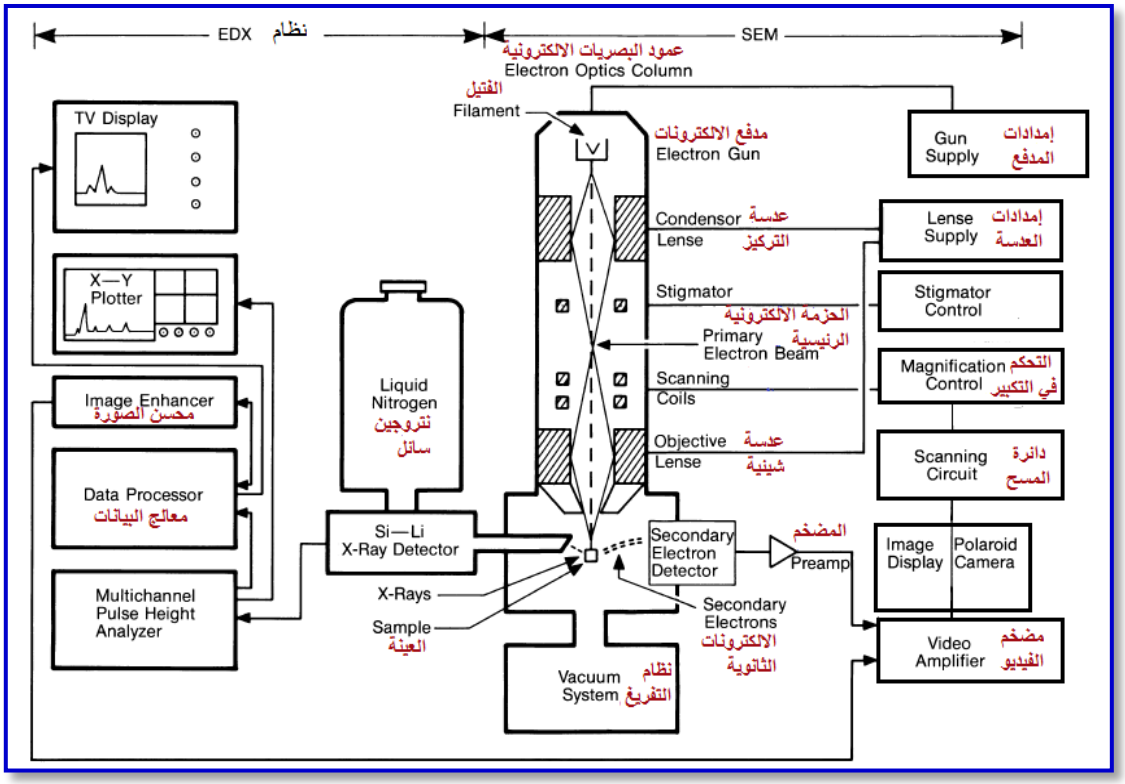
II-3-3-1- مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح:

يتألف المجهر الإلكتروني الماسح من عمود البصريات الإلكترونية ووحدة تحكم إلكترونية (الشكل(II-15)). توضع العينة بعد التحضير في الغرفة المخصصة لها داخل عمود البصريات الإلكترونية والتي تكون مفرغة من الهواء، يتم بعدها تشكيل الصورة بواسطة شعاع إلكتروني متولد داخليًا، حيث يتم إنشاء هذا الشعاع عن طريق تسخين خيوط التنغستن في المدفع الإلكتروني حتى تنبعث منه إلكترونات، و يتم تسريعها عبر العمود بجهد تسارع يتراوح بين 5 و30 KV، ثم تجزئته وتركيزه من خلال سلسلة من العدسات الكهرومغناطيسية في حزمة مركزة بدقة تقصف العينة. إن تفاعل حزمة الإلكترونات مع العينة يولد أشكالًا مختلفة من الإشعاعات مثل: الإلكترونات الثانوية، الأشعة السينية المميزة، إلكترونات اوجي (Auger electrons)، الإلكترونات المتشتته (Backscatter electrons)، والأشعة السينية المستمرة أو الخلفية (Bremsstrahlung).

في التحليل الجيولوجي، تستخدم في المقام الاول الإلكترونات الثانوية (صورة مجهرية SEM) والأشعة السينية المميزة (طيف EDX). و يتبدد ما تبقى من الإشعاع إلى حرارة أو يفقد في جدران غرفة العينة.

تتشكل الصورة الطبوغرافية ثلاثية الأبعاد (صورة مجهرية SEM) عن طريق جمع الإلكترونات (منخفضة الطاقة) الثانوية الناتجة عن الحزمة الأولية. أثناء اجتياز حزمة الإلكترون للعينة، يتم تجميع الالكترونات الثانوية المنبعثة بواسطة كاشف الالكترونات الثانوية المثبت في غرفة العينة، ومعالجتها بواسطة وحدة التحكم الإلكترونية، لتعطي في الأخير صورة مفصلة ومكبرة تعرض تضاريس السطح.

يتم الحصول على تحليل العناصر لعينة ما عن طريق جمع الأشعة السينية المميزة المتولدة أثناء قيام حزمة الإلكترونات بمسح العينة. يتم تثبيت كاشف الأشعة السينية بجوار كاشف الإلكترونات الثانوية (الشكل(II-15))، حيث كل عنصر في العينة ينتج أشعة سينية ذات طاقات وأطوال موجية مميزة له. كما يمكن تحليل هذه الأشعة السينية بطريقتين إما باستعمال كاشف حساس للطاقة في نظام تشتت الطاقة (EDX)، أو عن طريق تشتت الأشعة السينية حسب الطول الموجي باستخدام كاشف البلورة (WDX)[17،18].



الشكل(II-15): رسم تخطيطي للمجهر الالكتروني الماسح ونظام تشتت الأشعة السينية [17].

II-3-3-2- تحضير العينة:

يتم أخذ كمية صغيرة من المسحوق وذرها فوق ملصق كربوني مزدوج الوجه مثبت فوق حامل من الألمنيوم، يتم بعدها إزالة الجسيمات الزائدة باستخدام وحدة تفريق الجسيمات، مما يسمح بتوزيع متجانس للعينة على الملصق، مع مراعات جفافه قبل إدخاله في الجهاز لمنع انجراف العينة داخله.

II-3-3-3- المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل:

استعمل في هذا العمل المجهر الإلكتروني الماسح (Quattro ESEM)، المصنع من شركة (Thermo Fisher)، والمتواجد على مستوى الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية والكيميائية (CRAPC) بجامعة الأغواط. (الشكل(II-16)).

الشكل(II-16): المجهر الإلكتروني الماسح المستخدم في العمل.

للتأكد من تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوين المركبات، تمت الاستعانة بمطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية (Zeiss Smart EDX)، حيث يعطي صورًا لمخطط توزيع طيف الطاقة للعناصر، مرفقًا ذلك بجدول مثبت فيه النسب الوزنية والذرية لكل عنصر تم الكشف عنه، هذا المطياف متواجد على مستوى الأرضية التقنية للتحاليل الفيزيائية الكيميائية (CRAPC) بجامعة ورقلة.

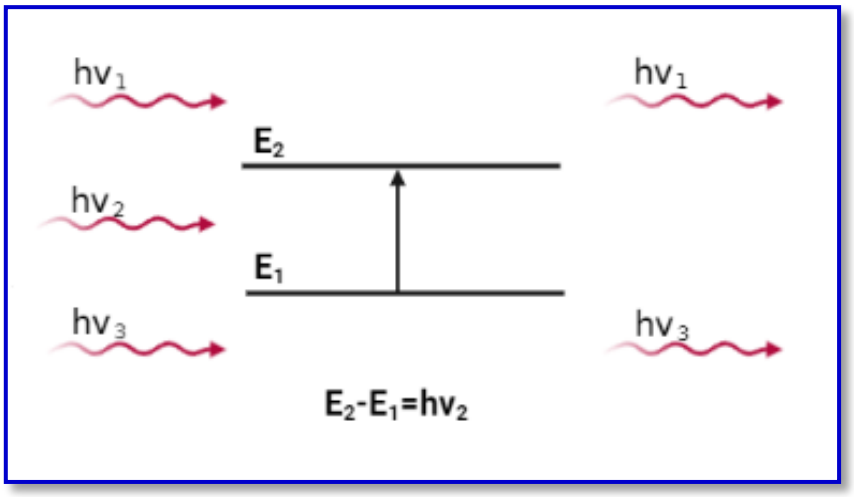
II-3-4- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أبسط أساليب التحليل الطيفي المتبعة في المخابر وأقلها تكلفة. تستخدم هذه التقنية لتحديد هياكل بعض الجزيئات البسيطة وللتعرف على المجموعات الوظيفية في المركبات الكيميائية، كما توفر معلومات عن طبيعة الروابط الكيميائية والتي يمكن بواسطتها التعرف على المركبات المختلفة، ذلك لأن كل مركب له بصمة خاصة به تميزه على باقي المركبات.

II-3-4-1- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتزالجزيئات طبيعيًا حول مواضع توازنها، ولكن بسعات ضعيفة جدًا، فعندما تسلط على المادة اشعة تحت الحمراء فإن جزيئاتها تتجاوب مع تواتر الفوتون الوارد إذا كان تواتر هذا الفوتون موافق لتواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزئ حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلي حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة إهتزاز. الشكل (II-17) يمثل مخطط هذه الظاهرة.

الفوتون ذو الطاقة hv_2 المساوية لطاقة انتقال الجزئ من حالة اساسية الى حالة مثارة (E_2-E_1) هو الوحيد الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث.



الشكل(II-17): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء.

يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلي ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزئ، حيث يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزئ فإنه يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [19].

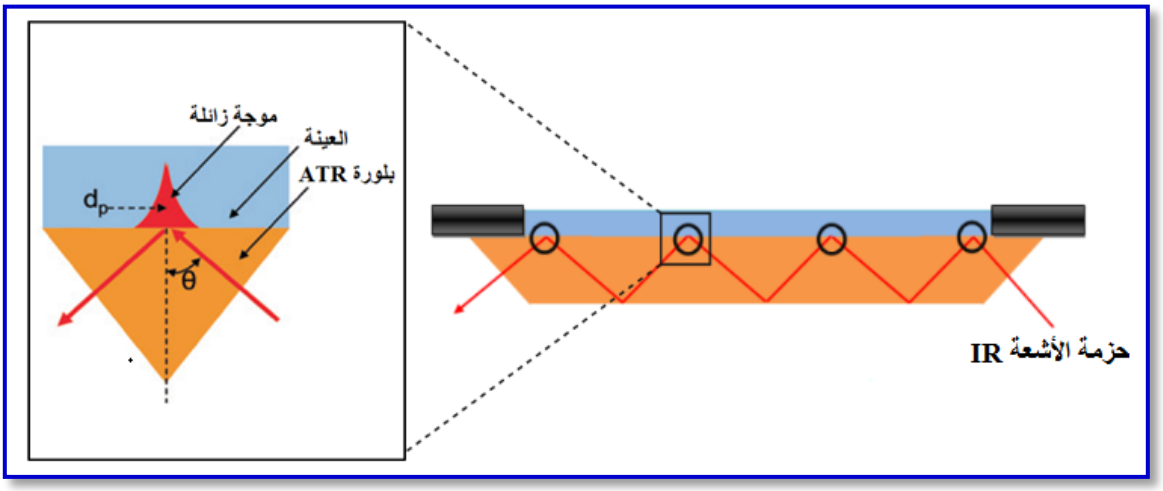
II-3-4-2- تقنية ATR (Attenuated Total Reflectance):

يطلق على هذه التقنية توهن الإنعكاس الكلي أو الإنعكاس الداخلي و هي الطريقة الأكثر استخدامًا، حيث تمكن هذه التقنية من فحص العينات بطريقة مباشرة و تحديد المجموعات الوظيفية المتواجدة في المركبات، في حالة ATR يتم تحليل العينة في حالتها الفيزيائية دون إعدادها على خلاف طريقة (FT-IR)، التي تهتم بطريقة تحضير العينات وخاصة العينات الصلبة منها، التي تعالج بتشكيل أقراص شفافة من مادة منفذة للأشعة تحت الحمراء(KBr).

II-3-4-3- مبدأ عمل مطياف IR-ATR:

يتم توجيه حزمة من الأشعة تحت الحمراء الى بلورة ATR بزاوية معينة تعرف بالزاوية الحرجة، حيث تخضع الحزمة إلى انعكاسات داخلية متعددة على سطح البلورة عندما تكون زاوية السقوط في الواجهة بين العينة والبلورة أكبر من الزاوية الحرجة (معامل انكسار البلورة أكبر من معامل انكسار العينة الملامسة لها).

تنشئ هذه الانعكاسات موجة زائلة، تمتد إلى العينة على بعد يتراوح بين 0.5 و5µm فوق البلورة (انظر الشكل (II-18)). تمتص العينة طاقة هذه الموجة، ليتم نقل الطاقة المخففة لكل موجة زائلة مرة أخرى إلى حزمة الأشعة تحت الحمراء، ثم يتم جمع الحزمة عند خروجها من البلورة بواسطة الكاشف. بعد ذلك، ينتج النظام طيفًا للأشعة تحت الحمراء[20].



الشكل(II-18): مبدأ عمل جهاز IR-ATR.

II-3-4-4- مطياف الأشعة تحت الحمراء المستعمل:

بغرض متابعة ومعرفة آلية إنتزاع المواد العضوية من العينات بعد التحضير، تم تحليل العينات في مطياف (ATR) من نوع (IRSpirit) كما هو موضح في الشكل (II-19)، المصنع من شركة (SHIMADZU)، الموجود بكلية العلوم جامعة فرحات عباس سطيف، الذي يعمل في المجال الطيفي للأشعة تحت الحمراء المتوسطة cm^{-1} [400-4000].

الشكل(II-19): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء(IR-ATR).

كما تم أيضًا استعمال مطياف من نوع (Thermo Fisher Nicolet is5)، الموجود على مستوى قسم الفيزياء بكلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي.

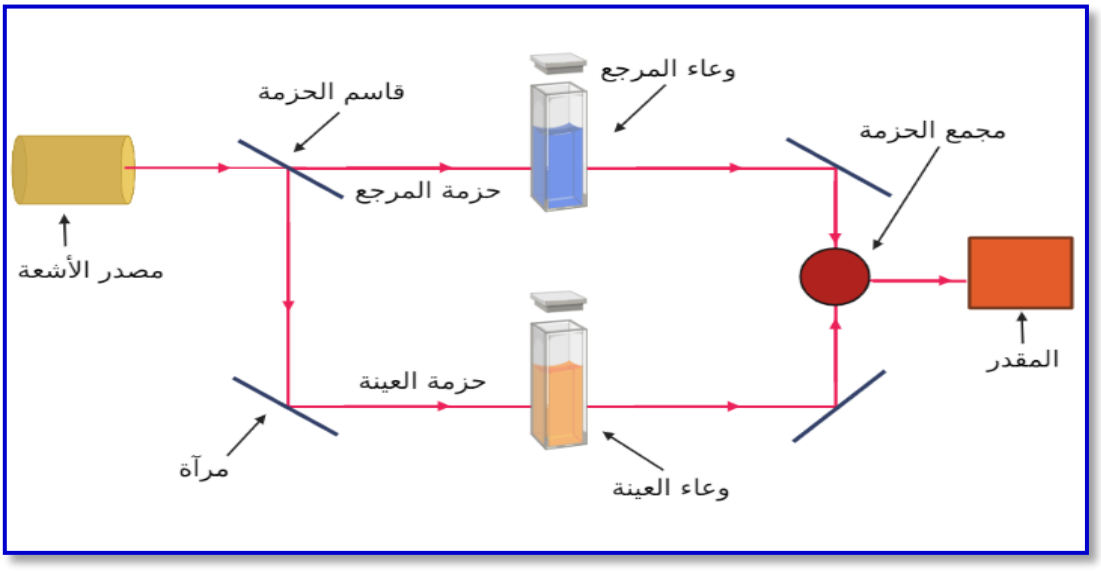
II-3-5- مطيافية الأشعة المرئية ـ فوق البنفسجية (UV-Vis):

تلعب الدراسة الضوئية دورًا هامًا في معرفة الطبيعة الضوئية للمساحيق، إذ تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة، وتمتاز الطرق الضوئية بكونها غير مدمرة للعينة بالإضافة إلى انها تتعامل مع كميات صغيرة.

يرتكز مبدأ التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية على تفاعل العينة مع الضوء الوارد الذي قد ينفذ جزء منه أو يمتص فالامتصاص يؤدي الى اضطراب البنية الالكترونية للمادة، ما يفسر بانتقال الاكترونات من مستوي طاقي منخفض الى آخر أعلى ضمن المجال المرئى وفوق البنفسجى من الطيف الكهرومغناطيسي [21].

II-3-5-1- مبدأ عمل مطياف الأشعة المرئية ـ فوق البنفسجية:

يتم توجيه موجة الاشعاع الصادر من منبع ضوء UV-Vis بعد توحيده، ثم تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الحزمة إلى حزمتين ذات شدة متساوية إحداهما تمر خلال وعاء لا يحتوى على المذيب، وتسمى هذه الحزمة بحزمة المرجع، أما الحزمة الثانية فتمر خلال العينة وتسمى بحزمة العينة. تجمع الحزمتين بواسطة مجمع الحزمة ثم تمرر إلى المقدر بحيث تتم مقارنة شدة كلا الحزمتين في نفس الوقت ونظرًا لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساوي في كلا المسارين، لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن الامتصاص الذى حصل بواسطة المادة المراد تحليلها فقط [22].



الشكل(II-20): رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل مطياف الأشعة المرئية ـ فوق البنفسجية.

II-3-5-2- مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية المستعمل:

قصد تقدير الفجوة الطاقية للمساحيق المحضرة تم استعمال مطياف ضوئي UV-1900 مزدوج الحزمة، المصنع من طرف شركة Shimadzu، الموجود بمخبر البحث LEVRES بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، والذي يعمل في المجال الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية [190-1100]nm. كما هو مبين في الشكل (II-21).

الشكل(II-21): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.

II-3-5-3- الفجوة الطاقية:

تعرف الفجوة الطاقية بأنها فسحة الطاقة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وتكون اقل فترة يتواجد فيها الإلكترون[23]. بعبارة اخرى هي الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل، ويمكن حساب قيمة الفجوة الطاقية من خلال نموذج Tauc كالآتي [24]:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = A\left(h\upsilon - E_g\right) \qquad (9\text{-II})$$

حيث:

- α: معامل الامتصاص.
- $h\upsilon$: طاقة الفوتون الوارد.
- A: ثابت.
- E_g: الفجوة الطاقية.

نظريًا، عندما يكون $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$ فإن $h\upsilon = E_g$ ولهذا يتم تعيين قيمة E_g بمعرفة قيمة معامل الامتصاص، بعدها يمكننا رسم منحنى تغير $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ وبمد المستقيم المماسي للمنحنى الناتج

ليقطع محور طاقة الفوتون وذلك عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$ ومنه يمكن الحصول على قيمة الفجوة الطاقية من نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل.

II-4- التحلل الضوئي المحفز:

II-4-1- الجزء النظري:

II-4-1-1- تعريف التحفيز الضوئي(Photocatalysis):

ينقسم (Photocatalysis) الى قسمين هما: (Photo) وتعني الضوء و(Catalysis) وتعني التحفيز، ويعرف على أنه تفاعل يُستعمل فيه الضوء لتنشيط مادة تعمل على إنتاج مؤكسدات قوية. عند امتصاص الفوتونات الضوئية تنتقل الجزيئات من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة، وتُعرف هذه المادة بالمحفز(Catalyst)، حيث يستمر في الأكسدة ويعمل على كسر الروابط في المواد العضوية السامة ويحولها إلى مواد بسيطة وهي ثاني أكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O وتسمى هذه العملية بالمعدنة (Mineralization). وتتلخص مراحل عملية التحفيز الضوئي كما يلي:

1- إثارة المحفزضوئياً.
2- نقل جزيئات الملوث إلى سطح المحفز الضوئي .
3- تفاعلات التحلل الضوئي.

II-4-1-2- آليات عملية التحلل الضوئي المحفز:

عند تسليط ضوء ذو طاقة مساوية أو أكبر من الفجوة الطاقية للمواد شبه الناقلة (SC) أي $E \geq E_g$ ، فإن الالكترون الممتص للطاقة في حزمة التكافؤ (VB) ينتقل إلى حزمة التوصيل (CB) تاركًا خلفه فجوة موجبة. يمكن لهذه الشحنات $(e^-.h^+)$ الإنتقال إلى سطح شبه الناقل مع إحتمالية إتحاد الشحنات مرة أخرى أو مساهمتها في تفاعلات الأكسدة والإرجاع مع الجزيئات الموجودة في الماء والقريبة من سطح شبه الناقل مكونة جذور حرة. عند وجود مواد قابلة للأكسدة (مستقبلات الكترونات A) ومواد قابلة للإرجاع (مانحات الكترونات D) قريبة من سطح شبه الناقل فإن هذه المواد يمكن أن تخضع لسلسلة التفاعلات الآتية التي تمثل آلية عمل التحفيز الضوئي [25]:

- عند امتصاص شبه الناقل ضوءًا بطاقة كافية (طاقة الضوء الساقط) تتشكل زوج الشحنات المتعاكسة $(e^-.h^+)$ مع احتمال إعادة إتحادها (Recombinaison):

$$\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow (e^- + h^+) \qquad (10\text{-II})$$

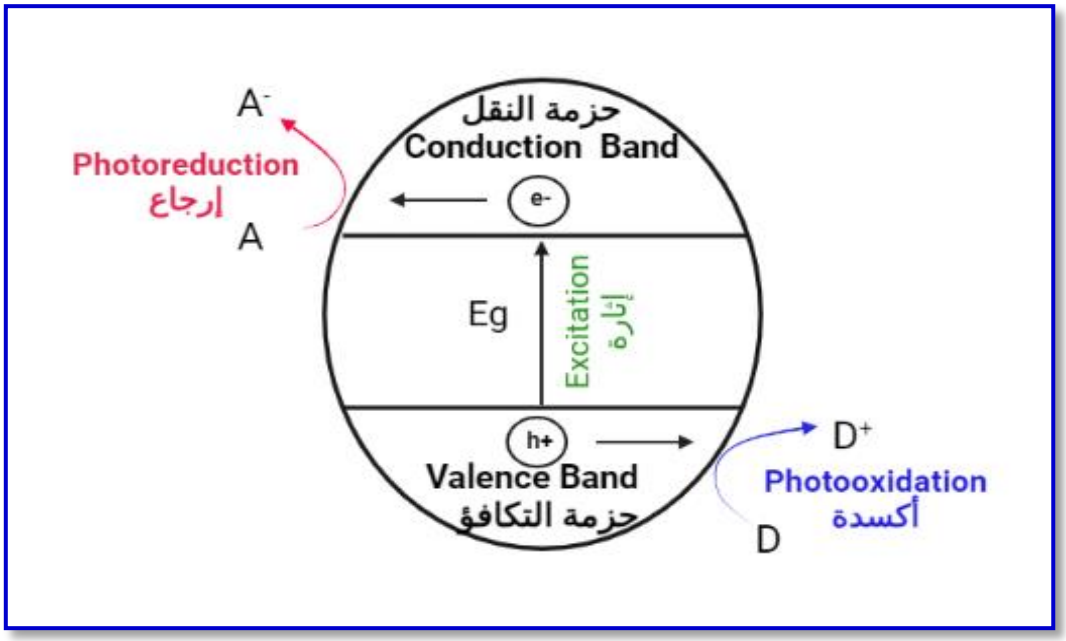
- يمكن للفجوة الموجبة (h^+) تكوين جذر الهيدروكسيل الحر (OH^*) عن طريق تفاعلها مع الماء على سطح شبه الناقل:

$$D + (h^+) \rightarrow D^{*+} \qquad (11\text{-II})$$

$$H_2O + (h^+) \rightarrow OH^{*-} + H^+ \qquad (12\text{-II})$$

- أكسدة مانحات الالكترونات (D) اما بالشحنة مباشرة و ارجاع مستقبلات الالكترونات (A) بالشحنة السالبة:

$$A + \left(e^{-}\right) \rightarrow A^{*-} \qquad (13\text{-II})$$



الشكل(II-22): عملية الأكسدة والارجاع على سطح شبة الناقل.

II-4-1-3- العوامل المؤثرة في عملية التحلل الضوئي المحفز:

يوجد العديد من العوامل المؤثرة على عملية التحلل الضوئي المحفز منها ما هو مرتبط بالمحلول الملوث في حد ذاته ومنها ما يتعلق بالمحفز المستعمل في العملية.

II-4-1-3-1- خصائص المحفز:

تلعب البنية والشكل المورفولوجي للمحفز دورًا رئيسيًا في تحقيق نشاط عالي و بالتالي زيادة في كفاءة التحلل الضوئي.على سبيل المثال، وجد Thi To Nga Phan وآخرون. [26] أن $LaFeO_3$ على شكل حبيبات كروية (spherical shaped) يمتلك نشاطا تحفيزيا ضوئيا أعلى من $LaFeO_3$ ذو الحبيبات المستطيلة (rectangular shape). وبالمثل، ذكر Saravanan وآخرون. [27] أن عينات ZnO على شكل حبيبات كروية (spherical shaped) أظهرت كفاءة أعلى مقارنة مع عينات ZnO ذو حبيبات ذات شكل مغزل أوقضيب (the spindle and rod-shaped) بسبب مساحة سطحها الأكبر. بعبارة أخرى، من المعروف أن عملية الأكسدة الضوئية تحدث بشكل أساسي على سطح المحفزات الضوئية، وبالتالي فإن خصائص السطح المحسنة تؤثر بشكل كبير على كفاءة المحفزات.

II-4-1-3-2- تطعيم المحفز:

من أجل تحسين الفعل التحفيزي لأكسيد $LaFeO_3$ والاستفادة القصوى من الطاقة الشمسية، تتجه الأبحاث الحديثة في مجال التحلل الضوئي المحفز إلى تطعيمه بكاتيونات المعادن الانتقالية (Ag, Ca, Ti, Cu, Mn, Bi, Co) وكاتيونات معادن الأتربة النادرة (Sm, Pr, Nd, Gd)، الهدف من تطعيم في هذه الحالة هو تخفيض الفجوة الطاقية لقيمة أقل، وبالتالي يؤدي إلى انزياح طول الموجة إلى المجال المرئي ($\lambda > 400nm$)، الأمر الذي يؤدي إلى تحسين كفاءة أكسيد $LaFeO_3$ كمحفز ضوئي، كما يمكننا من استفادة أكبر من الطاقة الشمسية والاستغناء عن منابع أشعة الـUV، الأمر الذي ينعكس إيجاباً على اقتصادية عملية المعالجة.

II-4-1-3-3- كمية المحفز:

تؤثر كمية المحفز المضافة إلى المحلول على معدل التحلل الضوئي، فعندما تكون هناك زيادة في كمية المحفز تزداد عدد المواقع النشطة على سطحه، وبذلك يتم زيادة معدل التحلل الضوئي. وتجدر الإشارة إلى أن زيادة كمية المحفز إلى ما بعد التركيز الأمثل يؤدي إلى انخفاض معدل التحلل، ويرجع ذلك إلى حجب جزيئات المحفز الأشعة عن بعضها البعض[28].

II-4-1-3-4- المساحة الفعالة:

عادة تستعمل المحفزات الضوئية بشكلين مختلفين، بحيث تكون اما على شكل أغشية رقيقة مرسبة فوق صفائح زجاجية أو خزفية، بالتالي تكون مساحتها الفعالة صغيرة، أو في شكل مساحيق تتميز بمساحة فعالة أكبر، مما يسمح بالحصول على مردود افضل في عملية التحفيز، لكن استخدامها يكون مصحوب بعوائق أهمها هو تصفية المحلول من المسحوق المحفز بعد انتهاء العملية.

II-4-1-3-5- التركيز الابتدائي للصبغة:

بينت العديد من الدراسات أن الزيادة في تركيز الأصباغ يؤدي إلى انخفاض في نسبة تحللها، وقد فُسر هذا التأثير بانخفاض نسبة المواقع النشطة الموجودة على سطح المحفز، بسبب اشغالها من قبل جزيئات المادة العضوية. كما يجدر التنويه أنه كلما زاد تركيز الصبغة زادت نسبة الامتزاز على حساب امتزاز الأنواع الأخرى كالماء وشوارد الهيدروكسيل، حيث احتلت جزيئات الصبغة معظم المواقع النشطة على سطح المحفز، مقللة عدد هذه المراكز المتاحة لغيره من الجزيئات، الأمر الذي أدى إلى انخفاض في توليد جذور الهيدروكسيل وهي المسؤولة بشكل رئيسي عن عملية تحلل الصبغة [29].

II-4-1-3-6- شدة الأشعة الضوئية:

يعتمد معدل التحلل الضوئي في الغالب على مصدر الضوء وشدته حيث تتناسب سرعة تفاعل التحلل الضوئي المحفز مع الكثافة الضوئية تناسباً طردياً مما يؤكد آلية عمل المحفز[30]، حيث أن زيادة فعالية المحفز بزيادة الكثافة الضوئية هو أمر ناتج عن ازدياد الشحن المتشكلة.

وتجدر الإشارة إلى أن هناك عوامل مؤثرة في عملية التحفيز الضوئي لم يتم التطرق لها من بينها درجة الحرارة، درجة حموضة الوسط (pH)، عملية الخلط، زمن التعرض للإشعاعات...إلخ.

II-4-2- الجزء العملي:

II-4-2-1- تحضير المحاليل الملوثة:

في هذه الدراسة استخدم الملوث العضوي السام أحمر الكونغو ذو الصيغة الكيميائية $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ والكتلة المولية 696.66 g/mol، وهو من أكثر المواد الصبغية المستعملة في المجال الصناعي. بغية الحصول على محلول ملوث بتركيز C=50mg/L، يتم إضافة 50mg من مسحوق أحمر الكونغو إلى 1L من الماء المقطر، و يمزج المحلول جيدا بواسطة مخلاط مغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة. كما تم أيضاً بنفس الطريقة تحضير محلول بتركيز $C=4.10^{-5}$mol/L من الملوث العضوي "o-toluidine blue" ذو الصيغة الكيميائية $C_{15}H_{16}CIN_3S$ والكتلة المولية 305.82 g/mol.

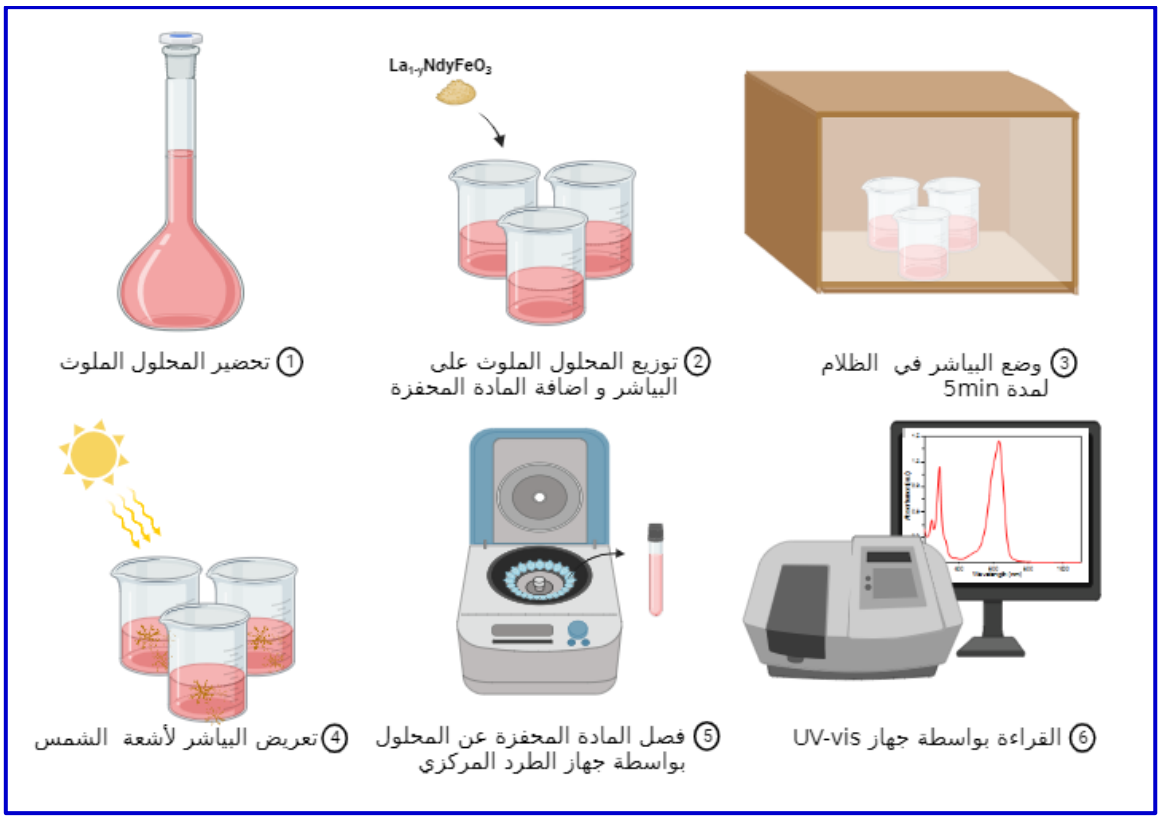
II-4-2-2- تجارب التحلل الضوئي المحفز:

❖ تجربة 1:

نقوم بوزن كميات mg (m_3=7.5، m_2=5، m_1=2.5) من المركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم Nd بالنسب (0.025، 0.05 و0.075)، والتي تستعمل كمحفزات وتوضع في البياشر المحتوية على 5ml من المحلول المائي للملوث أحمر الكونغو بتركيز C=50mg/L. يتم بعدها اداخالها في غرفة مظلمة لمدة 5min، ثم توضع تحت أشعة الشمس في الفترة الصباحية للأوقات الزمنية التالية: 10min، 20min، 30min، 1h و2h ثم يتم ادخالها في جهاز الطرد المركزي لمدة 5min بسرعة دوران 3000 دورة / الدقيقة، ومن ثم تُقرأ في مطياف UV-vis عند 498nm. المخطط الموضح في الشكل (II-23) يلخص المراحل السابقة.

❖ تجربة 2:

يبدأ العمل التجريبي بإضافة 5mg من مسحوق $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x = 0,0.2, 0.4, 0.6,0.8) إلى 5ml من المحلول المائي للملوث "O-toluidine blue" بتركيز $C=4.10^{-5}$mol/L الموضوعة مسبقًا في بيشر. يتم بعدها اداخاله في غرفة مظلمة لمدة 5min، بعد ذلك يتم تعريضه لأشعة الشمس لفترات زمنية مختلفة min (10, 20, 30, 60) عند درجة حرارة الغرفة ودرجة حموضة معتدلة. ثم يتم فصل المحفز بواسطة جهاز الطرد المركزي لمدة 5min بسرعة دوران 3000 دورة / الدقيقة، ويستخدم مطياف UV-vis للكشف عن قيم الامتصاصية عند 629 nm.



الشكل(II-23): أهم مراحل التحضير لدراسة التحلل التحفيزي الضوئي.

وللحصول على كفاءة إزالة الملوث D يتم استخدام المعادلة التالية[31]:

$$D(\%) = \frac{(C0-Ct)}{C0} \times 100 \qquad (14\text{-II})$$

حيث:

- C_0: التركيز الابتدائي.
- C_t: التركيز اللحظي للملوث.

II-5- خلاصة:

لقد إشتمل هذا الفصل على شرح مفصل للعمل التجريبي الخاص بتصنيع مساحيق البيروفسكايت إعتمادًا على طريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method)، إضافة إلى تقديم عرض حول طرق معاينة المساحيق المتحصل عليها وذلك إبتغاء تحديد مختلف الخواص البنيوية والضوئية الخاصة بها، بالإضافة الى ذلك تم التعرف على التحلل الضوئي المحفز، آلياته والعوامل المؤثرة عليه.

قائمة مراجع الفصل الثاني

[1] S. Sakka, " handbook of sol–gel science and technology: Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products ", Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, (2005).

[2] Y. A. Mohamad, "Synthesis and spectroscopic characterization of GGG nanocrystals, doped with neodymium and chromium for high power solid state lasers", Doctoral thesis, Higher Institute for Applied Science and Technology, Damascus, Syria (2016).

[3] ب. فرحات، "تحضير ودراسة مرشحات انطلاقا من مواد خزفية مكونة أساسا من الكاولان والدولوما"، جامعة منتوري- قسنطينة، رسالة دكتوراه، الجزائر (2005).

[4] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker and C. Baerlocher, " Structure Determination from Powder Diffraction Data", Oxford Univers Press, (2002).

[5] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, "Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath", Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430, (2016).

[6] S. M. Lawson, "Radiation Damage and Helium Bubble Formation in A-site Deficient $Ca_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ Perovskite Ceramics", Doctoral thesis, University of Sheffield, (2018).

[7] Luca Lutterotti, "Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction", Journal of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (Elsevier), 268, p.334–340, (2010).

[8] M. bortolotti, L. lutterotti and I. lonardelli, " Rex: a computer program for structural analysis using powder diffraction data",Journal of Applied Crystallography, 42, P.538-539, (2009).

[9] S .Bekhbekh, " Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique", Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine- Algérie, (2012).

[10] L. Lutterotti, "Introduction to diffraction and the Rietveld method", University of Trento - Italy, (2012).

[11] J.Rodriguez-Carvajal, "Magnetic structure determination from powder diffraction using the program FullProf", in Applied Crystallography, World Scientific, p. 30-36, (2001).

[12] A.C. larson and R.B. von dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", los alamosnational laboratory report laur, P.86-748, (2000).

[13] V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, "crystallo-graphic computing system JANA 2006: General features", the journal Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, Vol. 229(5), P.345-352,(2014).

[14] J. Dzik, A. Lisinxka-czekaj, A. Zarycka, D. Czekaj, "study of phase and chemical composition of $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ powders derived by pressure less sintering", archives of metallurgy and materials, Vol 58, No. 4, P 1371-1376, (2013) .

[15] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addition Wesely, London, (1978).

[16] G. Williamson, R. Smallman, "III. Dislocation densities in some annealed and coldworked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum", Philosophical Magazine 1(1) , P. 34-46, (1956).

[17] Joann E. Welton, SEM Petrology Atlas , The American Association of Petroleum Geologist Tulsa , Oklahoma 74101, U.S.A,p. 3-5 ,(2003).

[18] SEM, scanning Electron Microscope A toZ, basic Knowledge for using the sem, GEOLpp3.

[19] B. Stuart, " Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", University of Technology, Sydney, Australia (2004).

[20] PerkinElmer Life and Analytical Sciences,"FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR) (TECHNICAL NOTE) ", Retrieved from PerkinElmer Life and Analytical Sciences website: https://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf

[21] A. Ben Haoua, "Caractérisation des couches minces de SnO_2 élabore par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires", thèse de doctorat, université Kasdi Merbah -Ouargla, Algérie (2016).

[22] المؤسسة العامة للتدريب التقني و المهني، "طرق التحليل الطيفي"، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، المملكة العربية السعودية، ص. 2 – 5، (1429ه).

[23] ص.ج محمد، ح خ رزيخ، م ش مرعي،" دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكادميوم (CdS) الرقيق"، المجلد3،العدد7، (2008).

[24] J. Tauc, A. Menth, "States in the gap", Journal of non-crystalline solids (Elsevier), 8,p. 569-585, (1972).

[25] U.G. Akpan, B.H. Hameed, " Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2: a review ",Journal of Hazardous Materials(Elsevier), 170, P. 520–529, (2009).

[26] T. T. N Phan, A. N. Nikoloski, P. A. Bahri, D. Li, "Optimizing photocatalytic performance of hydrothermally synthesized $LaFeO_3$ by tuning material properties and operating conditions ",Journal of Environmental Chemical Engineering (Elsev-ier), 6, P. 1209–1218, (2018).

[27] R. Saravanan, M. Mansoob Khan, Vinod Kumar Gupta, E. Mosquera, F. Gracia,a V. Narayanan, A. Stephen, "ZnO/Ag/CdO Nanocomposite for Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Industrial Textile Effluents ",Journal of Colloid and Interface Science, (2015).

[28] D. Zhang, S. Lv and Z. Luo, "A study on the photocatalytic degradation performance of a $[KNbO_3]_{0.9}$-$[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-d}]_{0.1}$ perovskite", The Royal Society of Chemistry, 10, 1275-1280, (2020).

[29] K. A. Alfalous, M. M. Aburzeza, S. A. Sasy, "Degradation of the Nile blue Dye thru Photocatalysis in the Presence of Titanium Oxide", Journal of Alasmarya University: Basic and Applied Sciences, Volume (5) Issue 1, (2020).

[30] R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, "Basic Principles Mechanism and Challenges of Photocatalysis", according to series editor, Springer Series on Polymer and Composite Materials (Springer), Cham, (2017).

[31] S. Meneceur, H. Hemmami, A. Bouafia, S.E. Laouini, M. L. Tedjani, D Berra, M. S. Mahboub, "Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red", Journal of Biomass Conversion and Biorefinery (Springer),(2022).

الفصل الثالث

دراسة مركبات البيرفسكايت

$La_{1-x}Bi_xFeO_3$

$(0 \leq x \leq 0.9)$

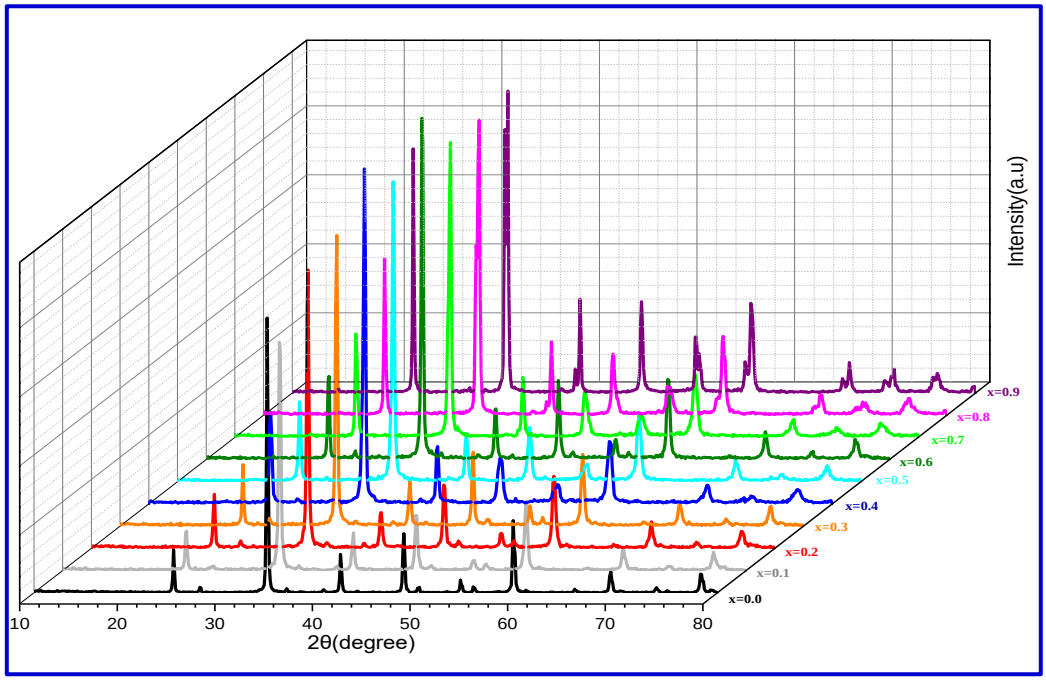
III-1- تمهيد:

يستعرض هذا الفصل أهم نتائج الدراسة البنيوية والضوئية، وكذا تحليلها ومناقشتها لكافة المركبات التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \le x \le 0.9)$، والتي تم تحضيرها بواسطة طريقة محلول-هلام (Modified Pechini Method). من جهة أخرى سيتم إيضاح مدى تأثير استبدال ذرات اللانثانيوم (La) بالبزموث (Bi) على المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية ، إضافة إلى عرض الإستنتاجات العلمية المنبثقة من مناقشة النتائج التجريبية.

III-2- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD):

III-2-1- أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) :

بعد استكمال جميع مراحل المعالجة الحرارية للمركبات، تم تحليلها بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية (PROTO AXRD Bencktop). فتحصلنا على مخططات الإنعراج الموضحة في الشكل (1-III).



الشكل(1-III): مخططات إنعراج الأشعة السينية للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_x\ Fe\ O_3$ حيث $(0 \le x \le 0.9)$.

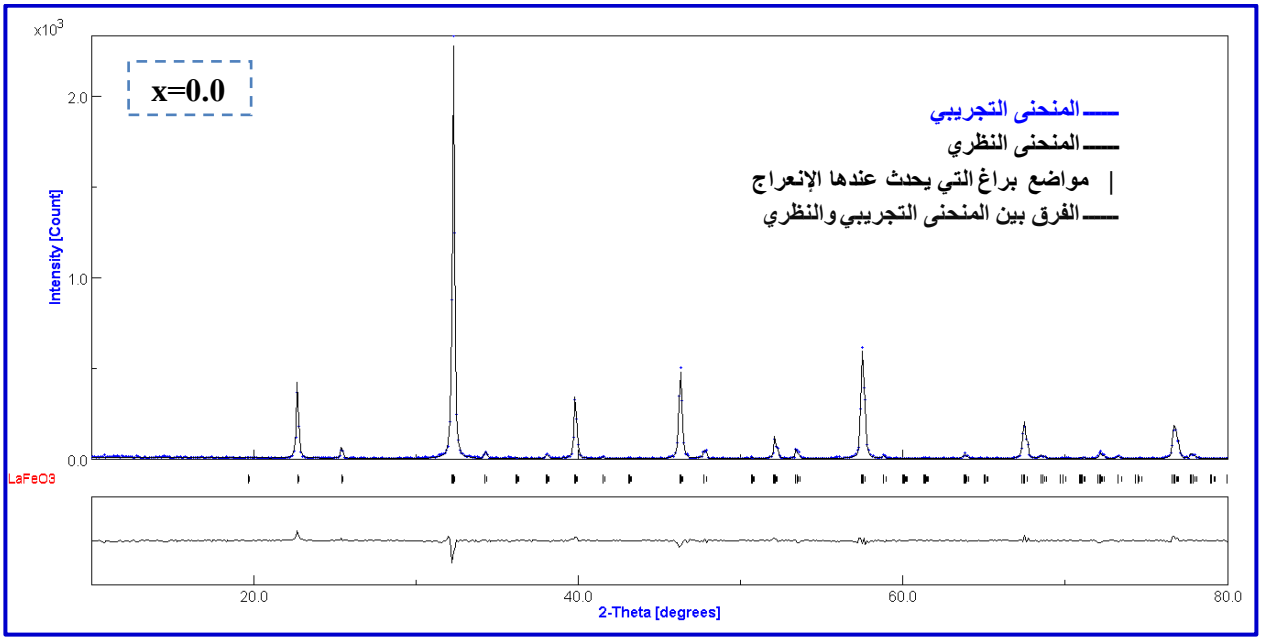
بعد تحديد الثابت β والذي يمثل العرض عند منتصف الشدة العظمى إنطلاقًا من نتائج الـ XRD، تم حساب حجم البليرات (D) من خلال علاقة شرر(Scherrer) وذلك من أجل كل المساحيق المحضرة. كما تم حساب كثافة الإنخلاع (δ) من خلال علاقة ويليامسون وسمولمان (Williamson and Smallman)، حيث لخصت النتائج في الجدول (1-III).

الجدول(1-III): حجم البليرات وكثافة الإنخلاع للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \le x \le 0.9)$.

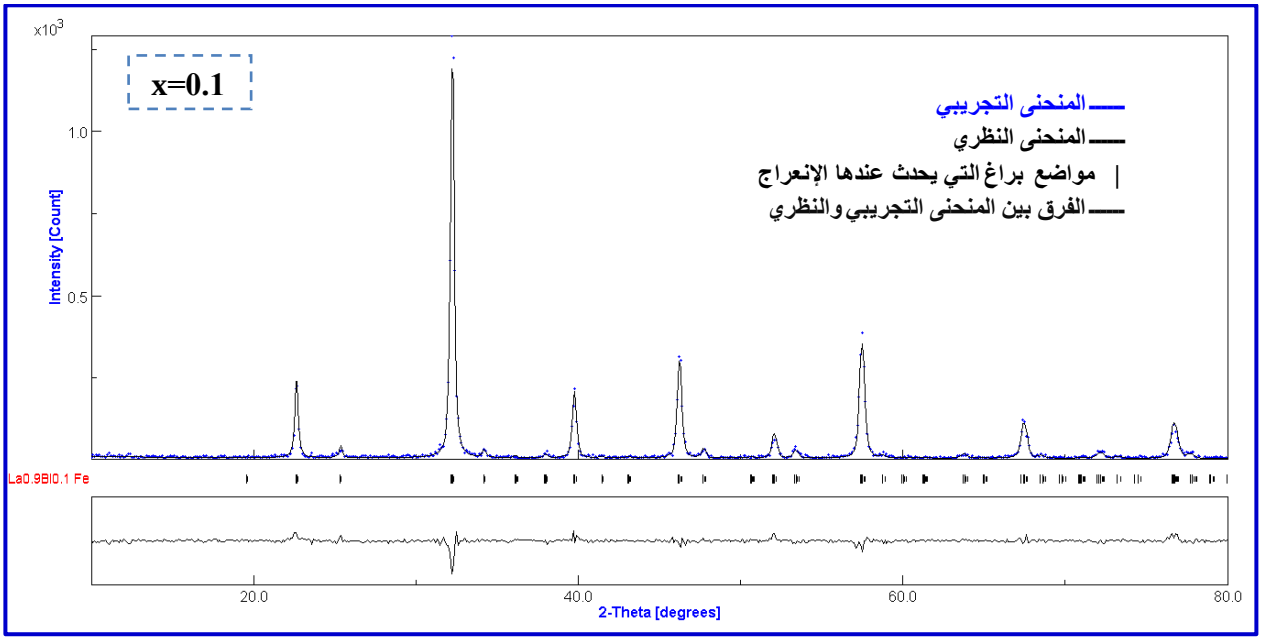
المركب	القمة (hkl)	2 θ (degree)	FWHM=β (degree)	الحجم البليرات D (nm)	D average (nm)	كثافة الإنخلاع δ (10^{11} / cm^2)
x=0.0	(002)	22.69	0.1735	48.75	42.72	0.54
	(112)	32.28	0.1626	53.11		
	(022)	39.79	0.1965	44.90		
	(004)	46.25	0.2065	43.67		
	(204)	57.49	0.2093	20.71		
x=0.1	(002)	22.52	0.2834	29.84	26.59	1.41
	(112)	32.10	0.3153	27.38		
	(022)	39.63	0.3372	26.15		
	(004)	46.10	0.3579	25.19		
	(204)	57.32	0.3875	24.39		
x=0.2	(002)	22.55	0.2407	35.14	29.33	1.16
	(112)	32.14	0.2862	30.16		
	(022)	39.65	0.3250	27.13		
	(004)	46.12	0.3088	29.20		
	(204)	57.35	0.3778	25.03		
x=0.3	(002)	22.54	0.2245	37.67	32.91	0. 92
	(112)	32.13	0.2532	34.09		
	(022)	39.64	0.2773	31.80		
	(004)	46.10	0.2644	34.10		
	(204)	57.34	0.3516	26.89		
x=0.4	(002)	22.47	0.3376	25.05	23.24	1.85
	(112)	32.05	0.3380	25.53		
	(022)	39.54	0.2707	32.55		
	(004)	45.97	0.5678	15.87		
	(204)	57.17	0.5496	17.19		
x=0.5	(002)	22.50	0.3119	27.12	24.63	1.64
	(112)	32.08	0.3198	26.99		
	(022)	39.57	0.3126	28.20		
	(004)	46.03	0.4487	20.09		
	(204)	57.24	0.4555	20.74		
x=0.6	(002)	22.53	0.2301	36.75	31.63	1.00
	(112)	32.11	0.2536	34.03		
	(022)	39.62	0.2899	30.41		
	(004)	46.09	0.2893	31.16		
	(204)	57.31	0.3662	25.81		
x=0.7	(002)	22.44	0.3123	27.08	23.17	1.86
	(112)	32.00	0.3596	23.99		
	(022)	39.49	0.2828	31.16		
	(004)	45.91	0.5550	16.23		
	(204)	57.11	0.5424	17.41		
x=0.8	(002)	22.40	0.2577	32.81	25.38	1.55
	(110)	31.94	0.4312	20.01		
	(022)	39.47	0.2327	37.86		
	(004)	45.83	0.5027	17.91		
	(204)	57.06	0.5154	18.32		
x=0.9	(002)	22.40	0.1811	46.69	35.55	0.79
	(110)	31.92	0.4231	20.39		
	(022)	39.47	0.1734	50.82		
	(004)	45.76	0.2553	35.27		
	(204)	57.03	0.3842	24.57		

III-2-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

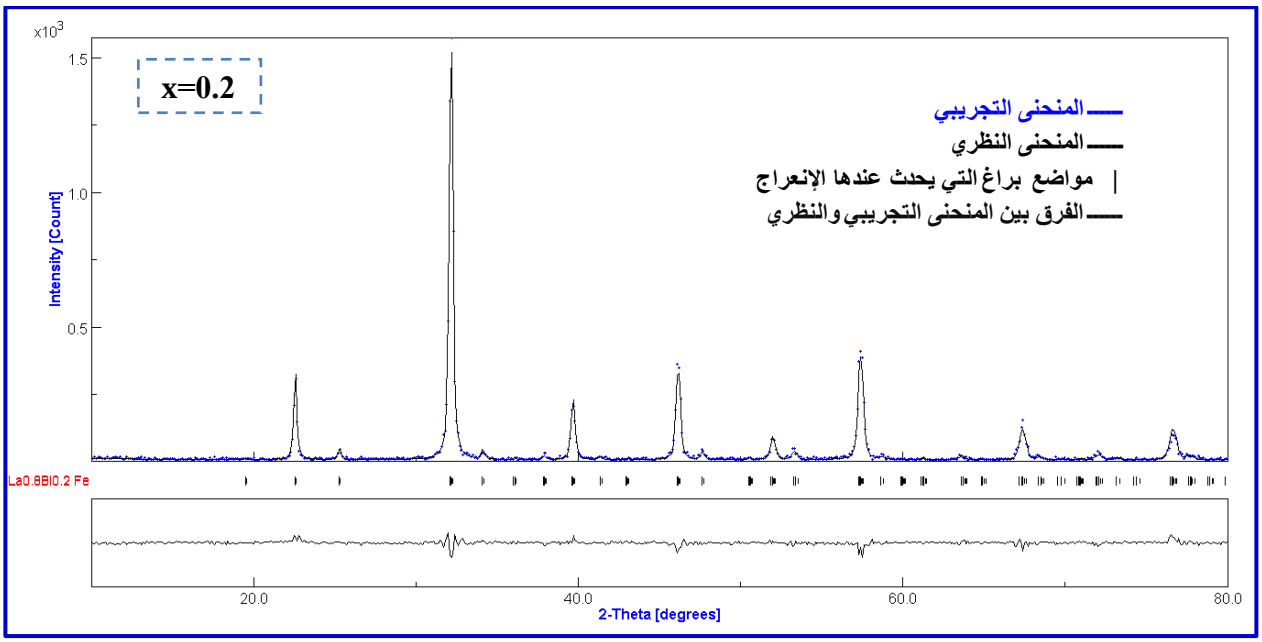
تمت عملية التحسين لـ "Rietveld" لجميع مخططات الانعراج لمركبات البيروفسكايت المحضرة باستخدام برنامج "MAUD" والنتائج موضحة في الأشكال (III-2)، (III-3)، (III-4)، (III-5)، (III-6)، (III-7)، (III-8)، (III-09)، (III-10)، (III-11):



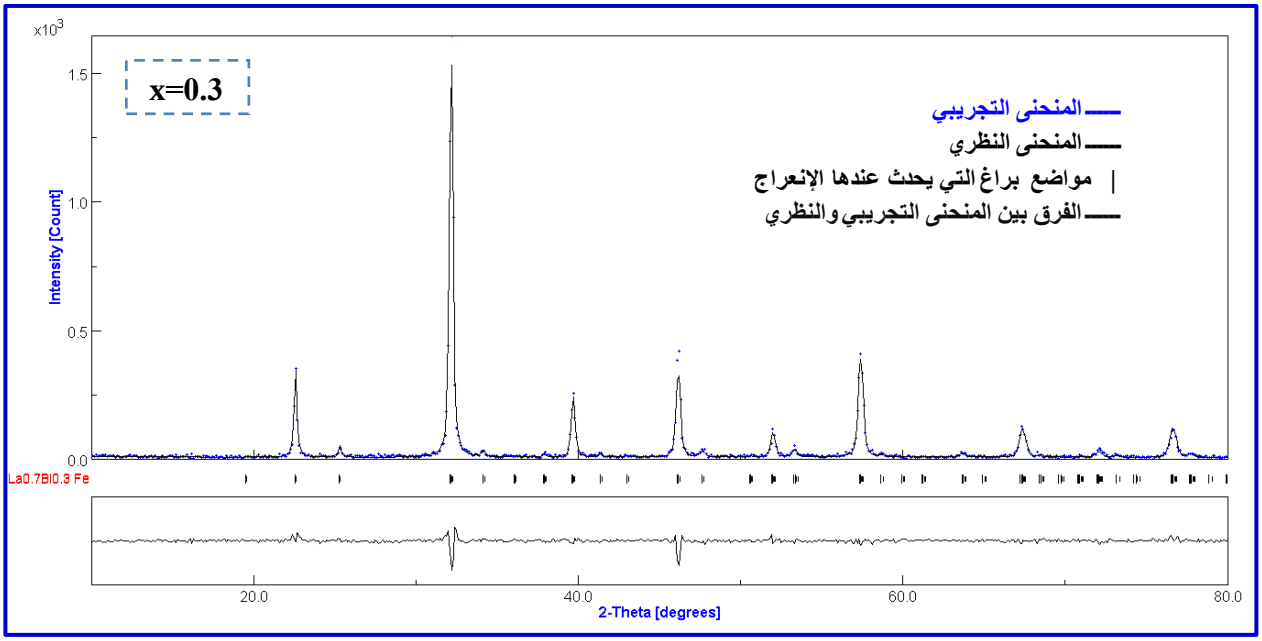
الشكل(III-2): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $LaFeO_3$.



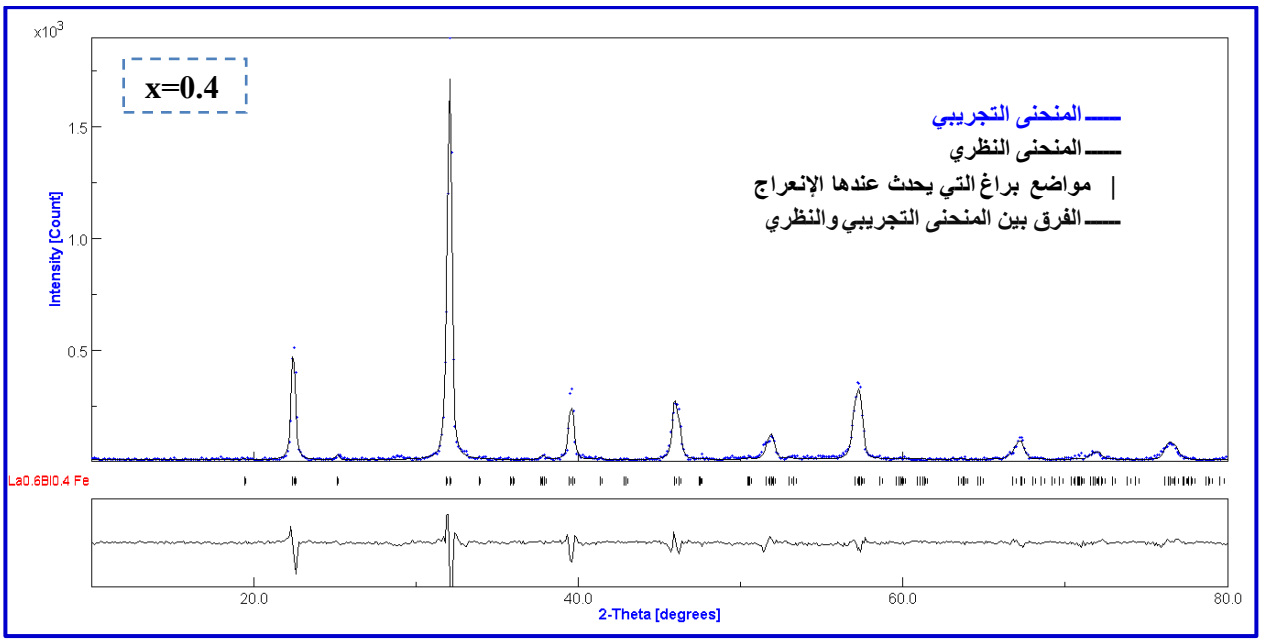
الشكل(III-3): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$.



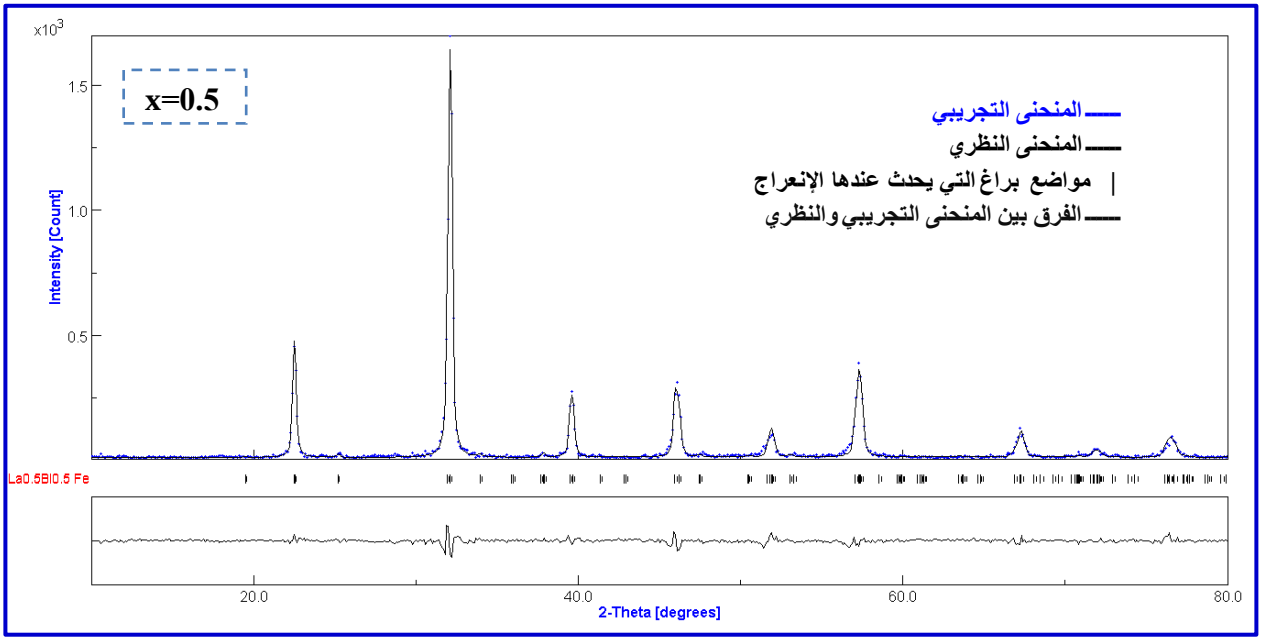
الشكل(III-4): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$.



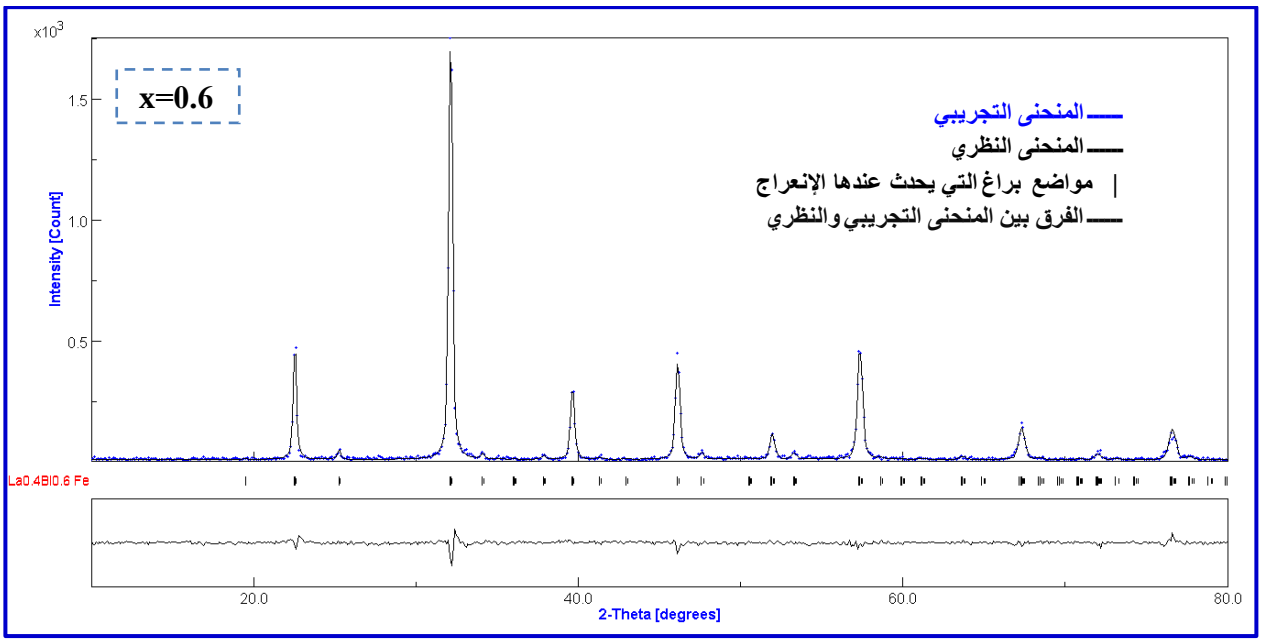
الشكل(III-5): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$.



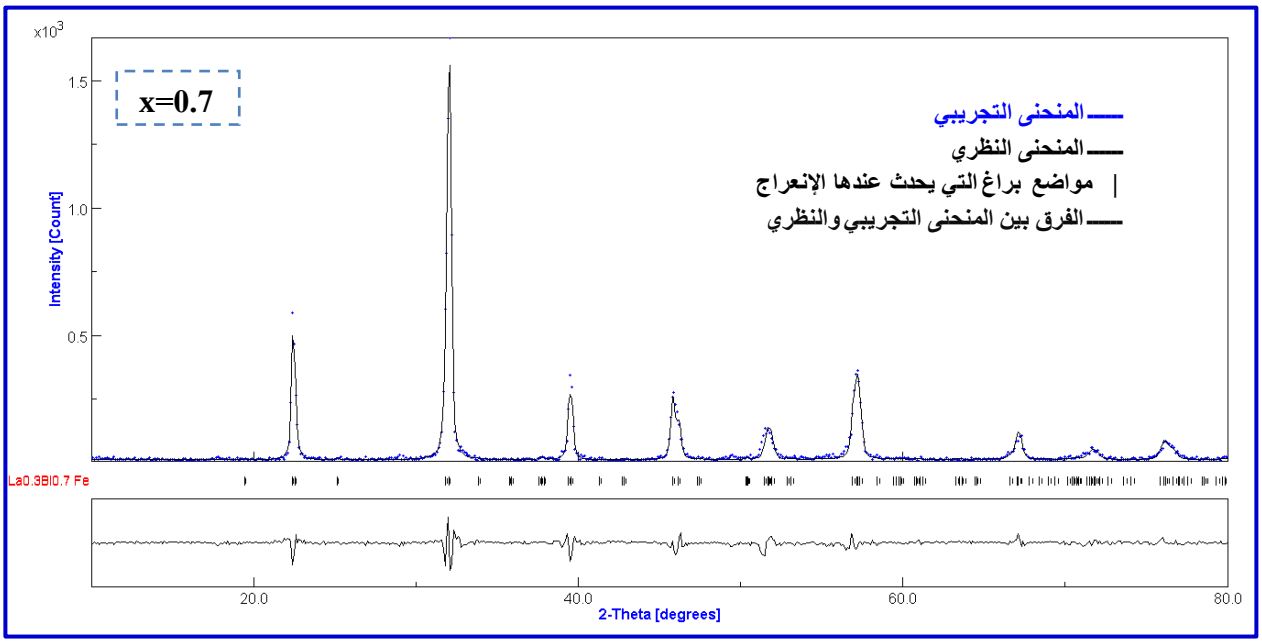
الشكل(III-6): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.6}Bi_{0.4}FeO_3$.



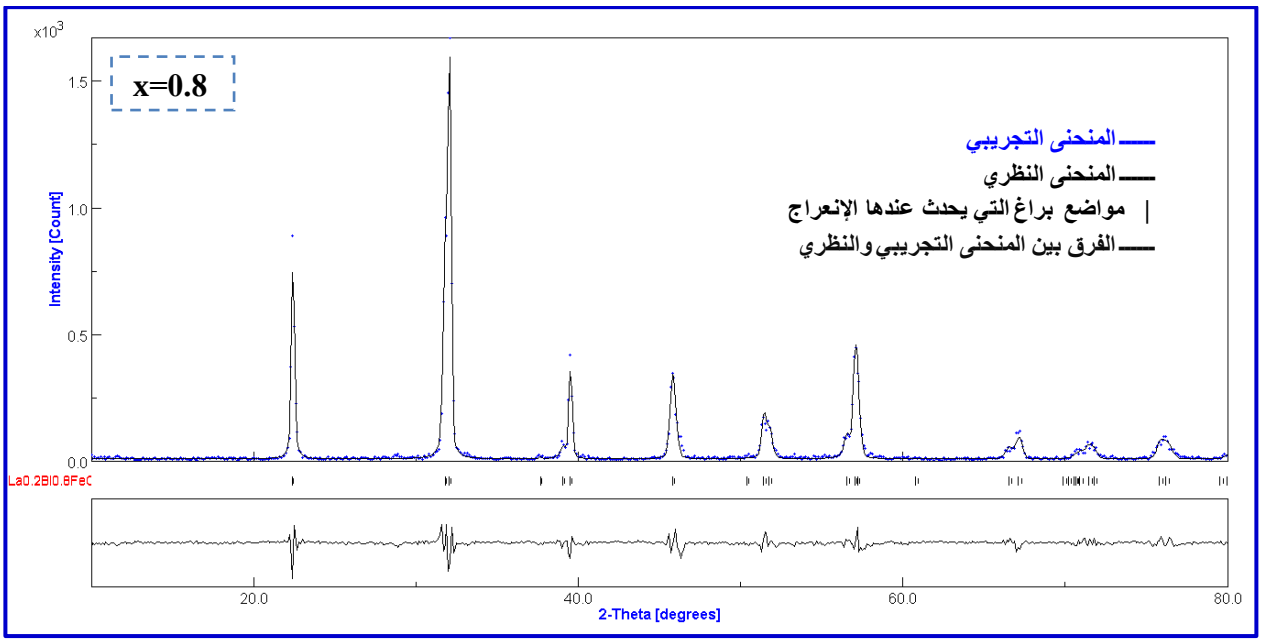
الشكل(III-7): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.5}Bi_{0.5}FeO_3$.



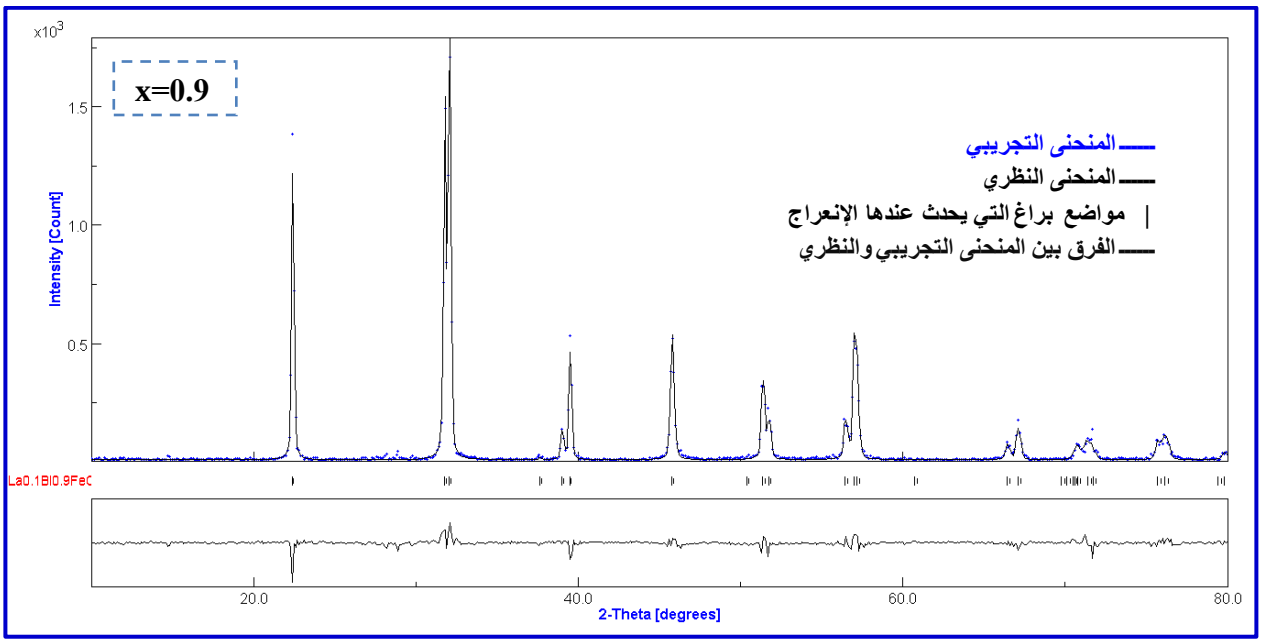
الشكل(III-8): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.4}Bi_{0.6}FeO_3$.



الشكل(III-9): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.3}Bi_{0.7}FeO_3$.



الشكل(III-10): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$.



الشكل(III-11): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$.

نلاحظ من خلال الأشكال السابقة عدم وجود طور ثانوي في جميع العينات وهذا دليل على أن أيونات Bi^{3+} قد ذابت تمامًا في الشبكة المضيفة لتحل محل La^{3+}.

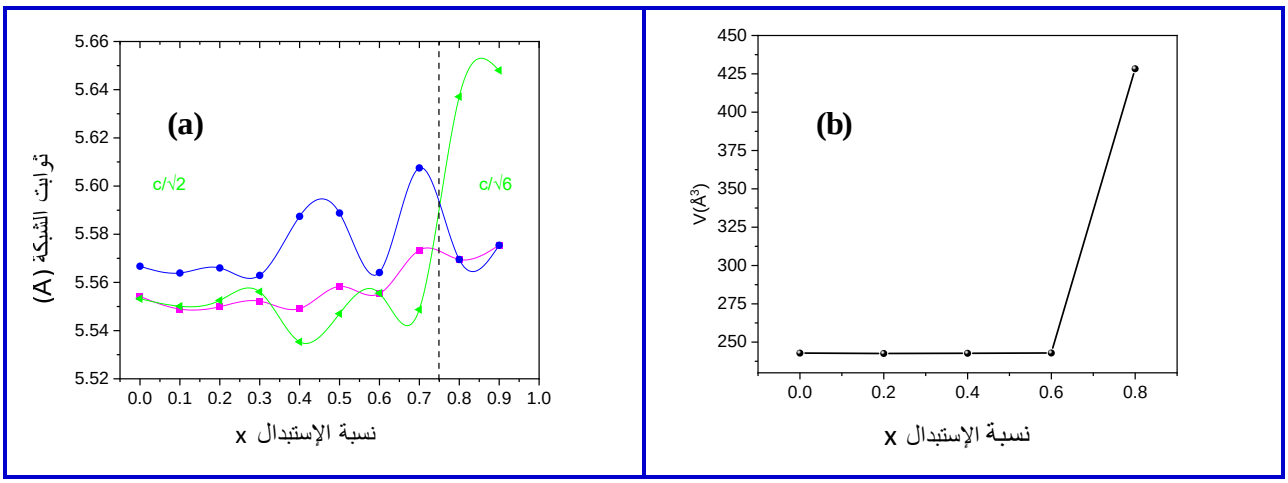
الجدول (III-2) يلخص النتائج النهائية لقيم ثوابت الشبكة البلورية،عوامل الثقة ومواقع الذرات في المركبات المدروسة بعد عملية التحسين.

الجدول(2-III): قيم ثوابت الشبكة البلورية، عوامل الثقة ومواقع الذرات بعد إجراء عملية التحسين للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$.

		x=0.0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5	x=0.6	x=0.7	x=0.8	x=0.9
a(Å)		5.5542	5.5489	5.5499	5.5522	5.5491	5.5583	5.5553	5.5734	5.5695	5.5754
b(Å)		5.5667	5.5639	5.5660	5.5629	5.5874	5.5888	5.5641	5.6075	5.5695	5.5754
c(Å)		7.8534	7.8490	7.8525	7.8575	7.8282	7.8447	7.8565	7.8471	13.8081	13.8379
V ($Å^3$)		242.82	242.33	242.57	242.69	242.71	243.69	242.85	245.25	428.32	430
S. G.		Pbnm								R3c	
La (Bi)	x	0.0074	0.0081	-0.0109	-0.0089	-0.0091	-0.0105	-0.0086	-0.0077	0	0
	y	0.0279	0.0269	0.0277	0.0265	0.0100	0.0136	0.0229	0.0018	0	0
	z	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2222	0.2209
	B_{izo}	1.52	1.52	2.18	2.19	3.47	3.72	3.59	2.60	1.53	0.36
Fe	z	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.0008	0.0009
	B_{izo}	2.23	2.12	1.85	1.60	0.68	0.17	1.66	0.96	0.70	0.54
O(1)	x	-0.2343	-0.2194	-0.1982	-0.1989	-0.2317	-0.2453	-0.2677	-0.2513	0.1271	0.1036
	y	0.2798	0.2947	0.2896	0.2922	0.2304	0.2435	0.2091	0.2923	0.2539	0.2930
	z	0.0347	0.0253	-0.0162	-0.0094	-0.0272	0.0028	-0.0235	-0.0250	0.0953	0.1021
	B_{izo}	9.60	9.60	15.25	14.00	16.42	22.50	13.54	21.40	8.02	0.58
O(2)	x	0.0355	0.0701	-0.0005	0.0302	0.0574	0.0488	-0.0644	0.0540	-	-
	y	0.5051	0.4981	0.4923	0.4724	0.3722	0.4974	0.4910	0.4174	-	-
	B_{izo}	4.42	4.42	4.07	5.19	7.55	2.26	4.11	2.94	-	-
R_b(%)		14.64	15.99	14.98	15.69	16.27	14.79	14.22	17.48	15.61	0.14
R_{wp}(%)		24.76	24.45	22.88	23.10	22.99	22.26	21.50	24.24	25.30	0.24
R_{exp}(%)		20.30	20.71	18.98	18.95	16.40	17.22	17.12	16.81	16.52	0.15
sig		1.16	1.18	1.21	1.22	1.52	1.29	1.23	1.44	1.46	2.27

W.P. : Wyckoff positions

Pbnm: La(Bi), O(2) at 4c; Fe at 4b and O(1) at 8d
R3c: La(Bi), Fe at 6(*a*) and O(1) at 18(*b*)

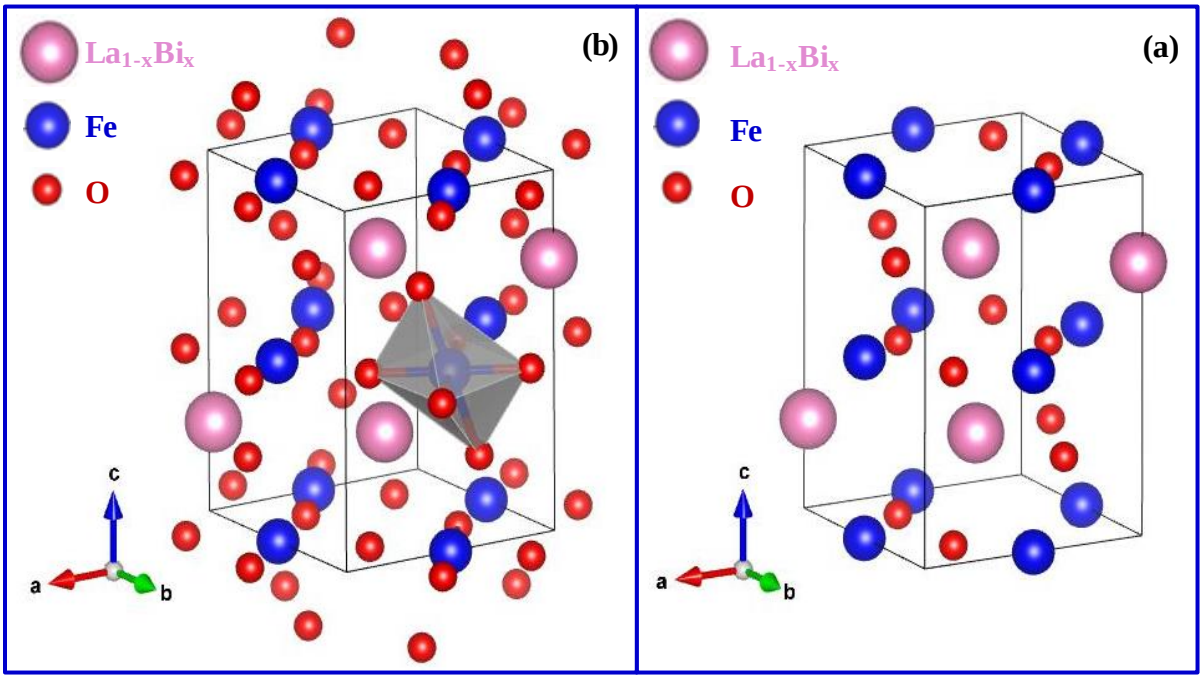


الشكل(III-12): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة الإستبدال x للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ $(0\leq x\leq 0.9)$.

يبقى حجم خلية الوحدة لـ $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث x في النطاق [0، 0.6] ثابتًا ضمن الانحراف المعياري للخطأ (esd) مع الكمية المضافة من Bi، يُعزى هذا الثبات إلى نصف القطر القريب جدًا لأيون($r(Bi^{3+})$ = 1.17 Å) Bi^{3+} مقارنةً بأيون La^{3+} ($r(La^{3+})$ = 1.16 Å) [4].

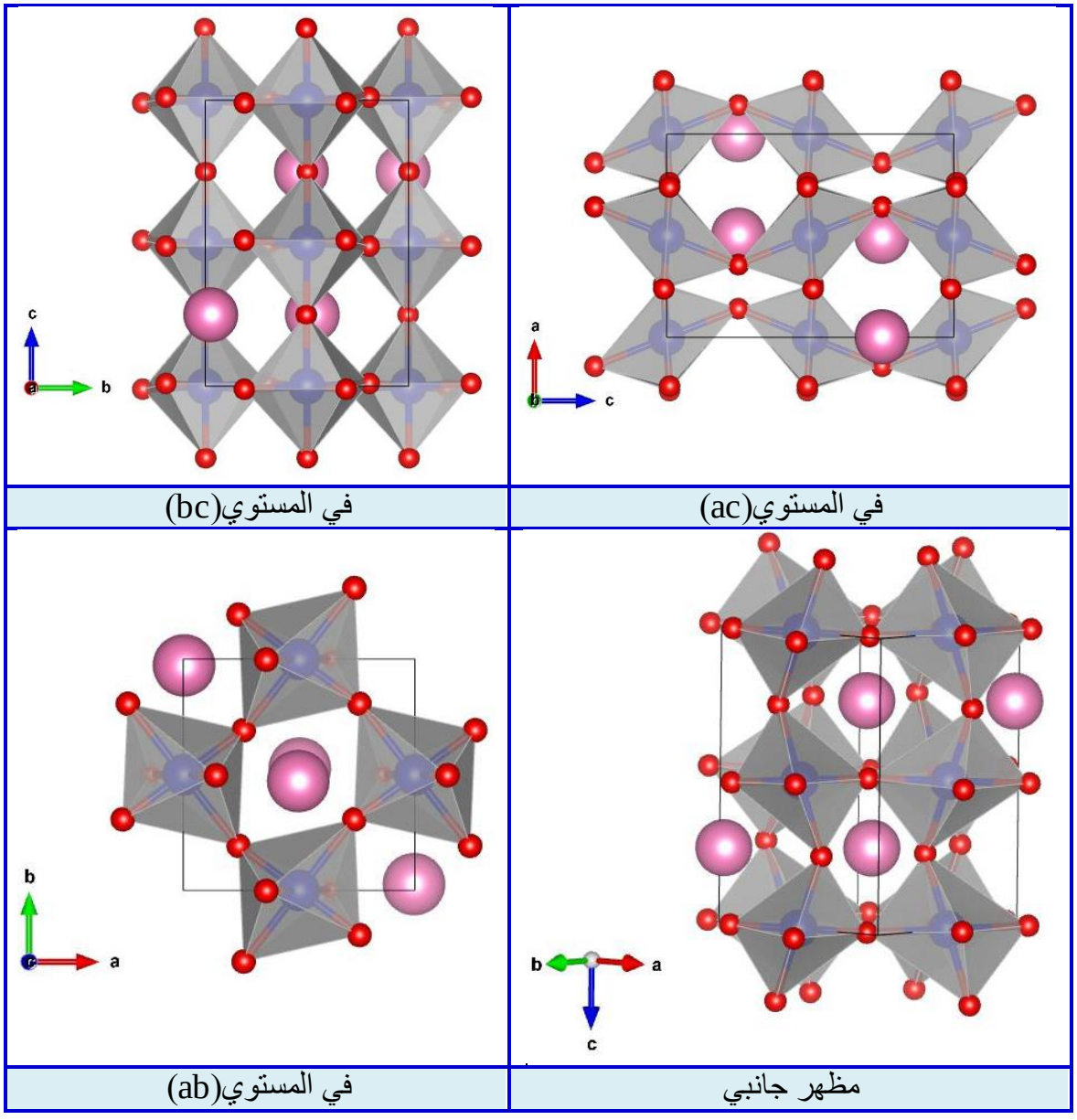
III-2-3- وصف البنية البلورية للمركبات:

اعتمادًا على نتائج عملية التحسين، تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنى البلورية للمركبات $La_{1-x}Bi_x FeO_3$ حيث $(0\leq x\leq 0.9)$، ورسم البنى البلورية باستعمال برنامج (VESTA)[5]:



الشكل(III-13): (a) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0\leq x\leq 0.7)$. (b) رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث$(0\leq x\leq 0.7)$.

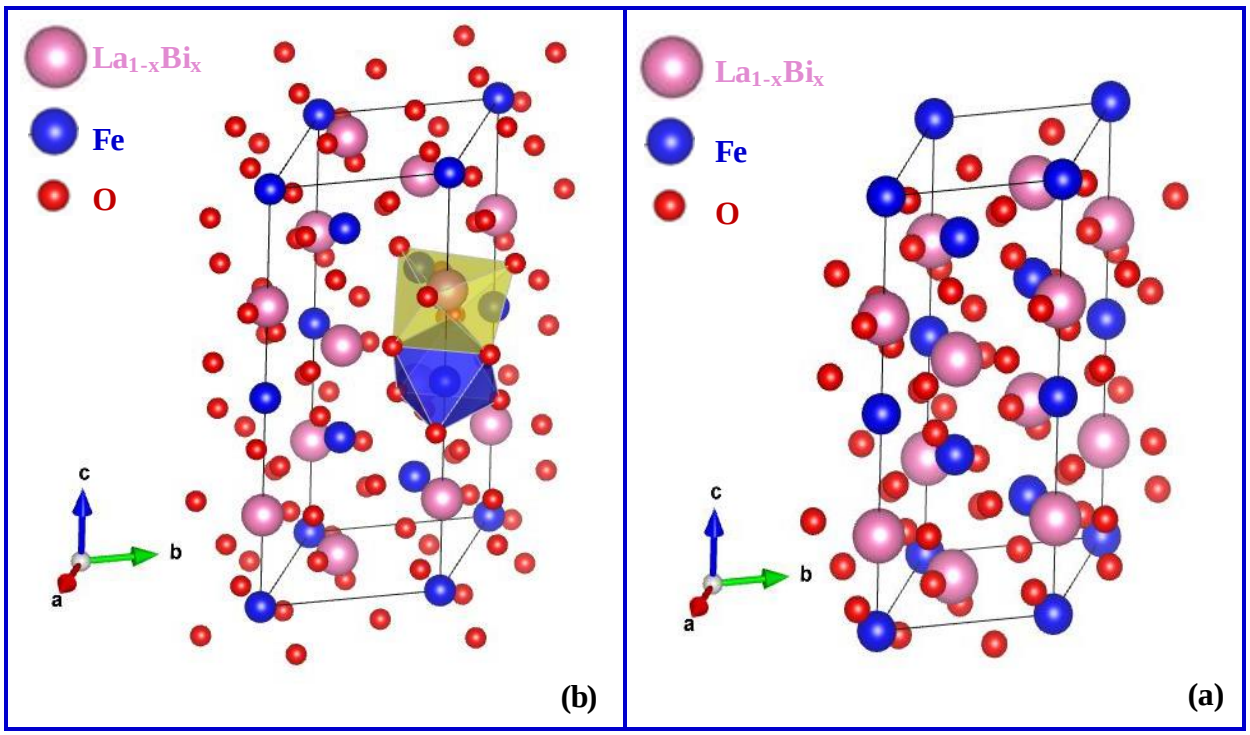
المُلاحظ من خلال الشكل ((a-13-III)) أن المركبات $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ تتبلور فيما يُعرف بالنظام المَعيني المستقيم (Orthorhombic) في الزمرة الفضائية Pbnm [6]، حيث يشاهد أن الخلية الإصطلاحية عبارة عن خلية معينية متعامدة المحاور، تتموضع فيها ذرات الحديد في منتصف حواف القاعدة ومركز الأوجه الجانبية أي محتواة في المستويين (001) و (002)، أما ذرات $La_{1-x}Bi_x$ فهي تتموضع في المستوي (004)، بينما جزء من ذرات الأوكسجين تتواجد داخل الخلية والجزء الثاني محتوى في المستوي (010). بعد رسم البنية البلورية للمركبات $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ حيث $(0\leq x\leq 0.7)$، تم رسم وتوضيح متعددات الأسطح في خلية الوحدة الإصطلاحية، حيث تحتوي على مجسمات ثمانية الأسطح (Octahedra)، وهي عبارة عن ذرة حديد محاطة بستة ذرات أوكسجين (FeO_6)، كما هو موضح في الشكل (b-13-III). حيث ترتكز هذه البنية على إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين، ليضمن هذا الإرتباط تشكل طبقات وفق المحورين (a) و(c) (أنظر الشكل (14-III)).



في المستوي(ac) | في المستوي(bc)

مظهر جانبي | في المستوي(ab)

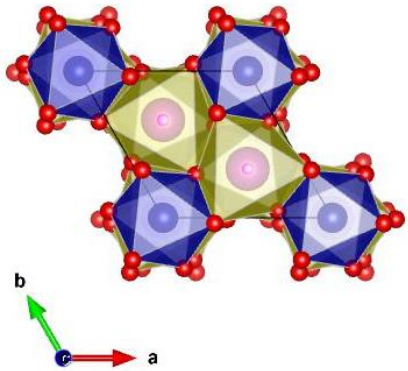
الشكل(14-III): كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات $(0 \leq x \leq 0.7)$ $La_{1-x}Bi_xFeO_3$.



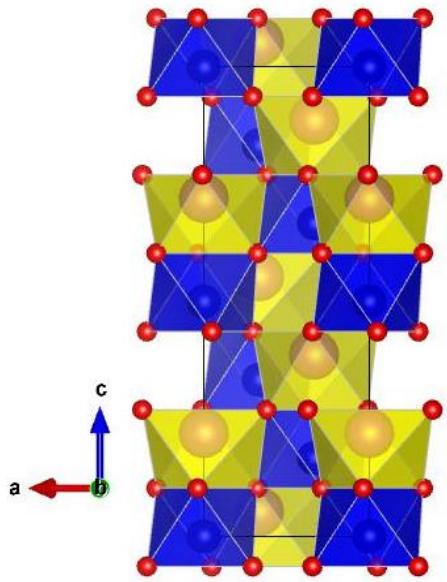
الشكل(III-15): (a) مظهر جانبي لخلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات($La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x= 0.8,0.9) (b) رسم توضيحي لمجسم ثماني الأسطح داخل خلية الوحدة الإصطلاحية للمركبات $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ حيث (x= 0.8,0.9).

المُلاحظ من خلال الشكل ((a-15-III)) أن المركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x= 0.8,0.9) تمتلك بنية Rhombohedral وتتبلور في الزمرة الفضائية R3c[7].

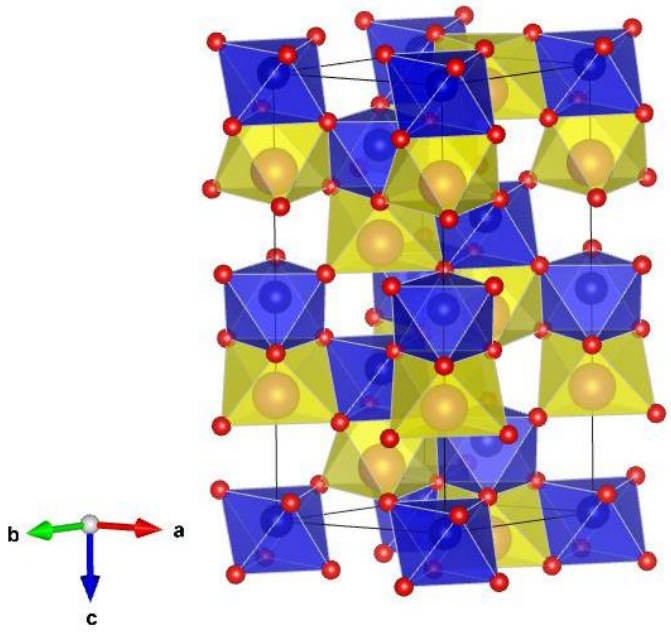
بعد رسم البنية البلورية للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x= 0.8,0.9)، تم رسم وتوضيح متعددات الأسطح في خلية الوحدة الإصطلاحية، حيث تحتوي على نوعين من المجسمات ثمانية الأسطح (Octahedra) (أنظر الشكل (b-15-III))، النوع الأول عبارة عن ذرة حديد محاطة بستة ذرات أوكسجين (FeO_6) بينما النوع الثاني عبارة عن ذرة $La_{0.2}Bi_{0.8}$ أو $La_{0.1}Bi_{0.9}$ محاطة بستة ذرات أوكسجين. حيث ترتكز هذه البنية على إرتباط كل نوع من المجسمات ثمانية الأسطح ببعضها البعض عن طريق الرؤوس المشغولة من طرف ذرات الأوكسجين(أنظر الشكل (16-III)).



في المستوي(ab)



في المستوي(ac)

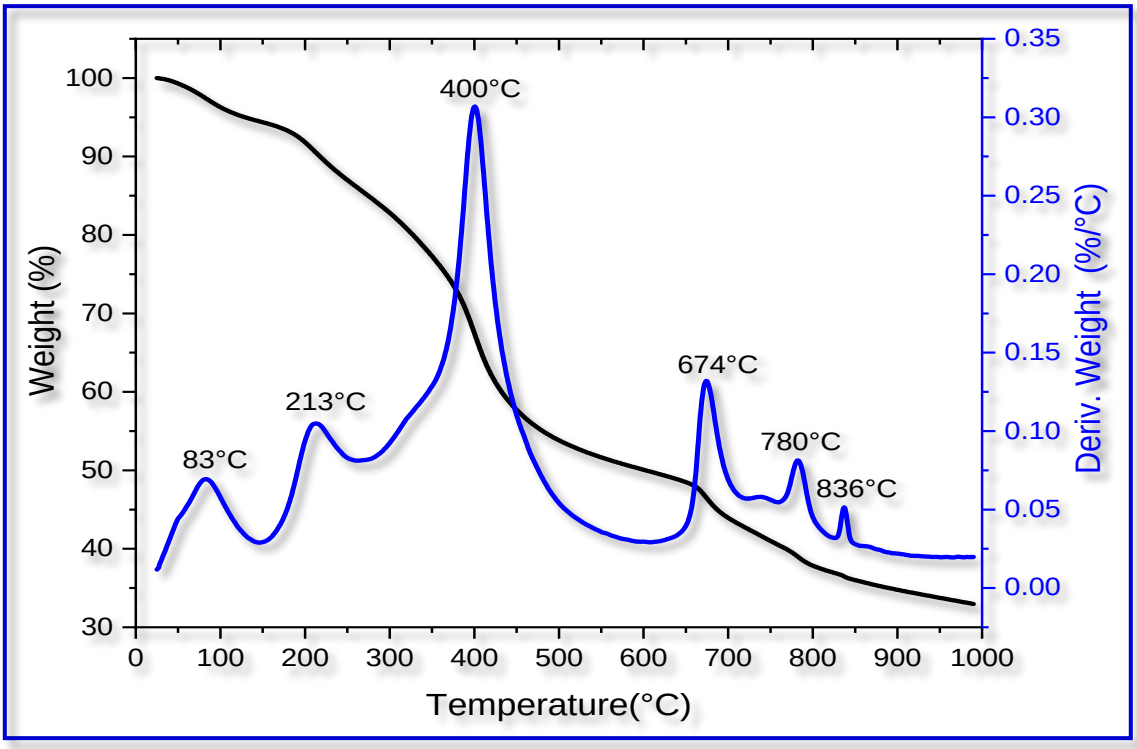


مظهر جانبي

الشكل(III-16): كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات$La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x= 0.8,0.9).

III-3- نتائج التحليل الحراري (TGA-DSC):

لتحديد درجة الحرارة المثلى للمعالجة الحرارية، تمت معالجة هلام $LaFeO_3$ بواسطة التحليل الحراري TGA وDSC تحت تيار من الهواء يصل إلى 1000 °C، فتحصلنا على المنحنيين الموضحين في الشكل (III-17):



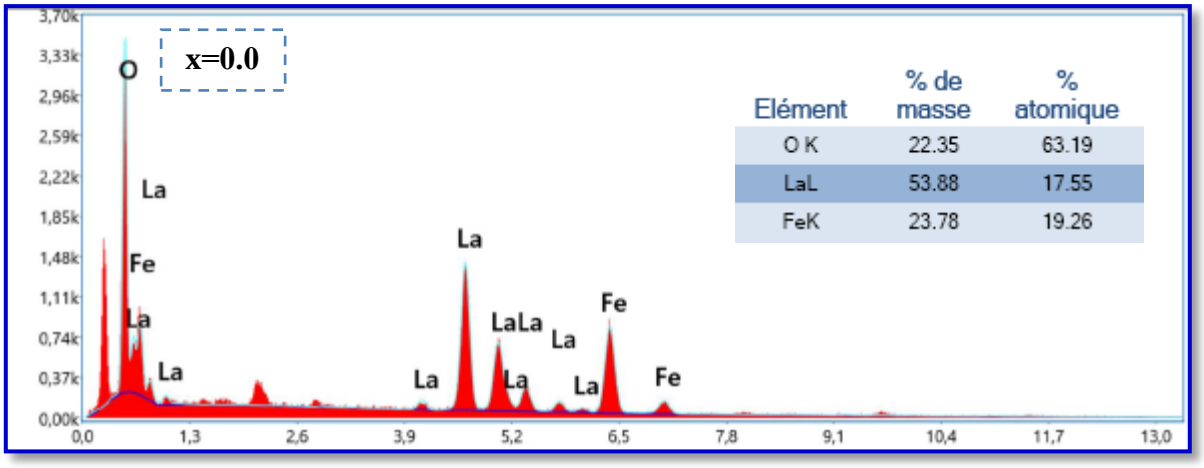
الشكل(III-17): منحنى الـ TG-DSC للمركب $LaFeO_3$.

من خلال تحليل المنحنيات الناتجة والتي تم رسمها ببرنامج Origin Pro 9.1، نميز ثلاث تغيرات واضحة للكتلة بدلالة درجة الحرارة:

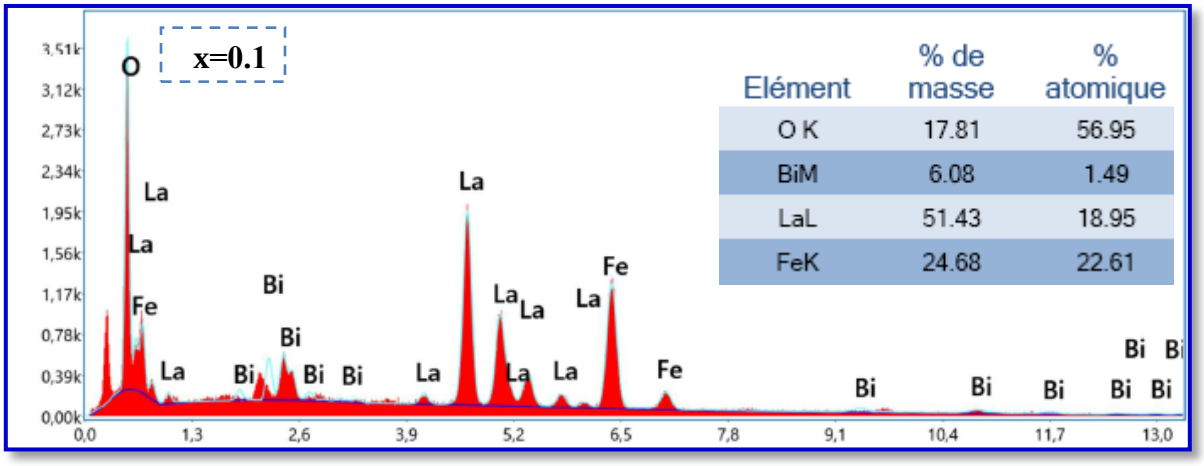
- التغير الأول (من درجة حرارة الغرفة إلى 179°C)، يكون فقدان الكتلة بنسبة 6.94 % مصحوبًا بذروة طاردة للحرارة عند 83°C. ويرجع ذلك إلى تبخر الماء المتبقي، ومن المحتمل أن يتحلل الإيثيلين جلايكول جزئيًا أيضًا [1،2].
- التغير الثاني يكون من 179 الى 660°C، يحدث فقدان في الكتلة سريع نسبيًا بنسبة 44.93%، مصحوبًا بذروة صغيرة طارده للحرارة عند 213°C و أخرى كبيرة عند 400°C، مما يشير إلى وجود تغييرات هيكلية ويرجع ذلك إلى تحلل الإضافات العضوية، تحلل النترات ولفقدان الأوكسجين مما يؤدي إلى تبلور $LaFeO_3$[2،3].
- التغير الثالث يكون من 660 الى 854°C، مصحوبًا بثلاث ذروات صغيرة طارده للحرارة عند 674°C، 780°C وعند 836°C.

III-4- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

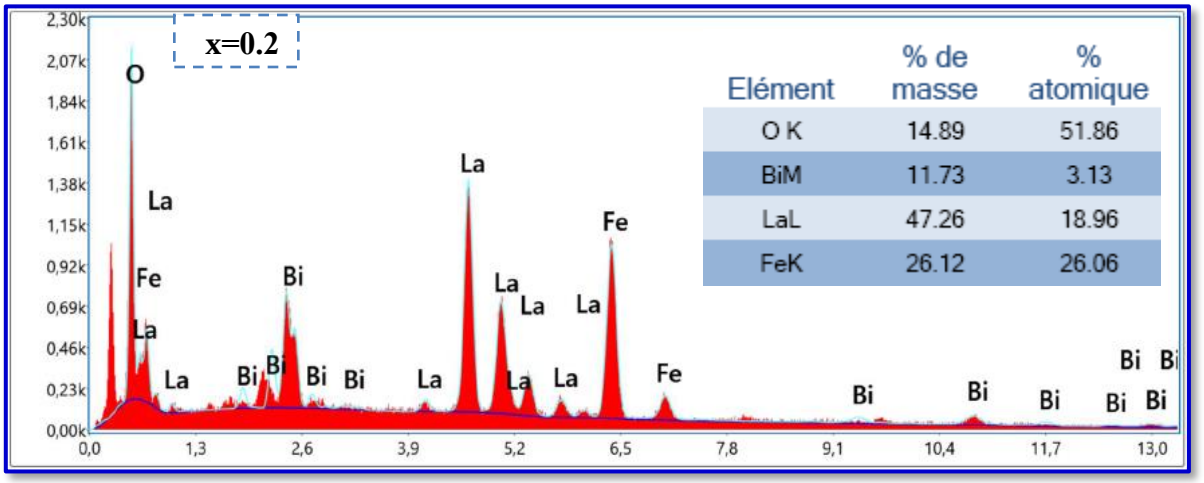
بعد اتمام جميع مراحل التحضير للمركبات قيد الدراسة، تم استعمال مطياف تشتت الطاقة بالأشعة السينية، وذلك لغرض قياس تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوينها. الأشكال من (III-18) إلى (III-27) توضح التحليل الكمي والنوعي للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث ($0 \leq x \leq 0.9$). تعطي الجداول الموجودة داخل الأطياف النسب المئوية الكتلية والذرية للعناصر المدروسة.



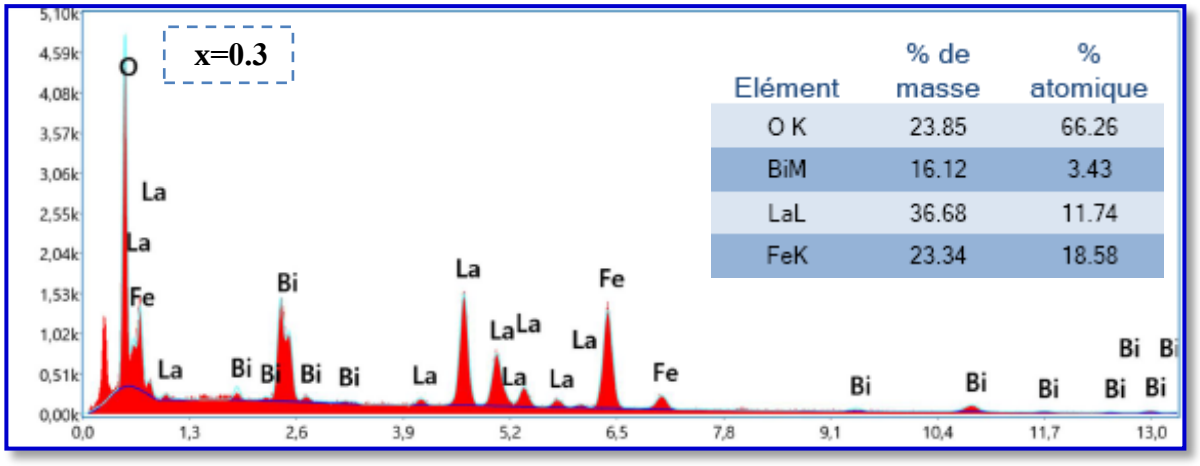
الشكل(III-18): طيف الـ EDX للمركب $La\,FeO_3$.



الشكل(III-19): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$.

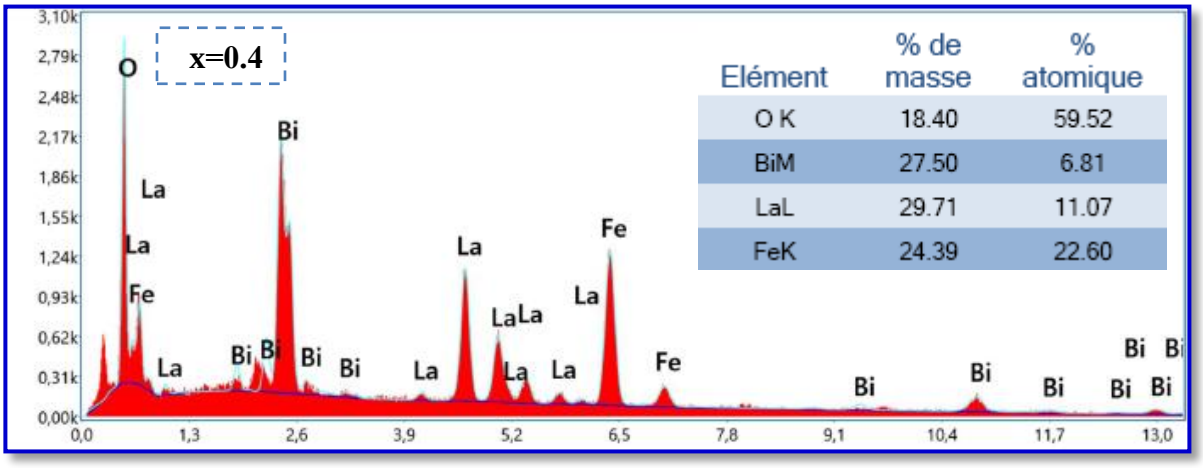


الشكل(III-20): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$.



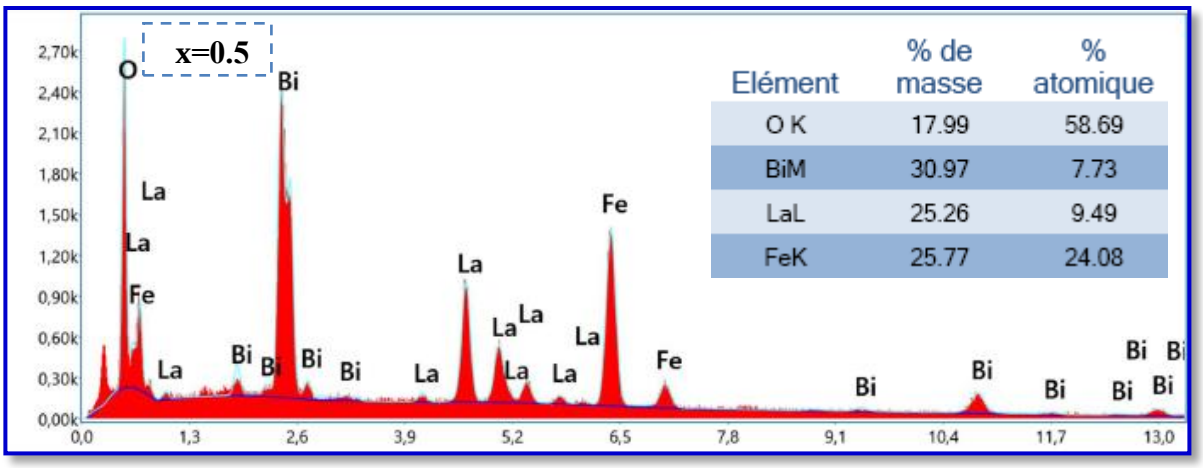
Elément	% de masse	% atomique
O K	23.85	66.26
BiM	16.12	3.43
LaL	36.68	11.74
FeK	23.34	18.58

الشكل(III-21): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$.



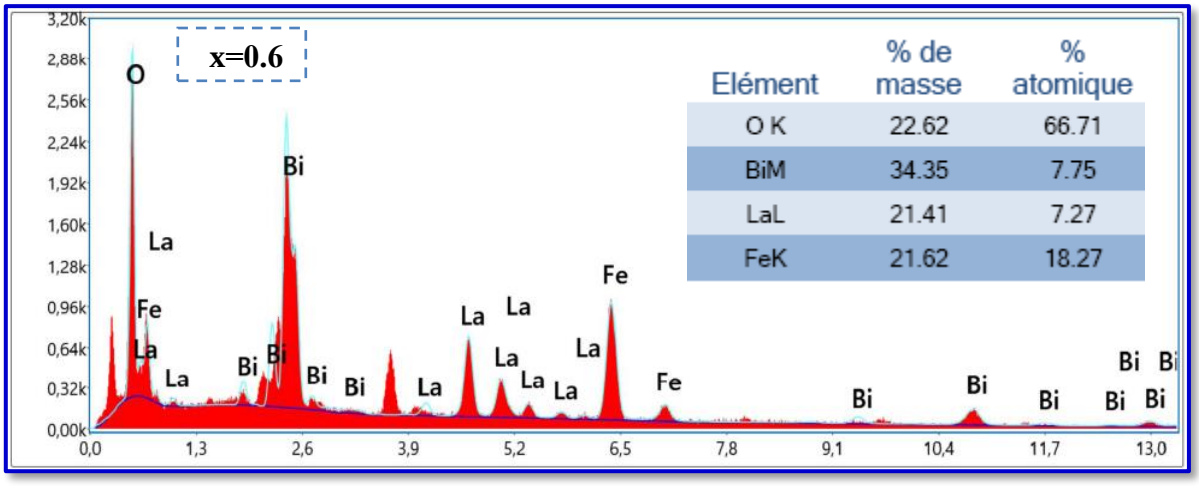
Elément	% de masse	% atomique
O K	18.40	59.52
BiM	27.50	6.81
LaL	29.71	11.07
FeK	24.39	22.60

الشكل(III-22): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.6}Bi_{0.4}FeO_3$.

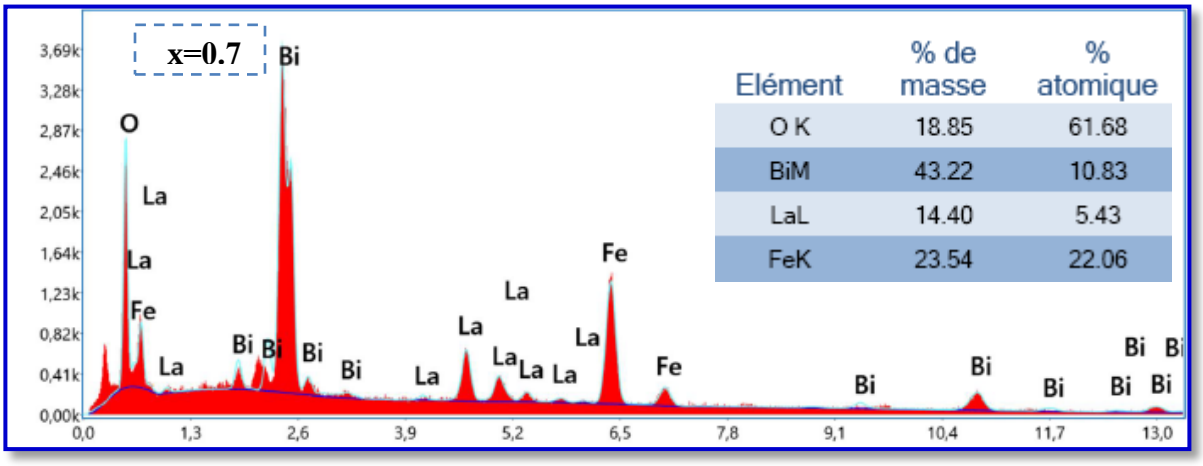


Elément	% de masse	% atomique
O K	17.99	58.69
BiM	30.97	7.73
LaL	25.26	9.49
FeK	25.77	24.08

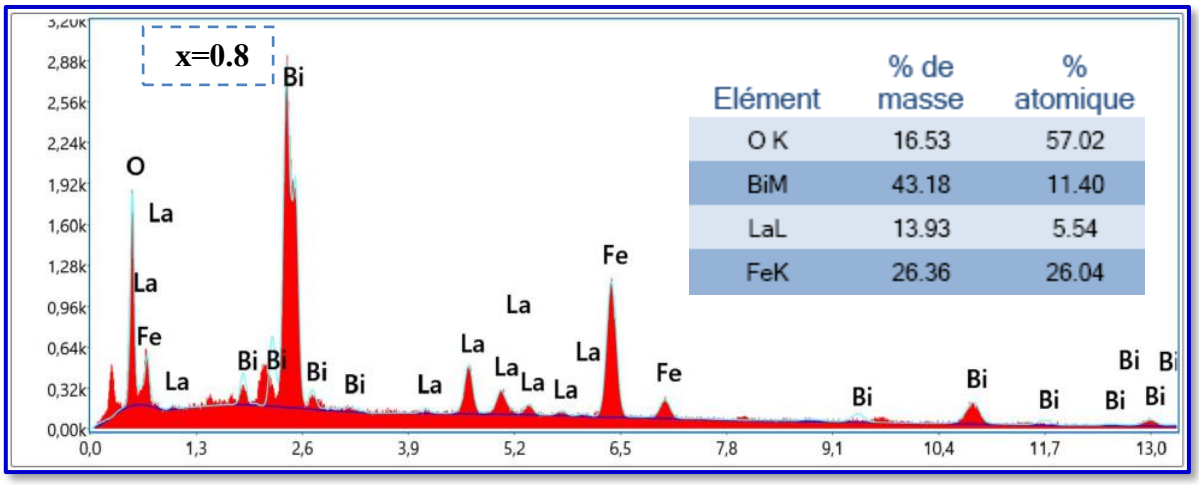
الشكل(III-23): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.5}Bi_{0.5}FeO_3$.



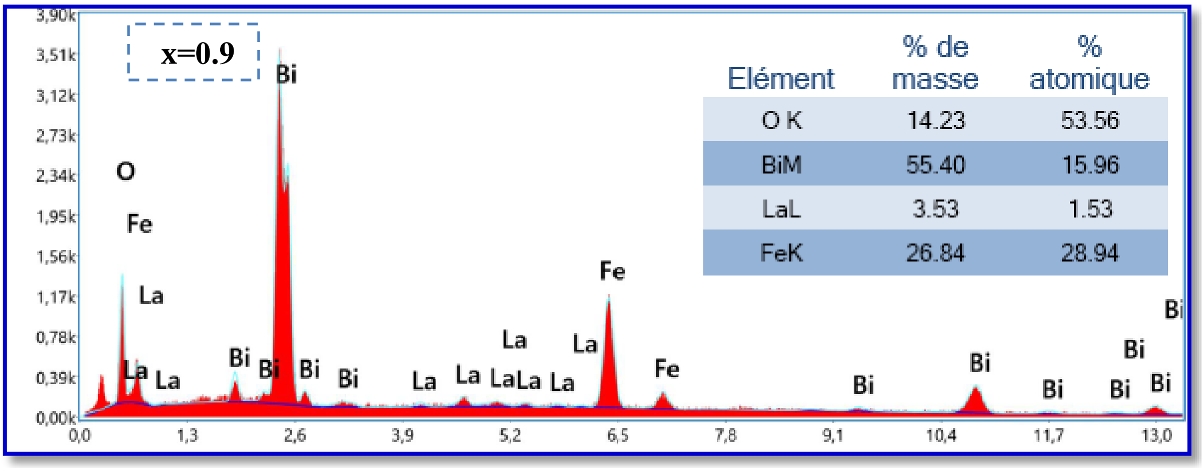
الشكل(III-24): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.4}Bi_{0.6}FeO_3$.



الشكل(III-25): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.3}Bi_{0.7}FeO_3$.



الشكل(III-26): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$.



الشكل(27-III): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$.

نلاحظ من خلال أطياف الـ EDX الموضحة في الأشكال أعلاه، أن لا وجود لعناصر كيميائية غير العناصر المنتظر إيجادها، مما يدل على نقاء جميع المركبات المحضرة من الشوائب.

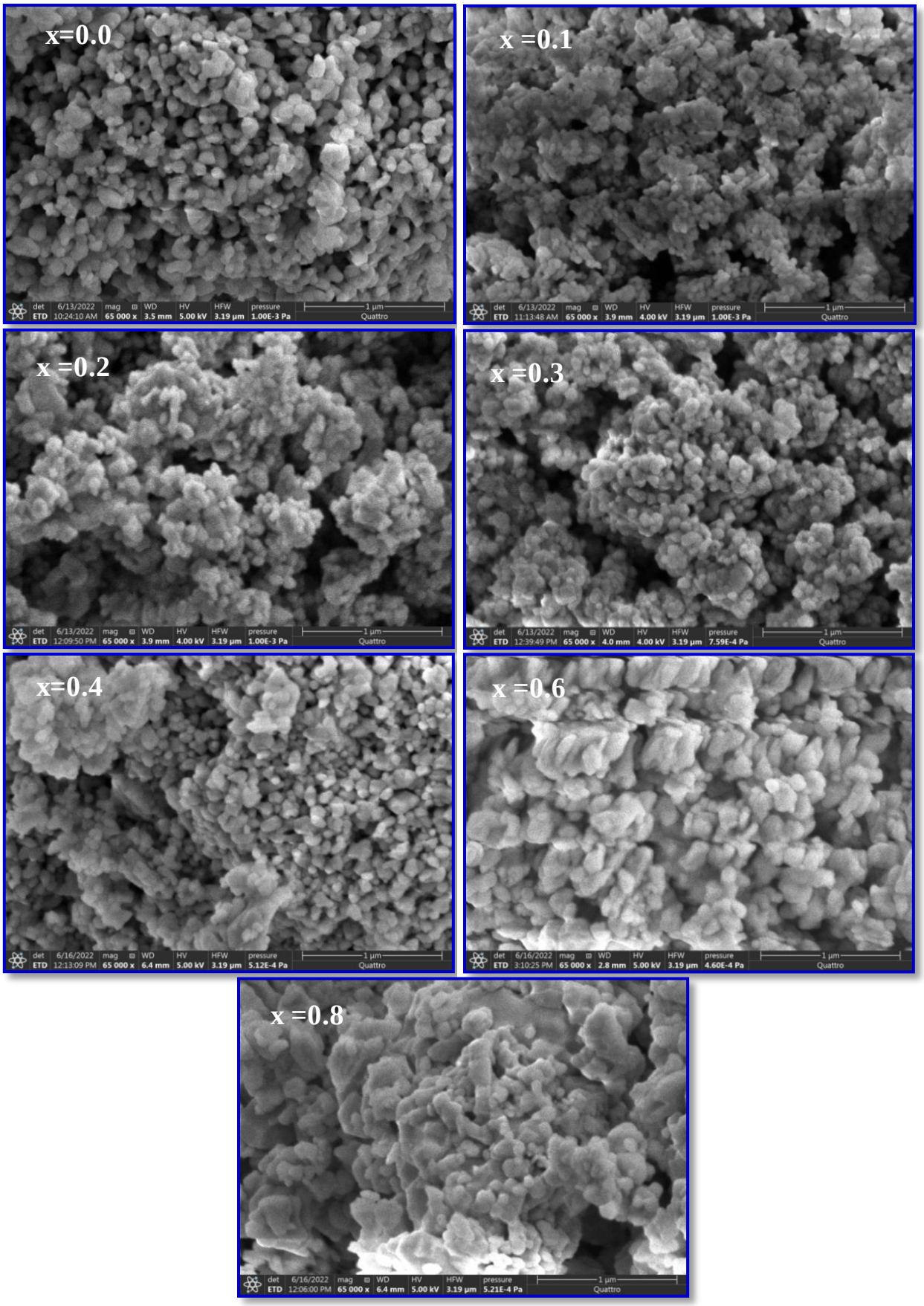
الجدول(3-III): النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات.

العنصر / المركب	O		Bi		La		Fe	
	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي
x =0.0	19.77	22.35	-	-	57.22	53.88	23.00	23.78
x =0.1	19.21	17.81	8.36	6.08	50.05	51.43	22.36	24.68
x =0.2	18.69	14.89	16.27	11.73	43.27	47.26	21.74	26.12
x =0.3	18.19	23.85	23.76	16.12	36.86	36.68	21.17	23.34
x =0.4	17.72	18.40	30.87	27.50	30.77	29.71	20.62	24.39
x =0.5	17.27	17.99	37.61	30.97	25.00	25.26	20.10	25.77
x =0.6	16.85	22.62	44.02	34.35	19.51	21.41	19.60	21.62
x =0.7	16.44	18.85	50.13	43.22	14.28	14.40	19.13	23.54
x =0.8	16.06	16.53	55.95	43.18	09.29	13.93	18.68	26.36
x =0.9	15.69	14.23	61.50	55.40	04.54	03.53	18.26	26.84

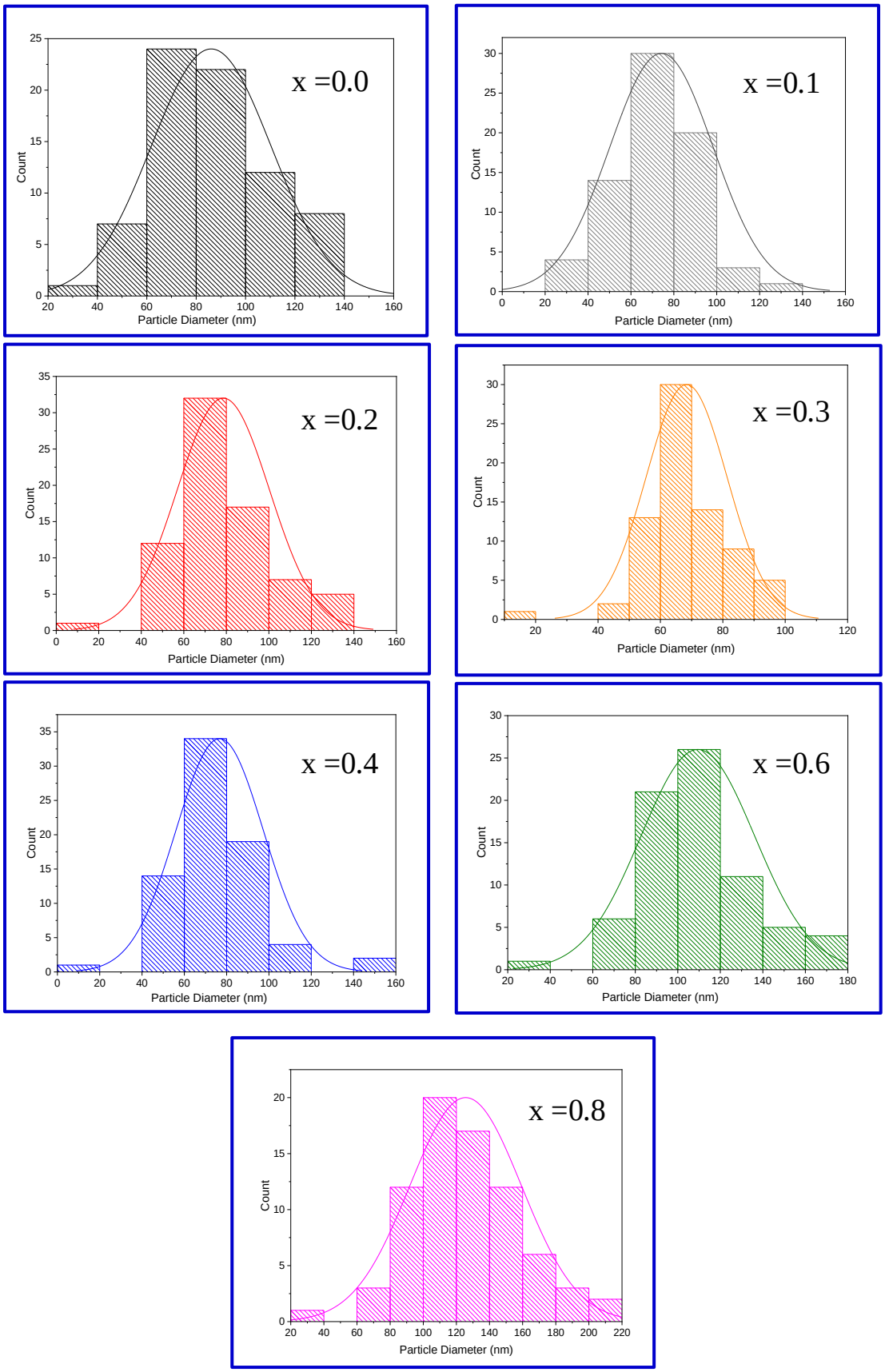
كما أن الجدول(3-III) يؤكد وجود توافق بين النسبة المئوية لتواجد العناصر (O، Bi، La وFe) (نظريا وتجريبيا) ، ومنه نستنتج أن توزيعها في هذه العينات كان متجانسًا.

III-5- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

لتتبع البنية المجهرية للعينات النهائية، تم استعمال المجهر الإلكتروني الماسح (Quattro ESEM) حيث، يوضح الشكل (28-III) صور الـ SEM لبعض المركبات قيد الدراسة، ويظهر جليًا أن أغلبية الحبيبات ذات أشكال كروية وبيضاوية مع وجود تباين في أحجامها.



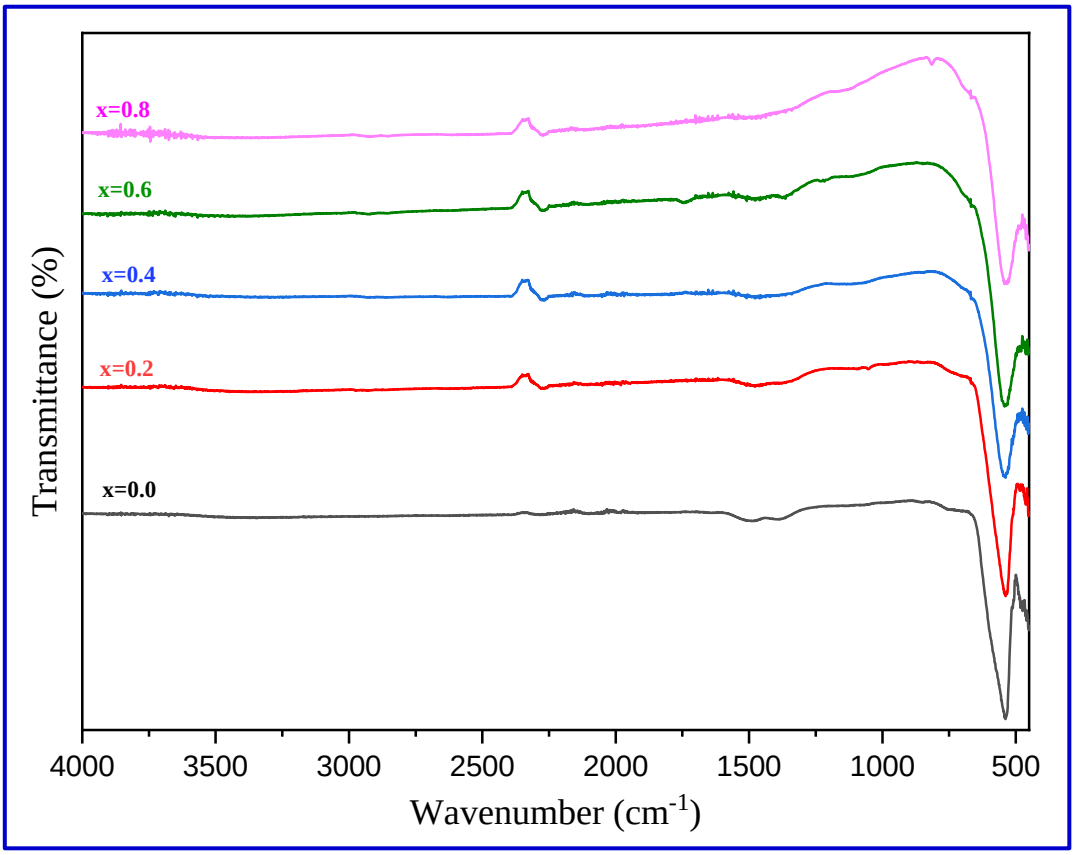
الشكل(28-III): صور الـ SEM للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ عند السلم 1µm.



الشكل(III-29): أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.6,0.8).

III-6- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR):

قصد معرفة طبيعة الروابط الكيميائية وللتأكد من نقاء المركبات من جميع الإضافات العضوية، تم استعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR Spirit)، فتحصلنا على المنحنيات الطيفية الموضحة في الشكل(III-30).



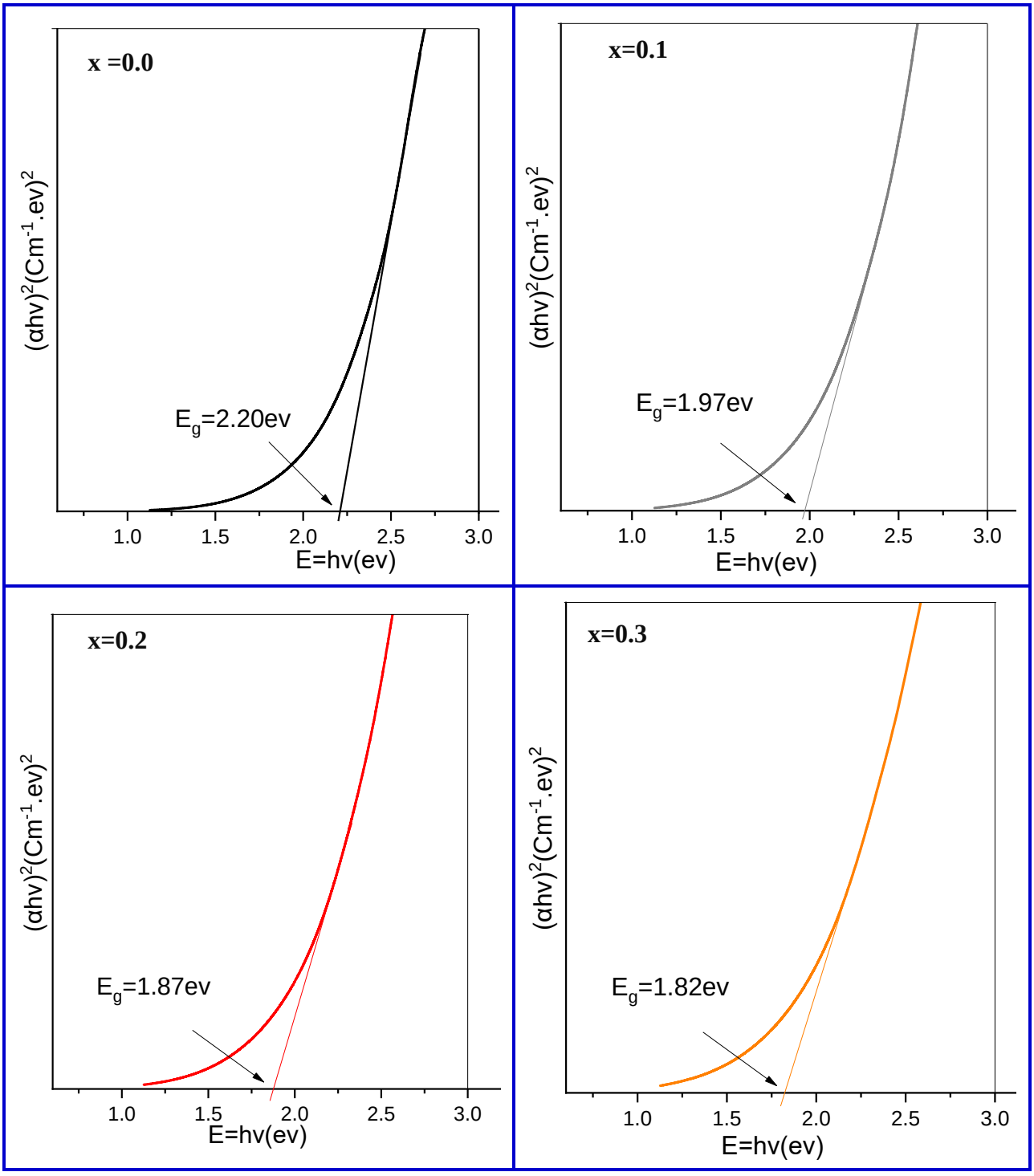
الشكل(III-30): أطياف الـ IR-ATR للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ حيث (x=0.0, 0.2,0.4,0.6,0.8).

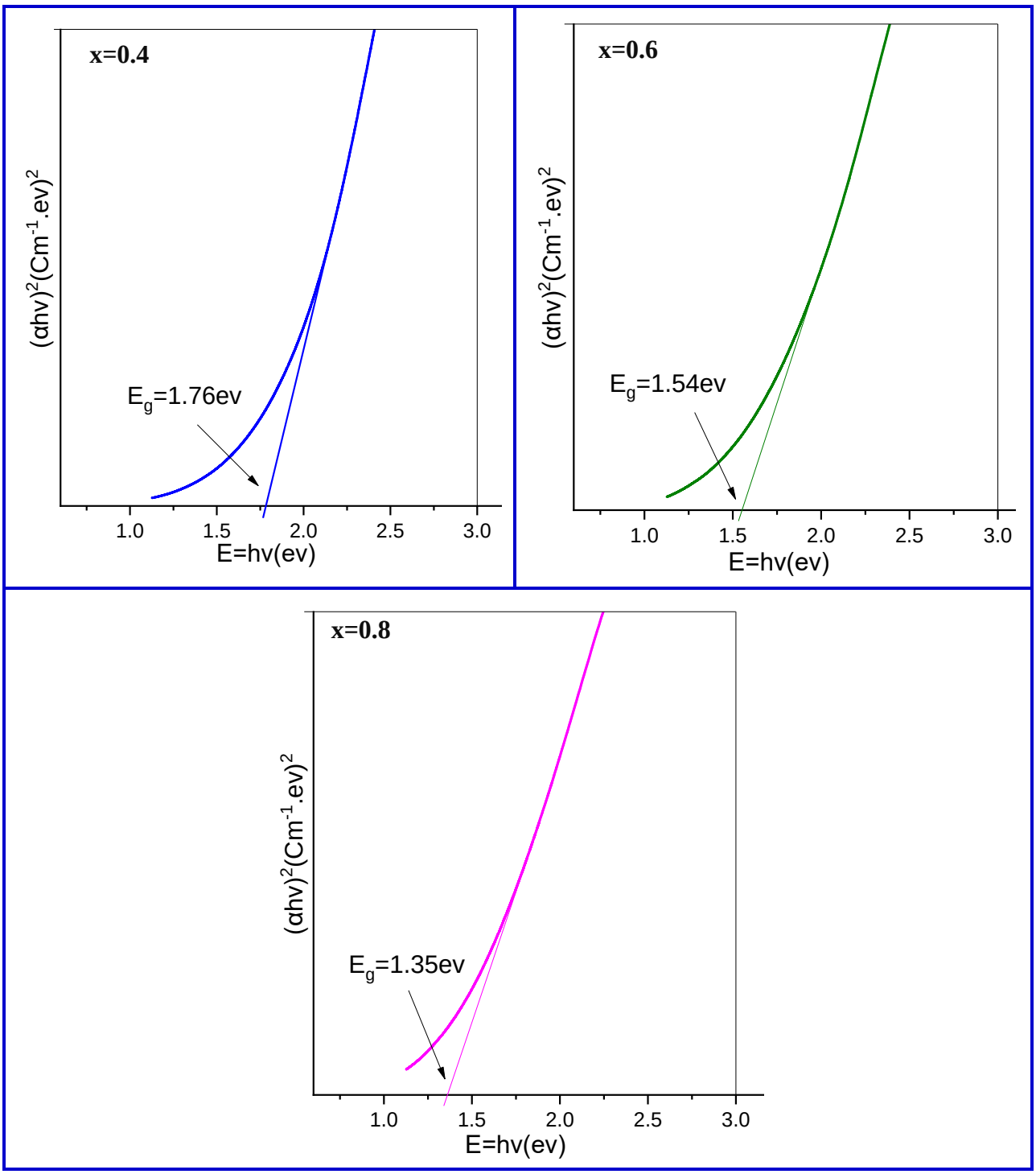
المُلاحظ من خلال الشكل (III-30) أن جميع الأطياف متشابهة المظهر على مدى الطول الموجي، وتشير إلى وجود عصابة امتصاص عند التردد $539cm^{-1}$، ويعود ذلك إلى اهتزاز– انحناء (bending vibration) الرابطة (Fe–O) كونها تميز ثماني السطوح FeO_6 للبيروفسكايت [8]، غير أنه تم تسجيل انخفاض في شدة نبضات الامتصاص مع زيادة نسبة البزموث (Bi)، ويرجع هذا الاختلاف إلى تركيبة التركيز المولي المتغيرة. يشير التردد عند $717cm^{-1}$ إلى وجود رابطة اهتزاز–انحناء (La-O) (bendingvibration) [9]. كما يلاحظ وجود شريطين متجاورين و وضعيفين، الأول عند $1385\ cm^{-1}$ بينما الثاني عند $1485\ cm^{-1}$، تنسب إلى NO_3^- و N-H على التوالي، ويعود ظهورهما إلى المواد الخام الأولية المتفاعلة [10].

كما أن أوضاع اهتزاز الانحناء (La/Fe)-O لا تتحول إلى تردد أعلى أو أقل مع زيادة محتوى (Bi)، مما يؤكد عدم حدوث تشوه في الشبكة وبالتالي لا توجد تغييرات في طول الرابطة (La /Fe)-O، والتي يدعمها أيضًا تحليل الـ XRD.

III-7- الخصائص الضوئية:

لقد خضعت المركبات المحضرة إلى معالجة ضوئية بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية، حيث نتج عنها أطياف امتصاصية، انطلاقًا من هذه الأطياف يتم رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$، وبإتباع الخطوات المذكورة في الفصل الثاني، يتم إستخراج قيم الفجوة الطاقية (E_g) للمركبات. يمثل الشكل (III-31) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ بالنسبة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ حيث (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.6,0.8).

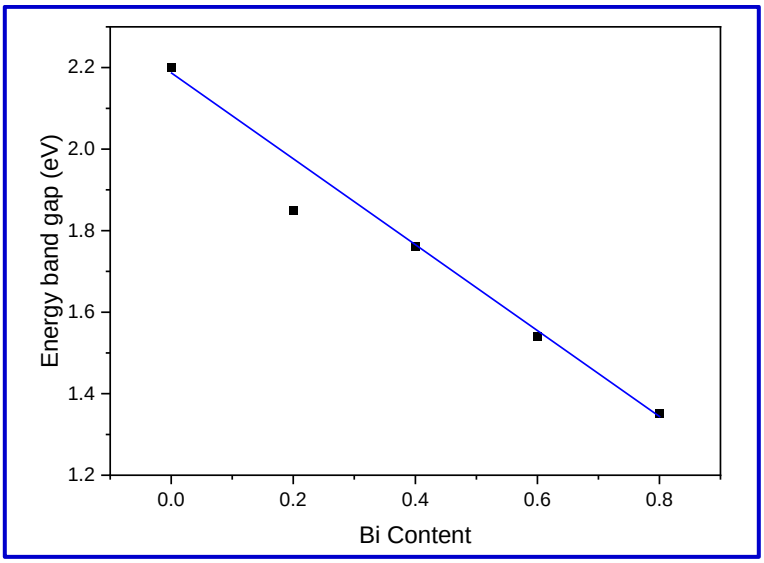




الشكل(III-31): قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ حيث (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.6,0.8).

إن حساب الفجوة الطاقية للمركب $LaFeO_3$ اضفى إلى القيمة 2.20 eV وهي مشابهة للقيم التي ذكرها الباحثون في اعمالهم [11-13]، كما يلاحظ من خلال الشكل (III-31) وجود علاقة عكسية بين قيمة الفجوة الطاقية (E_g) ونسبة البزموث (Bi)، حيث تم تسجيل تناقص في قيمتها بزيادة نسبة البزموث (Bi). استنادًا إلى حقيقة أن ثوابت الشبكة و طول الرابطة (La/Fe)-O تزداد مع زيادة نسبة البزموث (Bi)، فيصبح

الترابط الذري أضعف مما يؤدي إلى سهولة حركة حاملات الشحنة بين الشبكة. في هذه الحالة تميل الطاقة المسؤولة على حركة الناقلات في الشبكة أي الفجوة الطاقية إلى الانخفاض[14].



الشكل(III-32): تغيرات قيم الفجوة الطاقة بدلالة نسبة الإستبدال بالبزموث (Bi).

III-8- خلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى نتائج العمل التجريبي المنبثقة من تحضير مركبات البيروفسكايت التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \leq x \leq 0.9)$ بواسطة تقنية محلول-هلام بفرعها المعروف بطريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) عند درجة حرارة 800°C، حيث تم دراسة مدى تأثير الاستبدال على الخصائص البنيوية والضوئية للمساحيق المحضرة. أوضحت نتائج الـ XRD وتحسين"Rietveld" بأن المركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ $(0 \leq x \leq 0.7)$ تمتلك التركيب المعيني المستقيم (Orthorhombic) وتتبلور في الزمرة الفضائية Pbnm، وإن استبدال عنصر اللانثانيوم (La) بعنصر البزموث (Bi) بالنسب 80% و90% يغير التركيب البلوري ليصبح ثلاثي (Rhombohedral) ويتبلور في الزمرة الفضائية R3c. أما أطياف الـ EDX فقد بينت أن المركبات تحتوي فقط على المواد الأولية وبصفة متجانسة، كما أظهرت الصور الـ SEM أن جميع المركبات تمتلك حبيبات كروية ذات أحجام من رتبة النانو. أثبتت أطياف الـ IR-ATR خلو المركبات من الإضافات العضوية مع ظهور بصمة المركبات (Fe–O)، و(La–O) عند الترددات $539cm^{-1}$ و$717cm^{-1}$ على التوالي. أما فيما يخص قيم الفجوة الطاقية فقد تم تسجيل تناقصها مع زيادة نسبة البزموث (Bi)، مما يدل على التأثير العكسي للإستبدال عليها، حيث وصلت قيمها إلى غاية 1.35eV عند نسبة الإستبدال 80%، وبالتالي يمكن استخدام العينة $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$ ذات قيمة الفجوة الطاقية الصغيرة كمرشح واعد في تطبيقات الخلايا الشمسية.

قائمة مراجع الفصل الثالث

[1] A. Al-Alas, S. Beg, N. A.S.Al-Areqi, S. Hafeez, "Influence of microwave-assisted calcination on structural properties and oxide-ion performance of layered-perovskite γ-BIMNVOX solid electrolyte synthesized by ethylene glycol–citrate sol–gel route", Journal of the European Ceramic Society (Elsevier), 33, p.2111-2117, (2013).

[2] H. Shen, T. Xue, Y. Wang, G. Cao, Y. Lu, G. Fang, "Photocatalytic property of perovskite $LaFeO_3$ synthesized by sol-gel process and vacuum microwave calcination",Materials Research Bulletin ,84, 15–24, (2016).

[3] S. Boumaza, L. Boudjellal, R. Brahimi, A. Belhadi, M. Trari, "Synthesis by citrates sol-gel method and characterization of the perovskite $LaFeO_3$: application to oxygen photo-production", Journal of Sol-Gel Science and Technology (Springer), (2020).

[4] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr. A**,** vol. 32**,** p. 751-767, (1976).

[5] K. Momma, Fujio Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data",Journal of Applied Crystallography, 44(6) , p. 1272-1276,(2011).

[6] M. Pidburtnyi, B. Zanca, C. Coppex, S. Jimenez-Villegas,and V.Thangadurai, "A Review on Perovskite-Type LaFeO3 Based Electrodes for CO_2 Reduction in Solid Oxide Electrolysis Cells: Current Understanding of Structure−Functional Property Relationships",Chemistry of Materials , 33, P.4249−4268, (2021).

[7] N. Wang, X. Luo, L. Han, Z. Zhang, R. Zhang, H. Olin,Y. Yang, "Structure, Performance, and Application of $BiFeO_3$ Nanomaterials" , Nano-Micro Letters (Springer), (2020).

[8] M. Cebela, B. Jankovic, R. Hercigonja, M. J. Lukic، Z. Dohcevic-Mitrovic, D. Milivojevic, B. Matovic, "Comprehensive characterization of $BiFeO_3$ powder synthesized by the hydrothermal procedure", Journal of Processing and Application of Ceramics, 10 (4) , p.201–208, (2016).

[9] M. Ismael, M.Wark, "Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation", Journal of Catalysts, 9(342), (2019).

[10] P.A. Desai, A. A. Athawale, "Microwave Combustion Synthesis of Silver Doped Lanthanum Ferrite Magnetic Nanoparticles", Defence Science Journal, 63(3), p. 285-291, (2013).

[11] R. Maity, MD. S. Sheikh, A. Dutta,and T.P. Sinha, "Visible Light Driven Photocatalytic Activity of Granular Pr Doped $LaFeO_3$",Journal of ELECTRONIC MATERIALS , 48, p.4856–4865 , (2019).

[12] C. Sasikala, N. Durairaj, I. Baskaran. Sathyaseelan, M. Henini, E. Manikandan, "Transition Metal Titanium (Ti) Doped LaFeO3 Nanoparticles for Enhanced Optical Structural and Magnetic Properties" , Journal of Alloys and Compounds(Elsevier), , Volume 712, P. 870-877, (2017).

[13] F.Z. Rachida, L.H. Omari, H. Lassri, H. Lemziouka, S. Derkaoui, M. Haddad, T. Lamhasni, M. Sajieddine, "Synthesis, structural and optical properties of $LaFe_{1-x}Cr_xO_3$ nanoparticles", Journal of Optical Materials(Elsevier), ,109,110332, (2020).

[14] D. Triyono, R. A. Rafsanjani, "Investigation on the Lattice Structure and Optical Energy of $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Mg_xO_3$ (x = 0.1, 0.2, and 0.3) Nanoparticles", AIP Conf. Proc. 2168, 020007, (2019).

الفصل الرابع

دراسة مركبات البيروفسكايت

$La_{1-y}Nd_yFeO_3$

$(0.025 \leq y \leq 0.075)$

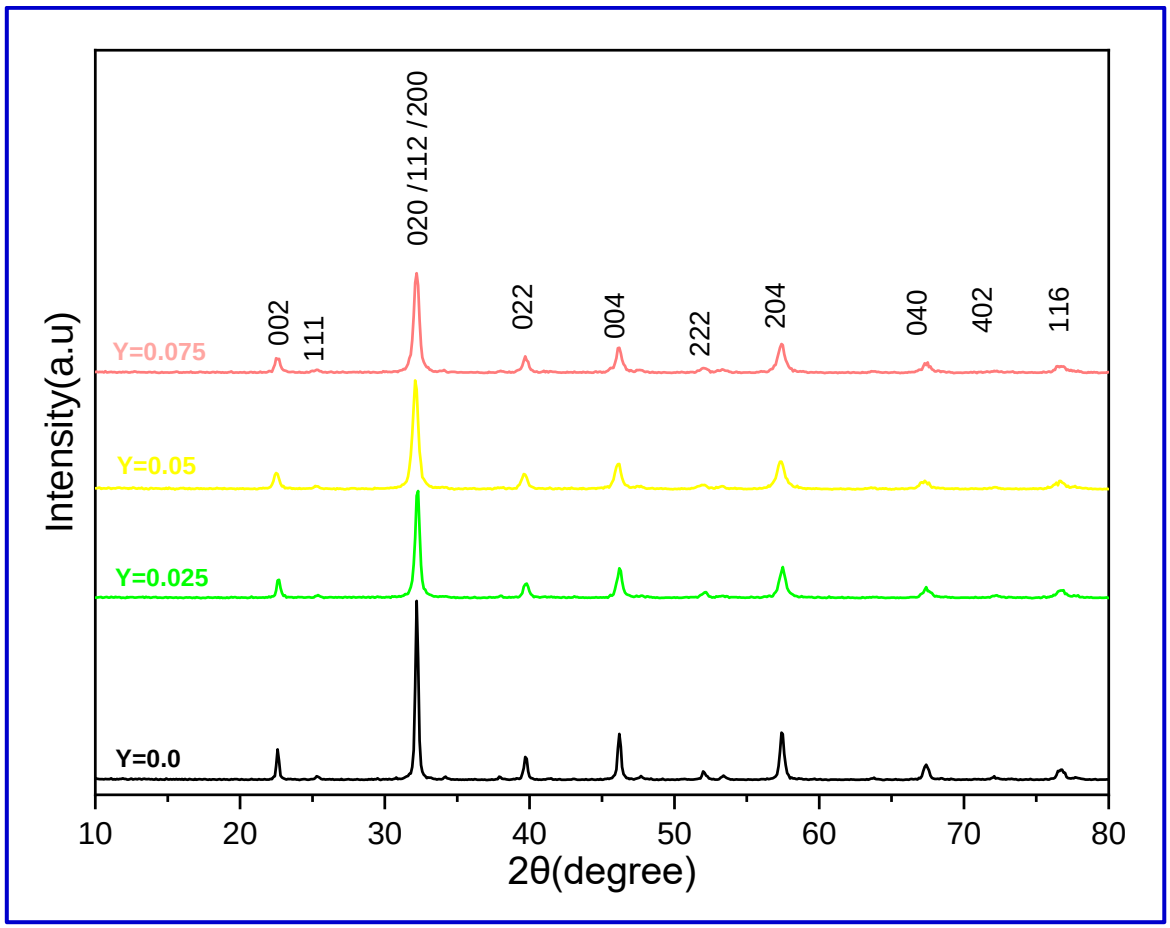
IV-1- تمهيد:

يتمحور هذا الفصل على دراسة الفوارق الناتجة عن التطعيم بتراكيز مختلفة للمركب $LaFeO_3$ بـ Nd، كما نحاول من خلاله إبراز السيمات البنيوية والضوئية للبيروفسكايت المدروس.

IV-2- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{1-y}Nd_yFeO_3$:

IV-2-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) :

IV-2-1-1- أطياف الإنعراج:



الشكل(IV-1): مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

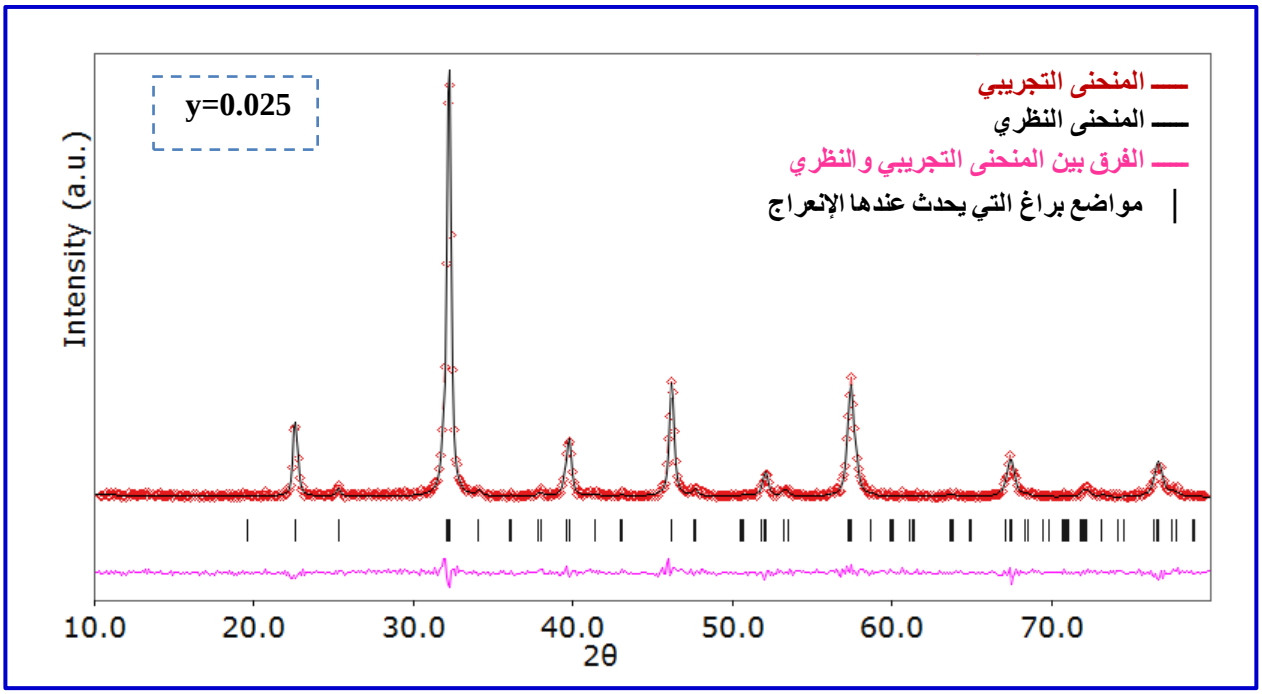
تم حساب حجم البليرات (D) للمساحيق التي تحمل الصيغة $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y=0.0,0.025,0.05,0.075)، وتحديد الثابت β إنطلاقًا من أطياف XRD. كما تم حساب كثافة الإنخلاع (δ)، حيث لخصت النتائج في الجدول **(IV-1)**.

الجدول(IV-1): حجم البليرات و كثافة الإنخلاع للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

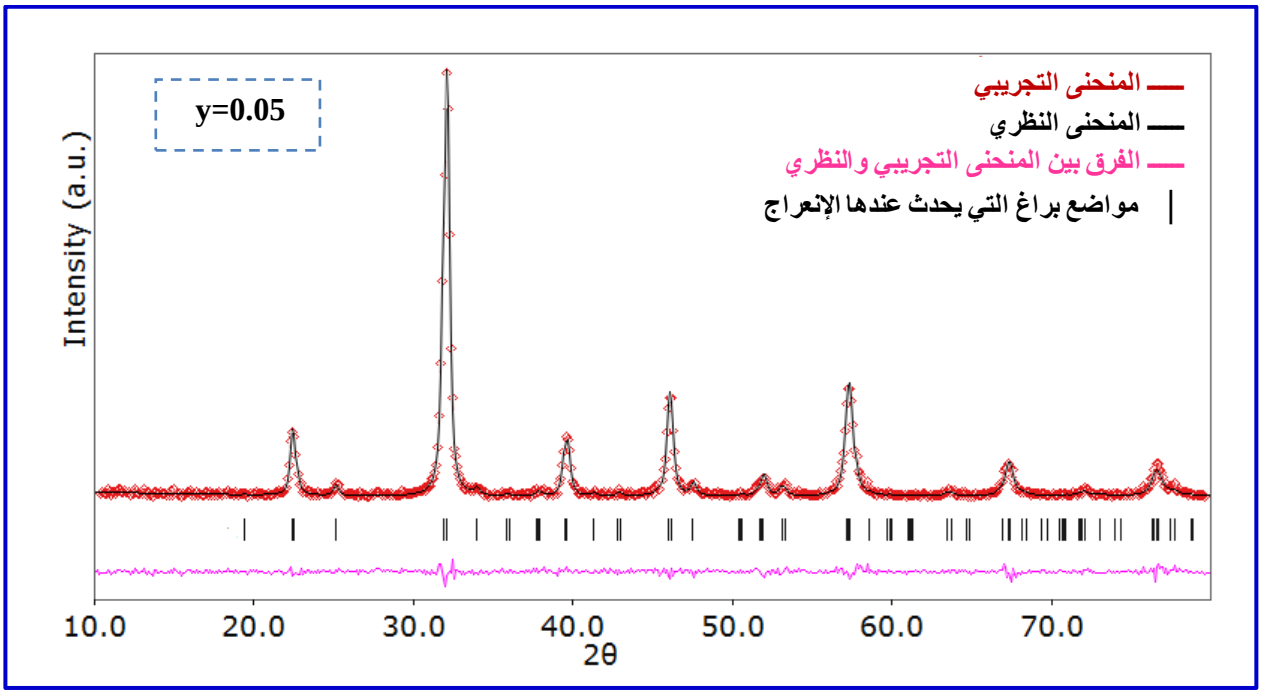
المركب	القمة (hkl)	2 θ (degree)	FWHM=β (degree)	الحجم الحبيبي (nm)	D average (nm)	كثافة الإنخلاع δ (10^{11} / cm^2)
y=0.0	(002)	22.69	0.1735	48.75	42.72	0. 54
	(112)	32.28	0.1626	53.11		
	(022)	39.79	0.1965	44.90		
	(004)	46.25	0.2065	43.67		
	(204)	57.49	0.2093	20.71		
y=0.025	(002)	22.64	0.3163	26.75	21.54	2.15
	(112)	32.22	0.3925	22.00		
	(022)	39.73	0.4228	20.86		
	(004)	46.17	0.4517	19.96		
	(204)	57.41	0.5212	18.14		
y=0.05	(002)	22.49	0.4392	19.25	17.01	3.45
	(112)	32.08	0.5026	17.17		
	(022)	39.60	0.4777	18.45		
	(004)	46.07	0.5405	16.67		
	(204)	57.30	0.6993	13.51		
y=0.075	(002)	22.57	0.4123	20.51	18.03	3.07
	(112)	32.16	0.4716	18.30		
	(022)	39.68	0.4708	18.73		
	(004)	46.14	0.4988	18.07		
	(204)	57.34	0.6515	14.51		

IV-2-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

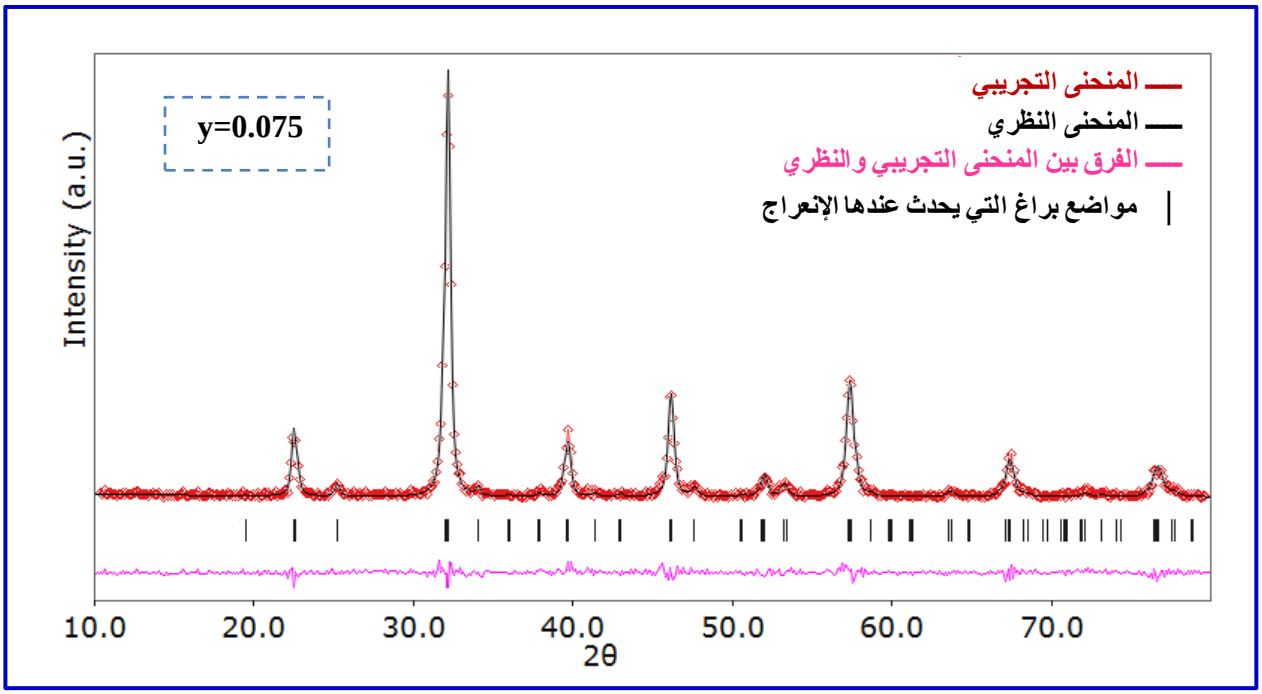
تمت عملية التحسين الخاصة بالمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075) باستخدام طريقة التحسين لـ "Rietveld" المدرجة ضمن برنامج"Rex"، والنتائج موضحة في الأشكال التالية:



الشكل(IV-2): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$.



الشكل(IV-3): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$.

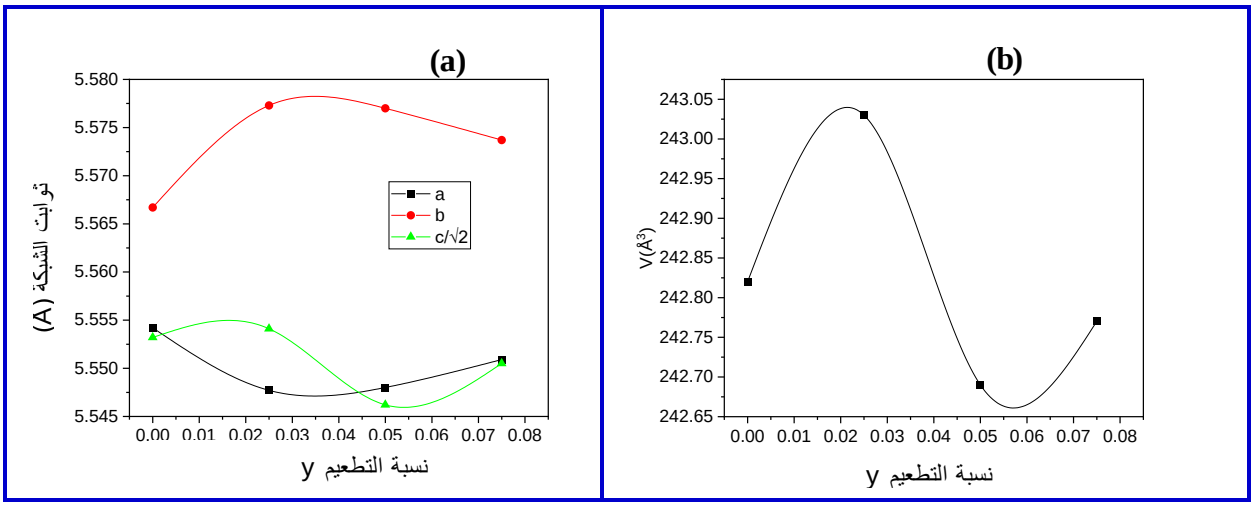


الشكل(4-IV): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول (2-IV) يلخص النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية في المركبات المدروسة لهذه العملية من التحسين.

الجدول(2-IV): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075)$ في الزمرة Pbnm.

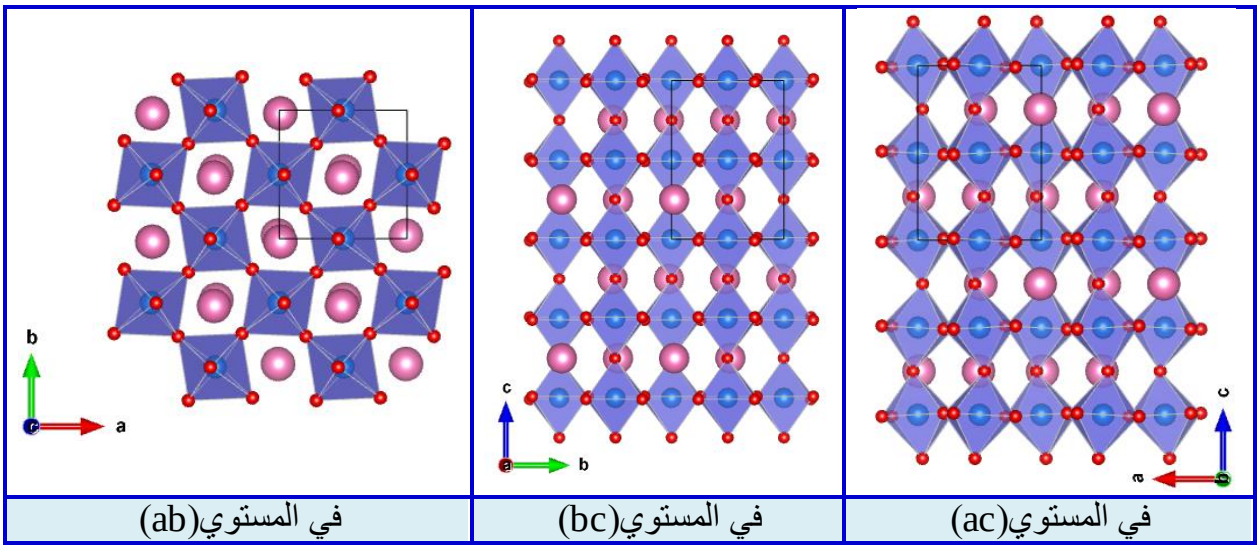
المركب	y=0.025	y=0.05	y=0.075
R_p (%)	15.09	13.59	15.57
R_{wp} (%)	25.29	22.80	24.89
R_{exp} (%)	22.46	20.76	21.74
GoF	1.12	1.09	1.14
a (Å)	5.5477	5.5480	5.5509
b (Å)	5.5773	5.5770	5.5737
c (Å)	7.8547	7.8436	7.8469
V ($Å^3$)	243.03	242.69	242.77



الشكل(IV-5): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث $(y = 0.0,0.025,0.05,0.075)$.

IV-2-1-3-وصف البنية البلورية للمركبات:

اعتمادًا على نتائج عملية التحسين، تم التوصل إلى تحديد مختلف وسائط البنى البلورية للمركبات $La_{1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث $(0.025\leq\ y\leq\ 0.075)$، ورسم البنى البلورية باستعمال برنامج (VESTA):

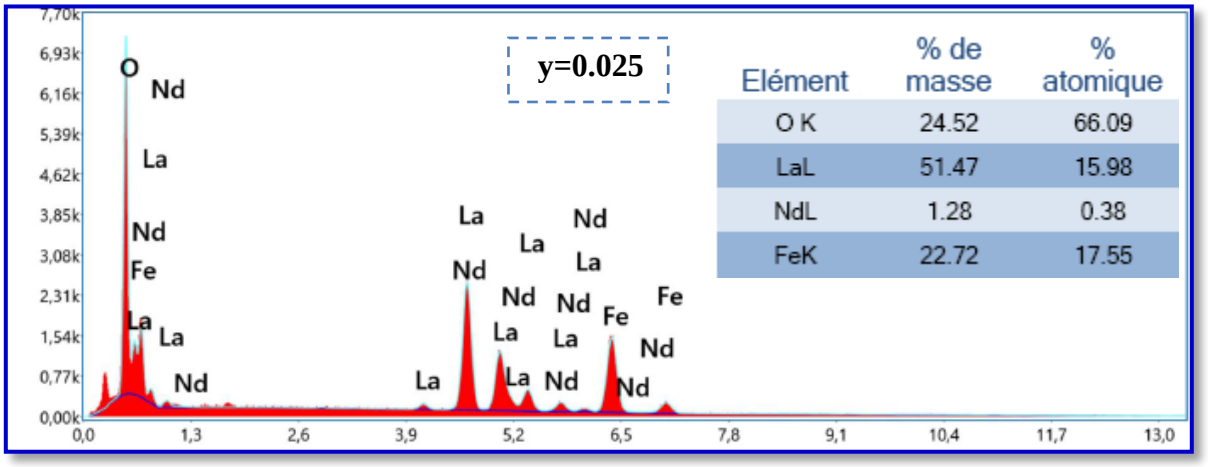


الشكل(IV-6): كيفية إرتباط المجسمات ثمانية الأسطح للمركبات $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث $(0.025\leq\ y\leq\ 0.075)$.

إن خلية الوحدة الاصطلاحية للمركبات $La\ FeO_3$ المطعمة بـ Nd لها نفس شكل و وصف الخلية المذكورة في الفقرة (III-3-3) من الفصل السابق، فهي تتبلور في النظام المَعيني المستقيم (Orthorhombic) و الزمرة الفضائيةPbnm (انظر الشكل(IV-6)).

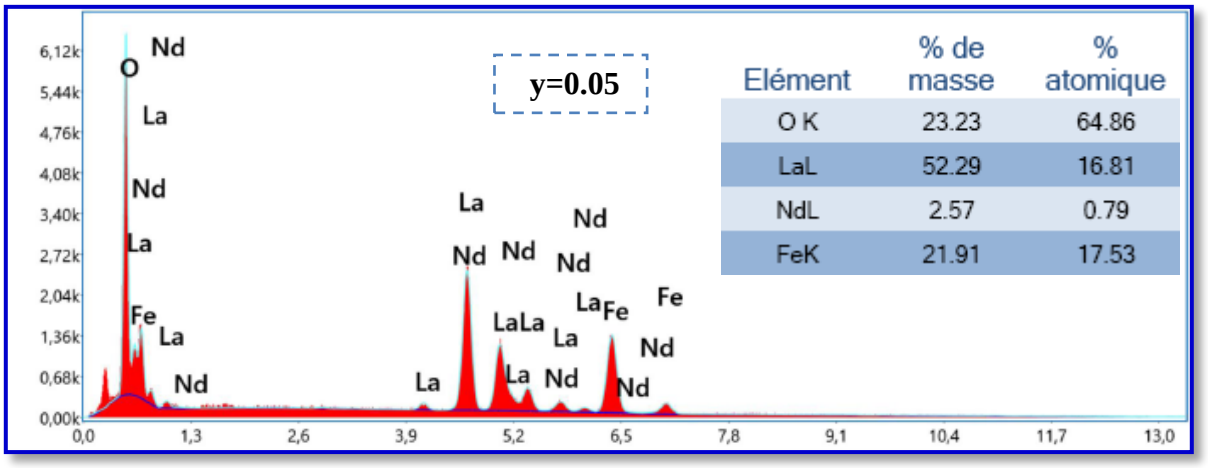
IV-2-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

تمثل الأشكال (7-IV) (8-IV) (9-IV) التحليل الكمي والنوعي للمركب $LaFeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب $(0.025\leq y\leq 0.075)$، وكذا النسب المئوية الكتلية والذرية للعناصر في نطاق الطاقة المدروسة.



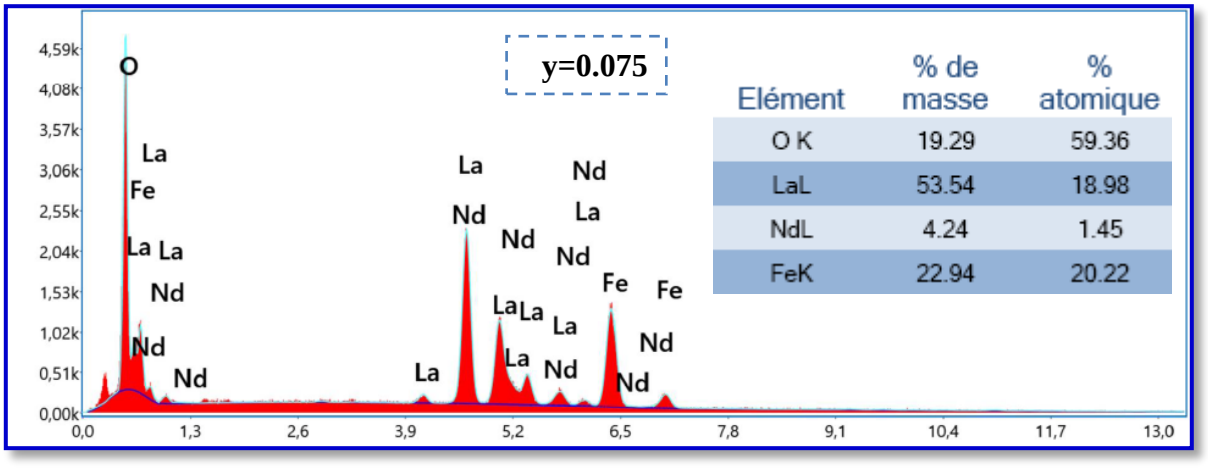
Elément	% de masse	% atomique
O K	24.52	66.09
LaL	51.47	15.98
NdL	1.28	0.38
FeK	22.72	17.55

الشكل(7-IV): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$.



Elément	% de masse	% atomique
O K	23.23	64.86
LaL	52.29	16.81
NdL	2.57	0.79
FeK	21.91	17.53

الشكل(8-IV): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$.



Elément	% de masse	% atomique
O K	19.29	59.36
LaL	53.54	18.98
NdL	4.24	1.45
FeK	22.94	20.22

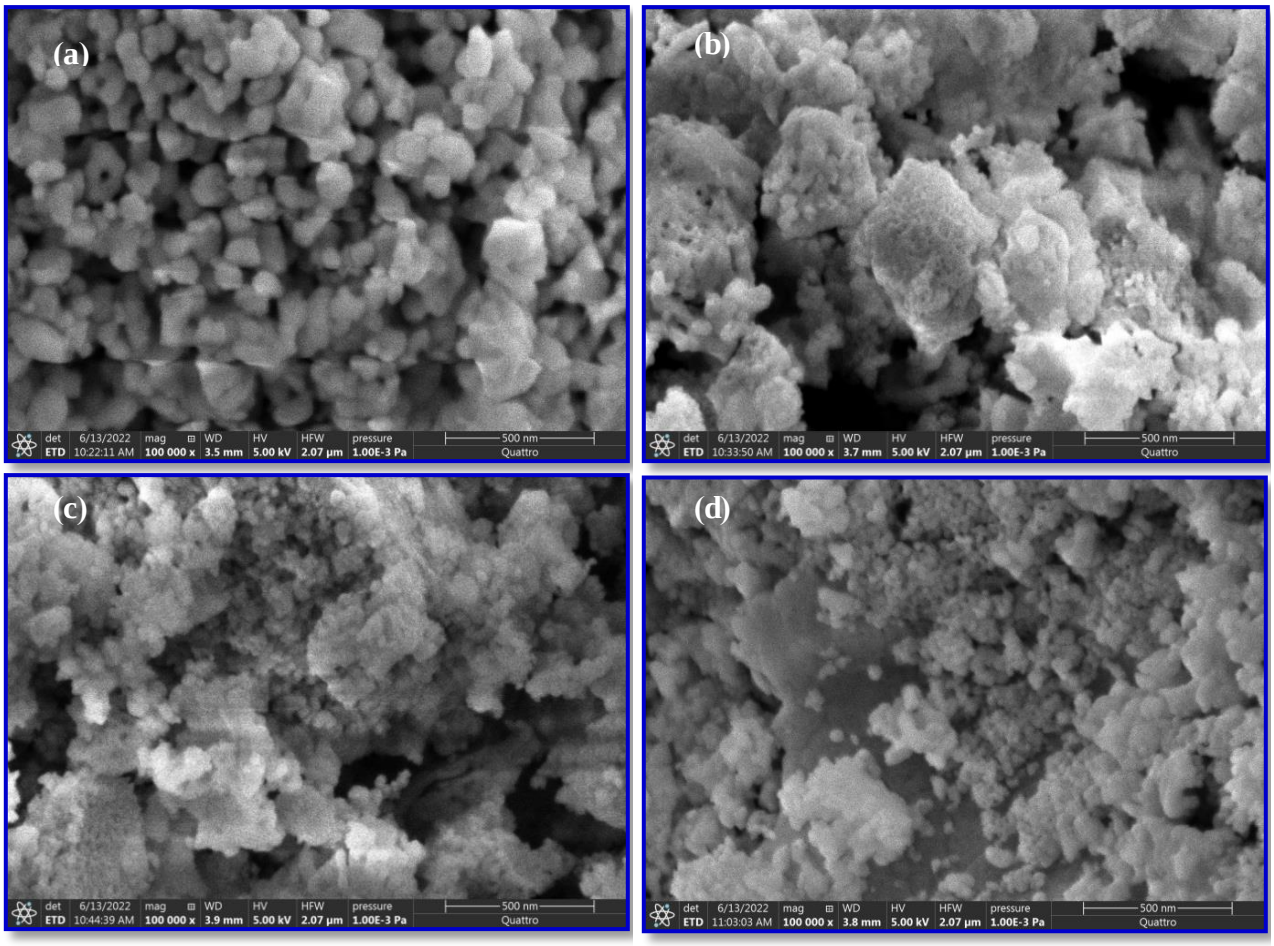
الشكل(9-IV): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(IV-3): النسب الكتلية النظرية والتجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات.

العنصر / المركب	O		La		Nd		Fe	
	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي	Wtنظري	Wtتجريبي
y=0.025	19.76	24.52	55.76	51.47	1.48	1.28	22.99	22.72
y=0.05	19.75	23.23	54.30	52.29	2.96	2.57	22.97	21.91
y=0.075	19.73	19.29	52.84	53.54	4.44	4.24	22.96	22.94

IV-3-2- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

بغية دراسة البنية المجهرية للمركب $LaFeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم(Nd) بالنسب $(0.025\leq y\leq 0.075)$. أُستعمل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لإجراء عملية التصوير وقد اعطت النتائج الصور التالية:



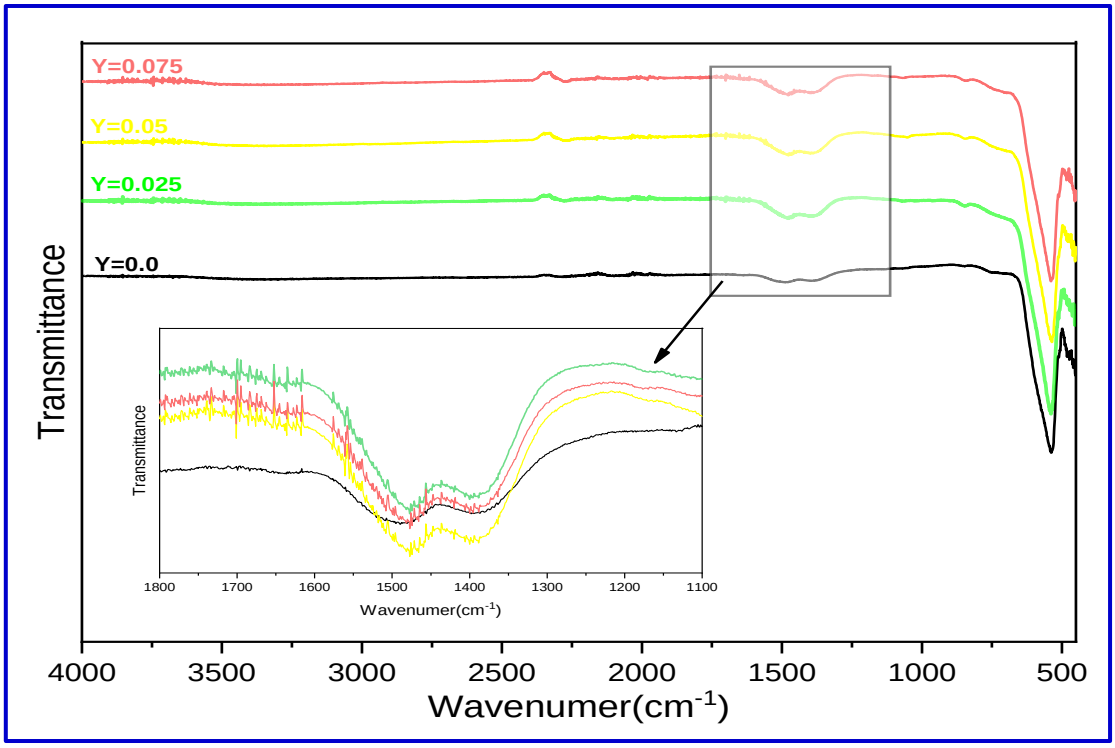
الشكل(IV-10): صور الـ SEM للمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب $(0.025\leq y\leq 0.075)$.

الشكل (IV-10-a) هو صورة الـ SEM لمسحوق $LaFeO_3$ النقي، من خلال الصورة نلاحظ أن غالبية الحبيبات لها أشكال كروية و بيضاوية مع وجود تباين في أحجامها. بينما الأشكال (IV-10-b،c- IV-10-d) تظهر صور لعينات $LaFeO_3$ المطعم بواسطة النيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05

و0.075) على الترتيب. ويمكننا أن نلاحظ أن المركب $LaFeO_3$ لم يحافظ على الشكل الكروي المميز لمعظم حبيباته في حالة غياب التطعيم، حيث يوضح الشكل (b-10-IV) أن الجسيمات لها شكل وردة الصحراء مع زيادة كل من الحجم الحبيبي الذي يتعدى 500nm وحجم الفجوات. في حين أن الجسيمات في الشكلين(c-10-IV) (d-10-IV) تتميز بحجم أقل من حجم الحبيبات في العينة غير المطعمة مع تقاربها في مجموعات رغوية.

IV-2-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR):

تم مسح مجال الترددات$[4000\text{-}400]cm^{-1}$ بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-ATR، حيث تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل(11-IV).



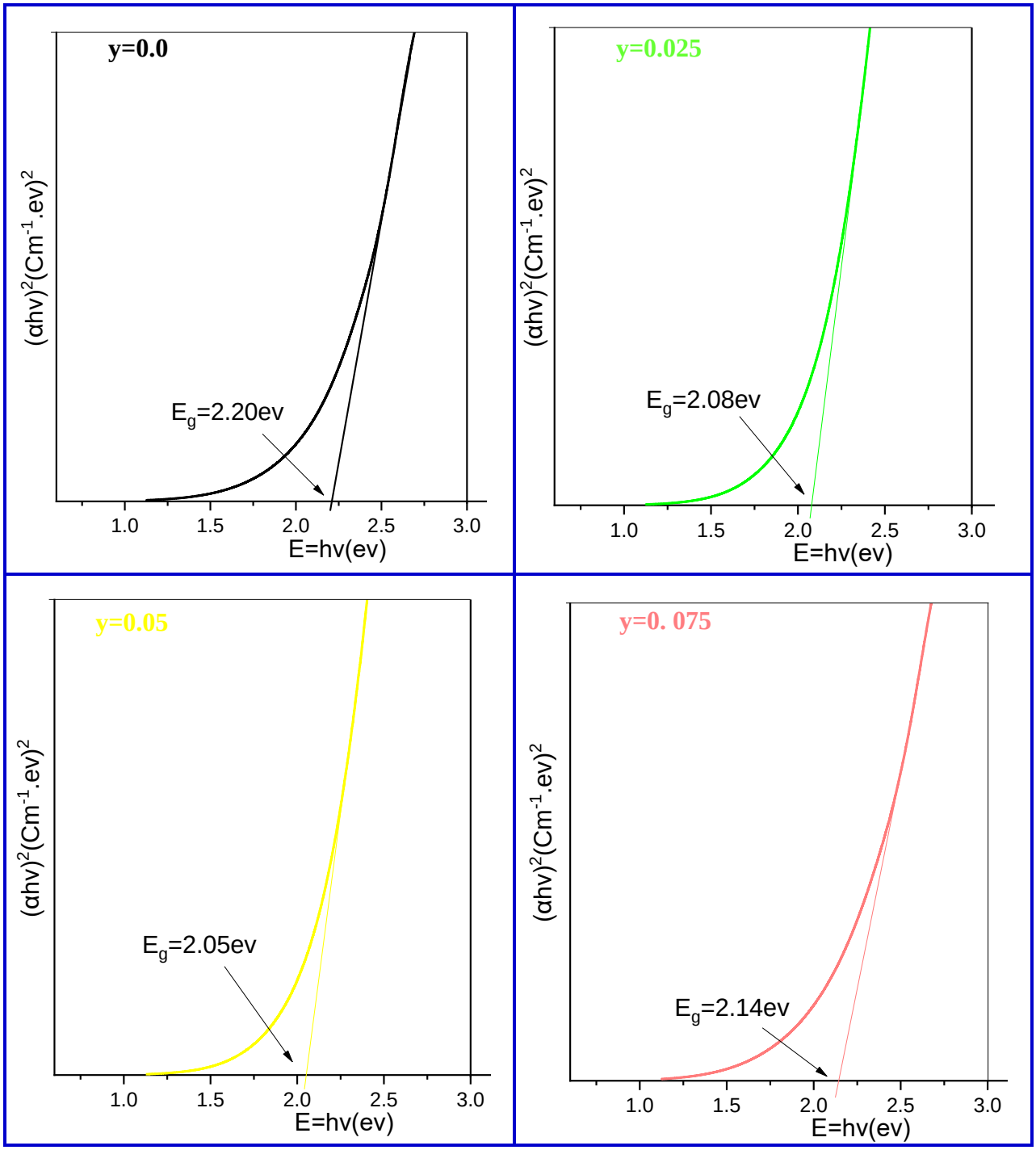
الشكل(11-IV): أطياف الـ IR-ATR للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يوضح الشكل (11-IV) أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب التالية: 0.025، 0.05 و0.075.

يُلاحظ من خلال الشكل أن جميع الأطياف متطابقة على طول مدى الموجة، ويدل ذلك على وجود عصابة امتصاص عند التردد $539cm^{-1}$، نتيجة إلى اهتزاز- تمدد الرابطة (Fe–O) كونها تميز ثماني السطوح FeO_6 للبيروفسكايت[1]. يشير التردد $717\ cm^{-1}$ إلى وجود رابطة اهتزاز– انحناء (bending vibration) (La-O) [2]. كما تم تسجيل نفس الملاحظة السابقة ألا وهي وجود شريطين متقاربين ضعيفين ، احدهما عند $1385cm^{-1}$ يعود الى عناصر NO_3^-، بينما الشريط الثاني يرجع الى N-H و يظهر عند $1485\ cm^{-1}$، كلاهما ينسبان إلى المواد الخام الأولية المتفاعلة [3].

IV-2-5- الخصائص الضوئية:

قصد معرفة قيم الفجوة الطاقية للمركبات المحضرة، تمت معالجتها بمطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. يوضح الشكل(IV-12) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ بالنسبة للمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).



الشكل(IV-12): قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-y}\ Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يتبين من خلال الشكل (12-IV) أن قيم الفجوة الطاقية للمركب $LaFeO_3$ تقل عند تطعيمه بالنيوديميوم (Nd) لجميع نسب التطعيم $(0.025\leq y\leq 0.075)$. ويعزى سبب ذلك إلى تكوين مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل، هذه المستويات مهيأة لأستقبال الالكترونات وتوليد ذيول في الفجوة الطاقية، تعمل هذه الذيول على التقليل من الفجوة الطاقية[4،5]. كما نلاحظ أن الفجوة الطاقية عند النسبة الثانية من التطعيم تملك قيمة أقل من النسب الأخرى وقد يعزي ذلك إلى وجود عتبة للتطعيم.

IV-3- خلاصة:

نتيجة لتغيير نسب التطعيم بالنيوديميوم (Nd) لدراسة تأثيره على الخصائص البنيوية والضوئية للمركب $LaFeO_3$. أشارت نتائج فحص XRD باستخدام طريقة التحسين لـ "Rietveld" إلى أن العينات النقية منها، أو المطعمة تمتلك بنية بلورية أحادية الطورذو التركيب المعيني القائم (Orthorhombic)، وقد تبلورت في الزمرة الفضائية متعامدة المحاور (Pbnm).من جهة أخرى عرضت أطياف الـ EDX المواد الأولية للمركب متجانسة مع نسبها االتجريبية، والتي شملت المواد التالية: Fe، O،La، كما أكدت على تواجد النيوديميوم (Nd) بنسب قريبة من النسب النظرية. أما فيما يخص الصور الناتجة عن المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) فقد بينت أن لعملية التطعيم تأثيرًا بارزًا على $LaFeO_3$؛ فتسبب في تغيير مورفولوجية المركب من الشكل الكروي إلى شكل ذا طبيعة رغوية. تولد عن تحليل الـ IR-ATR أطياف لمركبات نقية من الإضافات العضوية ، مع وجود الروابط (Fe–O) عند التردد $539cm^{-1}$ و(La–O) عند التردد $717cm^{-1}$ دليلًا على بصمة المركبات المدروسة. أما فيما يخص قيم الفجوة الطاقية فقد تناقصت قيمتها في حالة وجود التطعيم بالنيوديميوم (Nd)، وتسجيل عتبة عند نسبة التطعيم (y =0.05).

قائمة مراجع الفصل الرابع

[1] M. Cebela, B. Jankovic, R. Hercigonja, M. J. Lukic، Z. Dohcevic-Mitrovic, D. Milivojevic, B. Matovic, "Comprehensive characterization of $BiFeO_3$ powder synthesized by the hydrothermal procedure", Journal of Processing and Application of Ceramics, 10 (4) , p.201–208, (2016).

[2] M. Ismael, M.Wark, "Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation", Journal of Catalysts, 9(342), (2019).

[3] P.A. Desai, A. A. Athawale, "Microwave Combustion Synthesis of Silver Doped Lanthanum Ferrite Magnetic Nanoparticles", Defence Science Journal, 63(3), p. 285-291, (2013).

[4] Y. Wangand N. Herron, "Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties",J. Phys. Chem, 95,p. 525-532,(1991).

[5] L. E. Brus, " Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state",The Journal of Chemical Physics 80, 4403, (1984).

[6] M. Surendar, T.V. Sagar, G. Raveendra, M. Ashwani Kumar, N. Lingaiah, K.S. Rama Rao, P.S. Sai Prasad, "Pt doped $LaCoO_3$ perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 4, P. 2285-2297, (2016).

الفصل الخامس

دراسة مركبات البيروفسكايت

$La_{1-x}Bi_{x-y}Nd_yFeO_3$

$(0.1 \leq x \leq 0.3), (0.025 \leq y \leq 0.075)$

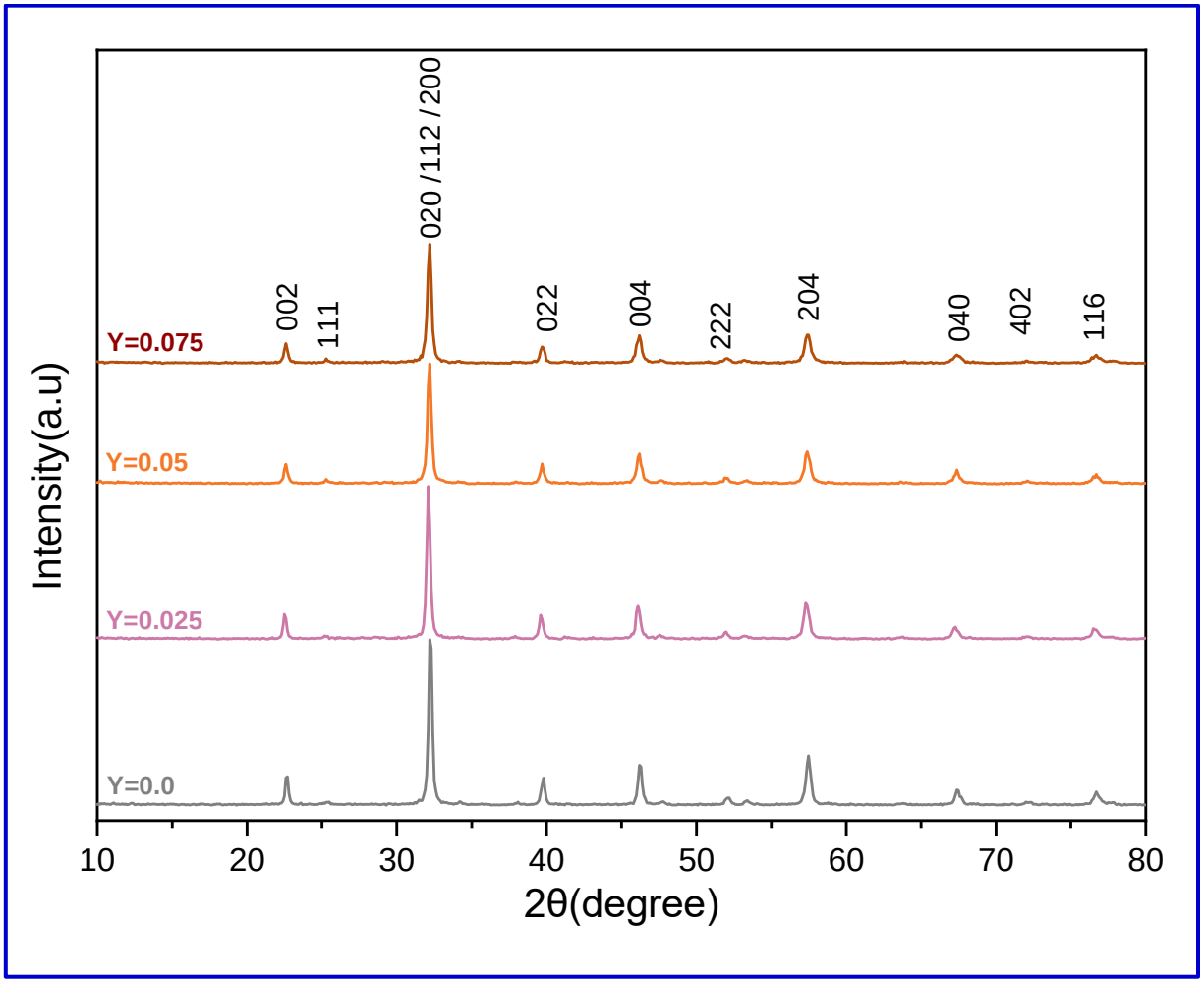
V-1- تمهيد:

سيخوض هذا الفصل في مجريات مناقشة النتائج البنيوية والضوئية للمركبات التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0.1\leq x\leq 0.3)$ والمطعمة بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب $(0.025\leq y\leq 0.075)$، من جهة أخرى سيركز على مدى تأثر ثوابت البنية والفجوة الطاقية من عملية التطعيم.

V-2- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$:

V-2-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) :

V-2-1-1- أطياف الإنعراج:



الشكل(V-1): مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

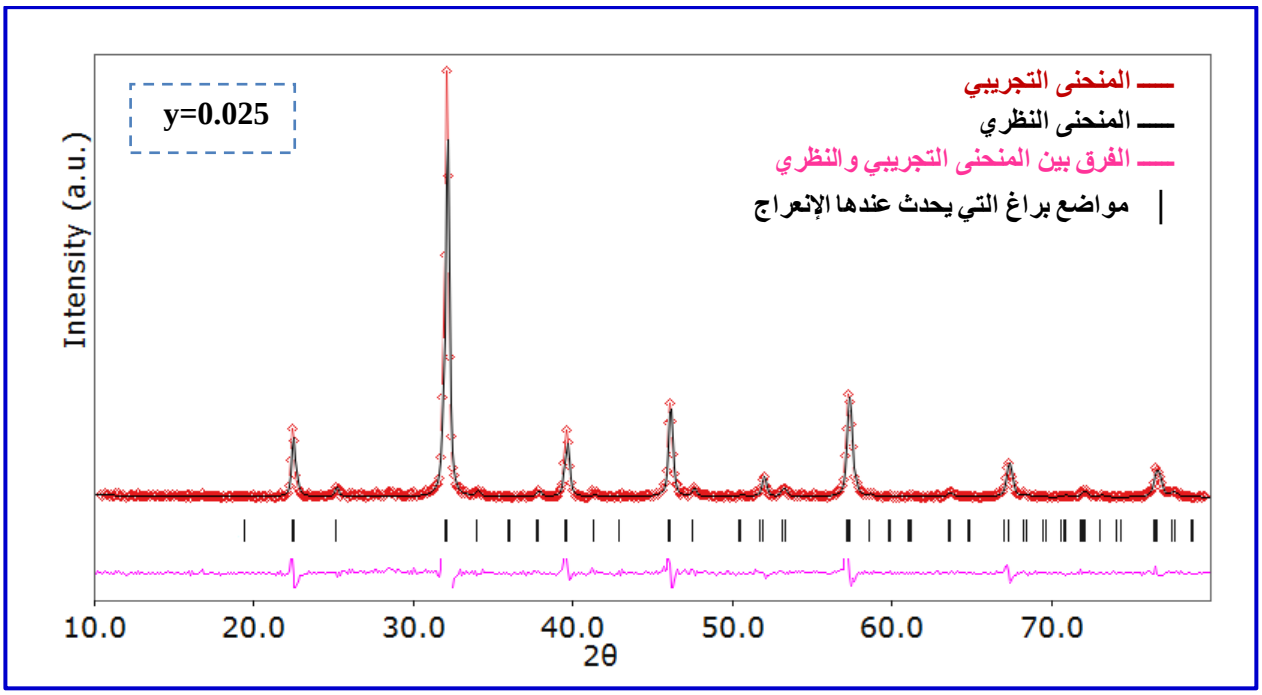
تـم حسـاب حجـم البليـرات (D) و وكثافـة الإنخـلاع (δ) للمسـاحيق التـي تحمـل الصـيغة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y=0.0,0.025,0.05,0.075)، وتحديد الثابت β إنطلاقًا من أطياف XRD. النتائج ملخصة في الجدول (V-1).

الجدول(V-1): حجم البليرات و كثافة الإخلاع للمركبات $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

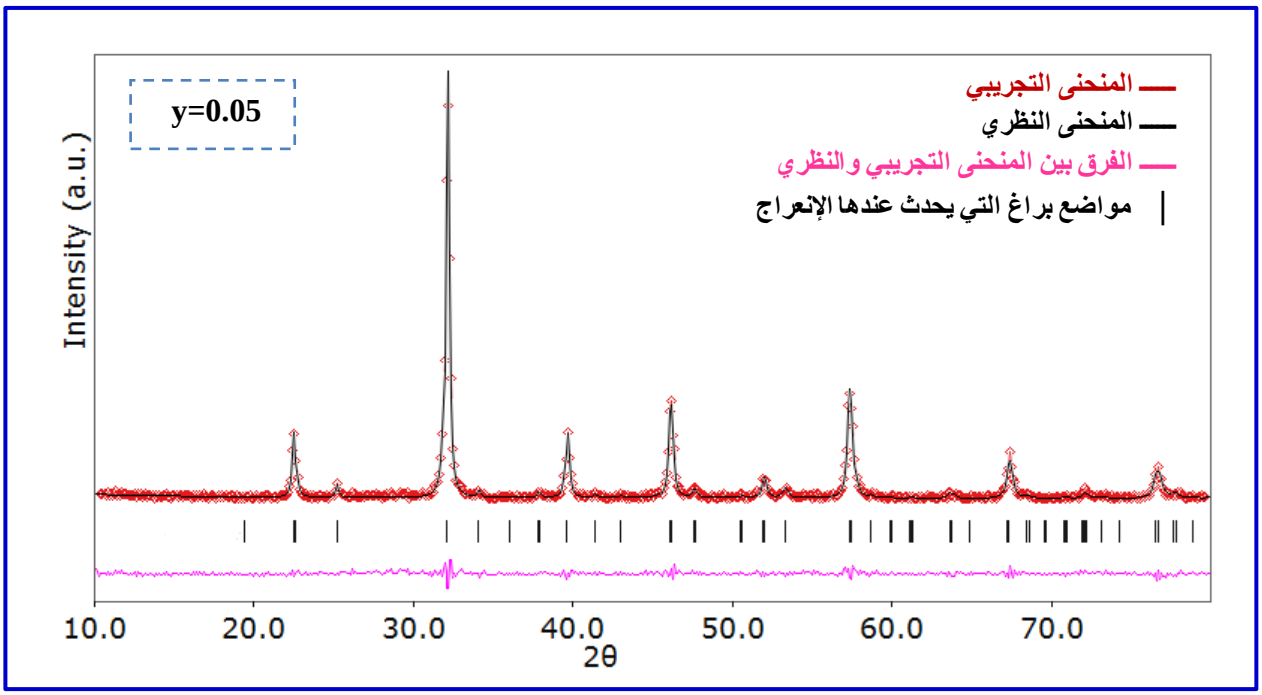
المركب	القمة (hkl)	2 θ (degree)	FWHM=β (degree)	الحجم الحبيبي (nm)	D average (nm)	كثافة الإنخلاع δ (10^{11} / cm^2)
y=0.0	(002)	22.52	0.2834	29.84	26.59	1.41
	(112)	32.10	0.3153	27.38		
	(022)	39.63	0.3372	26.14		
	(004)	46.10	0.3579	25.18		
	(204)	57.32	0.3875	24.39		
y=0.025	(002)	22.50	0.2766	30.57	26.14	1.46
	(112)	32.09	0.3086	27.96		
	(022)	39.61	0.3360	26.24		
	(004)	46.08	0.3553	25.37		
	(204)	57.31	0.4594	20.57		
y=0.05	(002)	22.57	0.3293	25.69	23.44	1.82
	(112)	32.15	0.3468	24.89		
	(022)	39.67	0.3593	24.54		
	(004)	46.14	0.4088	22.05		
	(204)	57.37	0.4727	20.00		
y=0.075	(002)	22.57	0.3306	25.58	24.03	1.73
	(112)	32.15	0.3598	23.99		
	(022)	39.69	0.3020	29.20		
	(004)	46.13	0.4270	21.11		
	(204)	57.38	0.4671	20.24		

V-1-2-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

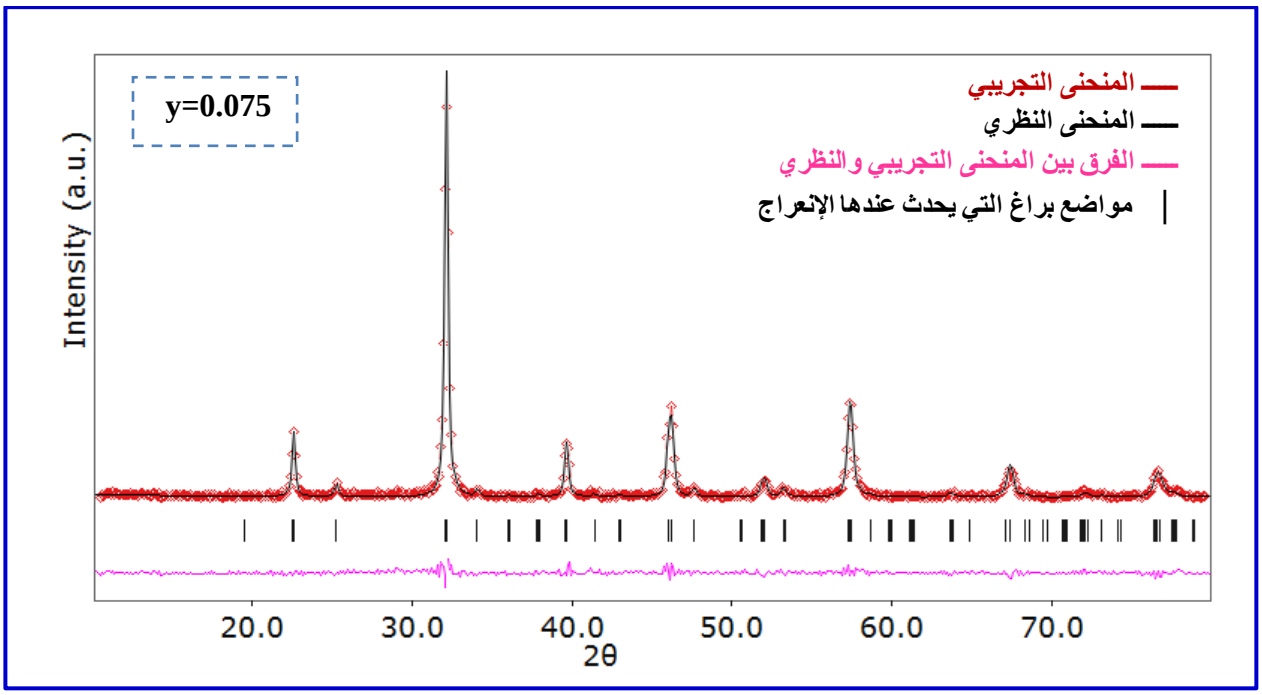
تمت عملية التحسين الخاصة بالمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)، والنتائج موضحة في الأشكال التالية:



الشكل(V-2): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.075}Nd_{0.025}FeO_3$.



الشكل(V-3): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.05}Nd_{0.05}FeO_3$.

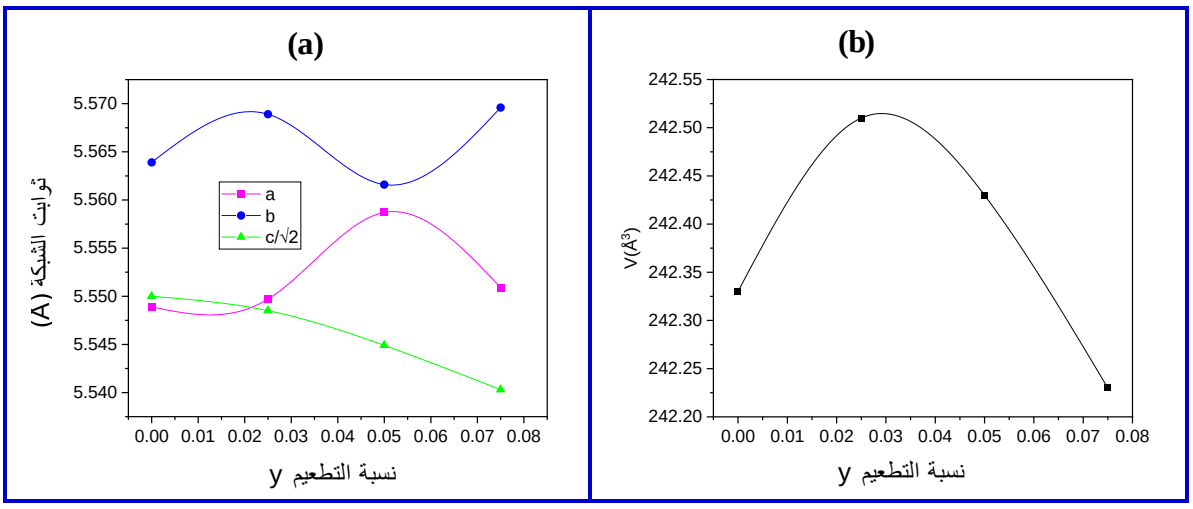


الشكل(V-4): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.9}Bi_{0.025}Nd_{0.075}FeO_3$.

يلخص الجدول (V-2) النتائج النهائية لعوامل الثقة وقيم ثوابت الشبكة البلورية في المركبات المدروسة لهذه العملية من التحسين.

الجدول(V-2): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075) في الزمرة Pbnm.

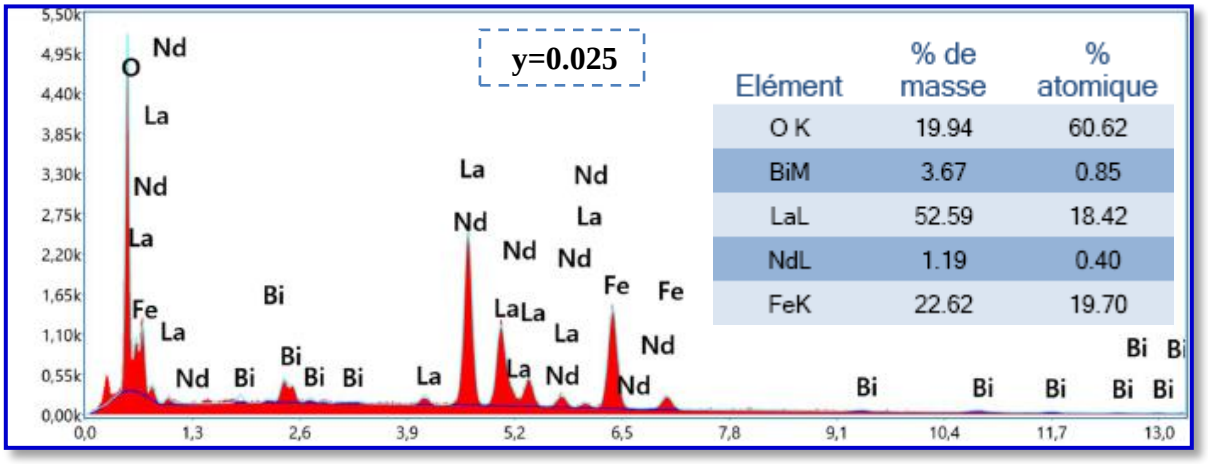
المركب	y=0.025	y=0.05	y=0.075
R_p (%)	26.95	17.25	17.04
R_{wp} (%)	34.31	27.28	26.90
R_{exp} (%)	21.88	23.22	22.94
GoF	1.56	1.17	1.17
a (Å)	5.5497	5.5587	5.5509
b (Å)	5.5689	5.5616	5.5696
c (Å)	7.8469	7.8418	7.8352
V ($Å^3$)	242.51	242.43	242.23



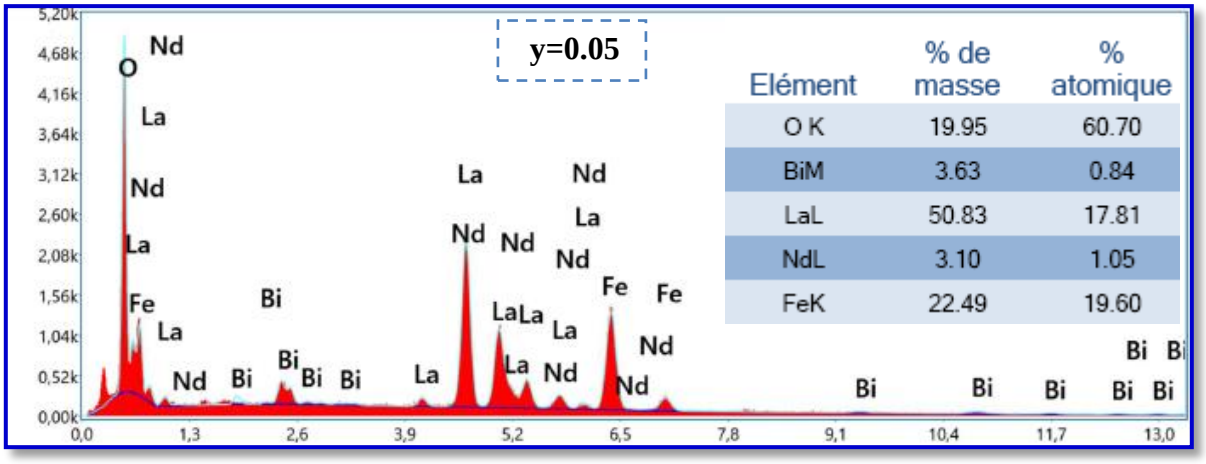
الشكل(V-5): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-2-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

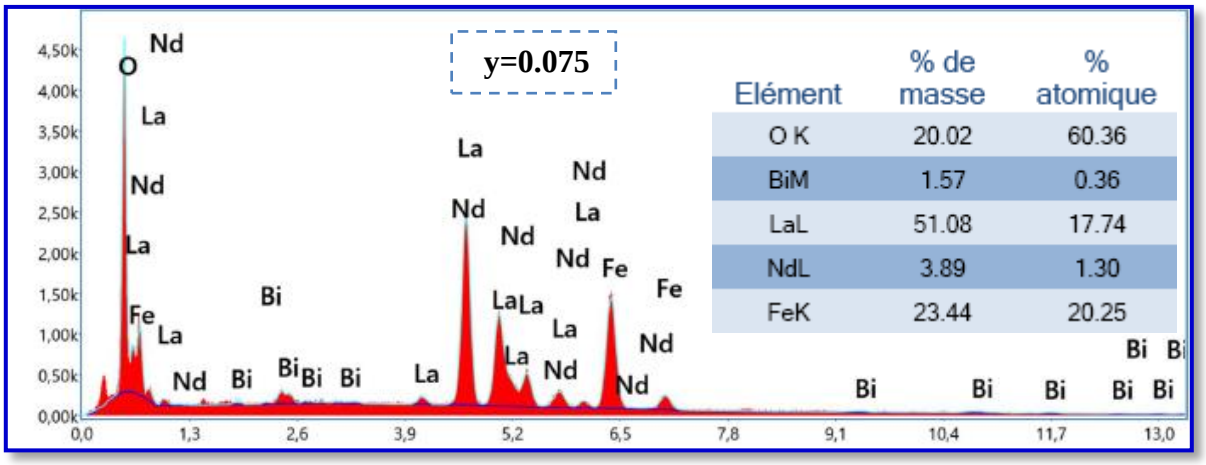
تمثل الأشكال (V-6) (V-7) (V-8) التحليل الكمي والنوعي للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$المطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)، وكذا النسب المئوية الكتلية والذرية للعناصرفي نطاق الطاقة المدروسة.



الشكل(V-6): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.075}Nd_{0.025}FeO_3$.



الشكل(V-7): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.05}Nd_{0.05}FeO_3$.



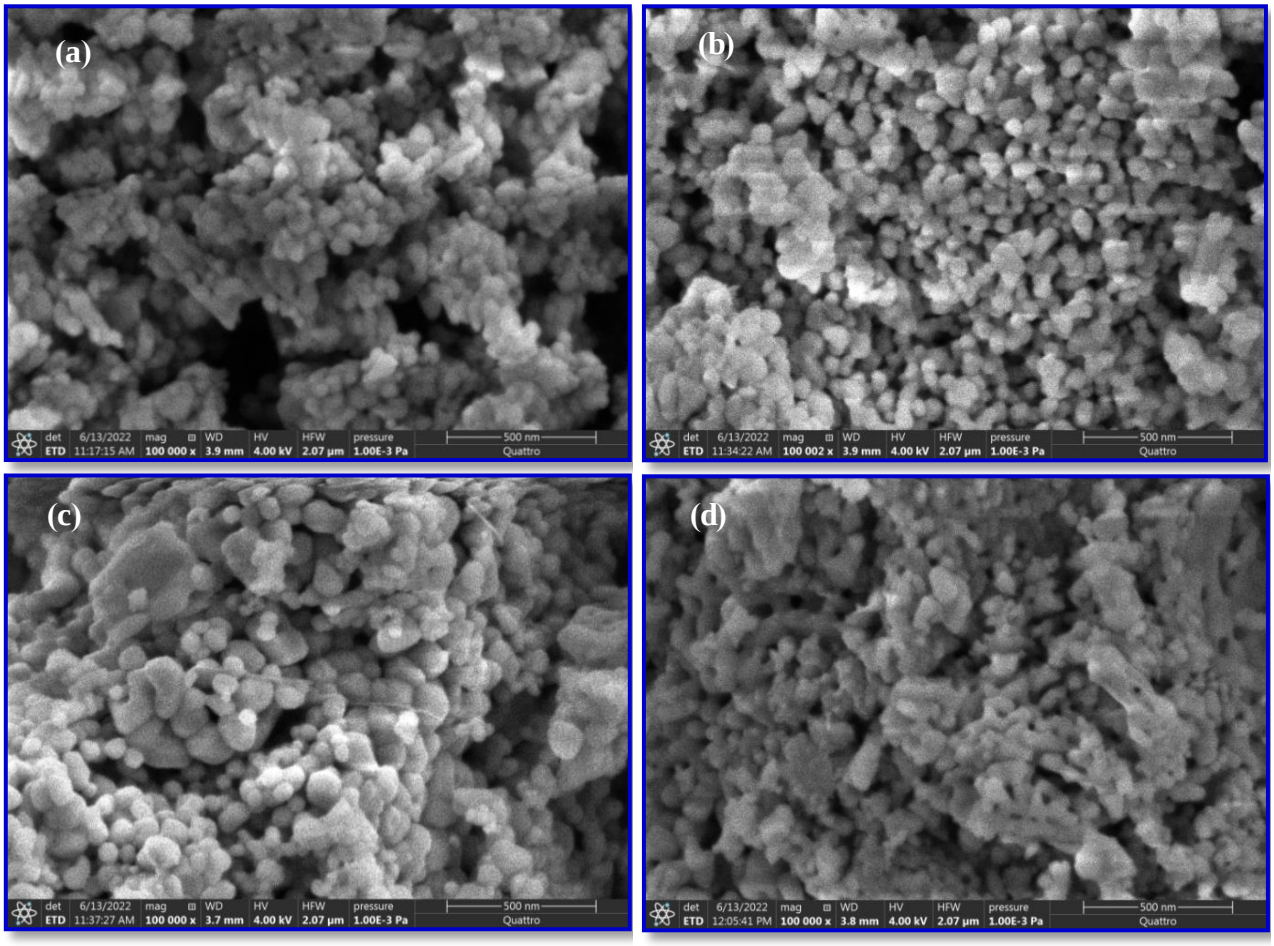
الشكل(V-8): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.9}Bi_{0.025}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(V-3): النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات.

العنصر / المركب	O		La		Bi		Nd		Fe	
	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt
y=0.025	19.34	19.94	50.38	52.59	6.31	3.67	1.45	1.19	22.50	22.62
y=0.05	19.46	19.95	50.71	50.83	4.23	3.63	2.92	3.1	22.65	22.49
y=0.075	19.59	17.82	51.04	52.36	2.13	1.94	4.41	4.63	22.80	23.25

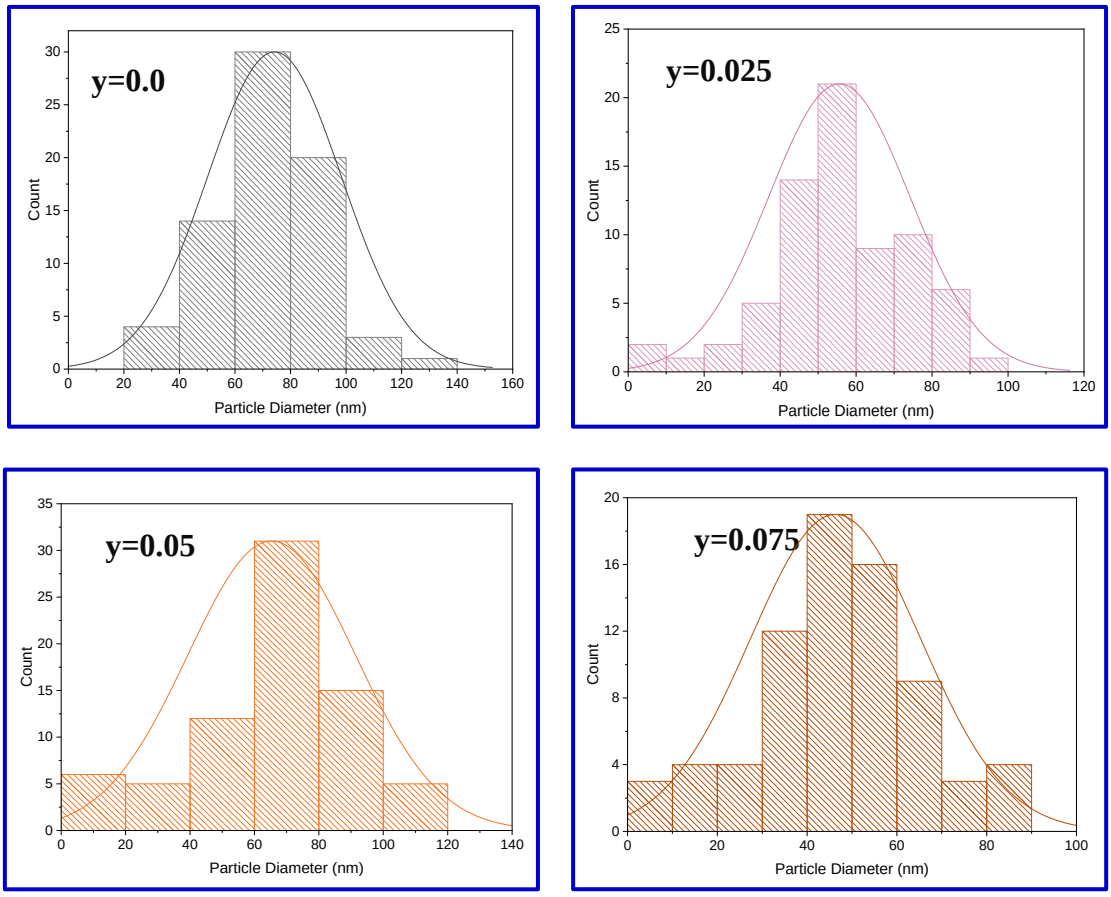
V-2-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

للتعمق في معرفة البنية المجهرية للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd)، تم تشخيصه بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). اعطت النتائج الصور التالية:



الشكل(V-9): صور الـ SEM للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

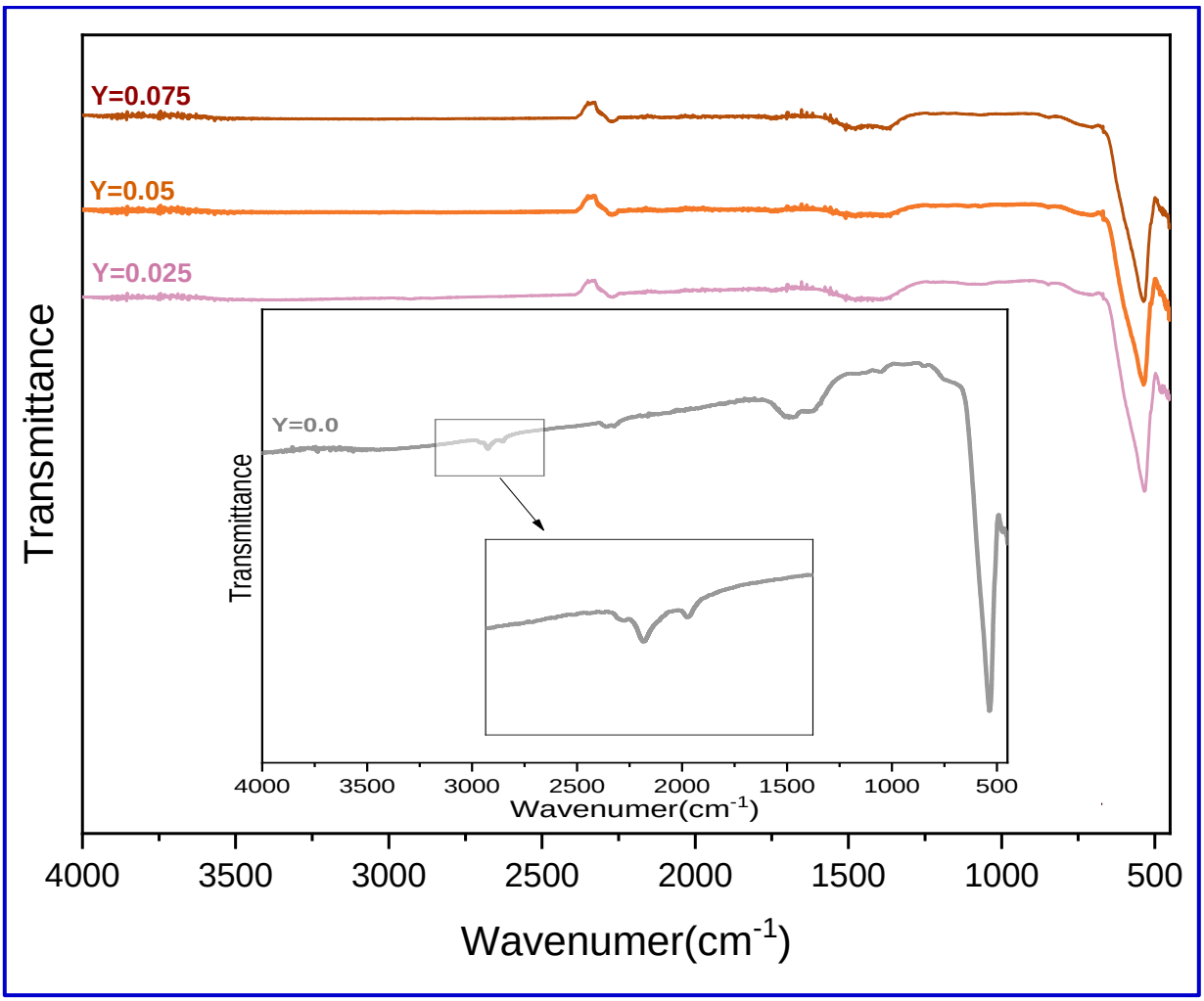
يظهر الشكل (a-9-V) صورة الـ SEM لمسحوق $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي. بينما الأشكال(b-9-V)، (c-9-V) و(d-9-V) هي صور لعينات $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075) على التوالي. تبين هذه الصور أن الحبيبات نانوية و تحافظ على شكلها الكروي، مع تسجيل أن الحبيبات تأخذ أقل حجمًا في حالة العينة $La_{0.9}Bi_{0.025}Nd_{0.075}FeO_3$.



الشكل(V-10): أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-4-2- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR):

تم مسح مجال الترددات cm^{-1}[4000-400] بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-ATR، حيث تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل(V-11).



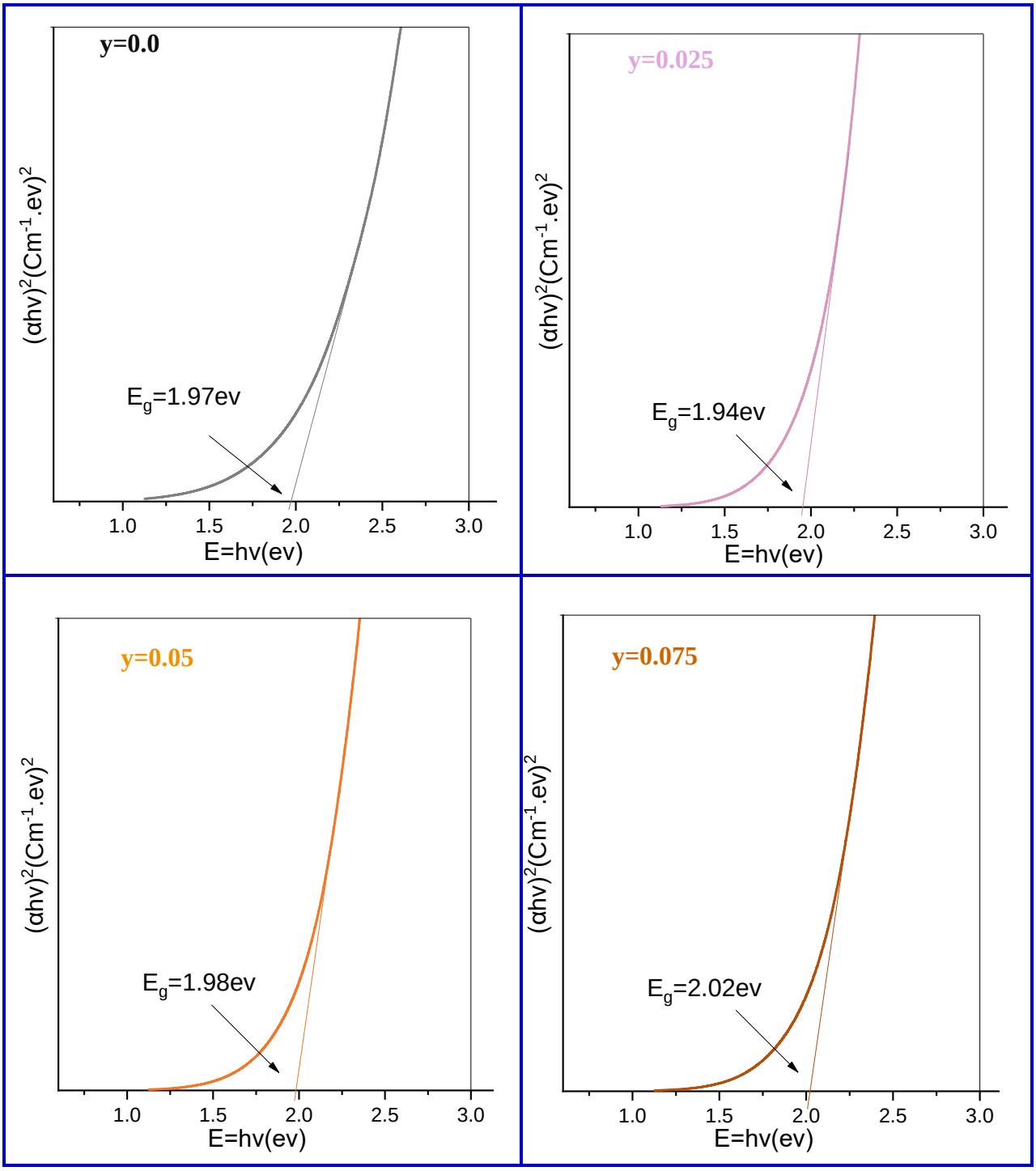
الشكل(V-11): أطياف الـ IR-ATR للمساحيق التي تحمل الصيغة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يوضح شكل (V-11) أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب ($0.025\leq y\leq 0.075$).

يُلاحظ من خلال الشكل أن جميع الأطياف متطابقة على طول مدى الموجة، ويدل ذلك على وجود عصابة امتصاص عند التردد $539cm^{-1}$، نتيجة إلى اهتزاز- تمدد الرابطة (Fe–O) كونها تميز ثماني السطوح FeO_6 للبيروفسكايت[1]. يشير التردد $717\ cm^{-1}$ إلى وجود رابطة اهتزاز– انحناء (bending vibration) (La-O) [2]. كما يلاحظ وجود شريطين متجاورين و وضعيفين، الأول عند $1385cm^{-1}$ بينما الثاني عند $1485\ cm^{-1}$، تنسب إلى NO_3^- و N-H على التوالي. كلاهما ينشأ من المواد الخام الأولية المتفاعلة [3]. كما تم ملاحظة وجود نطاقات للأشعة تحت الحمراء في المنطقة من $2800\ cm^{-1}$ إلى $2900cm^{-1}$ في طيف $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي والتي تعود لجزيئات H_2O الممتصة [4].

V-2-5- الخصائص الضوئية:

يوضح الشكل(V-12) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ بالنسبة للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).



الشكل(V-12): قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.9}Bi_{0.1-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

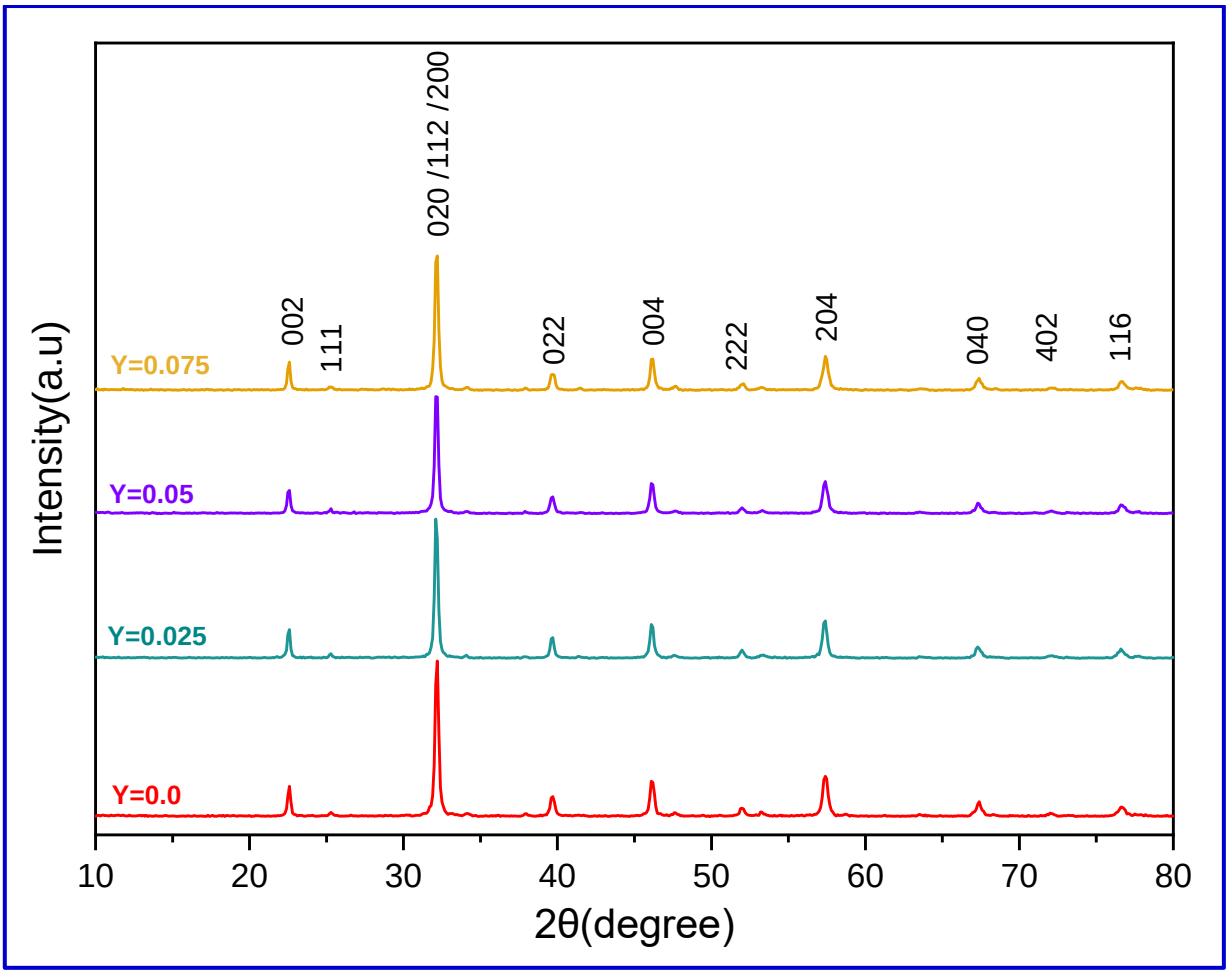
يتبين من خلال الشكل (12-V) أن قيم الفجوة الطاقية للمركب $La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_3$ تقل عند تطعيمه بالنيوديميوم (Nd) بالنسبة (y =0.025) حيث تأخذ قيمة E_g=1.94eV، ويرجع سبب ذلك إلى تكوين مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل، هذه المستويات مهيأة لأستقبال الالكترونات وتوليد ذيول في الفجوة الطاقية، تعمل هذه الذيول على التقليل منها[6،5]. كما نلاحظ أن الفجوة الطاقية تزداد عند النسبة الثانية والثالثة من التطعيم وقد يرجع ذلك إلى وجود عتبة للتطعيم.

كما تتم دراسة المركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y\ FeO_3$ و $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_y\ FeO_3$ بنفس الخطوات السابقة.

V-3- دراسة مركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y\ FeO_3$:

V-3-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD) :

V-3-1-1- أطياف الإنعراج:



الشكل(V-13): مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}\ FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

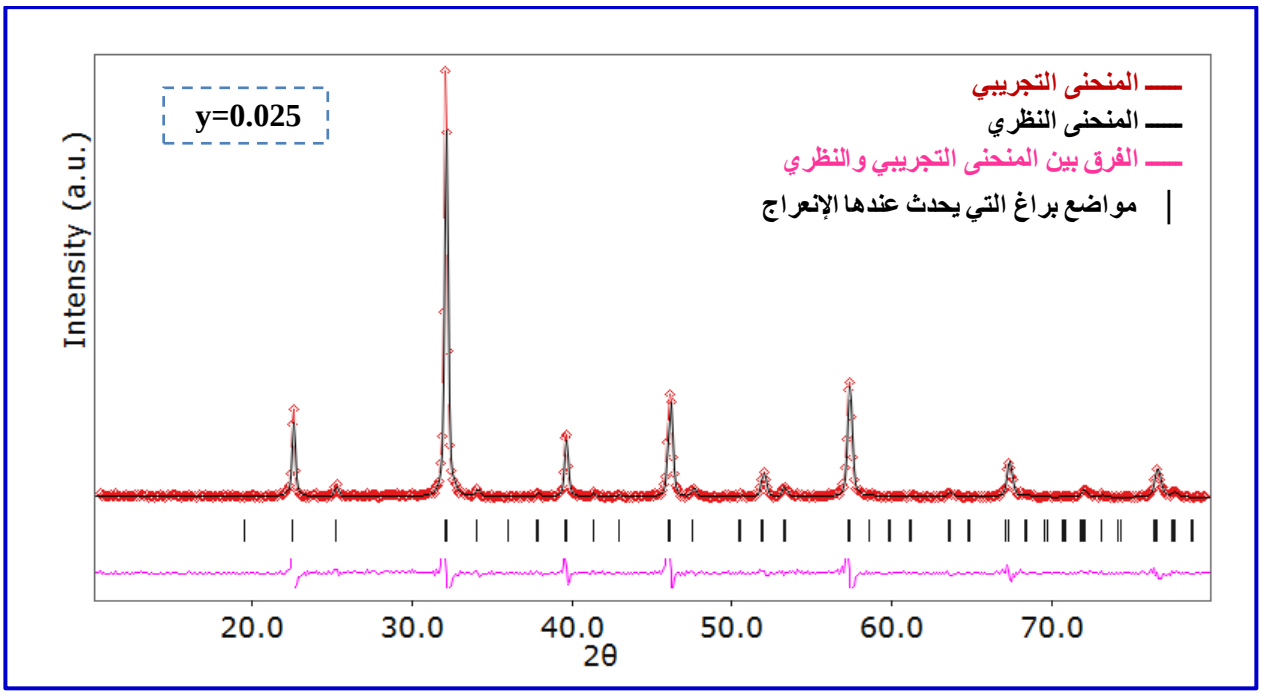
قمنا بحساب حجم البليرات (D) وكثافة الإنخلاع (δ) للمساحيق التي تحمل الصيغة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y$ FeO_3 حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)، و النتائج ملخصة في الجدول (V-4).

الجدول(V-4): حجم البليرات و كثافة الإنخلاع للمركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y$ FeO_3 حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

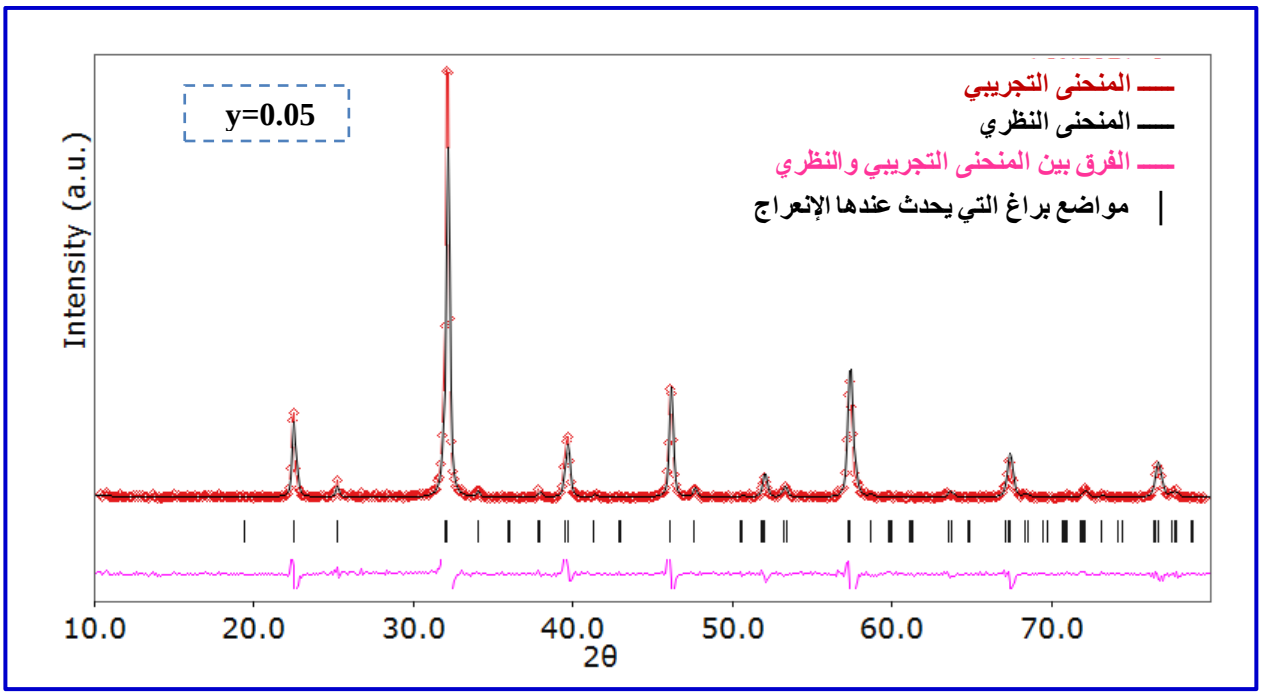
المركب	القمة (hkl)	2 θ (degree)	FWHM=β (degree)	الحجم الحبيبي (nm)	D average (nm)	كثافة الإنخلاع δ (10^{11} / cm^2)
y=0.0	(002)	22.55	0.2407	35.14	29.33	1.46
	(112)	32.14	0.2862	30.16		
	(022)	39.65	0.3250	27.13		
	(004)	46.12	0.3088	29.20		
	(204)	57.35	0.3778	25.03		
y =0.025	(002)	22.53	0.2273	37.21	32.66	0.93
	(112)	32.11	0.2606	33.13		
	(022)	39.62	0.2510	35.12		
	(004)	46.09	0.3182	28.33		
	(204)	57.32	0.3204	29.50		
y =0.05	(002)	22.53	0.2408	35.12	30.79	1.05
	(112)	32.12	0.2651	32.56		
	(022)	39.62	0.2909	30.30		
	(004)	46.10	0.3064	29.42		
	(204)	57.34	0.3562	26.54		
y =0.075	(002)	22.54	0.2033	41.59	31.10	1.03
	(200)	32.12	0.2711	31.84		
	(112)	39.65	0.3079	28.64		
	(004)	46.13	0.2907	31.01		
	(204)	57.36	0.4220	22.41		

V-3-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

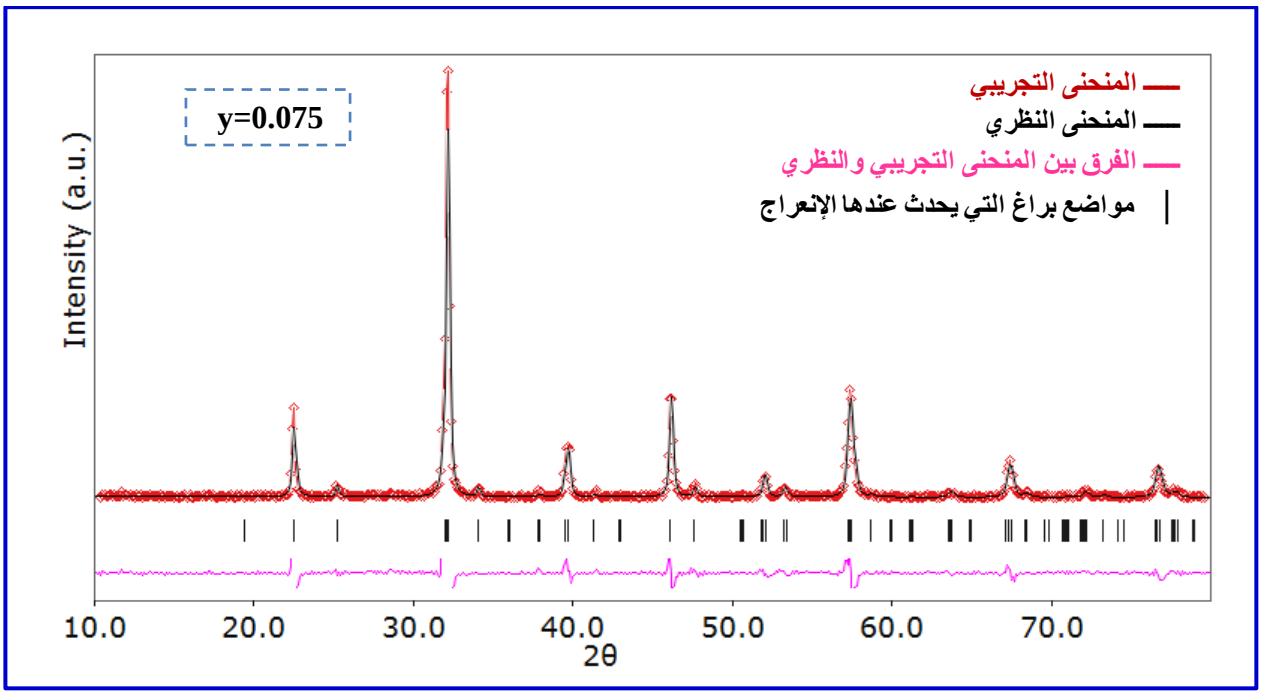
تمت عملية التحسين الخاصة بالمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)، والنتائج موضحة في الأشكال التالية:



الشكل(V-14): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.175}Nd_{0.025}FeO_3$.



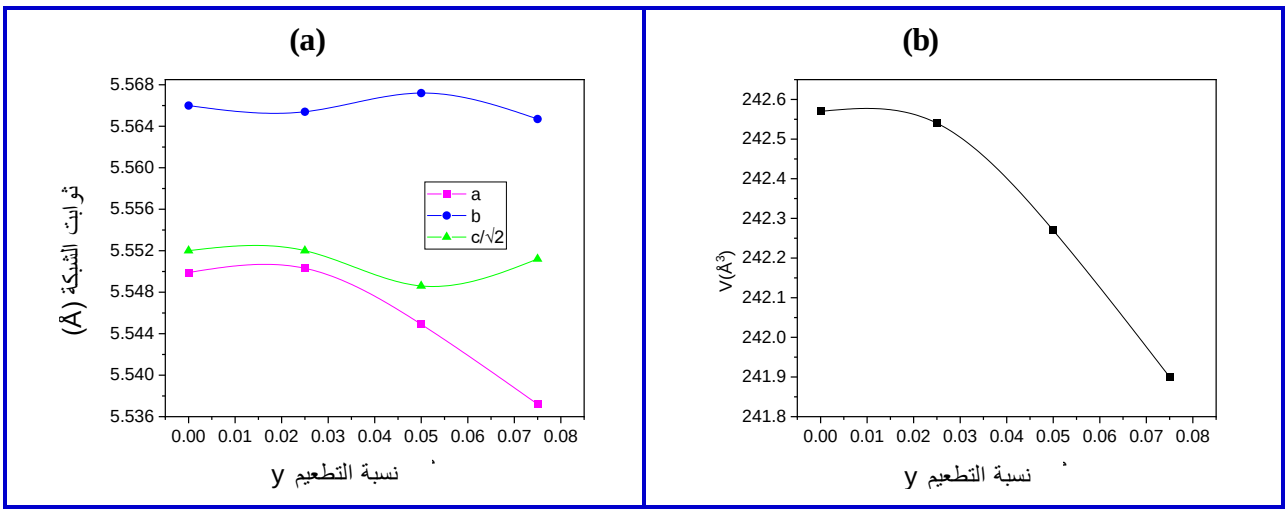
الشكل(V-15): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.15}Nd_{0.05}FeO_3$.



الشكل(V-16): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.8}Bi_{0.125}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(V-5): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.025,0.05,0.075) في الزمرة Pbnm.

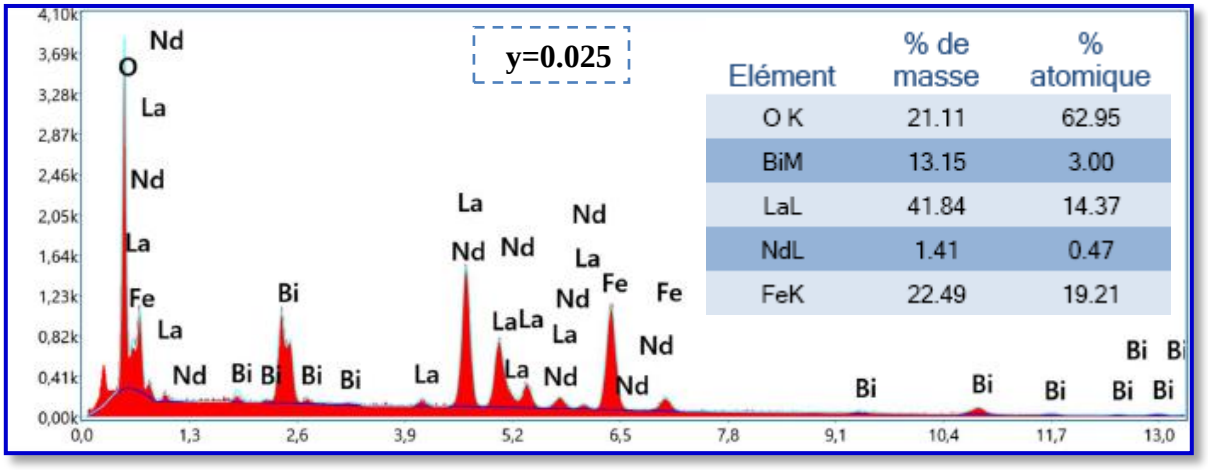
المركب	y=0.025	y=0.05	y=0.075
R_p (%)	27.44	29.80	28.29
R_{wp} (%)	35.00	37.15	36.29
R_{exp} (%)	20.84	21.89	20.92
GoF	1.67	1.69	1.73
a (Å)	5.5503	5.5449	5.5372
b (Å)	5.5654	5.5672	5.5647
c (Å)	7.8518	7.8470	7.8507
V ($Å^3$)	242.54	242.27	241.90



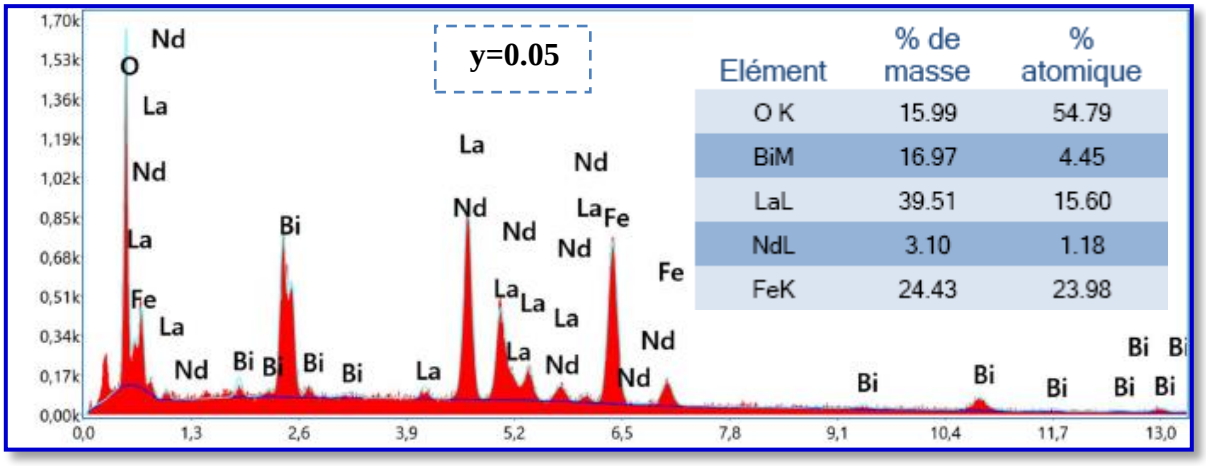
الشكل(V-17): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-3-2- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

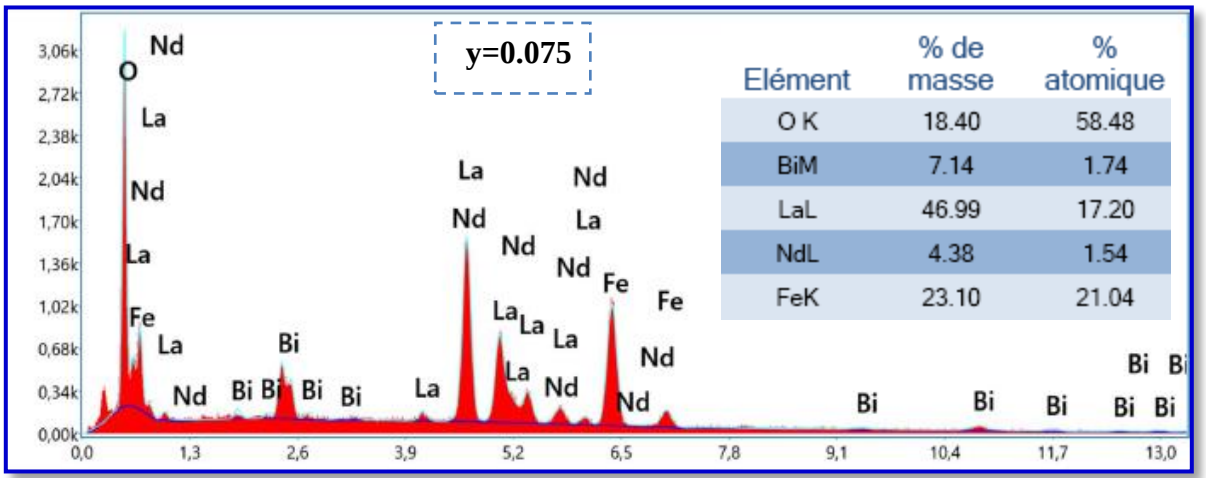
تمثل الأشكال (V-18) (V-19) (V-20) التحليل الكمي والنوعي للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).



الشكل(V-18): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.175}Nd_{0.025}FeO_3$.



الشكل(V-19): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.15}Nd_{0.05}FeO_3$.



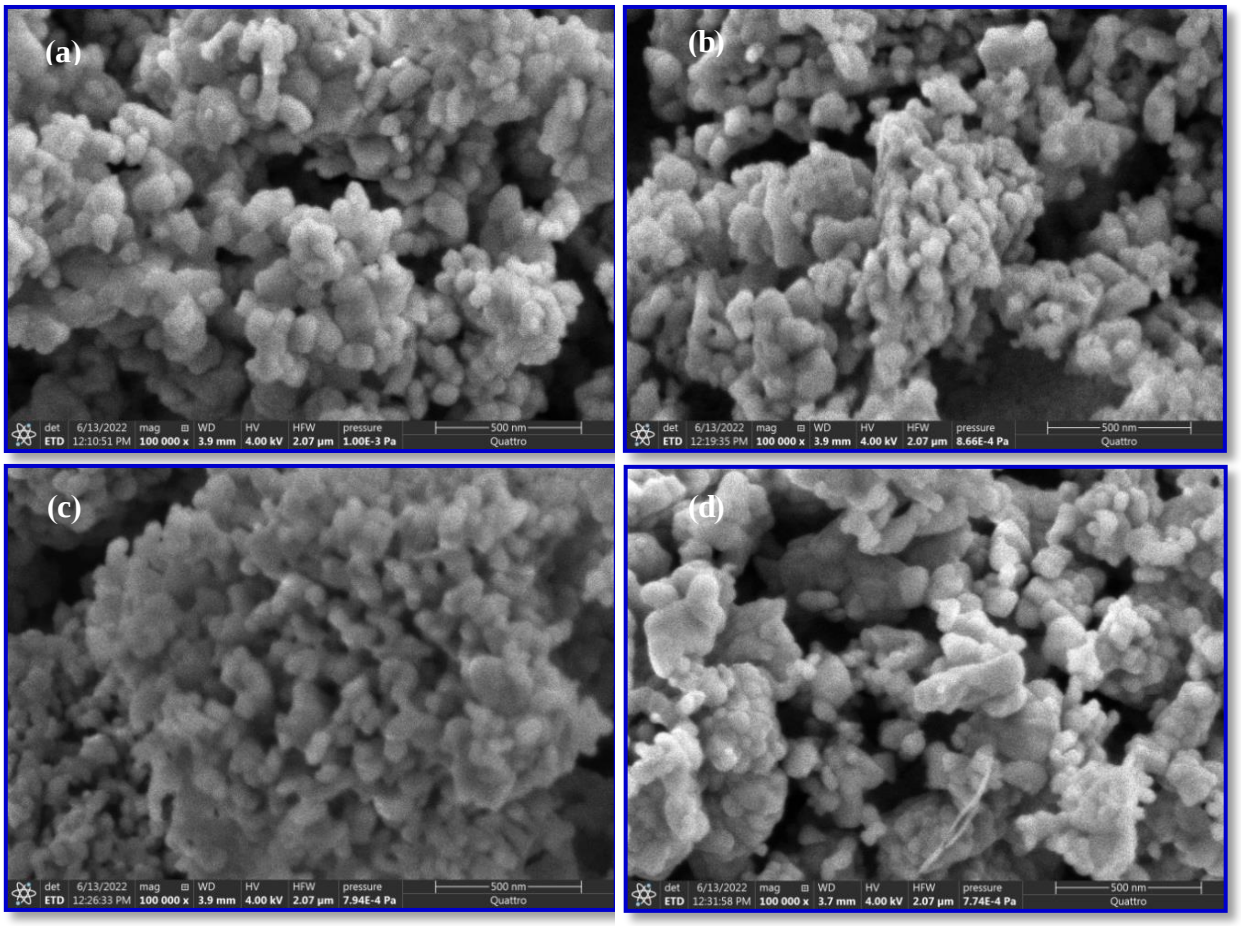
الشكل(V-20): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.8}Bi_{0.125}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(V-6): النسب الكتلية النظرية و التجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات.

العنصر / المركب	O		La		Bi		Nd		Fe	
	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt
y=0.025	18.81	21.11	43.55	41.84	14.33	13.15	1.41	1.41	21.88	22.49
y=0.05	18.93	15.99	43.83	39.51	12.36	16.97	2.84	3.10	22.02	24.43
y=0.075	19.05	18.4	44.11	46.99	10.36	7.14	4.29	4.38	22.16	23.1

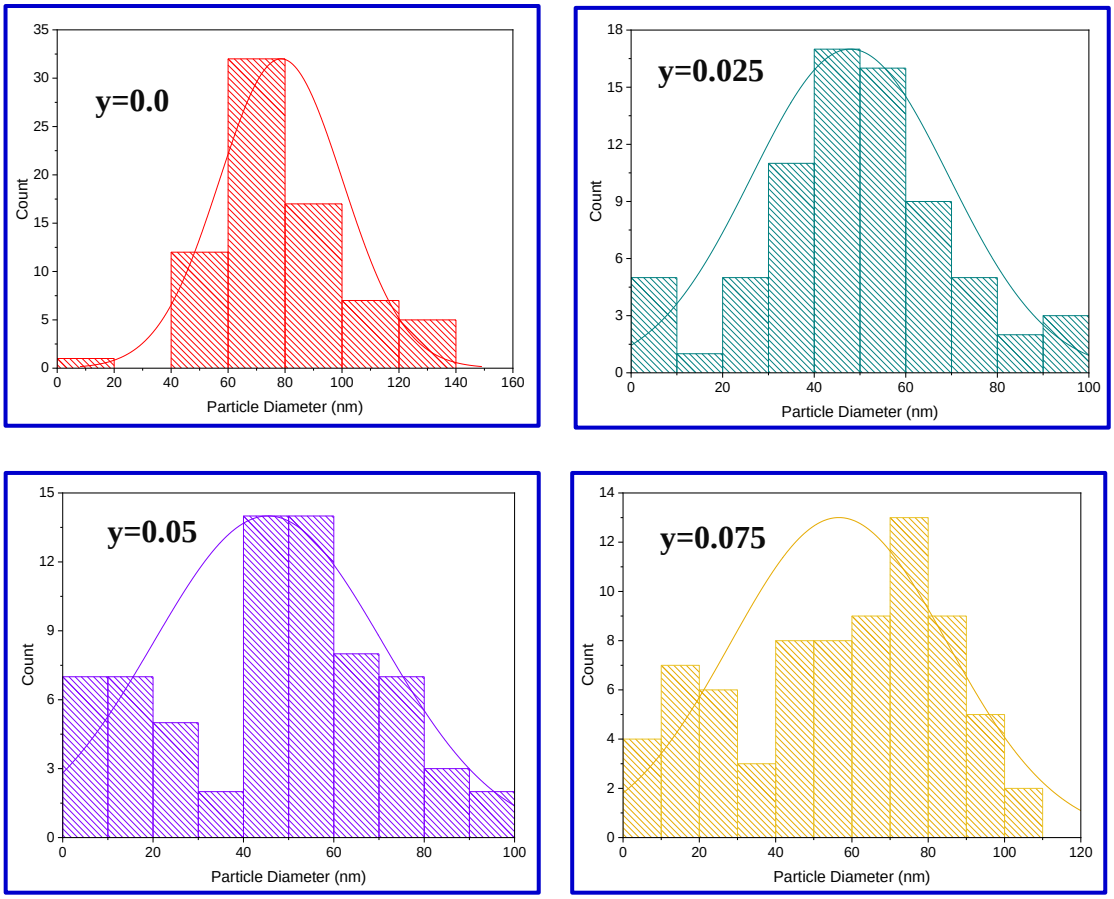
V-3-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

على نفس المنوال و من أجل التعمق في معرفة البنية المجهرية للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم (Nd)، تم تشخيصه بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). اعطت النتائج الصور التالية:



الشكل(V-21): صور الـ SEM للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

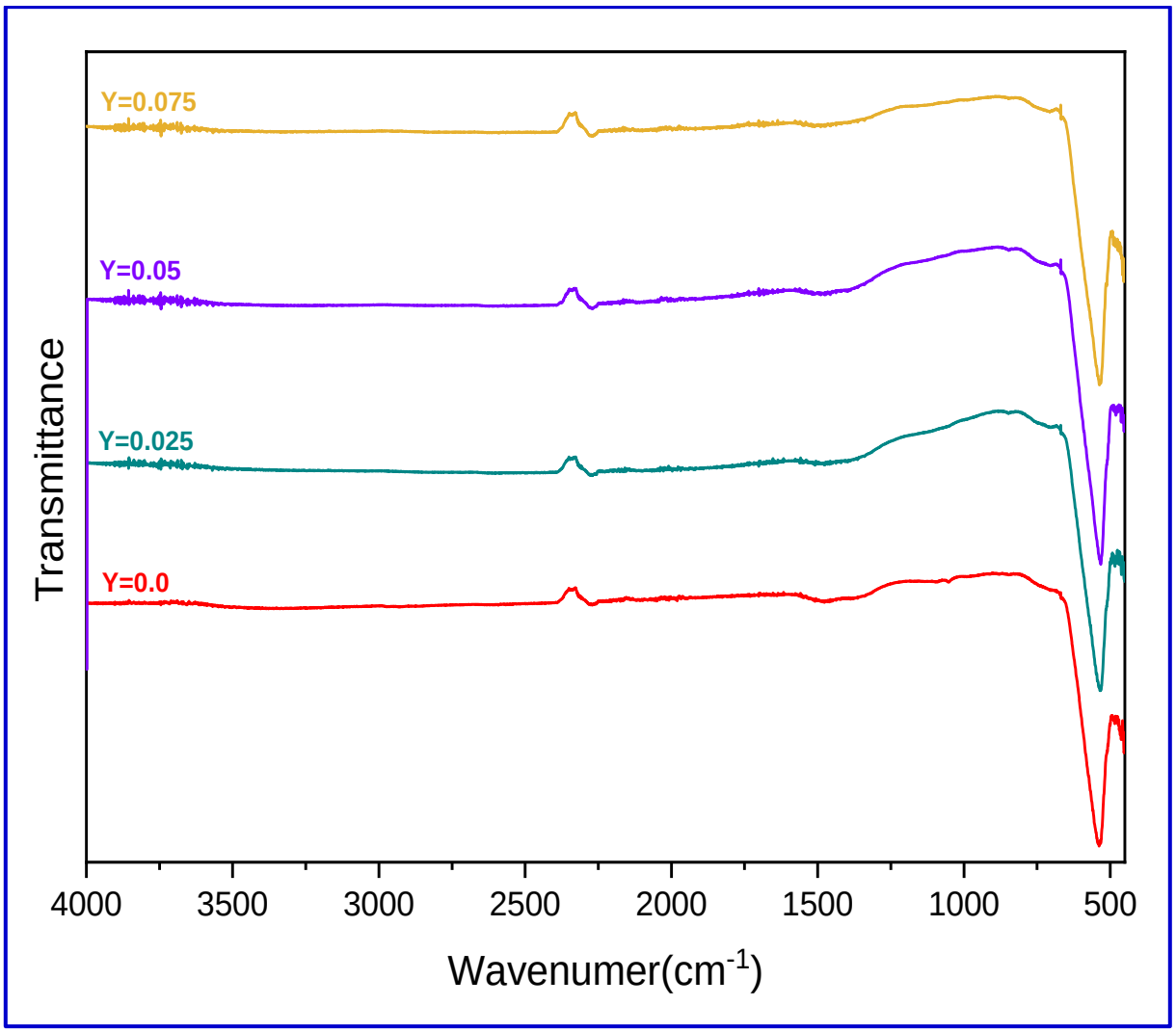
يظهر الشكل(a-21-V) صورة الـSEM لمسحوق $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي. بينما الأشكال (b-21-V)، (c-21-V) و(d-21-V) تُظهر صور حبيبات $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ المطعمة بواسطة النيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075) على الترتيب. تبين الصور أن الحبيبات نانوية وتحافظ على شكلها الكروي، مع تسجيل تناقص في حجم الحبيبات في حالة العينات $La_{0.8}Bi_{0.175}Nd_{0.025}FeO_3$ و $La_{0.8}Bi_{0.15}Nd_{0.05}FeO_3$. كما يلاحظ وجود تجمعات متماثلة مكونة حبيبات كبيرة يتجاوز قطرها 300nm.



الشكل(V-22): أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-4-3- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR):

تم مسح مجال الترددات cm^{-1}[4000-400] بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-ATR، حيث تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (V-23).

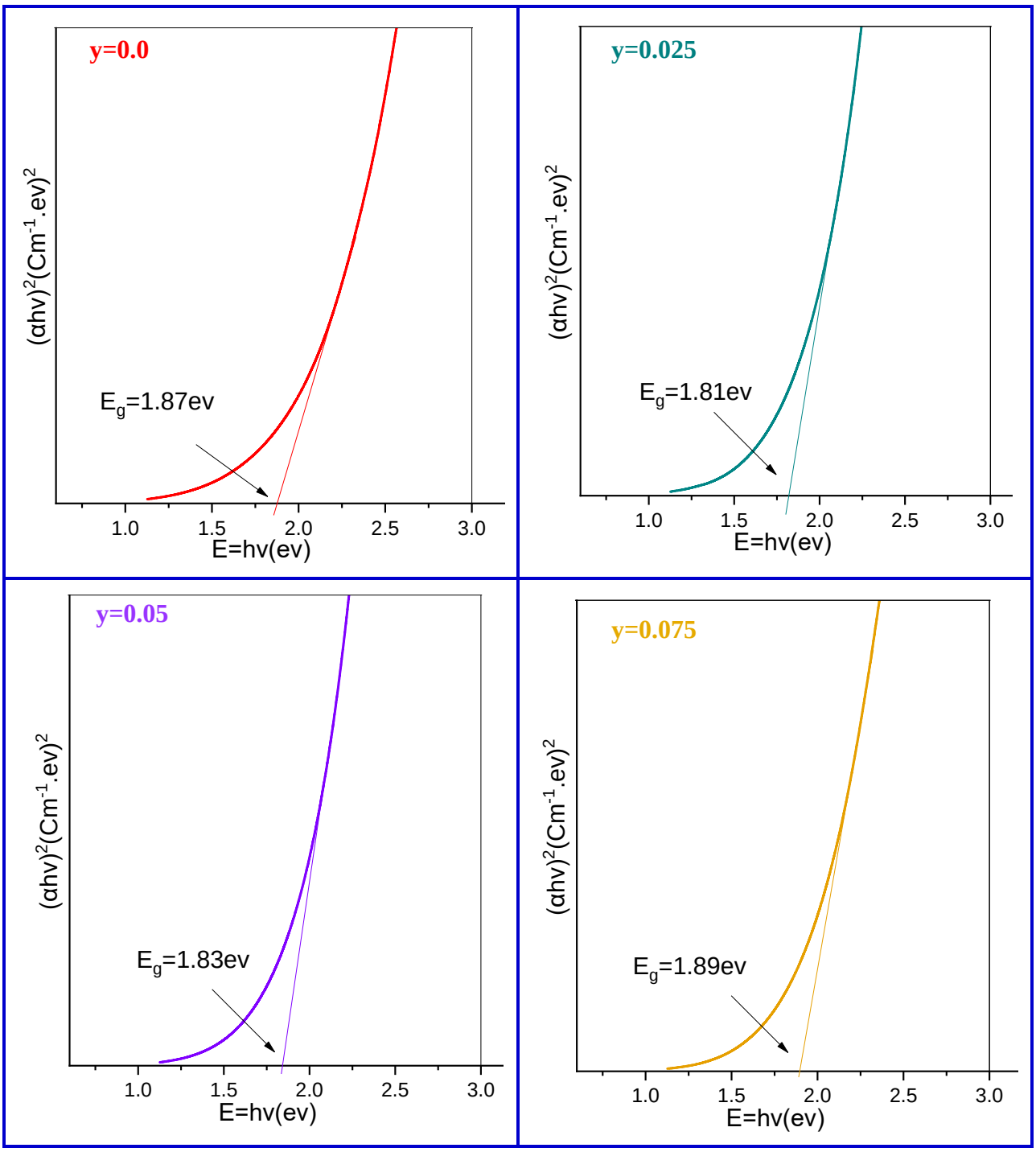


الشكل(V-23): أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب ($0.025 \leq y \leq 0.075$).

يوضح الشكل (V-23) أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب ($0.025 \leq y \leq 0.075$). تم تسجيل نفس الملاحظات السابقة.

V-3-5- الخصائص الضوئية:

يوضح الشكل(V-24) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ بالنسبة للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025، 0.05 و0.075).



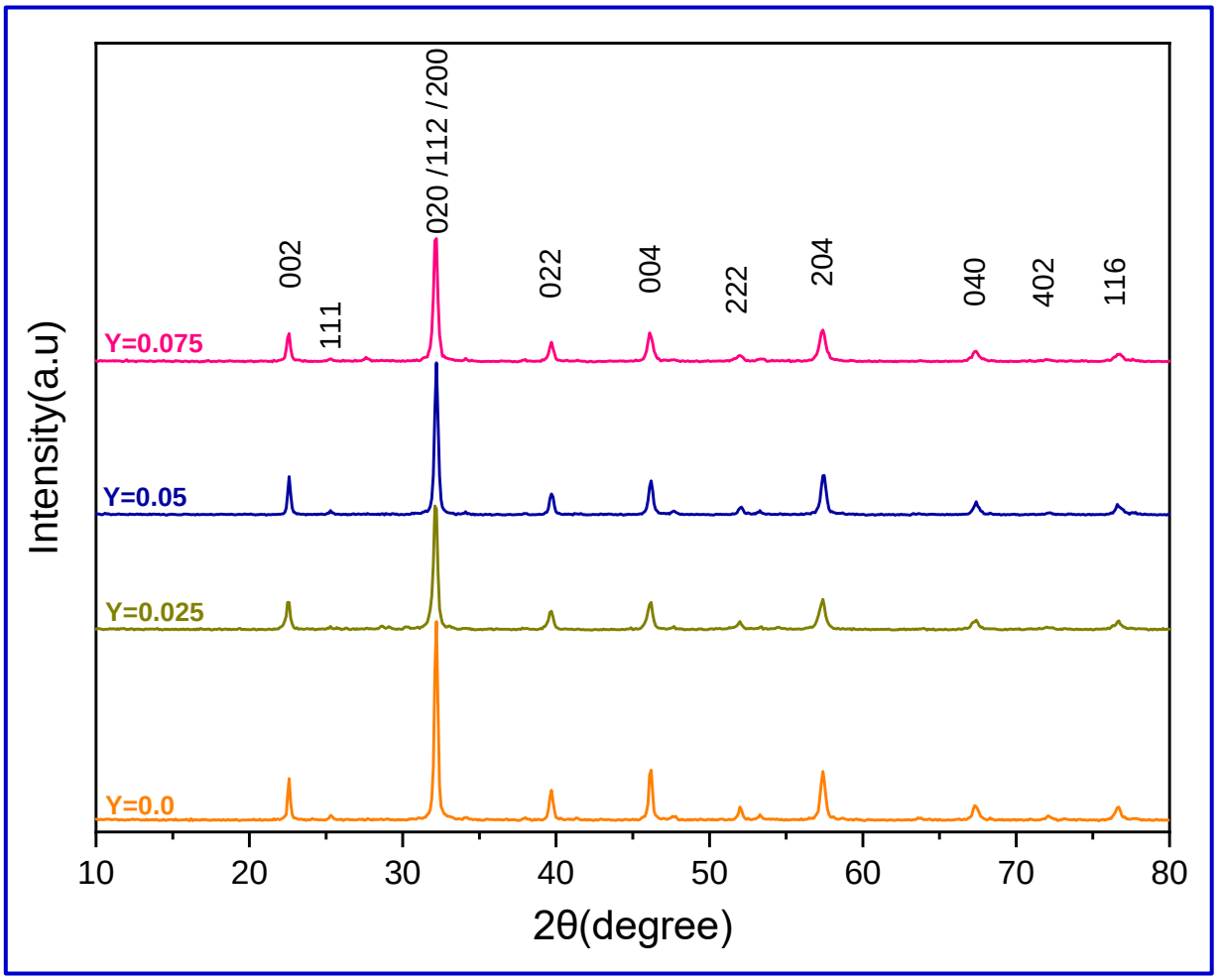
الشكل(V-24): قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.8}Bi_{0.2-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يتضح من خلال الشكل (V-24) أن قيم الفجوة الطاقية للمركب $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ في حالة وجود التطعيم تأخذ القيم E_g=1.81eV، E_g=1.83eV و E_g=1.89eV عند نسب التطعيم 0.025، 0.05 و 0.075 على التوالي.نلاحظ من خلال هذه النتائج أن قيمة الفجوة الطاقية ترتفع قليلا عند النسبة الأخيرة من التطعيم، وهو ماتطرقنا لتفسيره في الفقرة (V-2-5).

V-4- دراسة مركبات البيروفسكايت $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$:

V-4-1- نتائج إنعراج الأشعة السينية (XRD)) :

V-4-1-1- أطياف الإنعراج:



الشكل(V-25): مخططات الـ XRD الخاصة بالمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}$ FeO3 النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

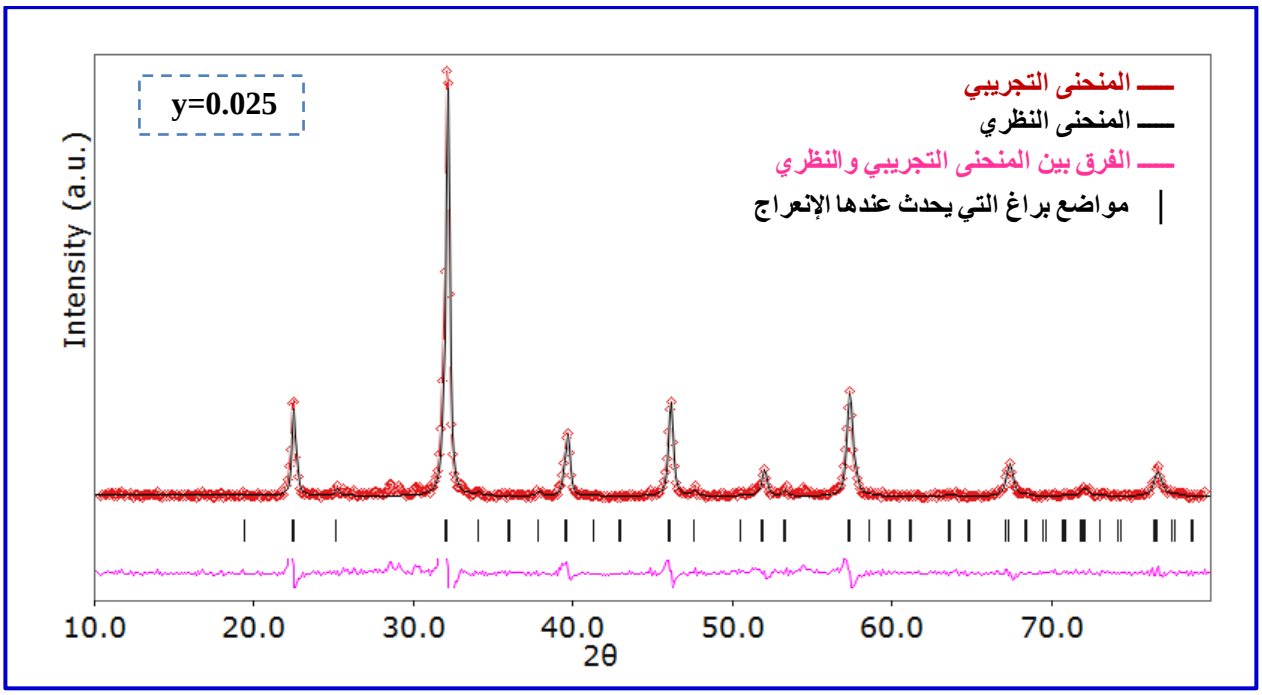
حجم البليرات (D) و كثافة الإنخلاع (δ) للمساحيق التي تحمل الصيغة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_y$ FeO_3 حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075)، ملخصة في الجدول (V-7).

الجدول(V-7): حجم البليرات وكثافة الإنخلاع للمركبات $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_y\ FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

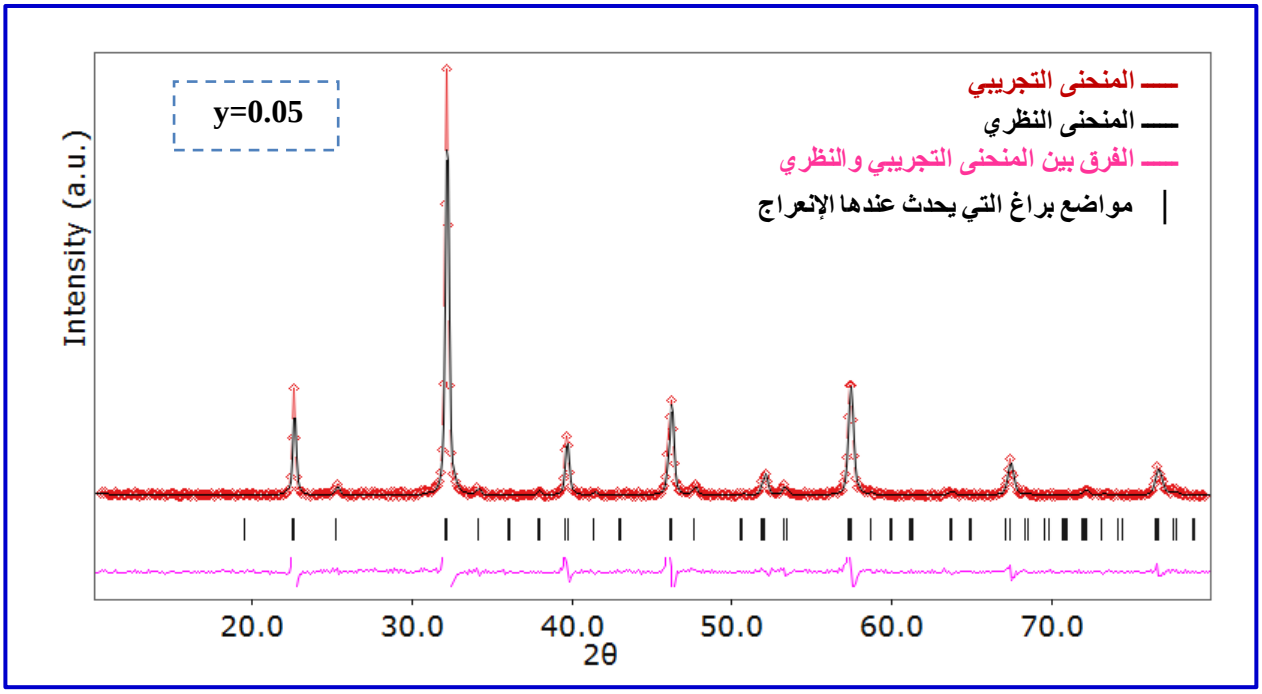
المركب	القمة (hkl)	2 θ (degree)	FWHM= β (degree)	الحجم الحبيبي (nm)	D average (nm)	كثافة الإنخلاع $\delta\ (10^{11}\ /\ cm^2)$
y =0.0	(002)	22.54	0.2245	37.67	32.91	0.92
	(112)	32.13	0.2532	34.09		
	(022)	39.64	0.2773	31.80		
	(004)	46.10	0.2644	34.10		
	(204)	57.34	0.3516	26.89		
y =0.025	(002)	22.52	0.2917	29.00	23.37	1.83
	(112)	32.10	0.3229	26.73		
	(022)	39.62	0.3945	22.35		
	(004)	46.08	0.4340	20.77		
	(204)	57.30	0.5253	17.99		
y =0.05	(002)	22.58	0.2410	35.09	28.96	1.44
	(112)	32.16	0.2929	29.47		
	(022)	39.67	0.3101	28.44		
	(004)	46.14	0.3363	26.80		
	(204)	57.39	0.3782	25.00		
y =0.075	(002)	22.53	0.3186	26.55	23.36	1.82
	(112)	32.11	0.3393	25.44		
	(022)	39.65	0.3520	25.05		
	(004)	46.10	0.4364	20.66		
	(204)	57.33	0.4944	19.12		

V-4-1-2- تحسين نتائج الإنعراج بطريقة "Rietveld":

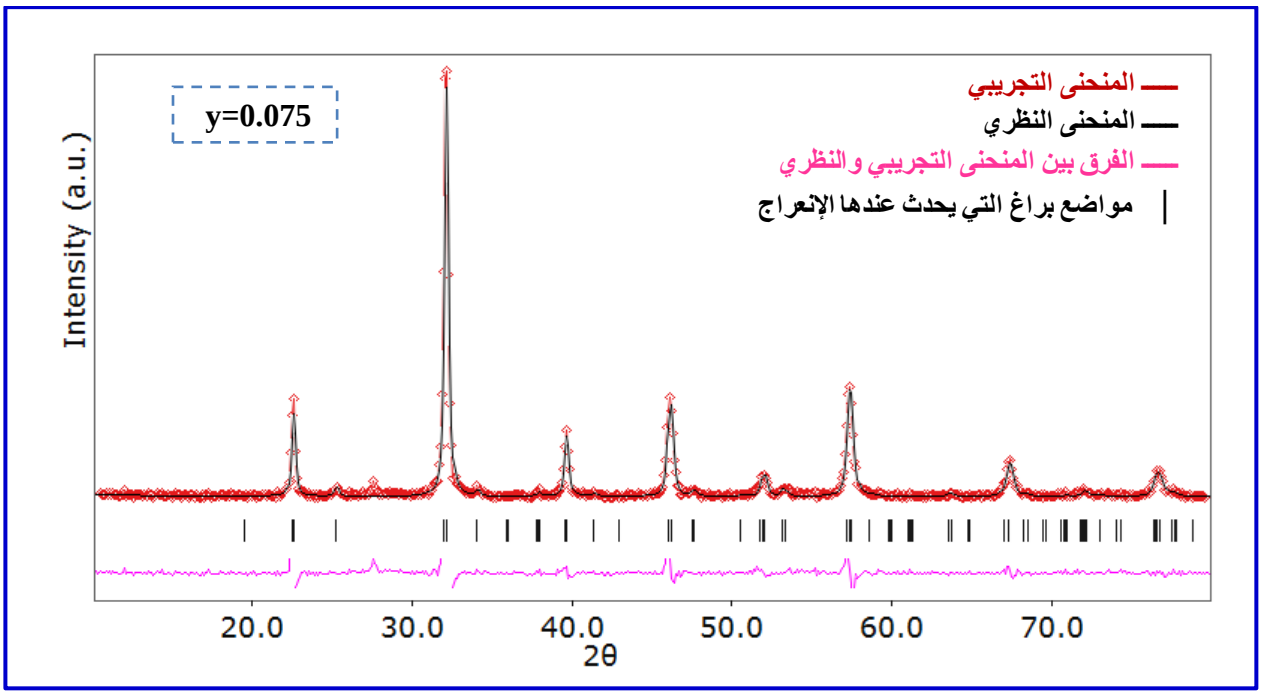
تمت عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم(Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075)، والنتائج موضحة في الأشكال التالية:



الشكل(V-26): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.275}Nd_{0.025}FeO_3$.



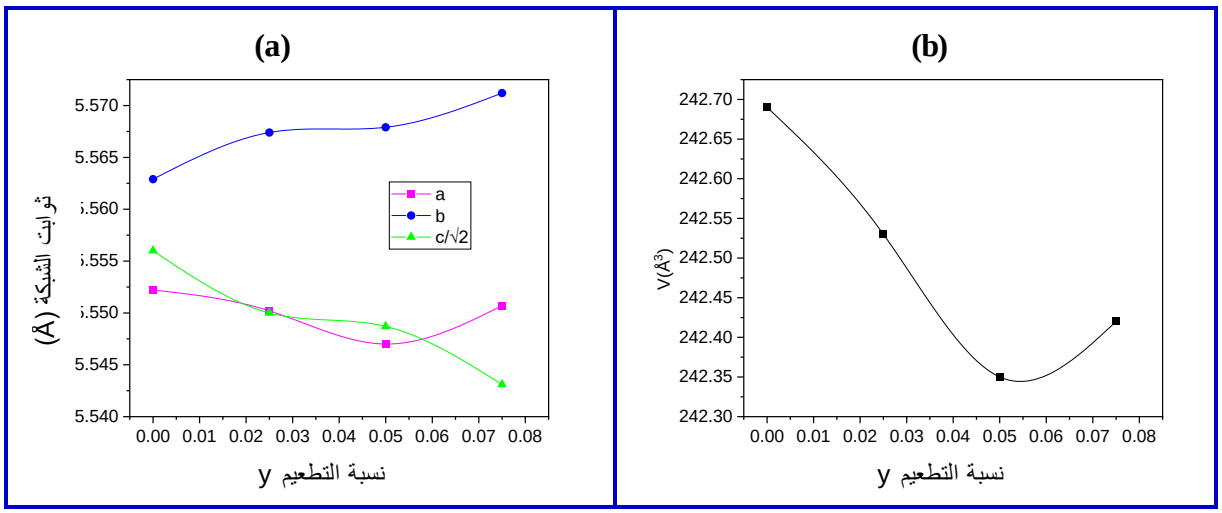
الشكل(V-27): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.25}Nd_{0.05}FeO_3$.



الشكل(V-28): مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد عملية التحسين للمركب $La_{0.7}Bi_{0.225}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(V-8): قيم ثوابت الشبكة وعوامل الثقة الخاصة بعمليات التحسين للمركبات $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.025,0.05,0.075) في الزمرة Pbnm.

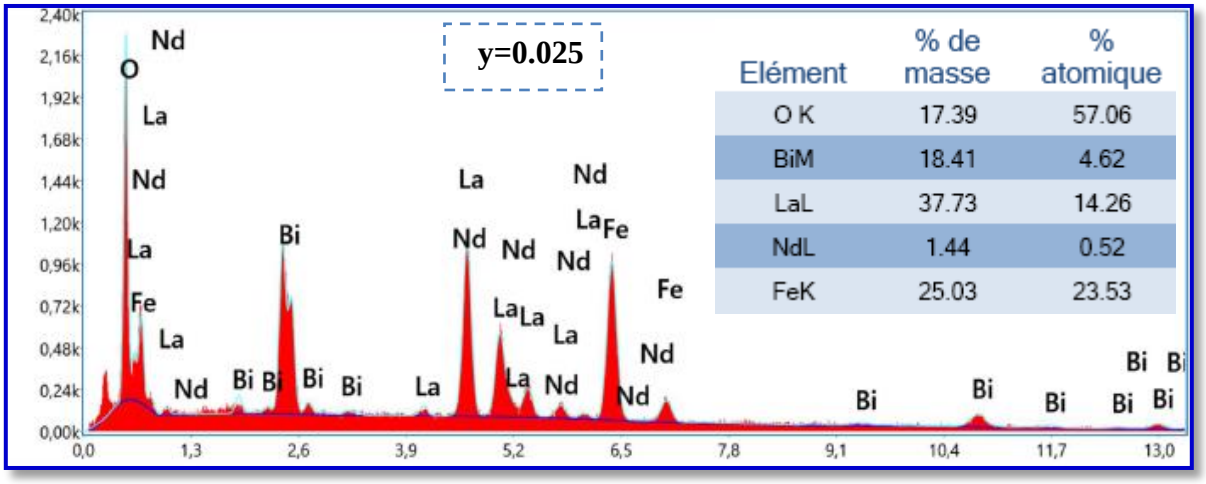
المركب	y=0.025	y=0.05	y=0.075
R_p (%)	27.04	26.76	24.22
R_{wp} (%)	35.02	32.28	32.68
R_{exp} (%)	21.17	21.25	21.46
GoF	1.65	1.51	1.52
a (Å)	5.5502	5.5470	5.5507
b (Å)	5.5674	5.5679	5.5712
c (Å)	7.8489	7.8471	7.8392
V (Å^3)	242.53	242.35	242.42



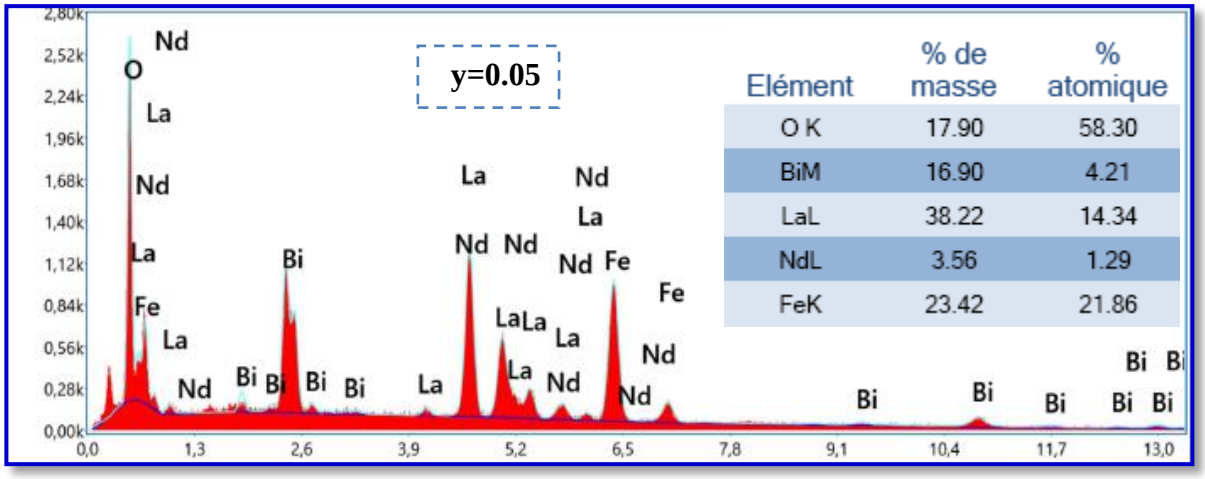
الشكل(V-29): تغير (a) ثوابت الشبكة و (b) حجم الخلية بدلالة نسبة التطعيم بالنيوديميوم للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-2-4- نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

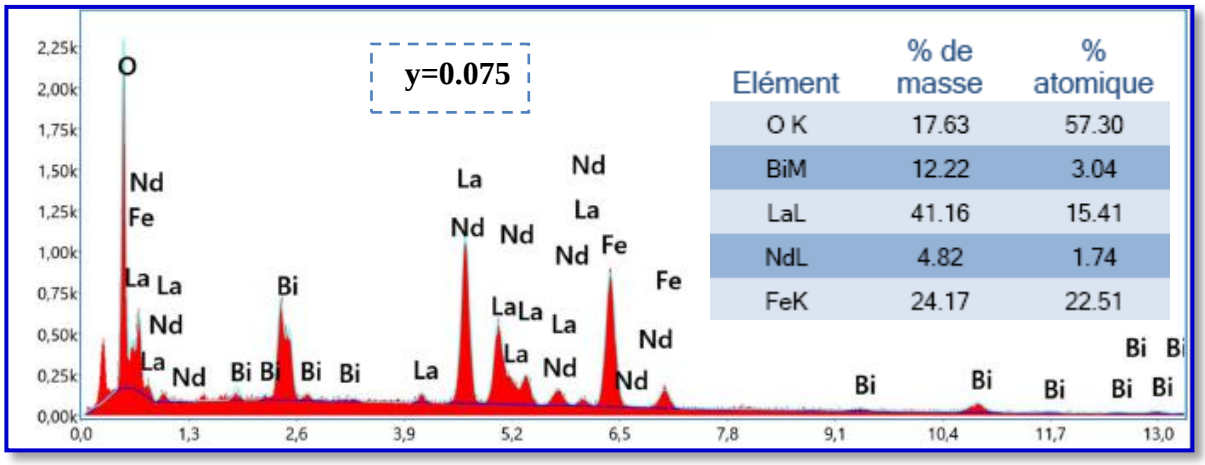
تمثل الأشكال (V-30) (V-31) (V-32) التحليل الكمي والنوعي للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).



الشكل (V-30): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.275}Nd_{0.025}FeO_3$.



الشكل(V-31): طيف الـ EDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.25}Nd_{0.05}FeO_3$.



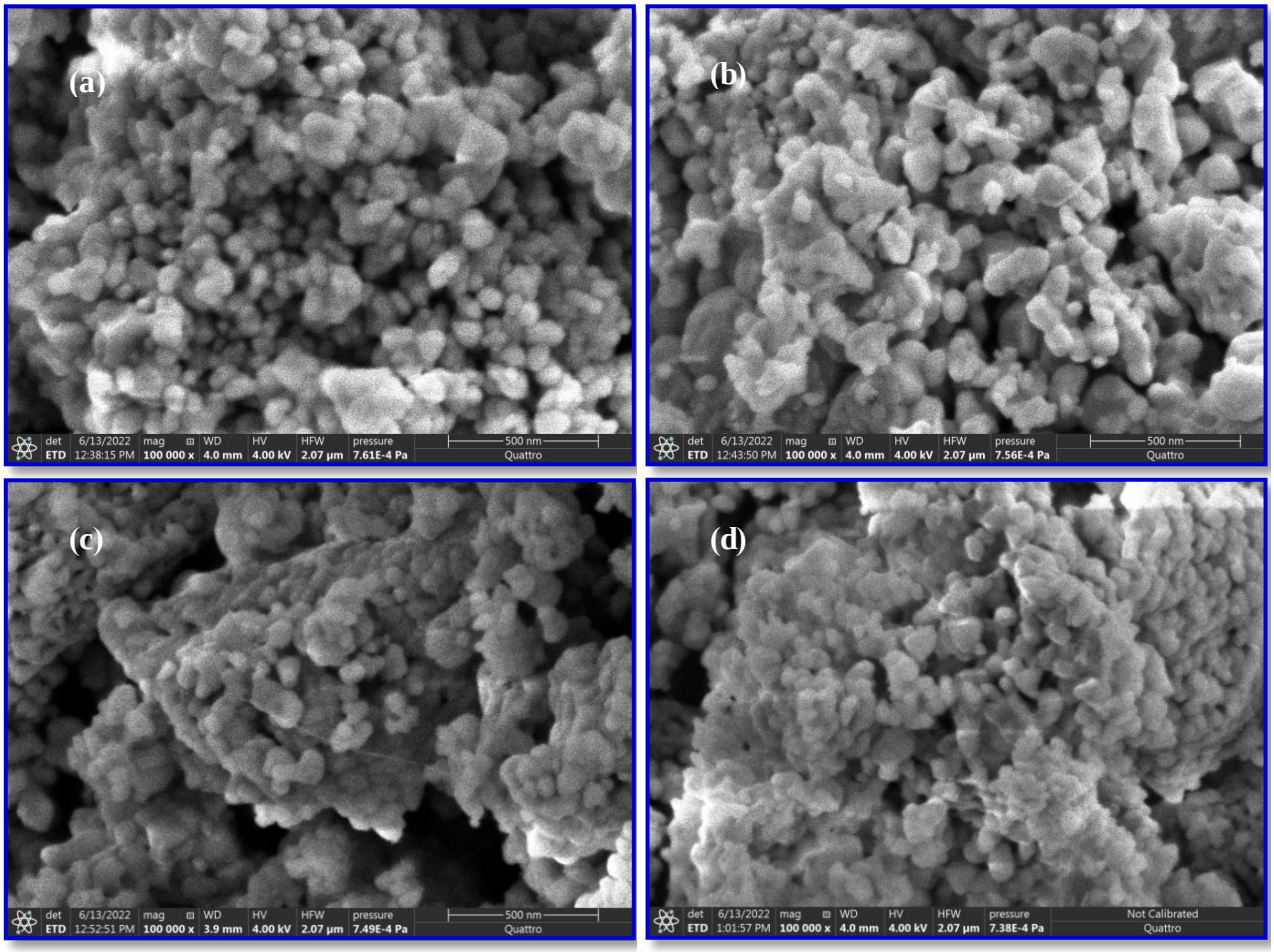
الشكل(V-32): طيف الـEDX للمركب $La_{0.7}Bi_{0.225}Nd_{0.075}FeO_3$.

الجدول(V-9): النسب الكتلية النظرية والتجريبية لكل عنصر من العناصر المكونة للمركبات.

العنصر / المركب	O		La		Bi		Nd		Fe	
	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt	نظري Wt	تجريبي Wt
y=0.025	18.30	17.39	37.09	37.73	21.92	18.41	1.37	1.44	21.30	25.03
y=0.05	18.42	17.90	37.32	38.22	20.05	16.90	2.76	3.56	21.43	23.42
y=0.075	18.53	17.63	37.55	41.16	18.16	12.22	4.17	4.82	21.56	24.17

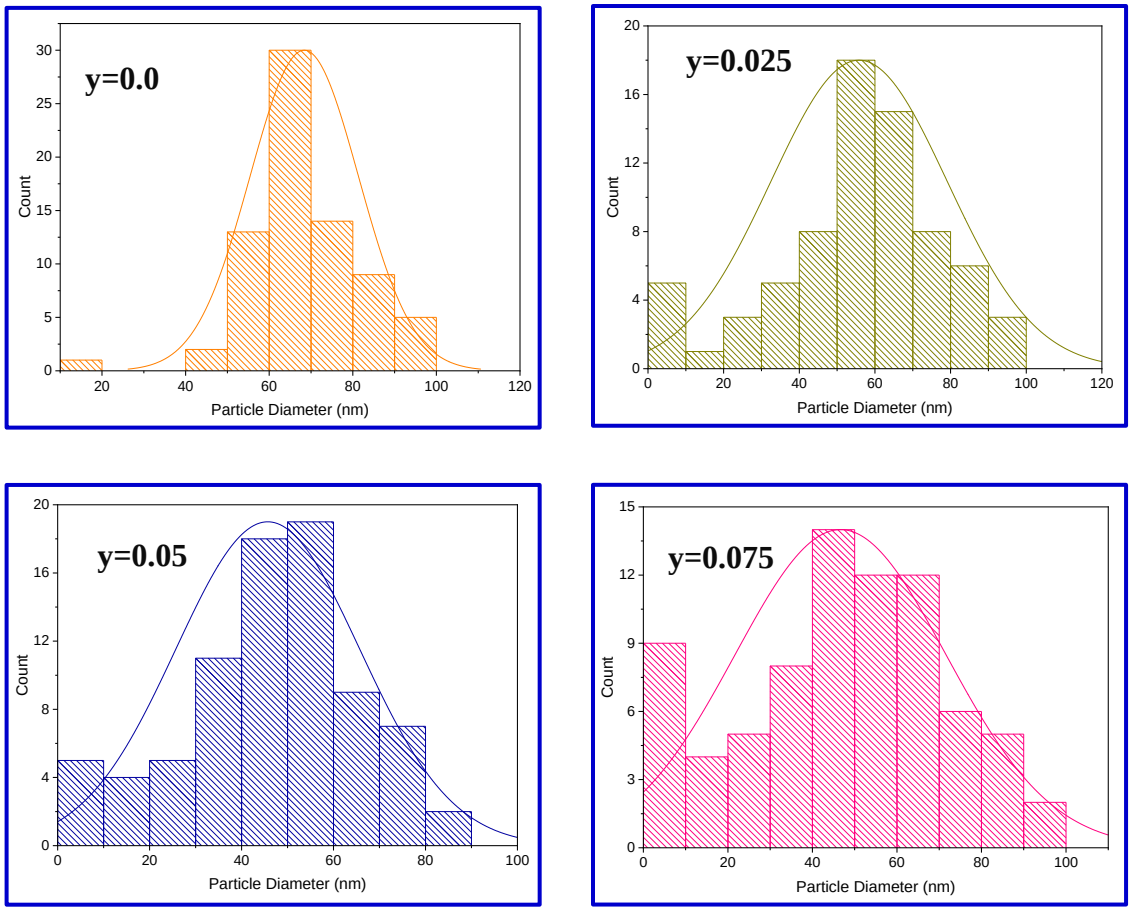
V-4-3- نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

للتعمق في معرفة البنية المجهرية للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd)، تم تشخيصه بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). اعطت النتائج الصور التالية:



الشكل(V-33): صور الـ SEM للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

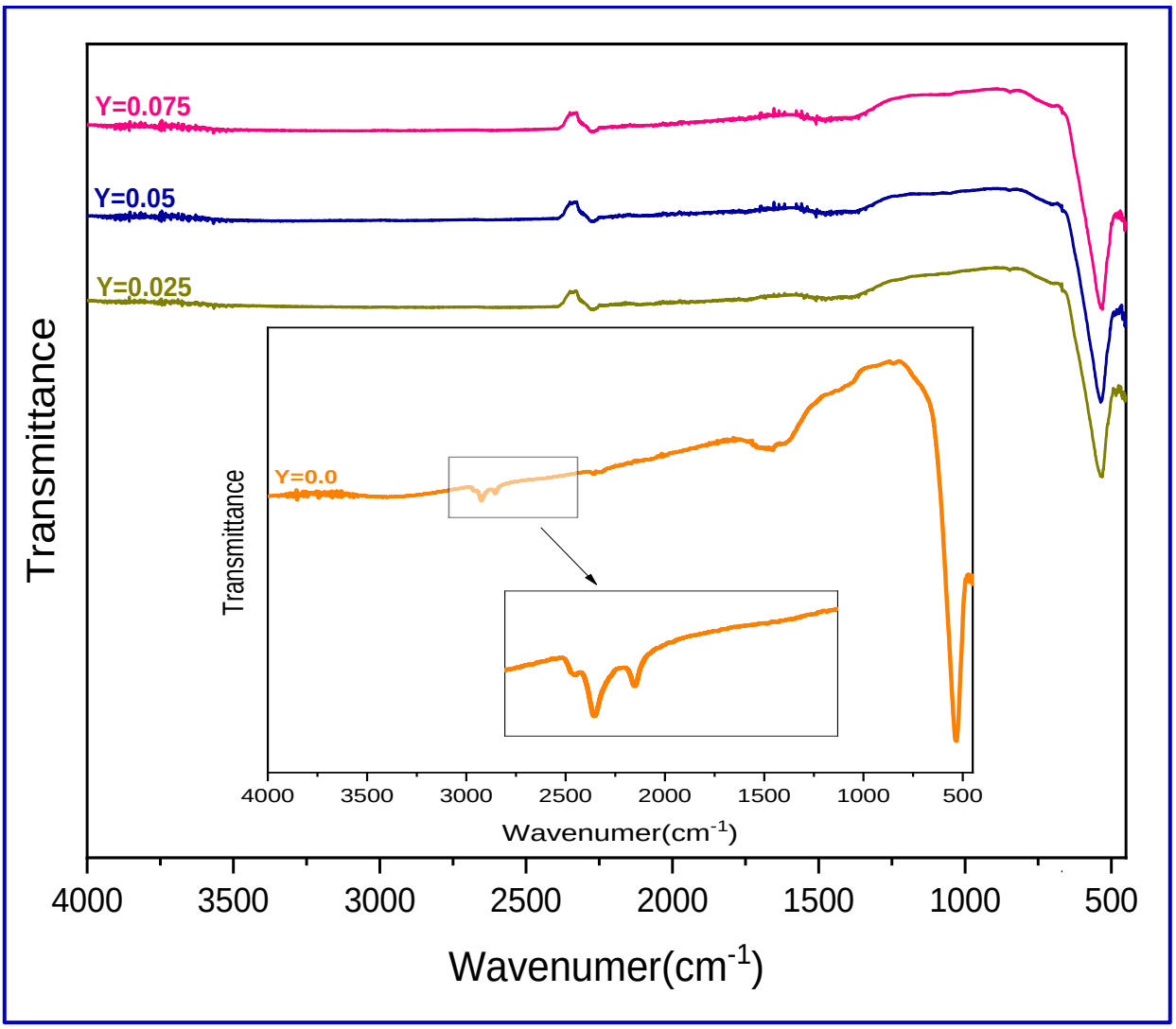
يظهر الشكل (a-33-V) صورة الـSEM لمسحوق $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي. بينما الأشكال (b-33-V)، (c-33-V) و(d-33-V) تُظهر صور حبيبات $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ المطعمة بواسطة النيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075). تبين الصور أن الحبيبات نانوية وذات شكل كروي، مع تسجيل تزايد في حجم التجمعات مع زيادة نسبة التطعيم.



الشكل(V-34): أقطار الحبيبات للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_y FeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

V-4-4- نتائج الأشعة تحت الحمراء (IR-ATR):

تم مسح مجال الترددات cm^{-1}[4000-400] بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-ATR، حيث تحصلنا على النتائج الموضحة في الشكل (V-35).

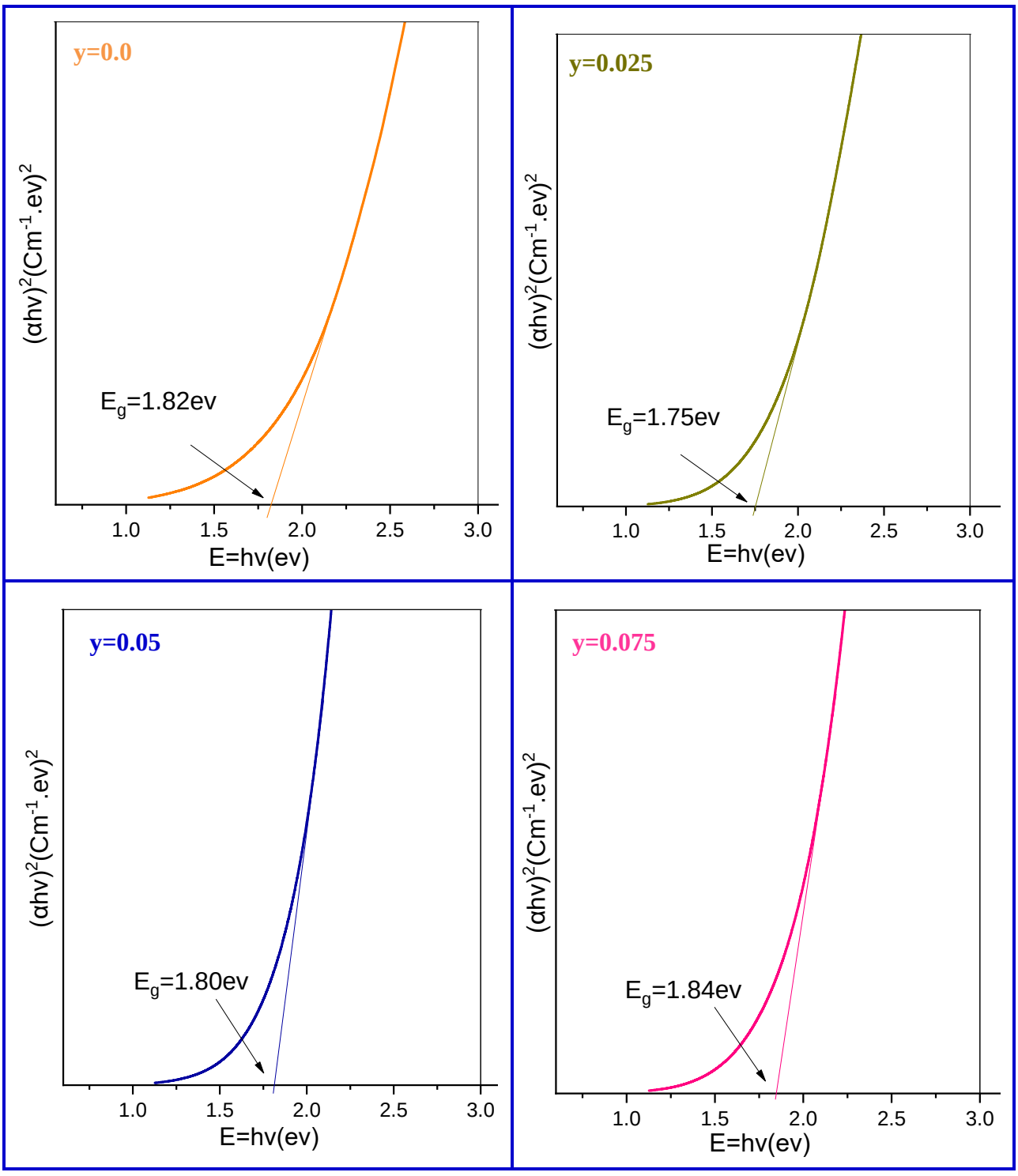


الشكل(V-35): أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).

يوضح شكل (V-35) أطياف الـ IR-ATR لمسحوق $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) المحددة بالنسب (0.025،0.05 و0.075). يُلاحظ وجود نطاقات للأشعة تحت الحمراء في المنطقة من $2800\ cm^{-1}$ إلى $2900cm^{-1}$ من طيف $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي يمكن أن تُعزى لجزيئات H_2O الممتصة[4]، كما تم تسجيل نفس الملاحظات السابقة.

V-4-5- الخصائص الضوئية:

يوضح الشكل(V-36) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ بالنسبة للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ النقي و المطعم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بالنسب (0.025،0.05 و0.075).



الشكل(V-36): قيم فجوة الطاقة للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{0.7}Bi_{0.3-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يلاحظ من خلال الشكل (V-36) أن قيم الفجوة الطاقية للمركب $La_{0.7}Bi_{0.3}FeO_3$ تنخفض عند تطعيمه بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025 و0.05) حيث تأخذ القيم E_g=1.75eV و E_g=1.80eV على التوالي، ثم ترتفع قليلا لتأخذ القيمة E_g=1.84 eV عند النسبة (0.075). وهو ماتطرقنا لتفسيره في الفقرة (V-2-5).

V-5- خلاصة:

تم في هذا الفصل طرح مدى تأثير التطعيم بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) بنسب مختلفة على الخصائص والضوئية للمركبات ذات الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث ($0.1 \leq x \leq 0.3$) ($0.025 \leq y \leq 0.075$). فأشارت البنية البلورية التي تم فُحصت بـ XRD باستخدام طريقة التحسين لـ "Rietveld" إلى أن جميع العينات كانت أحادية الطور بالتركيب المعيني القائم (Orthorhombic)، وتبلورت في الزمرة الفضائية متعامدة المحاور (Pbnm). أما أطياف الـ EDX فقد بينت أن المركبات تحتوي على المواد الأولية متجانسة، وعلى تواجد النيوديميوم (Nd) بنسب قريبة من النسب النظرية. كما أظهرت صور الـ SEM أنّ كافة المركبات تمتلك حبيبات كروية ذات أحجام من رتبة النانو كما أن التطعيم قد أدى إلى حدوث تجمعات ذات أحجام مختلفة. لقد أثبتت أطياف الـ IR-ATR خلو المركبات من الإضافات العضوية مع ظهور بصمة المركب (M-O) في المجال cm^{-1} [720-530]. من ناحية أخرى شهدت قيم الفجوة الطاقية تراجعًا في حالة وجود التطعيم بالنيوديميوم (Nd)، كما تم تسجيل وجود عتبة لهذا التطعيم لتشهد بعدها زيادة في قيمتها.

قائمة مراجع الفصل الخامس

[1] M. Cebela, B. Jankovic, R. Hercigonja, M. J. Lukic، Z. Dohcevic-Mitrovic, D. Milivojevic, B. Matovic, "Comprehensive characterization of $BiFeO_3$ powder synthesized by the hydrothermal procedure", Journal of Processing and Application of Ceramics, 10 (4) , p.201–208, (2016).

[2] M. Ismael, M.Wark, "Perovskite-type $LaFeO_3$: Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation", Journal of Catalysts, 9(342), (2019).

[3] P.A. Desai, A. A. Athawale, "Microwave Combustion Synthesis of Silver Doped Lanthanum Ferrite Magnetic Nanoparticles", Defence Science Journal, 63(3), p. 285-291, (2013).

[4] M. Surendar, T.V. Sagar, G. Raveendra, M. Ashwani Kumar, N. Lingaiah, K.S. Rama Rao, P.S. Sai Prasad, "Pt doped $LaCoO_3$ perovskite: A precursor for a highly efficient catalyst for hydrogen production from glycerol", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 4, P. 2285-2297,(2016).

[5] Y. Wangand N. Herron, "Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties",J. Phys. Chem, 95,p. 525-532,(1991).

[6] L. E. Brus, " Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state",The Journal of Chemical Physics 80, 4403, (1984).

الفصل السادس

النشاط التحفيزي لعائلتي المركبات

$La_{1-y}Nd_yFeO_3$

$La_{1-x}Bi_xFeO_3$

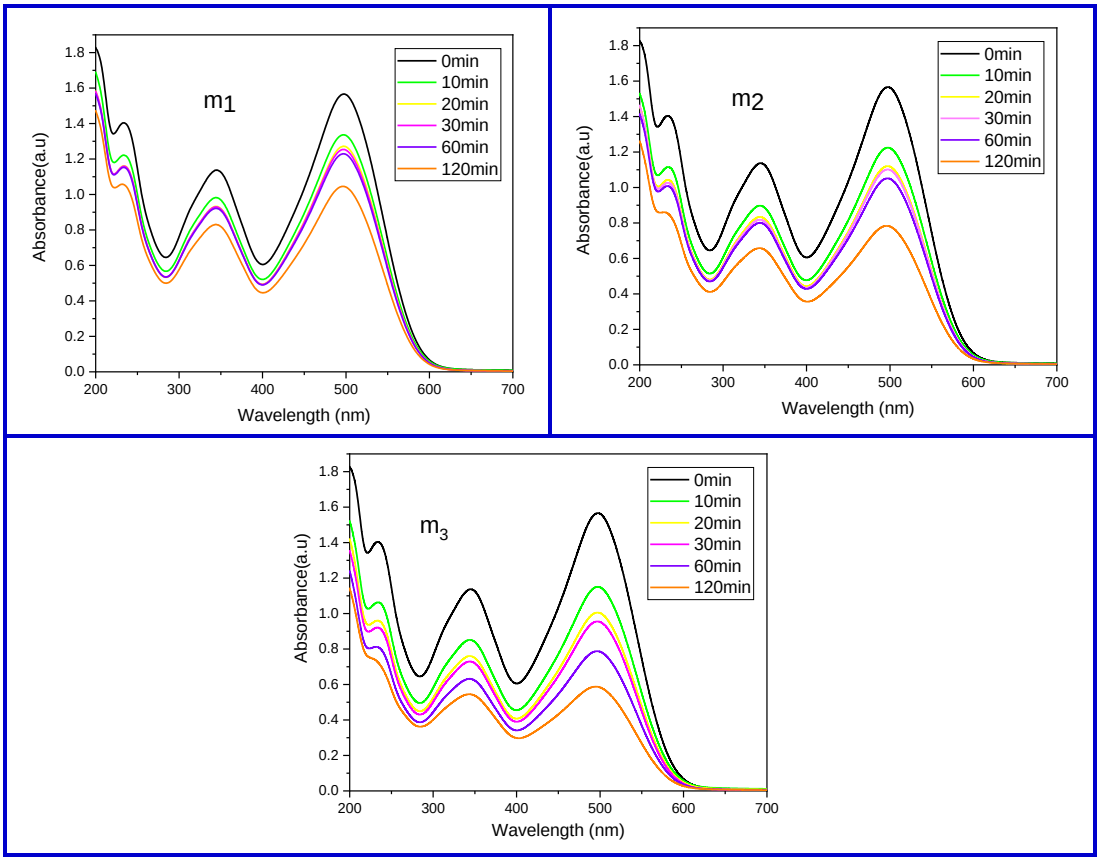
$(0.0 \leq x \leq 0.8)$, $(0.025 \leq y \leq 0.075)$

VI-1- تمهيد:

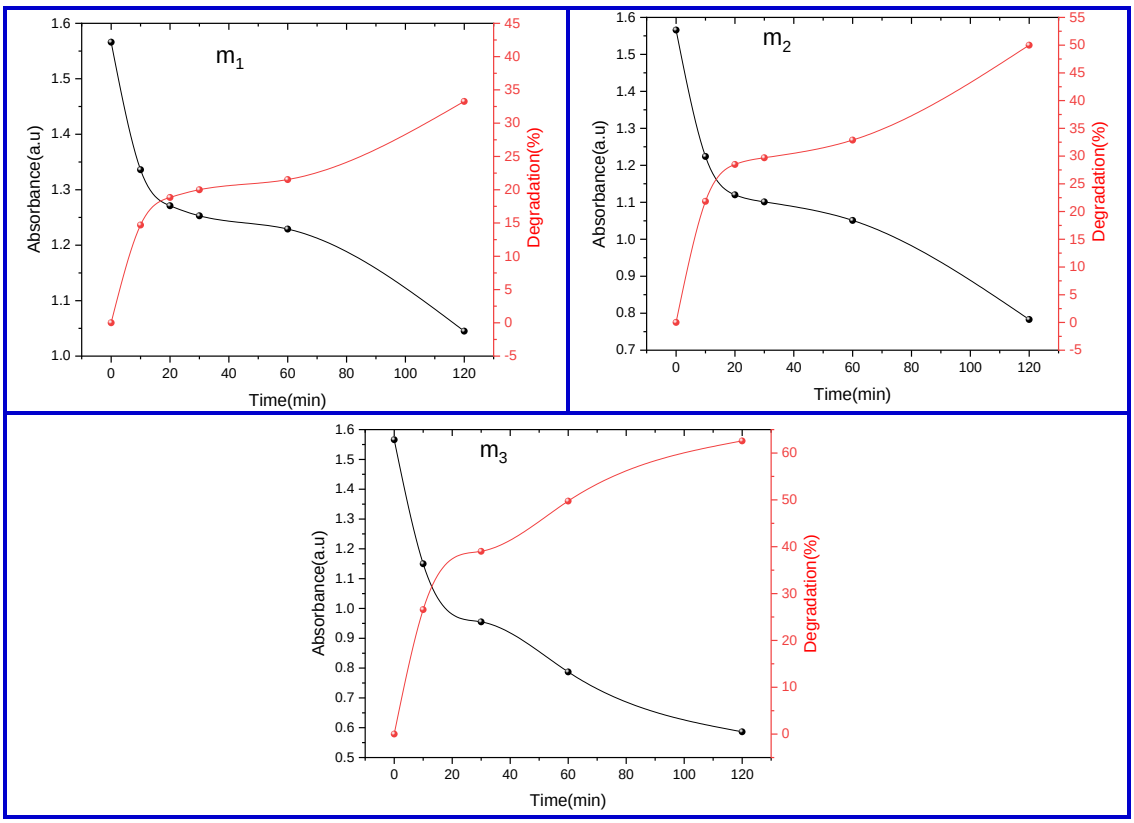
في هذا الفصل سيتم دراسة تأثير الإستبدال بـ Bi والتطعيم بـ Nd على الخواص التحفيزية الضوئية للمركب $LaFeO_3$، حيث سيتم إيضاح مدى تأثير كل من زمن التشعيع، كمية المحفز و خصائصه في ازالة الملوثات من المحاليل المائية تحت اشعة الشمس. تم اختيار وأحمر الكونغو (Congo red) (CR) وأورثو-تولويدين الأزرق ((ortho-toluidine blue) (o-TB) كأصباغ عضوية نموذجية.

VI-2- النشاط التحفيزي للمركبات $La_{1-y}Nd_yFeO_3$:

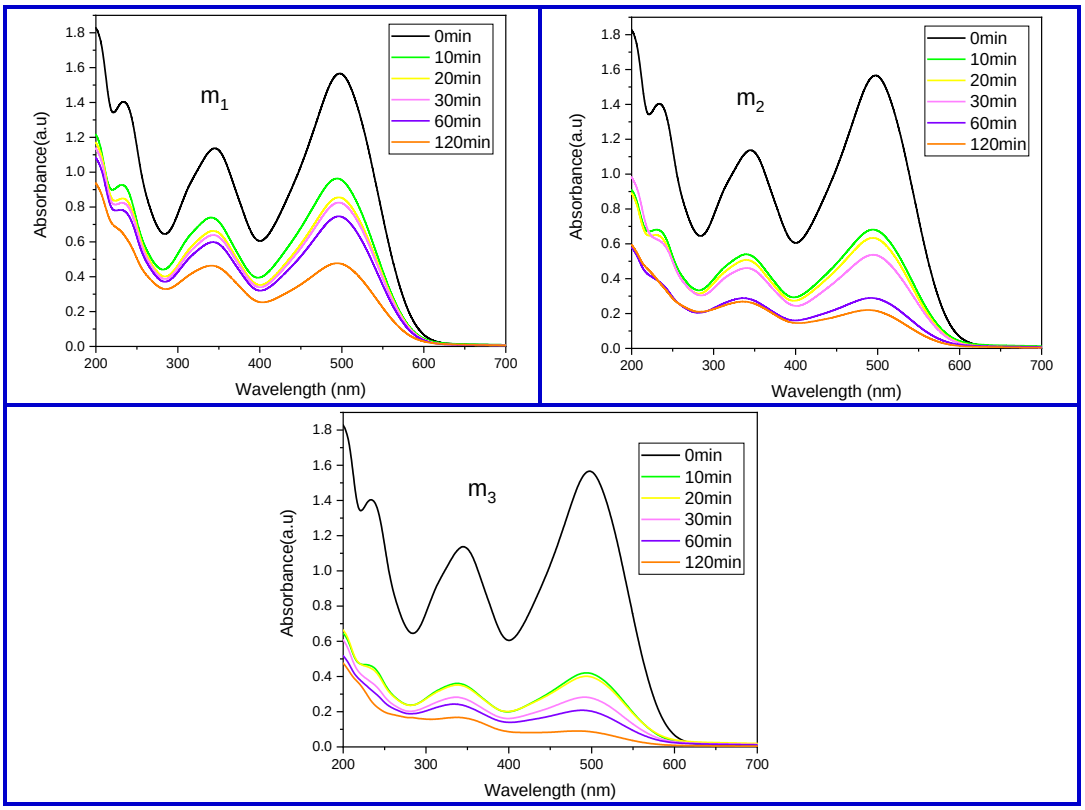
تمت دراسة كفاءة التحفيز الضوئي للمركب $LaFeO_3$ النقي والمطعم بالنيوديميوم (Nd) بالنسب (0.025،0.05 و0.075) من اجل تحلل صبغة احمر الكونغو(CR) تحت اشعاع ضوء الشمس، حيث تمت مراقبة تفاعل التحلل على مدار فترة 120min باستخدام UV-Vis. تمثل الأشكال (VI-1) (VI-3) (VI-5) (VI-7) تأثير زمن التشعيع للمركبات على التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس مع تغير كتلة المحفز mg (m_3=7.5 ،m_2=5 ،m_1=2.5).



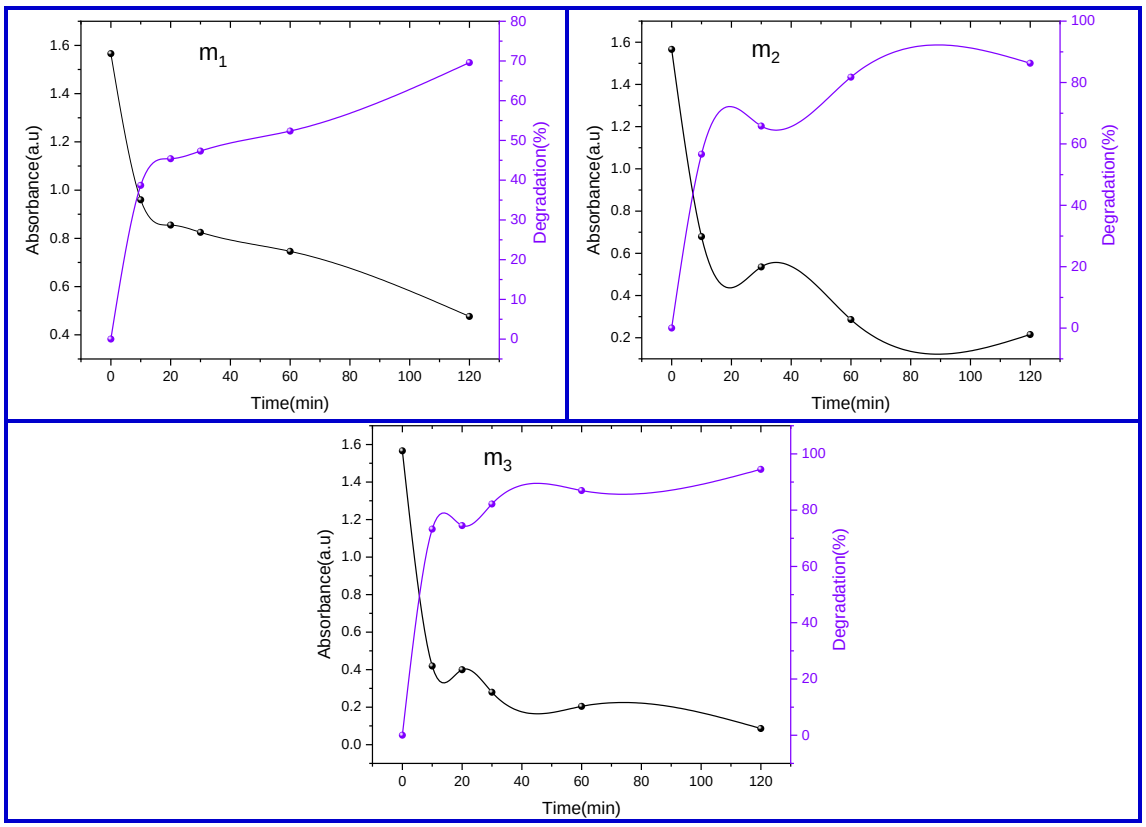
الشكل(VI-1): طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الزمن أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $LaFeO_3$ تحت أشعة الشمس.



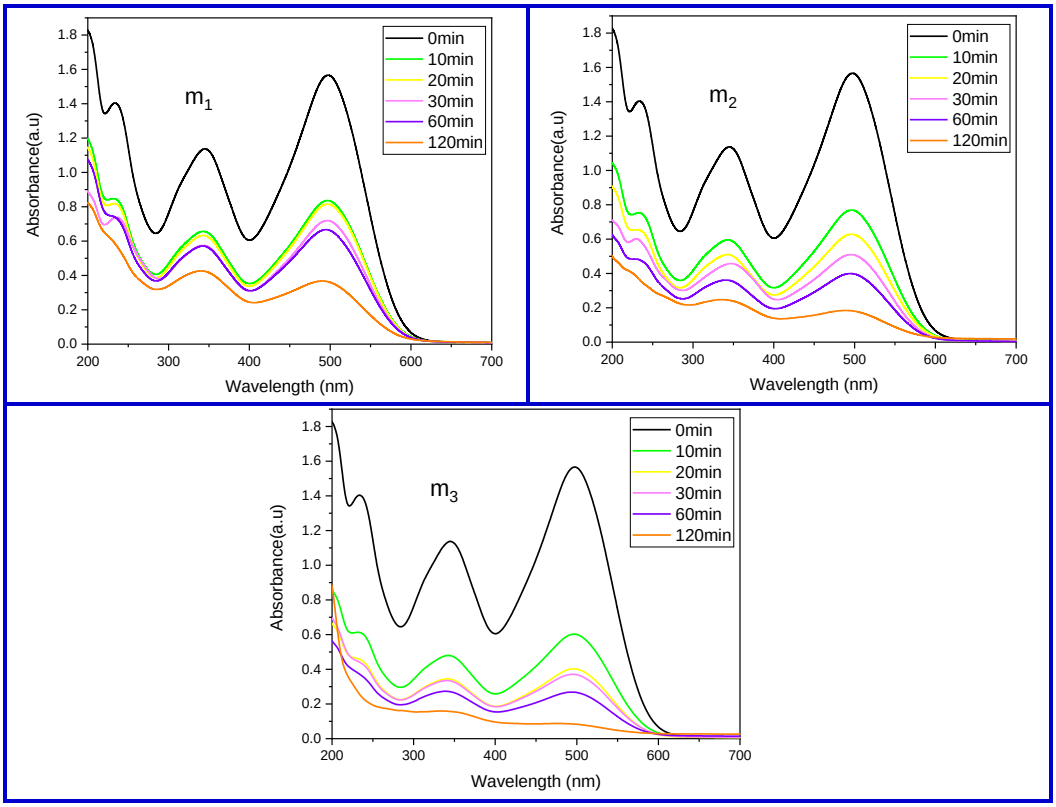
الشكل(VI-2): تأثير زمن التشعيع للمركب $LaFeO_3$ على معدل التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت أشعة الشمس.



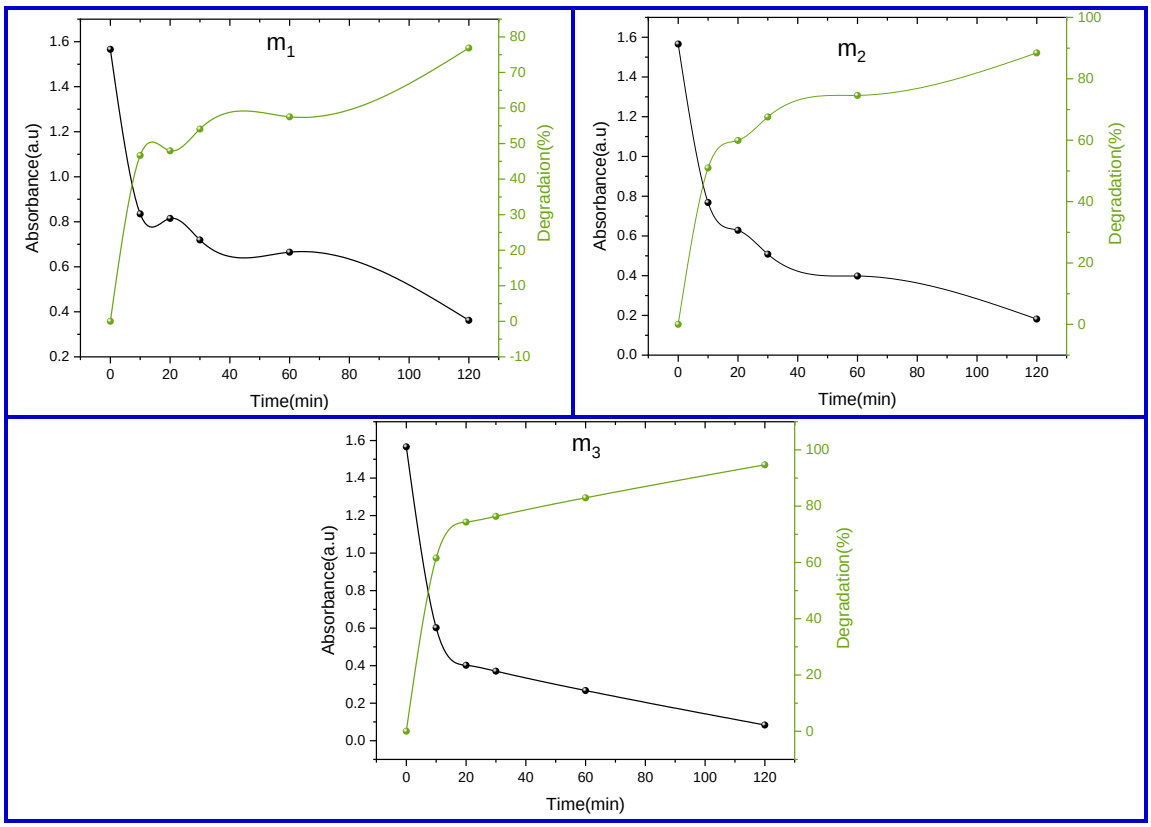
الشكل(VI-3): طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الزمن أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$ تحت اشعة الشمس.



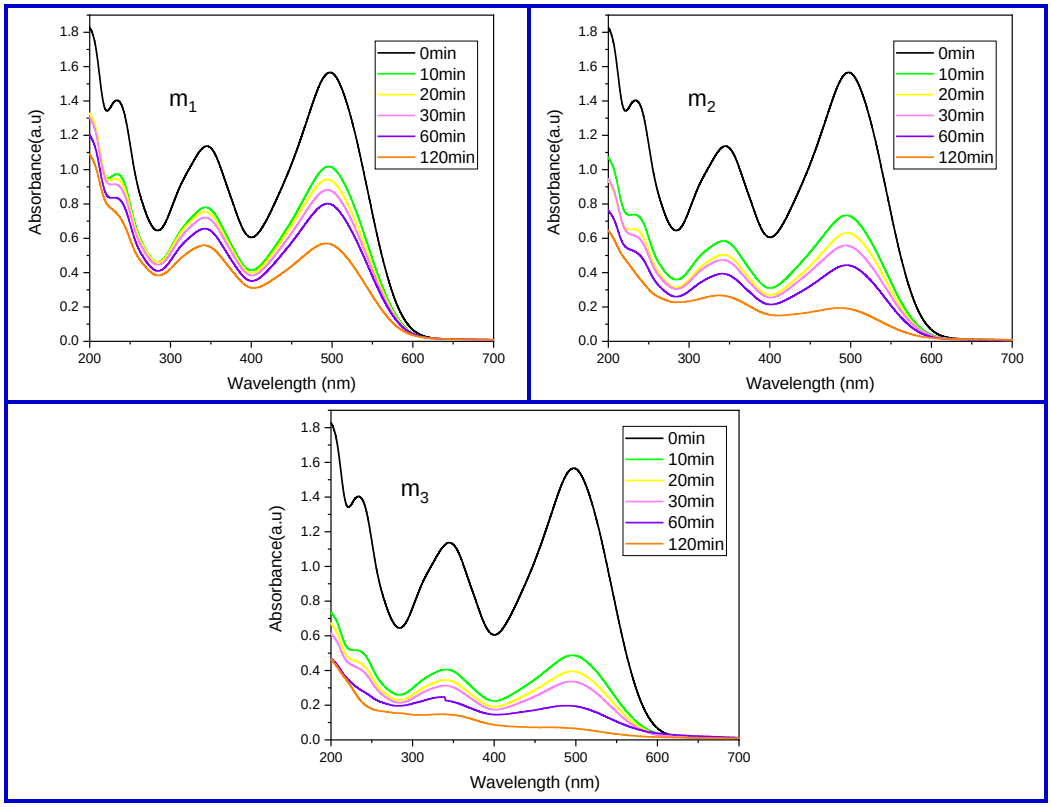
الشكل(VI-4): تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.975}Nd_{0.025}FeO_3$ على معدل التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس.



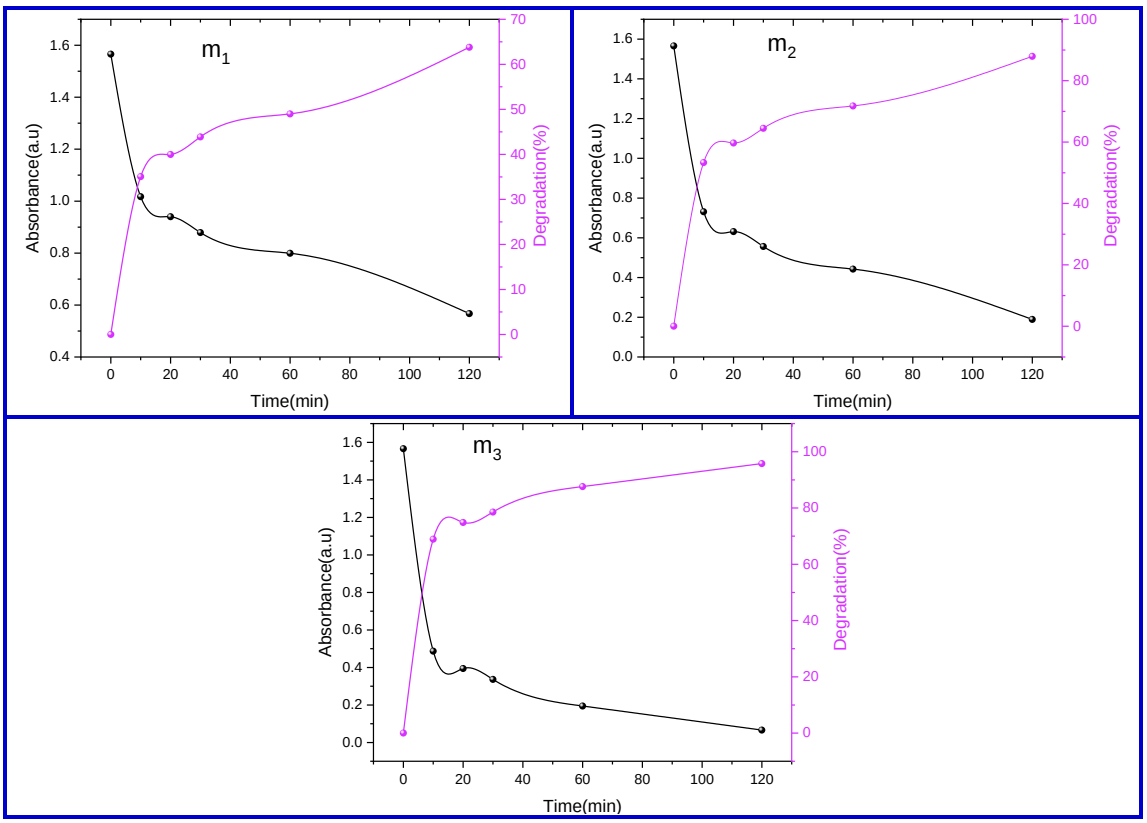
الشكل(VI-5): طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الزمن أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$ تحت اشعة الشمس.



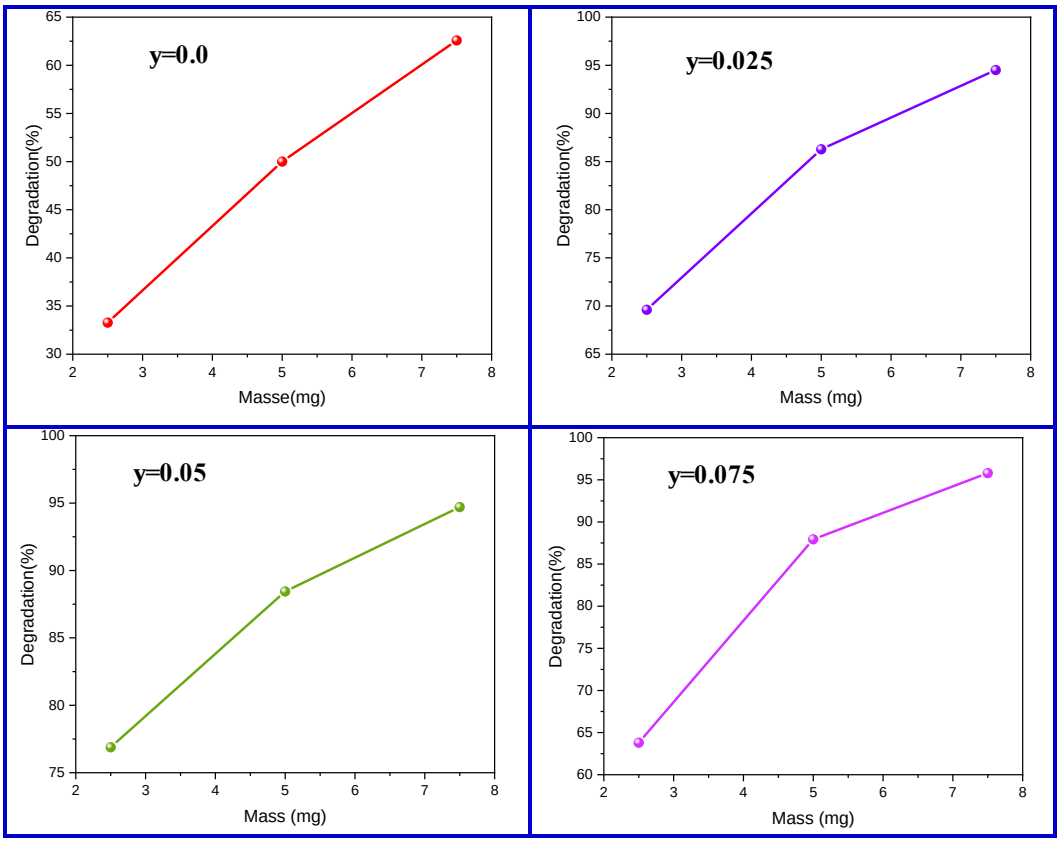
الشكل(VI-6): تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.95}Nd_{0.05}FeO_3$ على التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس.



الشكل(VI-7): طيف الإمتصاص لصبغة أحمر الكونغو المعتمد على الزمن أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$ تحت اشعة الشمس.



الشكل(VI-8): تأثير زمن التشعيع للمركب $La_{0.925}Nd_{0.075}FeO_3$ على التحلل الضوئي لصبغة أحمر الكونغو تحت اشعة الشمس.



الشكل(VI-9): تغير معدل التحلل بدلالة كمية المحفز الضوئي.

VI-2-3- تأثير زمن التشعيع:

تمت دراسة تأثير زمن الإضاءة لتحليل إمكانية التحلل الضوئي للمحفز الضوئي عبر قياس تحلل صبغة الكونغو الحمراء على فترات زمنية مختلفة min (120، 60، 30، 20، 10). يمكن أن يلاحظ من خلال المنحنيات أن التحلل الضوئي ينقسم إلى مرحلتين: اظهرت المرحلة الأولى من سرعةحدوث التحلل الضوئي، تليها مرحلة ثانية كان فيها التحلل بطيئا نظرًا لصعوبة أكسدة ذرات N للصبغة. بالإضافة إلى ذلك، تقلل المواد الوسيطة المتراكمة في المرحلة السريعة من معدل الأكسدة لتفاعل التحفيز الضوئي [1].

VI-2-4- تأثير كمية المحفز:

يلاحظ من خلال الشكل (VI-9) أن معدل التحلل يزداد عندما تزداد كمية المحفز الضوئي، حيث توضح المنحنيات أنه عند زيادة كتلة المحفز من 2.5 إلى 7.5mg، تزيد كفاءة التحلل بنسبة تزيد عن 60٪ في غضون 120min في حالة $LaFeO_3$ النقي . بينما في حالة $LaFeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) تزداد كفاءة التحلل بنسبة تزيد عن 90٪ في غضون 120min، حيث نحصل على 94.5٪ و 94.7٪ و95.8٪ في حالة y =0.025,0.05,0.075 على التوالي. ويمكن تفسير هذه النتيجة بأنه عندما تكون كمية المحفز قليلة، ستمتص عددًا أقل من الفوتونات عند تفاعل التحفيز الضوئي ، مما يؤدي إلى انخفاض نشاط التحفيز الضوئي. في حالة زيادة كمية المحفز، يلاحظ زيادة عدد مواقع امتصاص الفوتونات والمواقع النشاطة على سطح المحفز، وبالتالي زيادة نشاط المحفز. ومع ذلك، عند وجود كميات كبيرة من المحفز، يصبح عدد الفوتونات مشبعًا، وقد يتسبب المحفز المتزايد في انسداد الضوء، مما يؤثرعلى كفاءة التحفيز الضوئي، ويؤدي إلى هدر كمية المحفز [2].

VI-2-5- تأثير الشكل المورفولوجي:

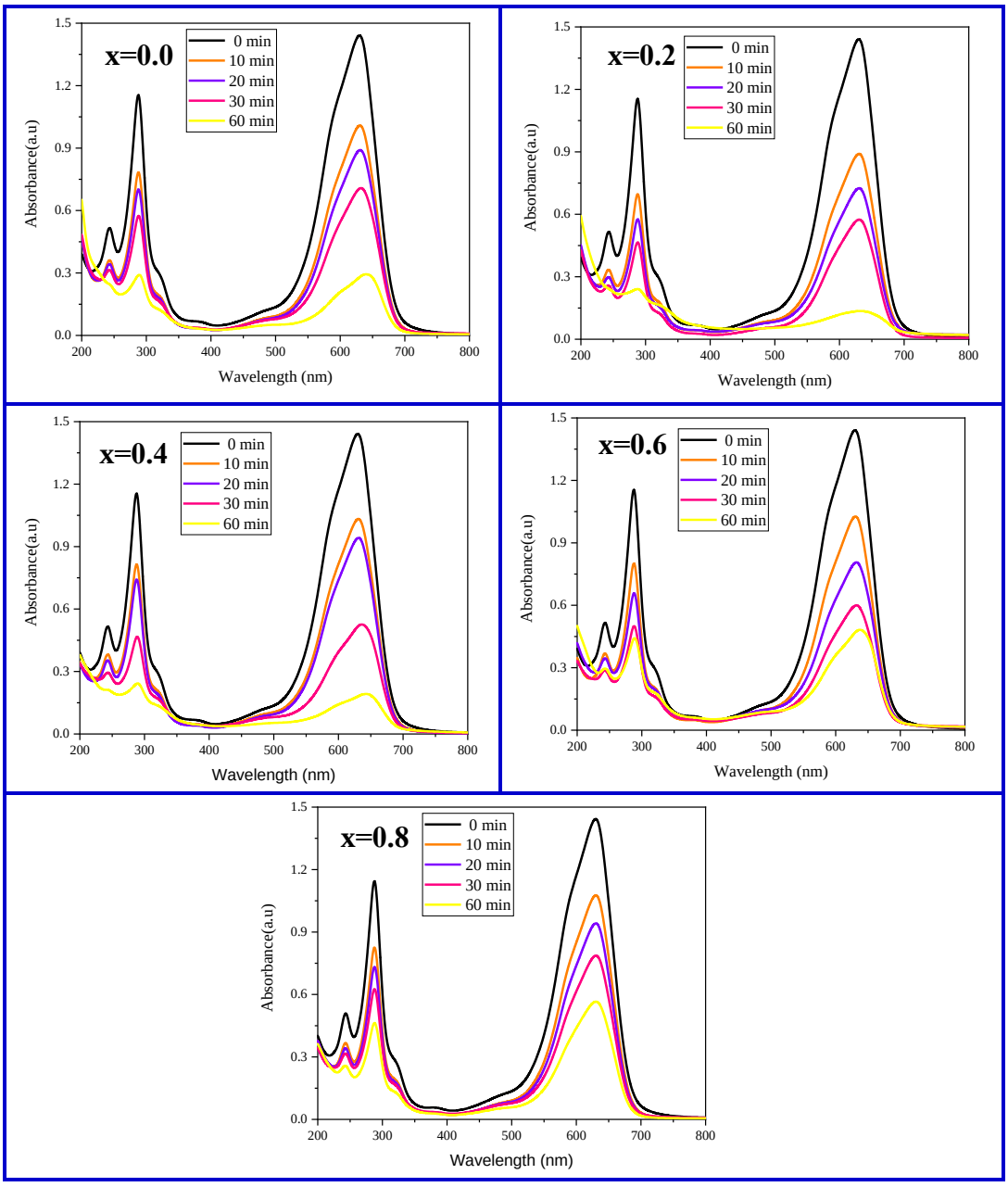
تبين النتائج أن عينات $LaFeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) تمتلك كفاءة تحلل أعلى مقارنة بـ $LaFeO_3$ النقي، كما نلاحظ أن عينات $LaFeO_3$ ذات الشكل الرغوي تمتلك نشاط تحفيزي ضوئي أعلى من $LaFeO_3$ ذو الحبيبات الكروية والحبيبات على شكل وردة الصحراء وهذا نتيجة لمتلاكها لجزيئات أصغر أي لها مساحة سطح أكبر، مما يعني أن هناك المزيد من المواقع النشطة المتاحة لتفاعلات التحفيز الضوئي.

VI-2-6- تأثير الفجوة الطاقية:

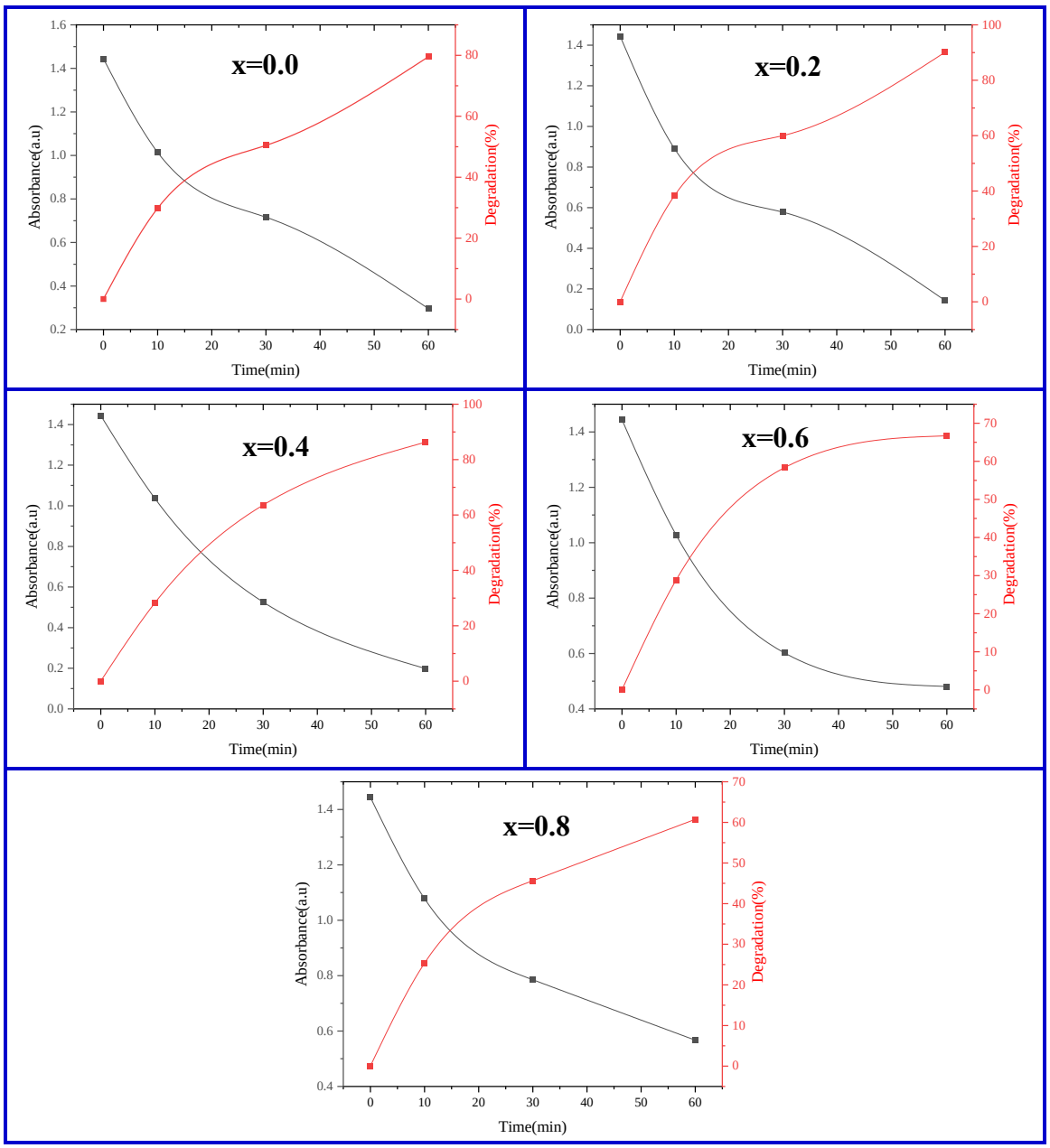
تظهر النتائج أن عينات $LaFeO_3$ المطعم بالنيوديميوم (Nd) ذات الفجوات الطاقية المنخفضة لها نشاط تحفيز ضوئي أعلى لتحلل صبغة احمر الكونغو(Congo Red) من $LaFeO_3$ النقي ذو الفجوة الطاقية الأعلى. وذلك لأن الفجوة الطاقية المنخفضة تعني أن المحفز يمكنه امتصاص المزيد من فوتونات الضوء المرئي، وهي الفوتونات الأكثر وفرة في ضوء الشمس. بمعنى آخر، تكون المحفزات ذات الفجوات الطاقية المنخفضة أكثر نشاطًا في وجود الضوء المرئي. وذلك لأنها تستطيع امتصاص المزيد من فوتونات الضوء المرئي، مما يعني ذلك يمكنهم توليد المزيد من الأزواج ($e^-.h^+$) وجذور الهيدروكسيل، حيث أن هذه الجذور لها القدرة على تحلل صبغة احمر الكونغو(Congo Red).

VI-3- النشاط التحفيزي للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$:

تم إجراء تفاعل التحفيز الضوئي لإختبار قدرة للعينات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ حيث $(0 \leq x \leq 0.8)$ من اجل تحلل أورثو- توليويدين الأزرق (o-TB) o-toluidine blue تحت اشعاع ضوء الشمس، حيث تمت مراقبة تفاعل التحلل على مدار فترة 60 min باستخدام UV-Vis. يمثل الشكلين (V-10) و (V-11) تأثير زمن التشعيع للمركبات على تحلل o-TB تحت أشعة الشمس.



الشكل(VI-10): طيف الامتصاص لـ o-TB المعتمد على الزمن أثناء تفاعل التحفيز الضوئي للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ $(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$ تحت اشعة الشمس.



الشكل(VI-11): تأثير زمن التشعيع للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x = 0.0,0.2, 0.4, 0.6,0.8) على معدل التحلل الضوئي لـ o-TB تحت اشعة الشمس.

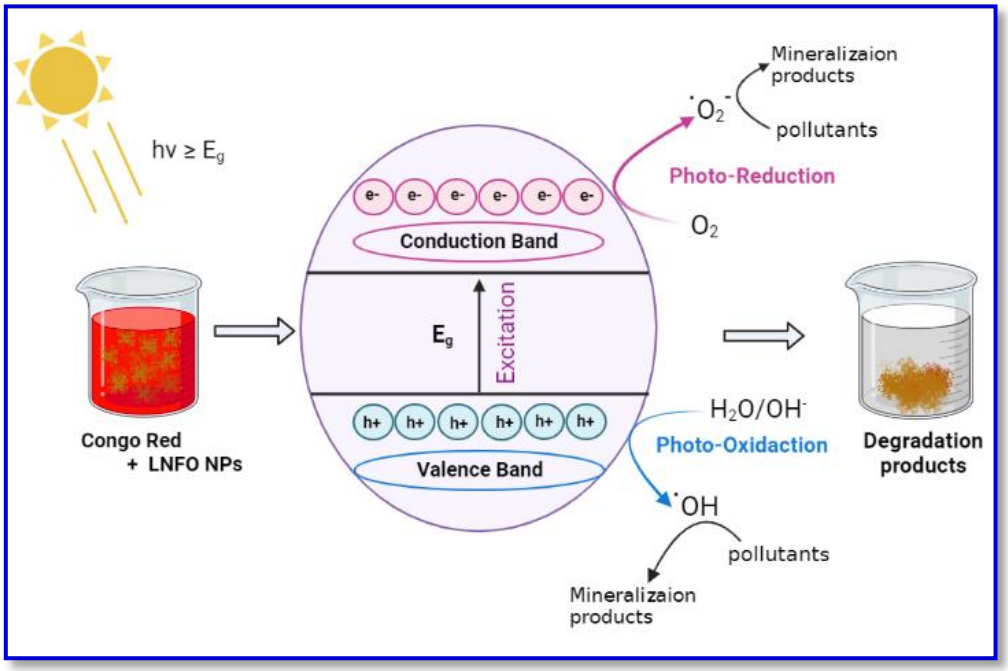
يوضح الجدول(VI-1) أن نشاط التحفيز الضوئي للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x =0,0.2, 0.4, 0.6,0.8) يتناقص مع زيادة متوسط حجم الحبيبات. يمكن أن يعزى ذلك إلى حقيقة أن حجم الجسيمات الأصغر مع مساحة سطح أكبر لكل وحدة حجم يوفر مواقع أكثر نشاطًا لتفاعلات التحفيز الضوئي، مما يؤدي إلى معدل تحلل ضوئي أعلى، خاصة في حالة الجسيمات النانوية الكروية ذات أحجام الجسيمات الأصغر [5-3]. وينطبق هذا المبدأ على الشكل المورفولوجي الكروي للحبيبات في العينات المدروسة.

الجدول(VI-1): معدل التحلل الضوئي مقابل متوسط حجم الجسيمات للمركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ (x = 0,0.2, 0.4, 0.6,0.8).

المركب	معدل التحلل الضوئي(%)	متوسط حجم الحبيبات(nm)
x=0.0	79.50	85
x=0.2	90.09	76
x=0.4	86.28	78
x=0.6	66.68	108
x=0.8	60.73	125

VI-4- آليات التحلل الضوئي للملوثات:

يتم إجراء تفاعل التحلل الضوئي لصبغة الكونغو الحمراء (ونفس الشئ بالنسبة لـ o-TB) على عدة مراحل تحتوي على 3 خطوات رئيسية وهي: الإثارة الضوئية، فصل الشحنات والهجرة . يؤدي هذا التفاعل إلى نقل الإلكترونات في حزمة التكافؤ (VB) إلى حزمة النقل (CB) تحت تأثير الإشعاع الشمسي، كما هو موضح في الشكل (VI-12). يمكننا ملاحظة أن الطاقة المقابلة أكبر من فجوة الطاقة لـ $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ (LNFO) حيث (y=0.0,0.025,0.05,0.075).



الشكل(VI-12): آلية التحلل الضوئي المحفز لصبغة الكونغو الحمراء بواسطة $La_{1-y}Nd_yFeO_3$ حيث (y =0.0,0.025,0.05,0.075).

يتم إنتاج الثقوب (h^+) بشكل مفرط في حزمة التكافؤ(VB) والإلكترونات (e^-) من حزمة النقل (CB)، حيث تؤدي الثقوب المتولدة ضوئيًا في حزمة التكافؤ (VB) إلى أكسدة مباشرة لصبغة CR الممتزة، بالإضافة إلى أنها يمكن أن تتفاعل مباشرة مع الهيدروكسيل (OH^-) أو H_2O لإنتاج جذور الهيدروكسيل (OH^-).

تتفاعل الإلكترونات الضوئية في حزمة النقل (CB) مع الأكسجين الممتز (O_2) على سطح المحفز ويعطي جذور فائق الأكسدة (O_2^{-*}) ومنه تتحلل صبغة CR بشكل تحفيزي ضوئيًا عبر توليد (OH^-) و(O_2^{-*}). توضح المعادلات من (1-VI) إلى (7-VI) آليات التحلل الضوئي المحفز.

$$LNFO \xrightarrow{hv} LNFO(e^-(CB)) + LNFO(h^+(VB)) \quad (1\text{-}VI)$$

$$LNFO\left(h^+(VB)\right) + H_2O \rightarrow LNFO + H^+ + OH^- \quad (2\text{-}VI)$$

$$LNFO\left(e^-(CB)\right) + O_2 \rightarrow LNFO + O_2^{-*} \quad (3\text{-}VI)$$

$$H^+ + O_2^{-*} \rightarrow HO_2^* \quad (4\text{-}VI)$$

$$HO_2^* + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5\text{-}VI)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2OH^* \quad (6\text{-}VI)$$

$$\text{Congo Red} + OH^* \rightarrow \text{Degradation products} + CO_2 + H_2O \quad (7\text{-}VI)$$

VI-5- خلاصة:

كشفت تجارب التحفيز الضوئي ان عينات $LaFeO_3$ المستبدل بـ (Bi) والمطعم بالنيوديميوم (Nd) تمتلك كفاءة تحلل أعلى بكثير من عينات $LaFeO_3$ النقي، ففي حالة $LaFeO_3$ المطعم بـ (Nd) فقد تجاوزت كفاءة تحلل صبغة احمر الكونغو (Congo Red) الـ 90% في مدة 120min تحت ضوء الشمس. كما أظهرت عينة $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ كفاءة عالية في تحلل أورثو- تولويدين الأزرق (o-toluidine blue)، تعمل هذه الجسيمات النانوية كمحفز ضوئي ممتاز لتحلل o-TB بكفاءة تقدر بـ 90.09 % في مدة 60min تحت إشعاع ضوء الشمس الطبيعي. تعطي هذه النتائج الأمل للتطبيق المستقبلي لهذه المادة في التحلل الضوئي لمختلف الملوثات العضوية الموجودة في المياه الملوثة تحت ضوء الشمس الطبيعي.

قائمة مراجع الفصل السادس

[1] M. N. Alharthi, I. Ismail, S. Bellucci, N. H. Khdary and M. A. Salam," Biosynthesis Microwave-Assisted of Zinc Oxide Nanoparticles with Ziziphus jujuba Leaves Extract: Characterization and Photocatalytic Application", Journal of Nanomaterials, 11, 1682, (2021).

[2] D. Zhang, S. Lv and Z. Luo, "A study on the photocatalytic degradation performance of a $[KNbO_3]_{0.9}$-$[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-d}]_{0.1}$ perovskite", The Royal Society of Chemistry, 10, 1275-1280,(2020).

[3] C. Retamoso, N. Escalona, M. González, L. Barrientos, P. Allende-González, S. Stancovich, R. Serpell, J. L. G. Fierro, and M. Lopez, "Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO_2) for the discoloration of methylene blue in water", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 378, p136–141, (2019).

[4] Z. Cui, L. Zhang, Y. Xue, Y. Feng, M. Wang, J. Chen, B. Ji, C. Wang, and Y. Xue, "Effects of shape and particle size on the photocatalytic kinetics and mechanism of nano-CeO_2", Int. J. Miner. Metall. Mater., 29(12), p2221–2231, (2022).

[5] S. Chaturvedi, P.N. Dave, and N.K. Shah, "Applications of nano-catalyst in new era", Journal of Saudi Chemical Society, 16(3), p307–325, (2012).

خاتمة عامة

خاتمة عامة

تطرق هذا العمل إلى تحضير ودراسة مركبات البيروفسكايت القائم على الحديد . يعتبر $LaFeO_3$ أحد المواد الواعدة لخصائصه المتنوعة جعلت منه أحد أسس التطبيقات البيئية. تم تحضير مركبات $La_{1-x}Bi_x\ FeO_3$ ($0 \le x \le 0.9$) عبّر تقنية محلول-هلام بفرعها المعروف بطريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) عند درجة حرارة 800°C وتطعيمها بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث (Bi) .

افتتح العمل **بمقدمة** شملت أهم المحاور النظرية تاريخيًا التي تشمل البيروفسكابت والمواد المندرجة تحته، كما تطرق فيه لبعض الدراسات الحديثة لمركباته.

تلاها **الفصل الأول** الذي تمحور حول التركيبة البنيوية وشروط استقراره البيروفسكايت من جهة. وبالإضافة إلى طرق تحضير مساحيقه، وتطبيقاته مجال البيئي على وجه الخصوص.

استند **ثاني فصل** على عرض طريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) المستخدمة في الحصول على المساحيق. وتم فيه عرض الأجهزة، والأدوات، والمواد التي تحتاجها العملية التجريبية. كما اهتم بتفصيل طرق تشخيص الخصائص الفيزيوكيميائية للمركبات من جهة. وأبرز آليات التحلل الضوئي المحفز من جهة أخرى.

الفصل الثالث: تطرق هذا الفصل للمجريات التجريبية في تحضير مركبات البيروفسكايت التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($0 \le x \le 0.9$) بواسطة تقنية محلول-هلام بفرعها المعروف بطريقة بيكيني المعدلة (Modified Pechini Method) عند 800°C. حيث تم دراسة مدى تأثير الاستبدال على الخصائص البنيوية والضوئية للمساحيق المحضرة.

وقد توصل فيه للنتائج التالية:

- تندرج مركبات العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($0 \le x \le 0.7$) ضمن التركيب المعيني المستقيم (Orthorhombic) وتتبلور في الزمرة الفضائية Pbnm.
- يغيير استبدال عنصر اللانثانيوم (La) بعنصر البزموث (Bi) بالنسب 80% و90% التركيب البلوري ثلاثي (Rhombohedral) ويتبلور في الزمرة الفضائية R3c.
- تحتوي المركبات على المواد الأولية فقط وبصفة متجانسة.
- تمتلك المركبات شكلًا حبيبيًا كرويًا من رتبة النانو، وخال من الإضافات العضوية.
- ظهور بصمة المركبات (Fe–O)، و(La–O) عند الترددات $539cm^{-1}$، و$717cm^{-1}$ على التوالي.
- يتناقص عرض الفجوة الطاقية مع زيادة نسبة البزموث (Bi)، حيث وصلت قيمها إلى غاية 1.35eV عند نسبة الإستبدال 80%.
- يمكن استغلال $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$ ذات قيمة الفجوة الطاقية الصغيرة كمادة مرشحة للاستعمال في الخلايا الشمسية.

الفصل الرابع: تبلور حول مدى تأثير التطعيم بـ Nd لـ $LaFeO_3$ على خصائصه البنيوية والضوئية، وقد توصلنا فيه إلى ما يلي:

- تتبلور العينات النقية والمطعمة في بنية بلورية أحادية الطورذو التركيب المعيني القائم (Orthorhombic)، وفي الزمرة الفضائية متعامدة المحاور (Pbnm).
- المواد الأولية والمطعمات للمركب متجانسة مع نسبها النظرية، تحوي : Fe، La،O.
- أصبح $LaFeO_3$ ذو شكلا رغوية.
- كافة المركبات نقية من الإضافات العضوية ، مع وجود الروابط (Fe–O) عند التردد $539cm^{-1}$ و(La–O) عند التردد $717cm^{-1}$ دليلًا على بصمة المركبات المدروسة.
- انخفاض الفجوة الطاقية في وجود التطعيم بالنيوديميوم (Nd)، وتسجيل عتبة عند نسبة ($y = 0.05$).

الفصل الخامس: ناقش هذا الفصل النتائج البنيوية والضوئية للمركبات التي تحمل الصيغة العامة $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($0.1 \le x \le 0.3$) والمطعمة بالنيوديميوم (Nd) في مواضع البزموث(Bi) بالنسب ($0.025 \le y \le 0.075$).

- تحمل العينات بنية أحادية الطور بالتركيب المعيني القائم (Orthorhombic)، وتبلورت في الزمرة الفضائية متعامدة المحاور (Pbnm).
- احتواء المركبات على المواد الأولية والنيوديميوم (Nd) بنسب قريبة من النسب النظرية.
- يتميز السطح بإمتلاكه حبيبات كروية ذات أحجام من رتبة النانو.
- تسبب التطعيم في حدوث تجمعات ذات أحجام مختلفة.
- جميع المركبات نقية من أيّ إضافات عضوية، و ظهور بصمة المركب (M-O) في المجال $[720\text{-}530]cm^{-1}$.
- تناقص عرض الفجوة الطاقية في حالة وجود التطعيم بالنيوديميوم (Nd) فتراوح بين [2.02 -1.75] eV.

الفصل السادس: تم من خلاله التركيز على تأثير الإستبدال بـ Bi والتطعيم بـ Nd على الخواص التحفيزية الضوئية على $LaFeO_3$، وتوضيح أهمية زمن التشعيع، كمية المحفز، وخصائصه في ازالة الملوثات من المحاليل المائية تحت اشعة الشمس.

- كفاءة تحلل العالية لـ $LaFeO_3$ المستبدل بـ (Bi) والمطعم بالنيوديميوم (Nd) مقارنة بالمركبات النقية.
- تجاوز كفاءة تحلل صبغة احمر الكونغو (Congo Red) الـ 90% في مدة 120min تحت ضوء الشمس، عند استخدام مركب $LaFeO_3$ المطعم بـ (Nd).
- يعمل $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ كمحفز ضوئي ممتاز لتحلل أرثو- تولويدين الأزرق (o-TB) بكفاءة تصل لـ 90.09 % في مدة 60min تحت إشعاع ضوء الشمس الطبيعي.

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائمًا في إستمرار عملية البحث العلمي الفعال في مجال المركبات البيروفسكايتية، وخاصة مركب $LaFeO_3$، لما له من خصائص عديدة وتطبيقات مغرية أهلته لإعتلاء مرتبة مهمة لدى الباحثين، وذلك بغية تحسين خواصه من أجل إستغلاله الأمثل في مختلف التطبيقات البيئية.

Abstract

In this study, a modified Pechini technique, a branch of the sol-gel method, was employed for the preparation of perovskite compounds with the formula $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) at 800°C. The objective was to investigate the effects of substitution and doping on various crystalline, morphological, and optical properties. X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that the $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ compounds in the range ($0 \leq x \leq 0.7$) crystallize in the Orthorhombic system with Pbnm space group, whereas substituting La with Bi at 80% and 90% changed the crystal structure to the Rhombohedral system with R3c space group. Scanning electron microscopy (SEM) images highlighted the nanoscale spherical grain of the studied samples, while energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirmed the presence of main elements (Fe, La, Bi, Nd, and O) in the prepared compounds. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy analyses demonstrated the purity of the compounds from organic additives, showing the fingerprint (Fe–O) and (La–O) peaks of the compounds at 539 cm^{-1} and 717 cm^{-1} bands, respectively. The optical properties of all samples enabled the observation of a decrease in the energy bandgap (E_g) with increasing Bi substitution, down to 1.35 eV at 80%, while doping with Nd at different ratios varied within the range of [1.75−2.14] eV. Photocatalytic experiments exhibited high effectiveness of the prepared perovskite compounds in removing Congo red (CR) and ortho-toluidine blue (o-TB) dyes. Overall, these results suggest that the $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$ and $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ compounds are promising candidates for use in solar cell technology and wastewater treatment, respectively.

Keywords: $La_{1-x}Bi_xFeO_3$; Nd doping; Modified Pechini technique; Photocatalysis; Solar Panels; wastewater treatment.

الملخص

في هذا العمل، تم استخدام تقنية بيكيني المعدلة (Modified Pechini method) احد فروع طريقة محلول-هلام بفرع في تحضير مركبات البيروفسكايت ذات الصيغة $La_{1-x}Bi_xFeO_3(0 \le x \le 0.9)$ عند 800°C؛ بهدف معرفة مدى تأثير الاستبدال والتطعيم على مختلف الخصائص البلورية، المورفولوجية والضوئية. لقد أظهرت أطياف انعراج الأشعة السينية XRD بأن المركبات $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ في المجال ($0 \le x \le 0.7$) تتبلور في التركيب المعيني المستقيم (Orthorhombic) مع زمرة فضائية Pbnm، في حين ان استبدال عنصر La بعنصر Bi بالنسب 80%، و90% يغير التركيب إلى ثلاثي (Rhombohedral) ويتبلور في الزمرة الفضائية R3c. كما أبرزت صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM البنية الحبيبية الكروية النانوية للعينات المدروسة من جهة، و أكدت أطياف EDX تواجد العناصر الأساسية (Fe،La، Bi، Nd وO) لمركبات البيروفسكايت المحضرة من جهة اخرى. و قد بينت تحاليل الأشعة تحت الحمراء نقاء المركبات من الإضافات العضوية، وظهور بصمة المركب (Fe–O) و (La –O) عند الترددات $539cm^{-1}$ و $717cm^{-1}$ على التوالي. دراسة الخصائص الضوئية لجميع العينات مكننا من تسجيل تناقص في الفجوة الطاقية E_g مع زيادة نسبة الاستبدال بـ Bi لتصل لحدود 1.35eV عند نسبة الإستبدال 80%؛ أما في حالة التطعيم بـ Nd بنسب مختلفة فقد تأرجحت في المجال eV [1.75- 2.14]. كما أثبتت تجارب التحفيز الضوئي فعالية عالية لمركبات البيروفسكايت المحضرة في إزالة صبغتي أحمر الكونغو (Congo red) وأورثو- تولويدين الأزرق (Ortho-toluidine blue). مجمل هذه النتائج جعلتنا نضع المركبين $La_{0.2}Bi_{0.8}FeO_3$ و $La_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ على الترتيب كمرشحين محتملين بقوة لاستعمالهما في تكنولوجيا الألواح الشمسية و معالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ؛ التطعيم بالـ Nd؛ تقنية بيكيني المعدلة؛ التحفيز الضوئي؛ الألواح الشمسية؛ مياه الصرف الصحي.