

تجربة جامعة تشرين في تحضير الخلايا الفوتوالكتروكيميائية وتحسين أدائها

الدكتور فؤاد صالح*

الدكتور حسن جريكوس**

لارا طوبال***

(تاريخ الإيداع 9 / 6 / 2011. قُبل للنشر في 3 / 4 / 2012)

□ ملخص □

يدرس هذا البحث الخلايا الفوتوالكتروكيميائية، مبدأ عملها، وتطورها في السنوات الأخيرة، كونها تشكل منظومات فيزيائية كيميائية، تحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية مباشرة، أو تنتج غاز الهيدروجين الوقود البيئي المثالي الذي لا يندب عندما تعمل هذه المنظومات في دورات مغلقة.

تم تحضير عديد من الفوتوالكترودات في المخبر، كما تم استخدامها في ترتيبات تحول الطاقة الضوئية لمنبع ضوئي مخبري، تم تجهيزه من المواد المتاحة، وذلك للحصول على جهد فوتوالكتروكيماوي، ثم حسابه من الفرق بين الجهد الضوئي الكلي للمنظومة، ومن معرفة الجهد الإلكتروكيماوي لها بدون وجود الضوء (في الظلام).

نستعرض في هذا البحث، الجزء الأول المتعلق بالنتائج التي تم الحصول عليها من استخدام الفوتوالكترود الأول الذي تم تحضيره في المخبر والحاوي على منظومة Cu/Ag/AgCl بتماس مع صباغ واحد من خمسة أصبغة مختلفة، ويوجد منظومة ريدوكسي في المحلول المواجه للإلكتروود الضوئي العامل.

الكلمات المفتاحية: الفوتوالكترود، تحويل الطاقة الشمسية إلى كهربائية، الخلايا الفوتوالكتروكيماوية PEC's، المواد نصف الناقلية.

* أستاذ - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

"Tishreen University Experience in The Performance of Photo-Electrochemical Cells Technology"

Dr. Fouad Saleh*
Dr. Hasan Grikos**
Lara Topal***

(Received 9 / 6 / 2011. Accepted 3 / 4 / 2012)

□ ABSTRACT □

The present work describes the PEC's basic operation principles, and latest developments, referring to these physiochemical systems that convert solar energy directly to electrical energy, or to produce hydrogen gas, which in the best and ideal fuel, so ever. We have prepared several photoelectrodes in our laboratory.

These photoelectrodes were used in building special arrangements to convert the light energy from sources in lab. atmosphere into electricity. The net photo-electrochemical voltage was calculated from the difference between the total Photoelectrochemical voltage and the electrochemical voltage obtained from the cell in dark. Results here refer to the first photo-electrode Cu/Ag/AgCl, contacting with solutions containing one of five different dyes, interfacing the photo-electrode with the presence of a redox system in the solution.

Keywords: photo-electrode, solar energy conversion to electrical photo-electrochemical cells PEC's, semiconducting materials.

*Professor, Chemistry Department, Science Faculty, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Associated Professor, at Chemistry Department, Science Faculty, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Postgraduate Student, at Chemistry Department, Science Faculty, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

أصبح موضوع الطاقة هو الشغل الشاغل لأصحاب القرار في العالم، ذلك لأن البشرية تستخدم الآن حوالي 13TW وهي كامل الطاقة المتاحة من النفط والغاز والفحم الحجري ومصادر الطاقة الأخرى. وقد تضاعف عدد سكان العالم خلال القرن العشرين ما يزيد عن أربعة أضعاف، وترافق ذلك بتضاعف الطلب على الطاقة بمعدل 16 مرة! . ومن أجل الحفاظ على المستوى الحالي لاستهلاك الطاقة، يتوجب تأمين 10TW أخرى خلال الـ 50 سنة القادمة (أي حتى 2050) لتأمين الطاقة، بالحدود الحالية للفرد في العالم وسطياً، وذلك للأعداد القادمة من السكان في العالم وخاصةً في بلدان العالم المتخلف أو ما يدعى بالبلدان النامية [1,2,3].

توجد ثلاثة مصادر محتملة لتأمين هذه الطاقة في السنوات القادمة وهي:

أ- مصادر الكربون الكلية (نفط وغاز وفحم حجري) وكلها وقود تقليدي يتجه نحو النضوب والتلاشي ويلوث البيئة ويغير المناخ العالمي بسبب حرق كميات هائلة من الكربون خلال زمن قصير جداً بالمقارنة مع وجود الحياة على الأرض.

ب- الطاقة النووية والمفاعلات الانشطارية مع خطورتها الكامنة، ومع تزايد الصعوبات المتعلقة بالتخلص من الفضلات النووية "Nuclear wastes" والسيطرة على الحوادث النووية مثل تشيرنوبل في روسيا وفوكوشيما في اليابان.

ج- مصادر الطاقة الجديدة و المتجددة (طاقة الشمس والرياح وباطن الأرض).

إنّ اللجوء إلى الطاقة النووية كحل لتأمين 10TW من الطاقة خلال نصف القرن الحالي يعني ضرورة بناء مفاعل نووي باستطاعة 1GW كل يوم وخلال 50 عاماً، في مكان ما على سطح الأرض!، بينما تستطيع الطاقات المتجددة تأمين الطاقات التالية [4]:

0.5TW من المصادر والسدود المائية القادرة على توليد الكهرباء ، الكهرومائية Hydroelectric.

2TW من طاقات المد والجزر والتيارات البحرية في المحيطات.

12TW من الطاقات الجيوحرارية في العالم.

3TW من طاقة الرياح.

120000TW من الطاقة الشمسية والتي تصل إلى سطح الأرض بمعدل 1070 W/m^2 تقريباً، بمعنى أنّ الطاقة الشمسية قادرة على تأمين الطلب الهائل للطاقة في القرن الحالي وما يليه، ولكن هذه الطاقة تتميز بكونها طاقة مشتتة، غير مركزة، تنتشر على مساحات شاسعة وكذلك فهي متقطعة تصل نهاراً وتقطع ليلاً، مع أن هذا النقط هو أمر يمكن التغلب عليه بواسطة ربط محطات استقبال هذه الطاقة المنتشرة على جميع القارات للاستهلاك في كل دول العالم [5,6].

وفي الوقت الحاضر تتم عملية تحويل الإشعاع الشمسي إلى حرارة بكفاية عالية ووفق ترتيبات بسيطة متاحة إلى حد كبير، ولكن إنتاج الكهرباء من الطاقة الشمسية مازال في طور البحوث التي تركز على التحويل الفوتوفولطائي عبر المنظومات الصلبة من أنصاف النواقل، والتي تتميز بمردود تحويل ضوئي/ كهربائي بحوالي 20% والتي تترافق منظوماتها بصعوبة التركيب وسهولة الكسر وغلاء السعر، وكذلك عبر المنظومات الفوتوإلكتروكيميائية التي تكون سهلة التركيب ويسعر مقبول ومردود مقبول، عند حل بعض الإشكالات المتعلقة بصناعة أنصاف النواقل المناسبة للتحسس بالإشعاع الشمسي وتوليد الجهد الضوئي الكافي وبمردود مناسب .

إنَّ اللجوء إلى الطاقة الشمسية [7] أمر محتوم للأسباب المذكورة أعلاه كونها نظيفة ومجانية وإمكانية تخزينها عبر إنتاج الهيدروجين الذي يمكن استخدامه في المركبات كافة (بديلاً عن البنزين والمازوت) وخاصةً لدى شيوع خلايا الوقود العاملة على الهيدروجين والقادرة على توليد الطاقة الكهربائية مباشرةً دون الحاجة إلى عمليات الحرق ، إلا أنها تعاني من مردود منخفض وتمتاز بعدم تلويثها للبيئة [8].

يتوجب على المواد اللازمة لصناعة الخلايا الفوتوالكتروكيميائية "Photoelectrochemical cells" أو "PEC" اختصاراً- أن تمتص جيداً وبكفاية عالية الإشعاع الشمسي المرئي، وأن تتمتع بديمومة جيدة خلال العمل، وأن لا تتآكل بسرعة لدى إنتاج الطاقة الكهربائية وبشكلٍ خاص امتلاك فجوة طاقية مناسبة لأنصاف النواقل الداخلة فيها، وذات بنية ميكروية فعالة ورخيصة إلى حدٍ كافٍ [9].

ومن العلماء اللذين قاموا ببحوثٍ متقدّمة في هذا المجال حول منظومات فوتوغلفانية يمكن أن نذكر كانيكو ويامادا [10] اللذين درسا الجهد الضوئي والتيار الضوئي المحرّض بمنظومة تولوسفرانين ايتيلين دي أمين رباعي حمض الخل، وكذلك درس ألفريدو(وزملاءه) انتقال الإلكترون عبر الصباغ العضوي لتحويلات الطاقة الشمسية [11] ، كما درس يانا وبوميك [12] تقوية الطاقة الناتجة عن الخلايا الشمسية بواسطة مزيج من المواد الصباغية، ودرس شهاغان [13] وآخرون عديدون [14,15,16] استخدام مزيج من الأصبغة في خلايا فوتوغلفانية لتحويل الطاقة الشمسية وتخزينها في منظومة مناسبة مثل : EDTA- ثيونين - منظومة أزو-B.

أهمية البحث وأهدافه:

ترجع أهمية هذا البحث كونه يتعامل مع التحويل الطاقى الشمسي - الكهربائي بطريقة حديثة لا تحتوي على الآثار السلبية للخلايا الفوتوفولطائية الصلبة، ويهدف إلى الحصول على منظومة PEC والتي تتميز بمردود عالٍ وجهد ضوئي قابل للاستخدام المباشر.

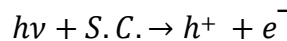
تتألف هذه المنظومات من ثلاث مكونات رئيسة هي:

أ- الإلكترود العامل: ويدعى بالفوتوتأود (أو الفوتوكاتود) وهو منظومة الكتروكيميائية تحتوي على سطح نصف ناقل (n-S.C. مثلاً) يتواجه مع محلول إلكتروليتي وتكون مادة نصف الناقل حساسة للضوء (وفق طول موجة محدد لكل نوع من أنصاف النواقل). للحصول على مردود عالٍ لعمل هذه الخلايا يصنع نصف الناقل بشكل بنية نانوية تجعل من السطح النانوي الناتج سطحاً عالي التطور يمتاز بالقدرة على حصاد كمية كبيرة من الفوتونات الواردة ذوات الطاقات المناسبة $E = hv$

ويؤدي ذلك إلى امتصاص الفوتونات التي تمتلك طاقة E تساوي أو تزيد عن قيمة الفجوة الطاقية لنصف

$$E = hv \geq E_{BG} \quad \text{الناقل:}$$

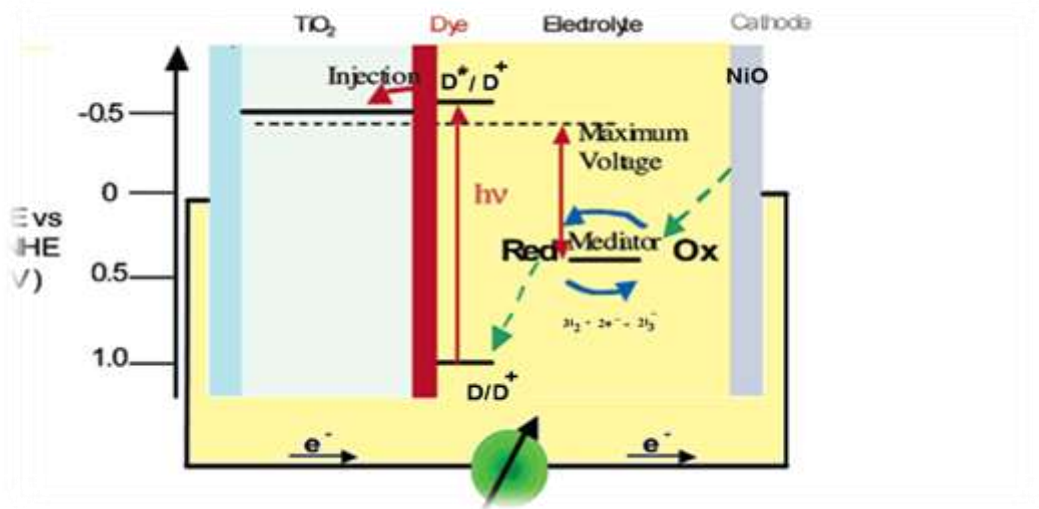
ولدى حدوث الامتصاص الضوئي نحصل على إمكانية لتوليد زوجٍ من حاملات الشحنة تحقق الشرط السابق



وفي شروط مناسبة، يتوجه الثقب h^+ إلى سطح نصف الناقل المواجه للمحلول إلكتروليتي، وينتج الإلكترود نحو كتلة نصف الناقل فيتولد تيار كهربائي محرّض ضوئي يمر في الدارة الخارجية، ويساعد على امتصاص الفوتون (hv) وجود مادة صباغية في المحلول، عضوية المصدر أو غير عضوية قادرة على التهيج ونقل الإلكترود في

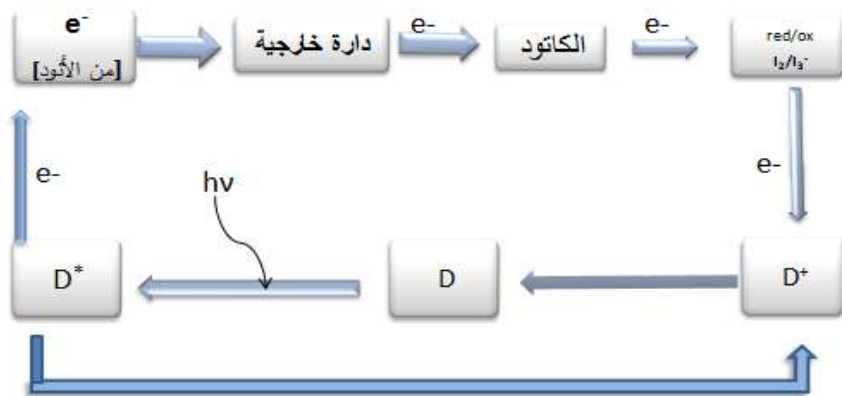
نهاية المطاف بعد سلسلة من التحولات المرحلية ليحقن في نصف الناقل ومن ثم ينتقل إلى الدارة الخارجية وفق الشكل (2).

ب- الإلكترود المساعد (الكاثود) : وهو الإلكترود المقابل الموجود في الخلية PEC ويكون من الغرافيت أو من معدن نبيل مثل البلاتين لإكمال الدارة الكهربائية وقد يكون الإلكترود المساعد من نصف ناقل آخر مثل p-S.C. إذا كان الفوتوإلكترود العامل من النوع n-S.C.
ج- الإلكتروليت : ويحوي عادةً على زوج ريدوكسي مناسب في محل مناسب.



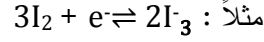
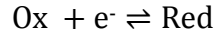
الشكل (1) مخطط خلية PEC مع صباغ،

يصف الشكل (1) خلية PEC نموذجية تحتوي في محلولها إلكتروليتي على صباغ مناسب قادر على امتصاص فوتونات الضوء المرئي الذي لا يتحسس له نصف الناقل المستخدم فيها منفرداً. ويحصل في الإلكتروليت الحاوي على زوج ريدوكسي وعلى الصباغ D خطوات متتالية تؤدي إلى انتقال الشحنة الكهربائية عبر الدارة الخارجية وفق المخطط الذي يصفه الشكل (2)

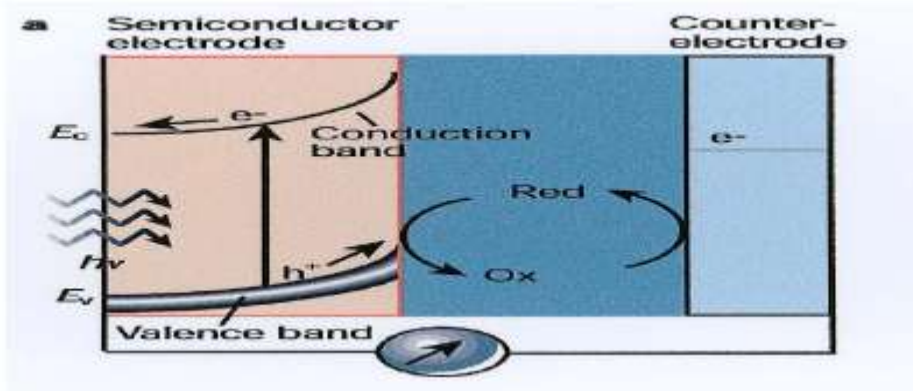


الشكل (2) يصف مخططاً مبسطاً جداً للعمليات العديدة والمعقدة الجارية فعلاً على السطح الفاصل بين الأنود والمحلول وبين الكاثود والمحلول الملامس له (راجع النص).

الخلية المستخدمة هي خلية تحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية (كما في المخطط المذكور أعلاه)
وتكون التفاعلات على الأتود بدون وجود الصباغ الحساس للضوء :



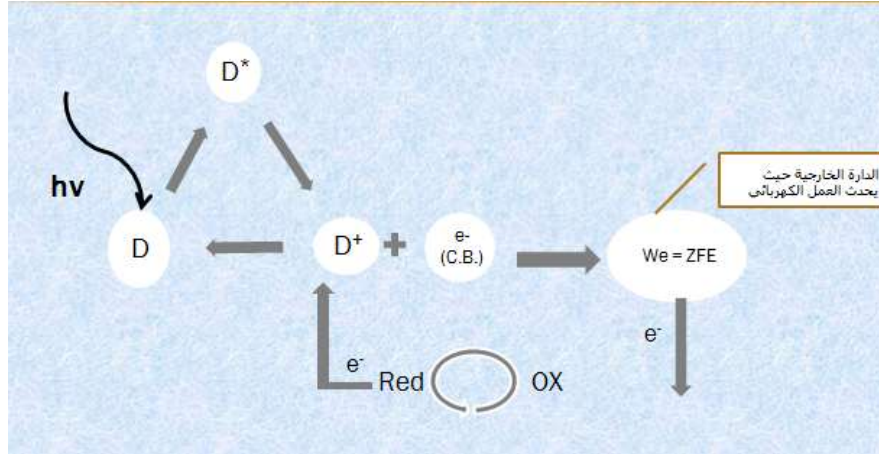
وتكون التفاعلات على الكاتود هي تلك التي تستهلك الإلكترونات الواردة إليه عبر الدارة الخارجية.



الشكل(3) مخطط مبسّط لخلية تحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية.

ولدى سقوط الفوتون المناسب(الذي يمتلك طاقة تساوي أو تزيد عن الفجوة الطاقية $E_{B.G}$ للعصابة Band gap Energy أي $h\nu \geq E_{B.G}$) على الفوتوأنود(الأتود الحساس للضوء)، نحصل على زوج ثقب/ إلكترون يؤدي إلى تحريض إلكترون إلى الدارة الخارجية حيث الحمولة R ، بعدها يعود لإحداث التفاعل الثاني على الكاتود العادي. إن وجود فجوة طاقية كبيرة لنصف الناقل المتاح عملياً، أدى إلى ضرورة وجود صباغ مناسب يؤدي المهمة بتقديم الإلكترون إلى الدارة الخارجية لدى امتصاص الضوء المرئي .

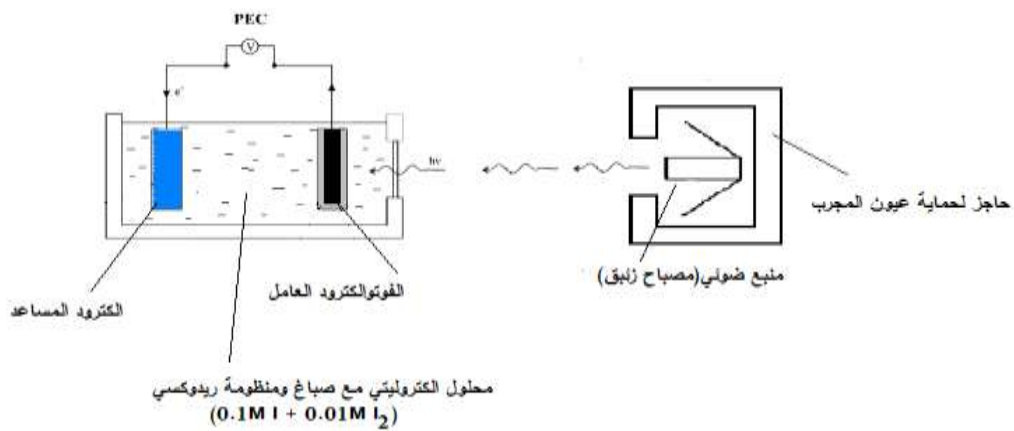
تكون آلية عمل الصباغ معقدة إلى حدٍ كافٍ ، فهو يمتص الضوء بطول موجة محدد (ضمن الطيف المرئي للإشعاع الضوئي) ويحقن الإلكترونات الناتجة عن تهيج الصباغ في كتلة نصف الناقل في C.B. لنصف الناقل مباشرةً ومنه إلى الناقل الذي يجمع شحنة الإلكترونات لترسل إلى الدارة الخارجية (يحدث ذلك لدى عدم قدرة نصف الناقل على امتصاص الفوتون $h\nu$ ذي الطاقة الموافقة للطيف المرئي) وذلك وفق المخطط التالي:



الشكل(5) مخطط مبسّط لآلية عمل الصباغ في الخلية الفوتوالكتروكيميائية .

طرائق البحث ومواده:

- تم تركيب الخلية PEC وفق المخطط التالي واستخدمت المواد التالية:
- صفائح معدنية من Cu , Fe... الخ
- مواد كيميائية: H_2SO_4 , KOH , CH_3COOH , NH_4OH , C_2H_5OH , HNO_3 , CH_2OHCH_2OH , $AgNO_3$, KCN , HCl
- مقياس أفومتر رقمي حساس $\pm 1mV$.
- منبع ضوئي من لمبة زئبق وملحقاتها كاملة (ترانس، ستارتر، ...) .
- تركيب الخلية الفوتوالكتروكيمياوية وفق المخطط التالي:



الشكل (6) مخطط مبسّط للخلية المدروسة.

الفوتونات المدروسة:

البعد بين الخلية ومصدر الضوء : $L = 50 \text{ cm}$

البعد بين إلكترودين $d = 4 \text{ cm}$

مساحة سطح الإلكترود : $S = 40 \text{ cm}^2$

الجدول (1) يبين الأنودات الضوئية (الفوتونات)



صورة فوتوغرافية للخلية خلال العمل

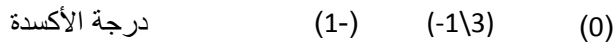
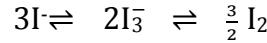
رمز الخلية	الفوتونات
PEC(1)	Cu/Ag/AgCl
PEC(2)	Cu/Cu ₂ O
PEC(3)	Cu/CuO

وقد تمّ التفريق بين الجهد الضوئي الذي تقدمه الخلية اعتماداً على فعل الإلكتروليت الضوئي وبين الجهد الإلكتروكيميائي (الزنسني) الذي تقدمه الخلية اعتماداً على تفاعلات الأكسدة والإرجاع فيما لو تمت من العلاقة :

$$E_{photo} = E_{total} - E_{electrochemical} \\ \text{(light) (dark)}$$

وتمت قياسات تغيرات E_{photo} للخلية في حالة الظلام والإضاءة ، ومع تغيرات الزمن حتى قيم تبقى بعدها ثابتة تقريباً مع الزمن، كما درست حالات وجود أنواع مختلفة من الصباغ في الخلية على سطح الفوتوإلكتروود مع منظومة ريدوكسي من اليود: $3I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I_3^-$

تكون أكسدة $2I_3^-$ سريعة جداً لإنتاج $3I_2 + 2e^-$ بينما يكون تفاعل الإرجاع بطيئاً للتفاعل الثاني المؤدي إلى $2I_3^-$ ، وفي الواقع تكون الصورة أكثر تعقيداً لوجود منظومتين ريدوكسي يصفها المخطط التالي :



تم استخدام الأصبغة التالية:

رمز الصباغ	D(1)	D(2)	D(3)	D(4)	D(5)
نوعه	كلوروفيل	أبيوزين مائي	ميركوري كروم	أريوكروم	أزرق بروسيا

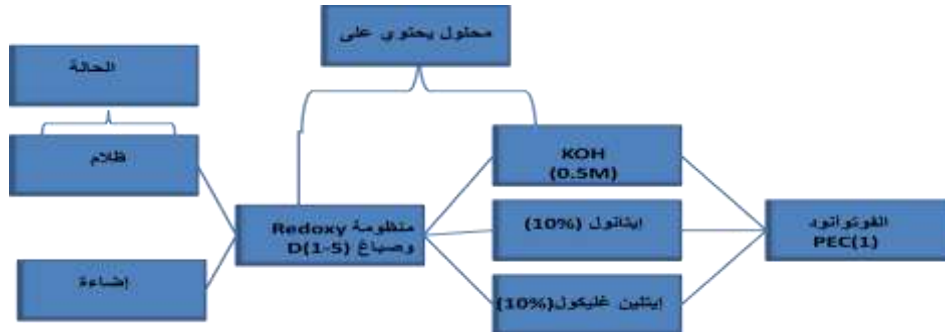
وقد تمت دراسة الخلايا باستخدام محلول إلكتروليتي قلوي (0.5M) KOH بوجود 10% من الكحول الإيثيلي أو من الإيثيلين غليكول في المحلول المائي .

تمّ تحضير الإلكتروليت الأول بترسيب طبقة من Ag على سطح صفيحة النحاس المنظفة جيداً ، ومن ثمّ أكسدة جزء من طبقة الفضة إلى AgCl باستعمال حمام أكسدة إلكتروكيميائي مناسب ، وذلك للحصول على طبقة من AgCl سماكتها بحدود $10 \mu m$.

وتمّ تثبيت الصباغ على سطح الإلكتروليت الضوئي بشكل طبقة رقيقة جداً بغمسه في محلول الصباغ الممدد لمدة عشر دقائق ، ثمّ تجفيفه في فرن عند الدرجة $100^\circ C$ وغسل بالكحول الإيثيلي والتجفيف في الهواء قبل وضعه في الخلية PEC المدروسة.

النتائج والمناقشة :

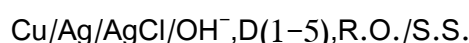
تمت دراسة الفوتوأنود(1) PEC وفق المخطط العام التالي:



ندرج فيما يلي نتائج دراسة الفوتوإلكتروود(1) PEC ، الأول ، وسوف ننشر نتائج دراسة الإلكتروليتات الضوئية الأخرى التي حضرناها في المختبر لاحقاً.

إ-حالة (1) PEC في محلول (0.5M) KOH: يتألف هذا الفوتوأنود من صفيحة من النحاس النقي، عولجت

بالطريقة المذكورة سابقاً للحصول على الترتيب التالي للخلية الفوتوالكتروكيمياوية:



يصف الجدول (1-1) تغيرات قيم الكمون الإلكتروكيمياوي مع الزمن بوجود الأصبغة (D(1-5) ، نجد حدوث تغيرات في قيم هذا الكمون $\Phi_{E.C.}$ نحو القيم الأكثر إيجابية، وبدون وجود الضوء (في الظلام) ، الأمر الذي يشير إلى احتمال حدوث تغيرات في المنظومة المدروسة مع الزمن ناتجة عن تغيرات في النشاط الكيماوي لكل من الأصبغة (D(1-5) في الوسط القلوي . تم إجراء هذا القياس بغية الحصول على مؤشر عام لهذه المنظومة، وذلك للمقارنة مع حالة التشعيع بالمصدر الضوئي الموصوف أعلاه ، ويصف الشكل (1-1) الانزياحات في الكمون $\Phi_{E.C}$ في حالة الأصبغة (D(1-5) في الظلام، وكذلك يصف الجدول (a-1-1) والشكل (a-1-1) القيم العظمى للجهد الإلكتروكيمياوي للمنظومة السابقة، نلاحظ أن الأصبغة (2,3,4) تزيح الكمون نحو القيم الأكثر إيجابية بالمقارنة مع حالة عدم وجود أي صباغ، بينما تزيح الأصبغة (1,5) الكمون الإلكتروكيمياوي نحو القيم الأكثر سلبية بالمقارنة مع حالة عدم وجود أي صباغ في المحلول الأمر الذي يرجع إلى طبيعة الصباغ ذاته والى الأشكال التي يتواجد فيها في المحلول القلوي، ولدى تشعيع المنظومة المذكورة (1) PEC نحصل على تغيرات الجهد الكلي Φ والضوئي Φ_{ph} الموصوفة في الجدول (2-1) ، وفي الشكل (2-1) مع الزمن نجد هنا ثباتاً مقبولاً عموماً لقيم الجهد الكلي مع الزمن مع وجود تناقص خفيف في حالة الصباغ (2) D وتزايد خفيف في حالة (5) D و (1) D .

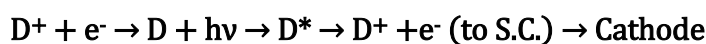
يصف الجدول (b-2-1) تغير قيم الجهد الكلي للخلية مع طبيعة الصباغ الموجود في المحلول، وينزاح الكمون نحو أكثر القيم إيجابية في حالة الأصبغة (2,3,4) D ونحو أكثر القيم سلبية في حالة الصباغين (1) D و (5) D ، كما في الحالة السابقة حالة الجدول (a-1-1) ويصف الشكل (b-2-1) الانزياحات الكلية للأصبغة الخمسة في حالة الإضاءة.

يصف الجدول (3-1) تغيرات الإنزياح في الكمون لدى الانتقال من حالة الظلام إلى حالة الإضاءة لكل من الأصبغة الخمسة $\Delta\Phi_{D/L} = (\Phi_D - \Phi_L)_{1-5}$ ، إن وجود الصباغ (4) D يمكّن من الحصول على أكبر جهد ضوئي بالمقارنة مع بقية الأصبغة المستعملة إذ أمكن الحصول على 120 ميلي فولت ناتج عن حدوث امتصاص الفوتون في



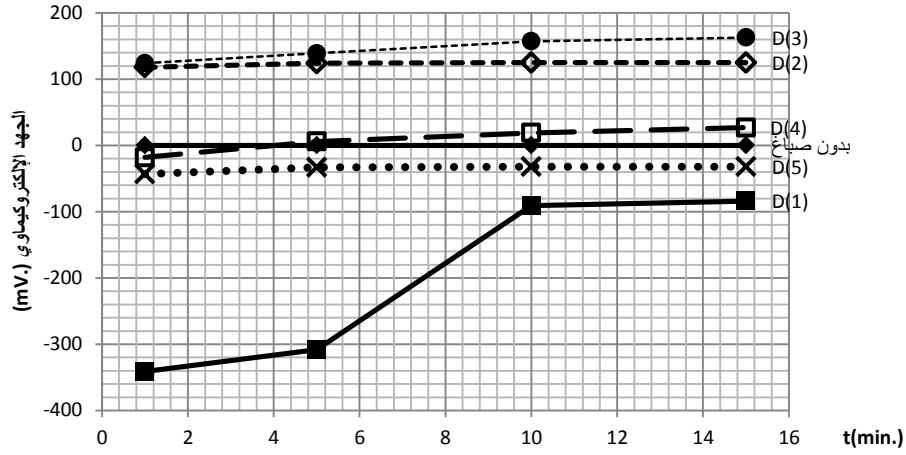
نصف الناقل الناتج عن وجود التماس وجود الصباغ ويحدث الإرجاع على الكاتود المقابل عبر مشاركة

منظومة ريدوكسي $\text{Ox} + \text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ والتي تقدم الإلكترون بدورها إلى منظومة الصباغ وفق المخطط:



الجدول (1-1) تغيرات الجهد الإلكتروكيمياوي مع الزمن للخلية (1) PEC في حالة الظلام.

t(min.)	$\Phi_{E.C.}(mv.)$					
	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
1	0	-341	+118	+124	-18	-43
5	0	-308	+124	+139	+6	-33
10	0	-91	+125	+157	+19	-32
15	0	-84	+125	+163	+27	-32

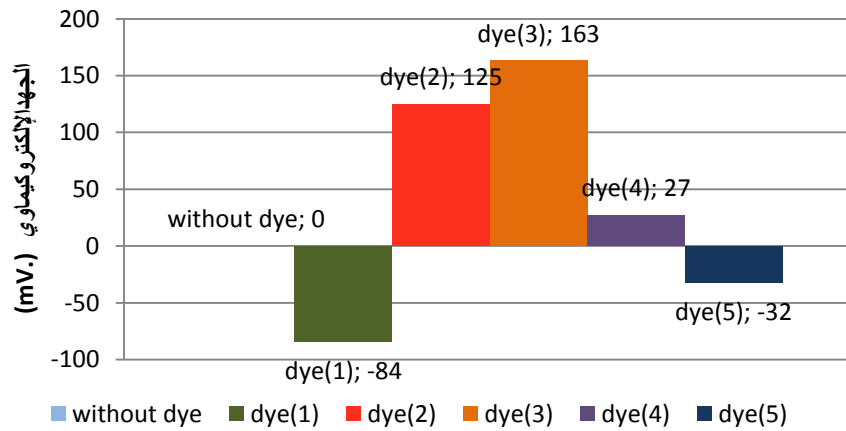


الشكل (1-1) تغيرات الجهد الإلكتروليتي مع الزمن للخلية (PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة والكتروليت (KOH(0.5M) في حالة الظلام

1. PEC(1)+KOH(0.5M)
2. D(1):PEC(1)+KOH(0.5M) + Redoxy + dye(1)
3. D(2):PEC(1)+KOH(0.5M) + Redoxy + dye(2)
4. D(3):PEC(1)+KOH(0.5M) + Redoxy + dye(3)
5. D(4):PEC(1)+KOH(0.5M) + Redoxy + dye(4)
6. D(5):PEC(1)+KOH(0.5M) + Redoxy + dye(5)

الجدول (a-1-1) القيم الأعظمية للجهد الإلكتروليتي للخلية (PEC(1) في حالة الظلام.

الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الإلكتروليتي (mv.)	0	-84	125	163	27	-32



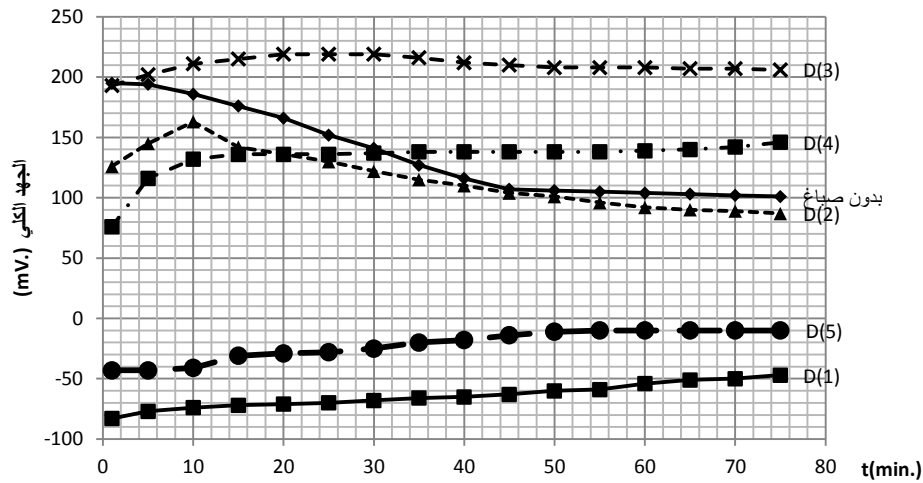
الشكل (a-1-1) الانزياحات في الكمون الإلكتروليتي للخلية (PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة والكتروليت من (KOH(0.5M) في الظلام

الجدول (2-1) تغيرات الجهد الكلي والصابني مع الزمن للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة:

t(min.)	Without dye Φ_{ph} (mv.)	Dye(1)		Dye(2)		Dye(3)		Dye(4)		Dye(5)	
		Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)
1	195	-83	1	126	1	193	30	76	49	-32	0
25	152	-70	14	130	5	229	66	136	109	-16	16
50	106	-60	24	101	24	218	55	138	111	1	33
75	101	-47	37	85	38	216	53	146	119	2	34

حيث: الجهد الضوئي الصافي = | الجهد الكلي في حالة الإضاءة - الجهد الإلكتروني كيميائي |

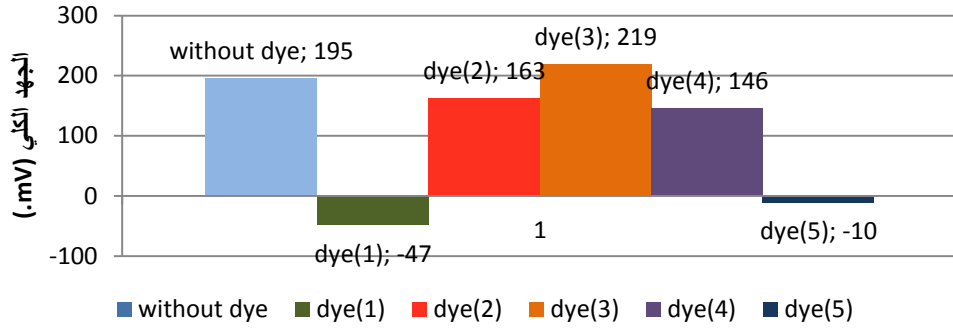
$$\Phi_{ph}(mv.) = | \Phi(mv.) - \Phi_{E.C}(mv.) |$$



الشكل (2-1) تغيرات الجهد الكلي مع الزمن للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة والكتروليت KOH(0.5M) في حالة الإضاءة.

الجدول (b-2-1) القيم الأعظمية للجهد الكلي للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة.

الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الكلي (mv.)	195	-47	163	219	146	-10



الشكل(1-2-b) الانزياحات في الكمون الكلي للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و إلكتروليت من KOH(0.5M) في حالة الإضاءة.

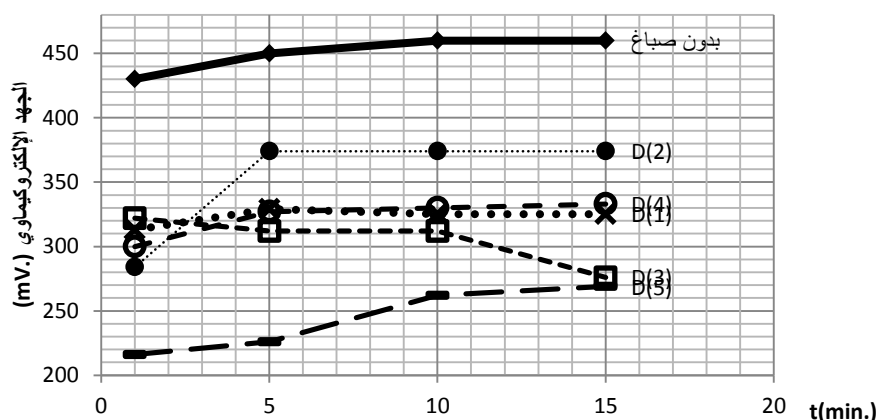
الجدول(1-3) تغيرات الانزياح في الكمون لدى الانتقال من حالة الظلام إلى حالة الإضاءة لكل من الأصبغة الخمسة

الصباغ	D(1)	D(2)	D(3)	D(4)	D(5)
$\Delta\phi$ (mv.) Dark/Light	37	40	56	120	22

II-حالة(1) PEC في محلول (10%) C₂H₅OH: في هذه الفقرة تم استبدال محلول KOH(0.5M) بمحلول كحول إيثيلي 10% بوجود الأصبغة الخمسة D(1-5)، يصف الجدول(1-2) تغيرات الكمون الإلكتروكيميائي للخلية المدروسة مع الزمن (في الظلام) ويوضح الشكل (1-2) ثباتاً تقريبياً لقيم الجهد مع الزمن، ما عدا بعض التناقص في حالة D(3) و التزايد الخفيف في حالة D(5)، يصف الجدول (a-1-2) القيم العظمى للجهد الإلكتروكيميائي في الظلام بوجود الأصبغة الخمسة في المحاليل السابقة و كذلك الشكل (a-1-2). ولدى تشييع الخلية حصلنا على الجدول (2-2) الذي يصفه الشكل(2-2) والذي يصف ثباتاً تقريبياً للكمون الكلي ϕ مع الزمن ما عدا حالة تناقص خفيف في حالة الصباغ D(3)، ونجد في الشكل (b-2-2) القيم العظمى للجهد الكلي للخلية من أجل الأصبغة الخمسة المستخدمة في حالة الإضاءة، ويصف الجدول التالي (3-2) تغيرات الانزياح في الكمون لدى الانتقال من حالة الظلام إلى حالة الإضاءة من أجل الأصبغة الخمسة أيضاً، نلاحظ انزياحاً ضوئياً لقيم الكمون ما بين (37-62)mv. من أجل كافة الأصبغة (2,3,4,5)D وغياب هذا الانزياح في حالة الصباغ D(1).

الجدول(1-2) تغيرات الجهد الإلكتروكيميائي مع الزمن للخلية PEC(1) في حالة الظلام.

t(min.)	$\Phi_{E.C}$ (mv.)					
	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
1	430	313	284	322	300	216
5	450	329	374	312	327	226
10	460	325	374	312	330	262
15	460	325	374	276	333	269

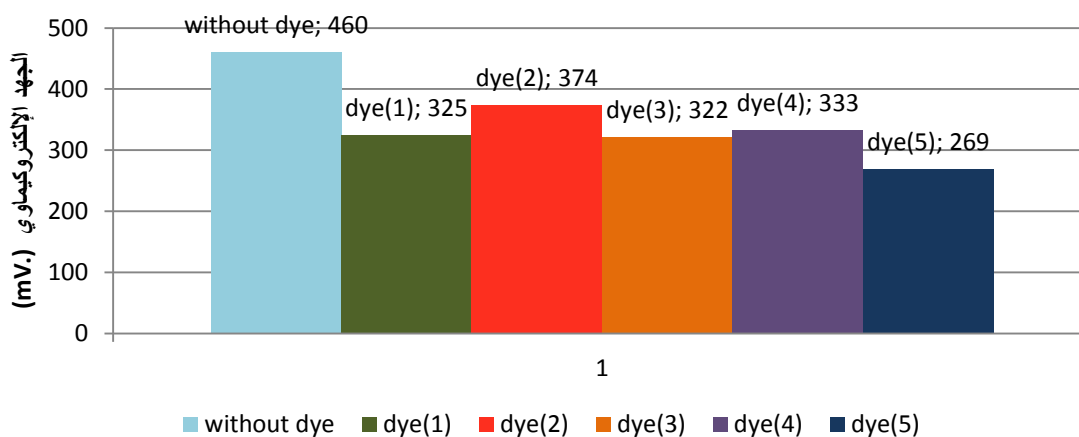


الشكل(1-2) تغيرات الجهد الإلكتروليتي مع الزمن للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول (10%) C₂H₅OH في حالة الظلام

1. PEC(1)+C₂H₅OH(10%)
2. D(1):PEC(1)+C₂H₅OH(10%) + Redoxy + dye(1)
3. D(2):PEC(1)+C₂H₅OH(10%) + Redoxy + dye(2)
4. D(3):PEC(1)+C₂H₅OH(10%) + Redoxy + dye(3)
5. D(4):PEC(1)+C₂H₅OH(10%) + Redoxy + dye(4)
6. D(5):PEC(1)+C₂H₅OH(10%) + Redoxy + dye(5)

يصف الجدول(a-1-2) القيم الأعظمية للجهد الإلكتروليتي للخلية PEC(1) في حالة الظلام

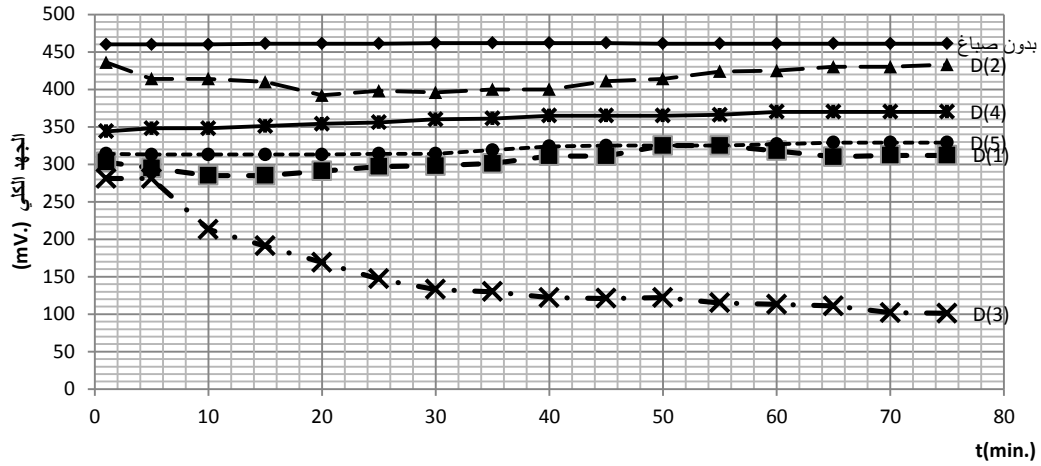
الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الإلكتروليتي (mv.)	460	325	374	322	333	269



الشكل(a-1-2)الانزياحات في الكون الإلكتروليتي للخلية الإلكتروليتي PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول من (10%) Ethanol في الظلام.

الجدول (2-2) تغيرات الجهد الكلي والصابفي مع الزمن للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة:

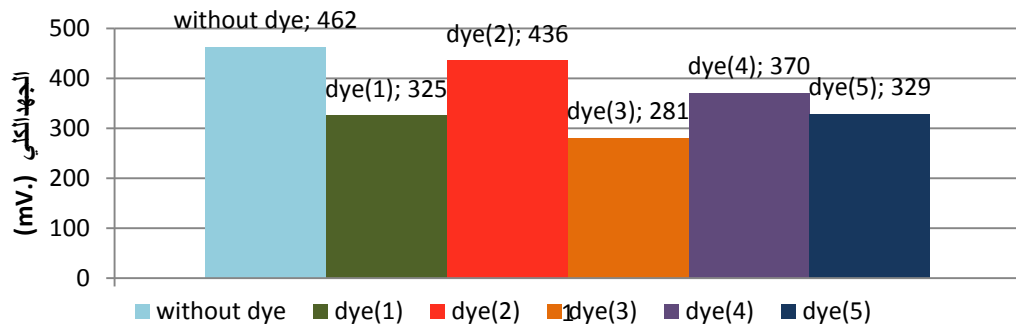
t(min.)	Without dye Φ_{ph} (mv.)	Dye(1)		Dye(2)		Dye(3)		Dye(4)		Dye(5)	
		Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)
1	0	303	-22	432	62	281	5	344	11	314	45
25	1	291	-34	389	15	174	-129	356	23	314	45
50	2	311	-14	414	40	149	-154	365	32	325	56
75	0	314	-11	430	60	259	-17	370	37	329	60



الشكل (2-2) تغيرات الجهد الكلي مع الزمن للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول $C_2H_5OH(10\%)$ في حالة الإضاءة.

الجدول (b-2-2) القيم الأعظمية للجهد الكلي للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة.

الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الكلي (mv.)	462	325	436	281	370	329



الشكل (b-2-2) الانزياحات في الكمون الكلي للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول من Ethanol(10%) في حالة الإضاءة.

الجدول(2-3) الانزياحات العظمى لقيم الكمون عند تشعيع الخلية(1)PEC بوجود الإيتانول 10%:

الصبغ	D(1)	D(2)	D(3)	D(4)	D(5)
(mv.) $\Delta\phi$ Dark/Light	0	62	42	37	60

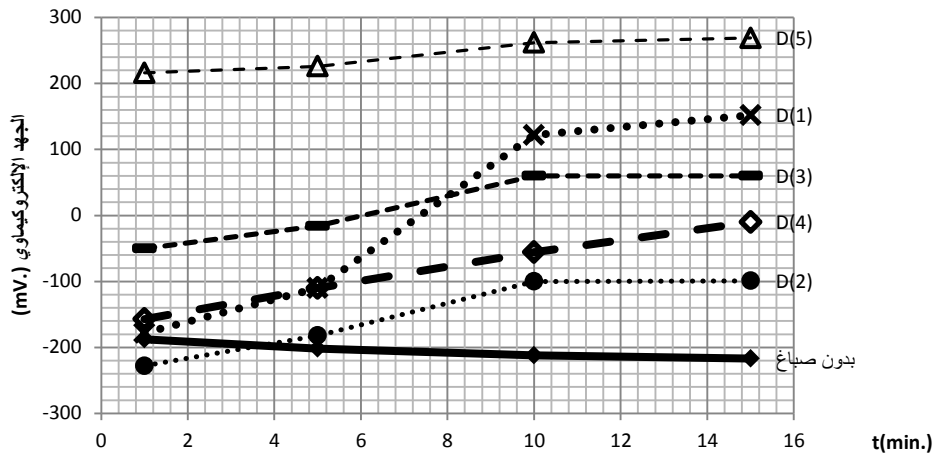
III-حالة (1)PEC في محلول إيتلين غليكول: 10%: يصف الجدول(3-1) تغيرات الجهد الإلكترونيماوي

$\phi_{E.C.}$ مقاساً ب (mv.) مع الزمن في الخلية المدروسة بوجود محلول إيتلين غليكول (CH_2OHCH_2OH) ونلاحظ من الشكل(3-1) تزايداً خفيفاً للكمون $\phi_{E.C.}$ مع الزمن حتى الثبات بعد حوالي 15 دقيقة، ما عدا حالة الصباغ D(1) إذ نلاحظ تزايداً واضحاً للكمون $\phi_{E.C.}$ مع الزمن (من -150 حتى +170 mv.)، ويصف الجدول (3-1-a) القيم العظمى للجهد الإلكترونيماوي في حالة الأصبغة الخمسة D(1-5) ، ويصف الشكل (3-1-a) الانزياحات في الكمونات $\phi_{E.C.}$ من أجل الأصبغة الخمسة لمحلول إيتلين غليكول في الظلام، نلاحظ أن هذه الانزياحات كانت باتجاه الكمونات الأكثر إيجابية في جميع الحالات ، ولكن الصباغ D(5) يتميز بانزياح إيجابي كبير يصل حتى حوالي (450) mv. : من (-188) حتى (+269). ولدى تشعيع هذه الخلية ، يبين الجدول (3-2) تغيرات الجهد الكلي والضوئي الصافي مع الزمن في حالة الأصبغة الخمسة ، ويصف الشكل (3-2) ثباتاً لقيم الكمون الكلي مع الزمن ما عدا وجود تزايد خفيف للكمون ϕ الكلي في حالة D(2).

يصف الجدول(3-2-b) الانزياحات العظمى في الكمون الكلي للخلية المدروسة في هذه الحالة، ونجد أيضاً انزياحات نحو الكمون الأكثر إيجابية في حالة الأصبغة الخمسة بالمقارنة مع محلول في الخلية خالٍ من أي صباغ، ويصف الشكل(3-2-b) الانزياحات في الكمون الكلي من أجل الأصبغة الخمسة في هذه الحالة. يصف الجدول(3-3) تغيرات الإنزياح في الكمون لدى الانتقال من حالة الظلام إلى حالة الإضاءة من أجل الأصبغة الخمسة.

الجدول(3-1) تغيرات الجهد الإلكترونيماوي مع الزمن للخلية (1)PEC في حالة الظلام بوجود الإيتلين غليكول 10%.

t(min.)	$\Phi_{E.C.}(mv.)$					
	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
1	-188	-178	-228	-60	-157	216
5	-202	-110	-182	-54	-110	226
10	-212	122	-100	-53	-56	262
15	-217	152	-99	-53	-10	269

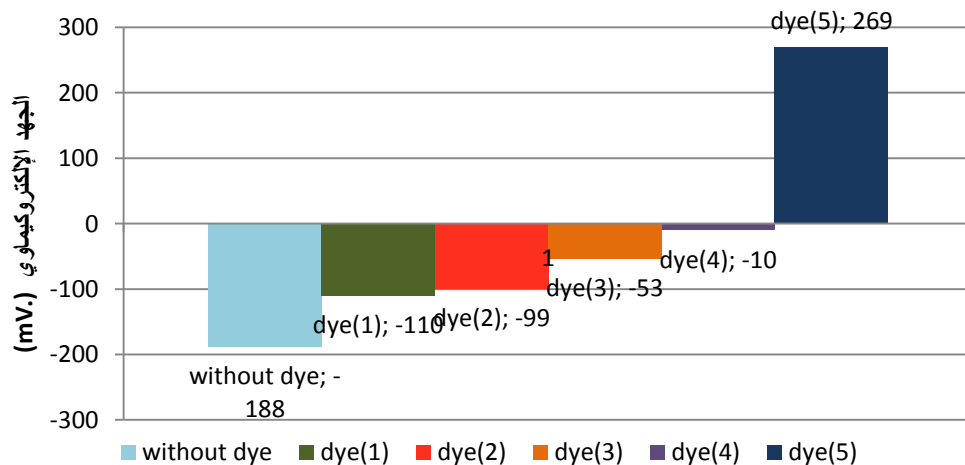


الشكل (1-3) تغيرات الجهد الإلكتروليتي مع الزمن للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة ومحلول Ethylene glycol (10%) في حالة الظلام.

1. PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE (10%)
2. D(1):PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE + R.O. + dye(1)
3. D(2):PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE + R.O. + dye(2)
4. D(3):PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE + R.O. + dye(3)
5. D(4):PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE + R.O. + dye(4)
6. D(5):PEC(1) + ETHYLENE GLYCOLE + R.O. + dye(5)

الجدول (a-1-3) القيم الأعظمية للجهد الإلكتروليتي للخلية PEC(1) في حالة الظلام

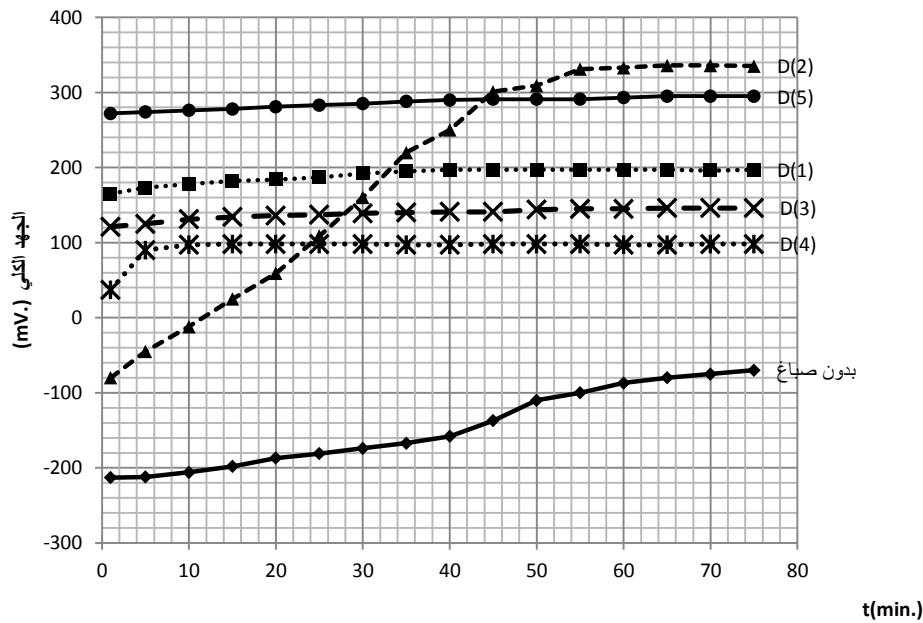
الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye (3)	Dye (4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الإلكتروليتي (mv.)	-188	-110	-99	-53	-10	269



الشكل (a-1-3) الانزياحات في العمون الإلكتروليتي للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول من Ethylene glycol (10%) في الظلام.

الجدول (2-3) : تغيرات الجهد الكلي والصابي مع الزمن للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة:

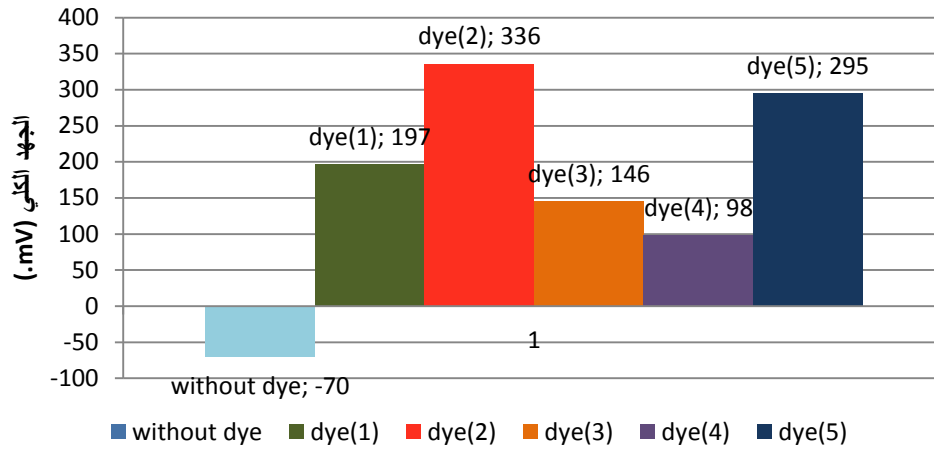
t(min.)	Without dye Φ_{ph} (mv.)	Dye(1)		Dye(2)		Dye(3)		Dye(4)		Dye(5)	
		Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)	Φ (mv.)	Φ_{ph} (mv.)
1	4	165	13	-80	19	121	61	37	47		3
25	34	187	35	109	218	137	77	98	108	283	14
50	105	197	45	309	418	144	84	98	108	291	22
75	155	197	45	335	444	146	86	98	108	295	26



الشكل (2-3) تغيرات الجهد الكلي مع الزمن للخلية PEC(1) من أجل الأصبغة الخمسة و محلول من Ethylene glycol(10%) في حالة الإضاءة.

الجدول (b-2-3) القيم الأعظمية للجهد الكلي للخلية PEC(1) في حالة الإضاءة.

الخلية PEC(1)	Without dye	Dye(1)	Dye(2)	Dye(3)	Dye(4)	Dye(5)
القيمة الأعظمية للجهد الكلي (mv.)	-70	197	336	146	98	295



الشكل (3-2-b) الانزياحات في الكمون الكلي للخلية (1) PEC من أجل الأصبغة الخمسة و محلول من Ethylene glycol (10%) في حالة الإضاءة.

الجدول (3-3) الانزياحات العظمى لقيم الكمون لدى تشيعب الخلية من أجل الأصبغة الخمسة و محلول الإيتلين غليكول (10%)

الصباغ	D(1)	D(2)	D(3)	D(4)	D(5)
$\Delta\phi$ (mv.) Dark/Light	385	424	334	286	483

الاستنتاجات والتوصيات:

احتوى هذا العمل على تعريف حديث بالخلايا الفوتوالكتروكيميائية، وعلى أساس عملها، وعلى المخططات الموضحة لذلك، كما احتوى على طريقة تحضير الفوتوالكترودات اللازمة للخلايا المدروسة في هذا البحث، وعلى آلية انتقال الشحنة الكهربائية داخل وخارج المنظومة الفيزيوكيميائية، كما احتوى على قياسات الجهد الضوئي الناتج بعد حساب الجهد الإلكتروكيميائي لدى الغياب التام للضوء عن هذه المنظومات وتبين إمكانية الحصول على قيم جيدة للجهد الإلكتروكيميائي الضوئي في الخلية (1) PEC المدروسة في الشروط المحددة أعلاه.

المراجع:

- [1] MYERS, N., KENT, J. *New consumers; 'The influence of affluence on the environment*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. (2003),100(4963-4968).
- [2] CAMPBELL.C.J. *Petroleum and people*, popul. Environ.(2002),24,193-207
- [3] HBBERT, M. *The world's evolving energy system*. Am.J. Phys(1981),49,1007-1024
- [4] CAMPELL,C. *Industry urged to watch for regular oil production peaks, depletion signals*. Oil gas J.Tusla (2003),101,38-44.
- [5] CAMPELL,C. LAHERRENE J. *The end of cheap oil*, Sci.Am. (1998),278,60-55.
- [6] DRESSELHAUS, M. THOMAS, I. *Alternative energy technologies*, Nature, (2001), 414, 332-337.
- [7] HONDA, K., *Solar energy systems*, Oxford, Pergamon Press (1979),137-169.
- [8] SERAPHIN, BO. *Solar Energy conversion*, Berlin Springer (1979),5-56.
- [9] MEMMING, R. *Electrochem. Acta*(1980),25-77.

- [10] KANEKO, M.; YAMADA, A. *Photo potential and photocurrent induced by Tolusafanine EDTA*. Jor. Of physical chemistry , 81(1977),1213-1215.
- [11] ALFREDO, O. et al, *Electron transfer via organic dye for solar energy conversion*, Solar energy material & solar cell ,59(1990),137-143.
- [12] JANA, A.; BHOWMIK B. ,*Environment in power output of solar cell consisting of mixed dye* ,J. of photochemistry and photobiology A.,110(1997),41-46.
- [13] CHHAGAN, LAL, *Use of mixed dyes in photo-galvanic cell for solar energy conversion and storage-EDTA.-Thionine-Azur B System*, Journal of power sources,164(2007),926-930.
- [14] GEAWA, K., *Role of surfactant in the studies of solar energy conversion and storage*, Indian Journal of Chemistry 46A,(2007),91-96.
- [15] GEAWA, K.; KHATRI, C., *Comparative study of photo-sensitizing dye in photo-galvanic cell for solar energy conversion and storage* ,Energy and Fuels 23,(2009),1024-1031.
- [16] GANGOTRI, K.; GANGOTRI, P., *Studies of the micellar effect on photo-galvanic*, Energy and Fuels, publication date 17 April(2009).