



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الانبار
كلية العلوم التطبيقية - هيت
قسم الفيزياء الحياتية

تصنيع المواد النانوية بالمعالجة الحرارية

المائية

بحث مقدم الى

مجلس كلية العلوم التطبيقية – هيت جامعة الانبار وهي جزء من
متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في الفيزياء الحياتية

إعداد

ياسر شهاب احمد

سراب وليد حماد

صفا منذر اسماعيل

محمد ياسين خليل

إشراف

أ.د. غسان عدنان نعيم

م.د. مولود معجل علي

2021م

1442هـ



قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا
مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ
الْحَكِيمُ

صِدْقَةَ اللَّهِ الْعَظِيمِ

سورة البقرة الآية (32)

الإهداء

- إلى من ملكني عبداً... رب العزة والجلالة.
- إلى سيد الخلق وحبیب الله محمد (صلى الله عليه وسلم).
- إلى عراقنا الحبيب داعياً من الله أن يحميه من كل مكروه.
- إلى بحر الحنان والعين الساهرة على مستقبلنا... والدتي الحبيبة.
- إلى منهل الحب والعطاء والتضحية.. والدي العزيز.
- إلى اساتذتي الافاضل وخاصة من ساعدني في انجاز بحثي حباً وتقديراً

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

الباحثون

شكر وتقدير

الحمد لله وبه نستعين والصلاة والسلام على خاتم الانبياء والمرسلين محمد صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه اجمعين.

لا يسعني إلا أن اتقدم بجزيل شكري وتقديري إلى المشرفين (الاستاذ الدكتور غسان عدنان نعيم) و(المساعد الدكتور مولود معجل علي) لتحملهم عناء الاشراف على اعداد هذا البحث وما ابدوه من متابعة خطوات انجازه وتقويمه وتوجيهه نحو الحقيقة والموضوعية فلمن منا جزيل الشكر والاحترام.

كما اتقدم بالشكر والعرفان الى عمادة كلية العلوم التطبيقية – هيت جامعة الانبار لما ابدوه من مساعدة في تسهيل مهمة إنجاز البحث وإلى السادة هيئة الاعضاء التدريسية الذين امدونا بكل ما نحتاجه من مصادر ومراجع حيث كان لتعاونهم الأثر في انجاز هذا البحث.

والله ولي التوفيق والحمد لله رب العالمين

الباحثون

فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
أ	الآية القرآنية	.1
ب	الإهداء	.2
ج	شكر وتقدير	.3
د	المحتويات	.4
و	الخلاصة	.5
1	الفصل الأول - المقدمة	.6
2	1-1: المقدمة	.7
4	2-1 : مفهوم النانو Nano	.8
4	3-1 : مفهوم علم النانو Nanoscience	.9
4	4-1 : مفهوم تقنية النانو Nanotechnology	.10
4	5-1 : مقياس النانومتر NanoMeter	.11
5	6-1 : أهمية الجسيمات النانوية	.12
7	7-1 : تطبيقات تقنية النانو	.13
9	8-1 : أشكال المواد النانوية	.14
12	9-1 : أكسيد التيتانيوم TiO ₂	.15
13	10-1 : طرق تصنيع المواد النانوية	.16
14	11-1: الدراسات السابقة	.17
18	12-1 : هدف البحث:	.18
19	الفصل الثاني - الجزء النظري	.19
20	1-2: المقدمة	.20
20	2-2: تحضير الجسيمات النانوية	.21
23	3-2 : توصيف الجسيمات النانوية	.22
25	4-2 : تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (Uv-Vis)	.23

الصفحة	الموضوع	ت
27	Scanning Electron Microscopy الماسح	.24
30	FESEM المجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي	.25
31	EDS و EDS مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية والتي يرمز لها	.26
32	XRD مبدأ حيود الأشعة السينية	.27
33	DLS تقنية تشتت الضوء الديناميكي	.28
34	10-2: الفعالية الحيوية للمركبات المستخدمة	.29
35	الفصل الثالث- الجزء العملي	.30
36	1-3: المقدمة	.31
36	2-3: الاجهزة والادوات المستعملة في تحضير الجسيمات النانوية	.32
37	3-3: طريقة تحضير جسيمات النانوية	.33
42	الفصل الرابع - النتائج والمناقشة	.34
43	1-4: المقدمة	.35
43	2-4: تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) X-ray diffraction	.36
44	3-4: التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis)	.37
45	4-4: تحليل صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	.38
48	5-4: تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)	.39
49	6-4: الاستنتاجات والتوصيات	.40
50	المصادر	.41

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير قضبان TiO_2 النانوية باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal) تحت شروط ضغط عالي و درجة حرارة, مما حصل على إعادة البلورة للمادة. وهي عملية بسيطة و قوية للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة التيتانيوم بحيث تتراوح من المئات النانومترية إلى الميكرومترات. تم دراسة تأثير الأس الهيدروجيني (PH) على خصائص العينات التي تم فحصها من خلال عدت تقنيات منها: تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) للتحري عن البنية البلورية، والتركيب الكيميائي وتقنية التحليل الطيفي لامتناص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) للتأكد من تشكيل قضبات TiO_2 النانوية فضلا عن تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة مورفولوجية المادة النانوية مثل تضاريس السطح وتكوينه وشكل وحجم وتوزيع المكونات النانوية وكذلك تقنية مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) استخدمت من اجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات . اكدت تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) الطبيعة البلورية لقضبان TiO_2 النانوية ومشيرة الى تشكل TiO_2 بطور (Anatase) وبدرجة عالية لنقاوة للعينات. تم قياس أطياف الامتناص البصري ضمن نطاق 200-800 نانومتر باستخدام مطياف (UV-Vis). وكانت ذروة الامتناص للعينة الاولى (TP1) عند (PH=7) عند حوالي 330 نانومتر, في حين أن العينة الثانية (TP2) عند (PH=11) تبدي ذروة امتصاص عند حوالي 310 نانومتر. لوحظ عند زيادة القاعدية وجود ازاحة في موقع القمة λ_{max} نحو الاطوال الموجية الصغيرة اي حدوث ازاحة زرقاء blue shift. أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن أحجام قضبان (TiO_2) النانوية المحضرة عند (PH=7) كانت (103.6-157.3) نانومتر في حين أن قضبان (TiO_2) النانوية المحضرة عند (PH=11) كانت (26.79-33.49) نانومتر وهذا يؤكد توافق نتائج (UV-Vis) مع نتائج (SEM)، كما اظهرت نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) وجود التيتانيوم Ti بنسبة 78% و الاوكسجين O بنسبة 18% اشارة جيدة على وجود مركب ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 .

الفصل الأول

مقدمة

Chapter One

1-1: المقدمة

لقد جذبت تقنية النانو انتباهها كبيرا حيث تعد هذه التقنية من التقنيات الحديثة و التي مازالت تحتاج إلى الكثير من الأبحاث والدراسات حيث أصبحت تشكل اهتماما كبيرا وذلك لخواصها الفريدة من نوعها و اتساع مجال تطبيقاتها ، و تقنية النانو كما ذكر الكثير من مراكز أبحاث النانو هي تقنية العصر القادم أي يمكن أن نطلق على عصرنا القادم ب " عصر النانو " سيكون لهذه التقنية التأثير الكبير في الكثير من مجالات الحياة الصناعية و الطبية و الزراعية و في مجال النقل و الطيران وفي أبحاث الفضاء وتقنية المياه وفي الكثير من المجالات الحيوية الهامة [1] [2] .

شهد العالم في نهاية القرن العشرين تطورا سريعة في العلوم التكنولوجية ، وذلك بعد اختراع الحواسيب التي أدت إلى إحداث ثورة إلكترونية ، جعلت التنافس بين الدول الصناعية كبيرة ، وقد ساهم اختراع المجهر (الميكروسكوب) في التغلغل داخل العوالم الصغيرة المكونة للمادة فأصبحت أكثر وضوحا ، واستطاع الإنسان أن يتعمق داخل تلك العوالم من عوالم حية تشمل الكائنات الحية ومكوناتها ، ومن عوالم غير حية تشمل عناصر المادة ومكوناتها من ذرة و جزيئات. وقد تطورت المجاهر عبر الأزمنة المختلفة من خلال التنافس في اختراع مجاهر لديها قدرة أكبر على تكبير الأجسام ، فبدأت من العدسة المكبرة إلى المجهر البسيط فالمركب فالضوئي والالكتروني وغيرها . ففي بدايات القرن العشرين ومع اكتشاف الفيزياء الحديثة والخاصية المزدوجة للإشعاع الكهرومغناطيسي والجسيمات المادية ونظرية الكم التي تدرس الأجسام على المستوى الدقيق ، أصبح بالإمكان تصميم مجاهر لها قدرة تكبير عالية جدا تصل إلى مئات آلاف المرات ، ومن هذه المجاهر الإلكتروني التنافذ (TEM) Transmission Electron Microscope (SEM) والمجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) ، والمجهر النفي الماسح (Scanning STM) ومجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope) AFM) ، حيث استطاع الإنسان بعد اختراع هذه المجاهر الحديثة من رؤية ودراسة الأجسام على المستوى الذري الدقيق ، كما ساعد ذلك في تغيير هيكلية وترتيب ذرات المادة ، مما نتج عن ذلك مواد جديدة بخصائص فريدة ، ما تمكن من تصغير المادة للحجم النانوي بطرق مختلفة ، ولاحظ العلماء أن خصائص بعض المواد تتغير عند تصغيرها للحجم النانوي ، وقد استغل العلماء هذه

الخصائص في إنتاج مواد وأجهزة وأدوات تخدم البشرية وهو ما أطلق عليه مصطلح النانوتكنولوجي أي تقنية النانو أو المنمات . وقد عرفت تقنية النانو على أنها معالجة وملاحظة المواد بمقياس النانو . وعرفت على أنها التقنية التي تتعامل على المستوى النانوي من الصغر باستخدام الطرق الحديثة جدا في علوم الفيزياء والكيمياء والهندسة والبيولوجيا الجزيئية وغيرها . كما عرفت تقنية النانو على أنها تلك التكنولوجيا المتقدمة القائمة على تفهم ودراسة العلوم النانوية تفهماً عقلياً وإبداعياً مع توافر المقدرة التكنولوجية على تخليق مواد النانو والتحكم في بنيتها الداخلية وإعادة هيكلة وترتيب الذرات والجزيئات المكونة لها بهدف الحصول على منتجات متميزة تستخدم في المجالات المختلفة ، ولا تعتبر تقنية النانو علم جديد من العلوم والهندسة ، بل طريقة جديدة للرؤية والدراسة ، ويستخدم بعض الكتاب أحيانا مصطلح (تقنية الصغائر) للتعبير عن تقنية النانو رغم عدم دقته ، فهو لا يحدد مجاله في المقياس النانوي أم الميكروني ، إضافة إلى التباس كلمة صغائر مع جسيم أم جسيمات . [3] [4]

ولا نقصد بتقنية النانو المقياس النانوي بحد ذاته ، وإنما نقصد بها التقنية التي تتعامل مع جسيمات بهذا المقياس بهدف إنتاج مواد وأدوات وأجهزة بكفاءة عالية ، ولا يعني ذلك أن الأدوات والأجهزة يكون حجمها في الحجم النانوي أيضا ، بل قد يدخل في تركيبها جسيمات نانوية . ولا ترجع أهمية تقنية النانو للحجم النانوي فقط وإنما إلى تغير خصائص المواد عند تصغيرها للحجم النانوي ما بين (1-100) نانومتر ، واكتسابها خصائص جديدة ومميزة مثل تغير لون بعض المواد وجعل المواد الغير موصلة للكهرباء تصبح فائقة التوصيل وبعض المواد تكتسب قوة ومثانة أكبر وغيرها . وكذلك تكتسب تقنية النانو أهميتها من خلال زيادة المساحة السطحية للمواد عند تصغيرها للحجم النانوي ، مما يزيد من مساحة سطح تفاعلها مع البيئة المحيطة . وتتفوق تقنية النانو في كونها التكنولوجية الوحيدة ذات الوظائف والاستخدامات المتعددة ، إذ يمكن توظيف منتج واحد من منتجاتها النانوية في أكثر من مجال تطبيقي مما يقلل من تكلفة الإنتاج [5].

2-1 : مفهوم النانو Nano :

يقصد بالنانو الشيء الصغير جدا أو الدقيق بحجمه (الأشياء المتناهية في الصغر) ، وقد ظهرت كلمة نانو " Nano " في بداية العصر اليوناني ، حيث إنها مشتقة من كلمة " نانوس Nanos " باللغة اليونانية القديمة وتعني بالانجليزية " Midget " أي القزم ، اما في مجال العلوم يعنى النانو جزءاً من المليار من المتر (أي جزء من الألف مليون) وفي لغة الأرقام $(m 10^{-9})$. [6]

3-1 : مفهوم علم النانو Nanoscience :

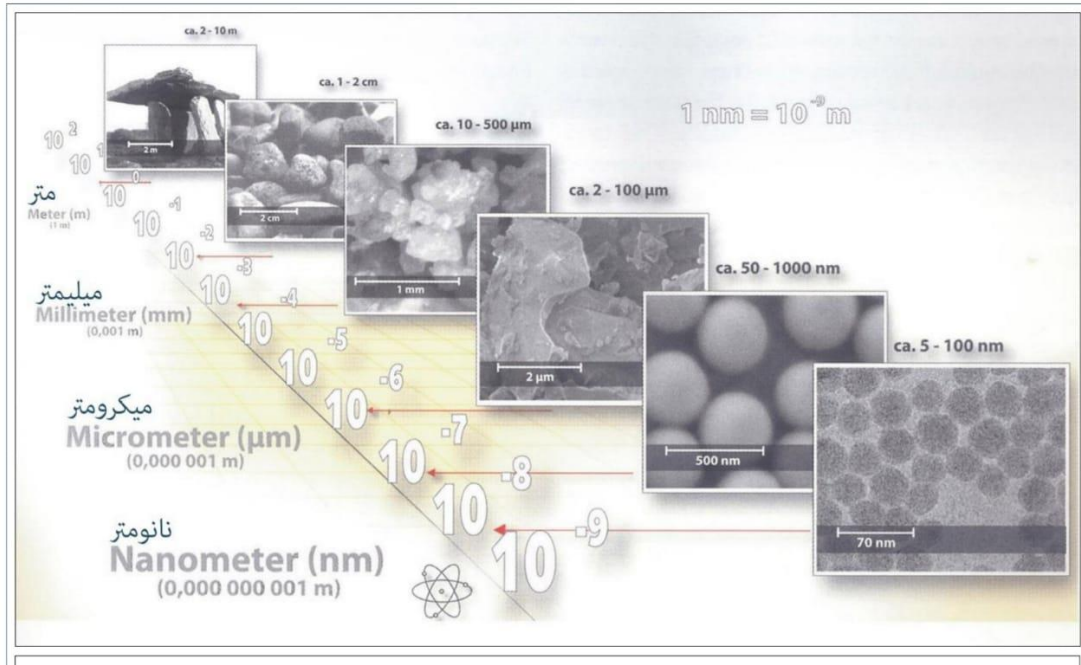
هو العلم الذي يهتم بالتعامل مع المواد في مستواها الجزيئي و الذري بمقياس لا يتعدى 100 نانومتر ، وكذلك يهتم باكتشاف ودراسة الخصائص المميزة لمواد النانو . [7]

4-1 : مفهوم تقنية النانو Nanotechnology :

تقنية النانو تشمل الأبحاث والتطورات التقنية على المستويات الذرية والجزيئية في مجال طولي حوالي 1-100 نانو متر ، لتوفير فهم أساسي للظواهر والمواد على مقياس النانو وهي التي تستخدم و تصنع تركيبات لديها خصائص فريدة نظرا لصغر حجمها . [7]

5-1 : مقياس النانومتر NanoMeter :

هو وحدة قياس طولية كباقي وحدات القياس المعترف بها ، ويختص النانومتر بقياس الأشياء الصغيرة جدا التي لا ترى إلا تحت المجهر الإلكتروني " Electron Microscope " ولا ترى بالعين المجردة ، إذا كانت الأشياء أصغر من (١٠ آلاف نانومتر) ، وفي عام (1670م) ابتكر العالم " غابريل موتن " نظام القياس المترى ، وهو غالبا ما يكون من أبعاد الذرة ، ويرمز لها ب { NanoMeter (NM) } ويستخدم مصطلح النانو حالياً من أجل الدلالة على إختصاصات التقنية التي تعمل ضمن هذا المجال والتي تسمى تقنية النانو والتي غالبا ما تكون في كيمياء السطوح أو صناعة شبه الموصلات ، وتستخدم وحدة النانو أيضا لوصف أطوال الموجية في المجال المرئي الذي يتراوح بين (٣٨٠ - ٧٠٠) نانومتر ، وكذلك في قياس الإلكترونات و الجزيئات في النواة الصغيرة جدا ، ويوضح شكل (1-1) مقياس النانو من المتر إلى النانومتر . [6]



شكل (1-1) مقياس النانو من المتر الى النانومتر [6]

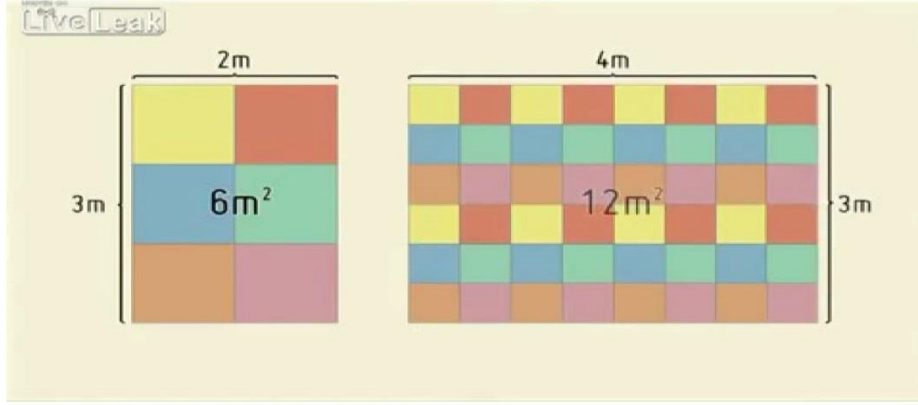
6-1 : أهمية الجسيمات النانوية :

إن الاهتمام الكبير بجسيمات النانو في السنوات الأخيرة كان نتيجة لخواصها المميزة والمبهرة . فعندما تصغر المادة وتكون ابعادها ضمن المقياس النانوي (أقل من 100 نانومتر ، إي تكون جسيم نانو) فإنها تظهر خواص فيزيائية وكيميائية جديدة ، حيث تكون خواصها تختلف وبشكل كبير جدا عن خواصها المعروفة إذا كانت في حجمها الطبيعي الكبير (bulk) لنفس المادة ، وهذه الخاصية جعلت من جسيمات النانو " معجزة علمية جديدة " حيث أن الخصائص المعروفة لدينا عن مادة ما سوف تختلف تماما عندما تكون هذه المادة جسيم نانو ، فمثلا المواد العازلة تصبح موصلة عندما تكون جسيمات نانو و كذلك الموصلات تصبح عوازل عندما تصبح جسيمات نانو ، و هكذا الكثير و الكثير من السلوكيات و الخصائص المبهرة ، ويرجع اسباب هذا التغيير في الخواص والمميزات الفيزيائية والكيميائية لجسيمات النانو الى سببين رئيسيين هما [8]: -

أولا : زيادة المساحة السطحية :

أن زيادة سطح المادة يؤدي الى زيادة تفاعل المادة إي أن المادة تصبح ذات نشاط كيميائي عالي كلما زادت مساحة سطحها المتفاعل . حيث أن زيادة المساحة السطحية تعني زيادة عدد

الذرات المتواجدة على السطح وأن ذرات سطح إي مادة هي المسئولة عن عملية التفاعل الكيميائي مع الذرات الأخرى لأنها تملك إلكترونات غير مقيدة بينما الذرات في داخل المادة تكون أكثر تقيداً وبالتالي لا تشارك في عملية التفاعل الكيميائي وعليه فإنه عندما تصغر المادة فإن مساحة سطحها تزداد مما يعني زيادة نسبة الذرات المتواجدة على سطح المادة والتي تكون ذات حالات طاقة عالية مما يساعد في زيادة تفاعل هذه الذرات مع ذرات المواد المجاورة لها . [8]



الشكل (1-2) زيادة المساحة السطحية للمواد عند تصغير حجمها [8]

ثانياً: التأثير الكمي:

تبدأ التأثيرات الكمية في التحكم في تصرفات المادة في الحجم النانوي ، فتؤثر على خواصها البصرية ، الكهربائية ، المغناطيسية ، وغيرها ، فعلى سبيل المثال :

من الخصائص المميزة لجسيمات النانو القدرة على تغيير اللون ، وذلك عندما يتغير حجم هذه الجسيمات وأشكالها وهذه الظاهرة نجدها عند بعض العناصر مثل عنصر الذهب (Gold) ، فمن المعروف أن معدن الذهب مستقر كيميائياً فهو لا يتفاعل مباشرة مع المواد ، ولكن عندما نحصل على جسيمات نانو من الذهب (Nanogold particles) ومع تصغير هذه الجسيمات إلى حجم أصغر وأصغر ، أي عندما تتغير أبعاد هذه الجسيمات من 100 نانومتر إلى أبعاد أصغر مثل 80 نانومتر ، 60 نانومتر ، 40 نانومتر و هكذا ... فإن لون الذهب المعروف لدينا يتغير إلى ألوان أخرى تختلف حسب اختلاف أبعاد هذه الجسيمات كما يوضح الشكل (1-3).

كما أن جسيمات النانو الذهبية تتفاعل مع الأشعة تحت الحمراء وتحولها إلى حرارة ، وأن الذهب في حالته العادية (bulk) لا يتفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي . [8]



الشكل (1-3) تغير لون جسيمات الذهب النانوية بسبب تغير أبعادها. [8]

7-1 : تطبيقات تقنية النانو:

تعد تقنية النانو فلسفة ووسيلة تقوم أساسا على هيمنة الإنسان وتنمية قدراته في تغيير الهياكل البنائية للمواد الهندسية وتجاوز كلاسيكيات الفيزياء والكيمياء ونظرياتها التقليدية من أجل الارتقاء بمستوى أداء الأجهزة التي تدخل في تركيبها تلك المواد ، وذلك لتحقيق طفرة في التطبيقات وازدادة أبعاد مبتكرة وجديدة في مختلف الصناعات الحالية والمستقبلية. [9]

ومن تطبيقات تقنية النانو في المجال الطبي :

- يتم علاج الأورام السرطانية باستخدام جسيمات الذهب النانوية ، حيث تتميز جسيمات الذهب النانوية بأن لها القدرة على امتصاص الضوء وتحويله الى حرارة لذلك يتم حقن الورم بها مما يعمل على تدمير الخلية المصابة دون التأثير على الخلايا المجاورة كما يوضح الشكل (1-4) . [10]



الشكل (1-4) المبدأ الأساسي لعمل المواد النانوية في معالجة الخلايا السرطانية . [10]

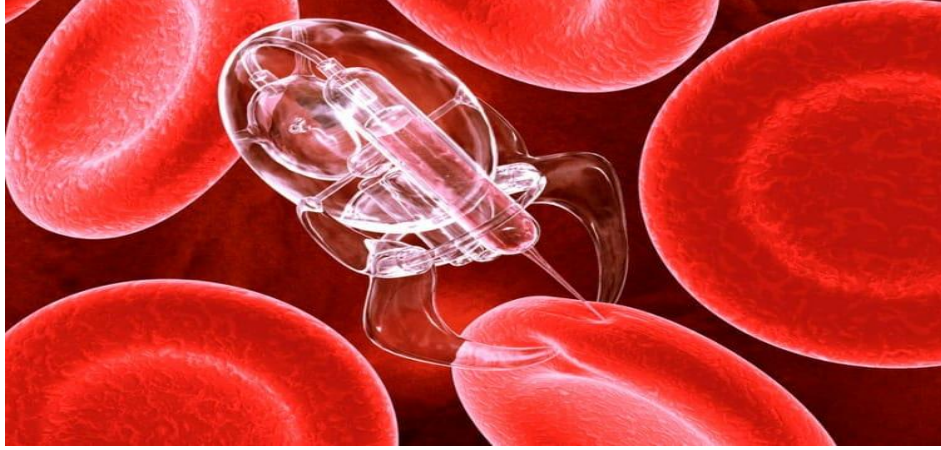
• استخدمت تقنية النانو في الكشف السريع والدقيق عن الفيروسات وتوسيع الأوعية وتحسين وتعزيز النشاط المضاد للبكتريا المكون للألياف النسيجية , كما تحدثت الدراسات عن موضوعات الاستجابة المناعية وأدوية النانو التي يمكن استخدامها للكشف عن الأمراض في مراحل مبكرة . [11]

• استخدمت أنابيب الكربون النانوية في إنتاج دعامات مرنة وممتينة, لا يرفضها الجهاز المناعي للجسم, والتي تستخدم حالياً الى جانب الأنابيب المعدنية, حيث توضع داخل الشريين, التي تراكم داخلها الكولسترول الذي يعيق دخول الدم الحامل للأوكسجين والغذاء الى جميع أجزاء الجسم, إضافة الى صنع حساسات نانوية بيولوجية, تتحرك مع الدم وتقدم لنا المعلومات عن آلية تكون الكولسترول داخل الشرايين والأوردة, بإرسال إشارات يتم استقبالها وتحليلها من قبل أجهزة خارج الجسم, بهدف صناعة دواء لكل حالة على حدة, ليحل بذلك العقار الخاص محل العقار العام . [10]

• تضاف حبيبات الفضة النانوية الى المضادات الحيوية لزيادة فاعليتها, لأنها قادرة على قتل أكثر من ستمائة نوع من الجراثيم وأنواع أخرى من الفيروسات, كفيروس الكبد الوبائي وأنفلونزا الطيور, دون أن تسبب أي إيذاء للجسم البشري . [10]

• استخدم الفولورين (كريات الكربون) في إنتاج أدوية لمعالجة اعتلال المخ الناجم عن مرض الزهايمر, واعتلال الأعصاب الحركية . وكذلك استخدم في ترميم وإبدال الأنسجة التالفة, وذلك بتغطيتها بمواد نانوية مطابقة لها حيوياً وتلتصق بها بقوة, وهذا يؤدي الى نجاح عمليتي الترميم والإبدال . وتساعد حبيبات الفولورين على أن نستبدل بالجينات المريضة التي تسبب أمراضاً وراثية لا علاج لها, جينات سليمة؛ لأن بقاء الجينات المريضة مع الشخص المصاب ينقلها الى أجياله من بعده . واستخدم في تصميم جهاز نانوي يستطيع إزالة أي انسداد للشرايين والأوردة وحتى الشعيرات الدموية, دون عمل جراحي, وبذلك حلت مشكلة من يصابون بالجلطات .

[10]



الشكل (1-5) جهاز نانوي يدخل بحرية داخل حتى الشعيرات الدموية لإزالة الشحوم التي تسد الشرايين والأوردة . [10]

1-8 : أشكال المواد النانوية:

تصنع المواد النانوية على عدة أشكال يمكن تصنيفها إلى ثلاث مجموعات رئيسية [4] :

المواد النانوية أحادية الأبعاد : تكون هذه المواد على شكل طبقة مسطحة رقيقة ذات سمك نانوي في بعد واحد فقط ، ولا يشترط أن يكون بعدها الآخران بمقاييس نانوية ، ومن الأمثلة عليها : رقائق السيليكون المستخدمة في صناعة الخلايا الشمسية Solar Cells ، والأفلام الرقيقة Thin Films كالمستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية بهدف وقايتها من التلوث ، والرقائق أو الأغشية Thin Layers المستخدمة في طلاء الأسطح Surface Nanocoating .

المواد النانوية ثنائية الأبعاد : وهي المواد التي يقل فيها مقياس بعدين من أبعادها عن (100) نانومتر ، مثل الأنابيب النانوية Nanotubes ، كأنايب الكربون النانوية Carbon Nanotubes ، الأسلاك النانوية Nano Wires ، والألياف النانوية Nano Fibers .

المواد النانوية ثلاثية الأبعاد : وهي المواد التي تقل مقاييس أبعادها الثلاثة عن (100) نانومتر ، ويطلق عليها الكريات النانوية Nano Spheres كالمساحيق فائقة النعومة Ultra Nano Powders ، والحببيات النانوية Nano Particles .

أهم أشكال المواد النانوية:

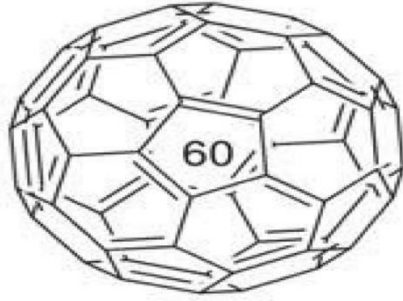
النقاط الكمومية Quantum Dots :

عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل تسمى بالنقاط لأن أبعادها محصورة في مكان ثلاثي الأبعاد يسمى " نقطة " ، وتعتمد خصائصها الإلكترونية والضوئية على حجمها نتيجة لتأثير

الحصر الكمي الخاضع لميكانيكا الكم ، وتقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وتقوم شريط التكافؤ أو الاكسبتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من الإلكترونات التوصيل وتقوم التكافؤ) ، وعندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي (10) نانومتر ، فإنه يمكن رصف (3) ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض الإبهام . [12]

الفولورين Fullerene :

تركيب نانوي غريب آخر للكربون عبارة عن جزيء مكون من (60) ذرة من ذرات الكربون ، ويرمز له بالرمز C60 ، وهو كروي المظهر يشبه تماما كرة القدم شكل رقم (3) ، ويوجد العديد من مركبات الفولورين مثل $RbCs_2C_{60}$ و K_3C_{60} و $C_{60}-CHBr_3$ ، والتي أبدت توصيلية فائقة (superconductivity) ، ويوجد للفولورين أشكال مختلفة منها المخروطي ، والكروي ، و الأنوبي . [12]



الشكل (1- 6) جزء الفولورين . [12]

الكرات النانوية Nano Balls :

من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتهي إلى فئة الفولورينات، من مادة C60 ، لكنها تختلف في أنها متعددة القشرة ، كما أنها خاوية المركز ، على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا يوجد على السطح فجوات كما هي الحال في الأنابيب النانوية متعددة الغلاف، ويطلق عليها كرات البوكي Bucky Balls ، وقد يصل قطر الكرات إلى (500) نانومتر أو أكثر . ومن أهم القطاعات الانتاجية المستفيدة من كريات البوكي ، الصناعات الخاصة بإنتاج الحواسيب ، الأجهزة الالكترونية ، خلايا الوقود، المجسات . [12]

الجسيمات النانوية Nano Particles :

يمكن تعريف الجسيمات النانوية على أنها عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزيئي) إلى مليون ذرة مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريبا بنصف قطر أقل من

(100) نانومتر . وعندما يصل حجم الجسيمات النانوية إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي Quantum Well ، أما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين فتسمى السلك الكمي Quantum Wire ، وعندما تكون هذه الجسيمات بحجم النانو في ثلاثة أبعاد فإنها تعرف بالنقاط الكمية Quantum Dots . والتغير في الأبعاد النانوية لهذه التركيبات الثلاثة يؤثر على الخصائص الإلكترونية لها ، مما يؤدي إلى حدوث تغير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانوية .

الأنابيب النانوية Nanotube:

تصنع الأنابيب النانوية، أحيانا، من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات (أكسيد الفاناديوم، أكسيد المنجنيز) ، تبتريد البرون والموليبدنوم، وهي شبيهة من ناحية تركيبها بأنابيب الكربون النانوية، ولكنها أثقل منها وليست بنفس القوة مثل أنابيب الكربون ، وتعد أنابيب الكربون النانوية التي اكتشفت عام 1991م أكثر أهمية نظراً لتركيبها المتمائل وخصائصها المثيرة واستخداماتها الواسعة في التطبيقات الصناعية، والعلمية، وفي الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، والأجهزة الطبية الحيوية. وتعتبر شكلا من أشكال الكربون ومن عائلة الفولورين ، وهي عبارة عن صفيحة كربون مستوية سمكها ذرة واحدة ملتفة التشكل اسطوانة من غير خط لحيم ، قطرها ذو مقياس نانومتري ولها نسبة طول إلى قطر تتراوح بين (100) و (10000) . ولهذه الأسطوانات صفات فريدة لا تتوافر في الأشكال الأخرى من الكربون أو المواد الأخرى مما جعلها مفيدة لتطبيقات مهمة في التقانات النانوية والالكترونيات والبصريات وعلوم المواد . ومن هذه الصفات الصلابة الهائلة التي تفوق صلابة الستيل (الفولاذ) ب (100-30) مرة رغم أن كثافة الكربون أقل من كثافة الستيل بست مرات . ولهذه الأنابيب أيضا صفات كهربائية مميزة إضافة إلى أنها موصل حراري جيد يفوق موصلية معدن النحاس ، وتوجد أنابيب الكربون النانوية بعدة أشكال : أحادية الجدار (singl wall nanotube) SWNT، ومتعددة الجدران (multi wall nanotube) MWNT. والشكل التالي يوضح التقاف صفيحة الغرافيت لتشكيل الأنابيب النانوي . [12] [13]



الشكل (1- 7) التفاف صفيحة الجرافيت لتشكيل الأنابيب النانوي. [12]

9-1 : أكسيد التيتانيوم TiO_2 :

ثاني أكسيد التيتانيوم أو أكسيد التيتانيوم الرباعي هو أكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية TiO_2 عندما يستخدم كخضاب فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض أو الأبيض الصاين و هو مشهور بسبب إستخداماته الكثيرة بدءاً من الدهان وواق من الشمس الى استخدامه في تلوين الطعام . [14]

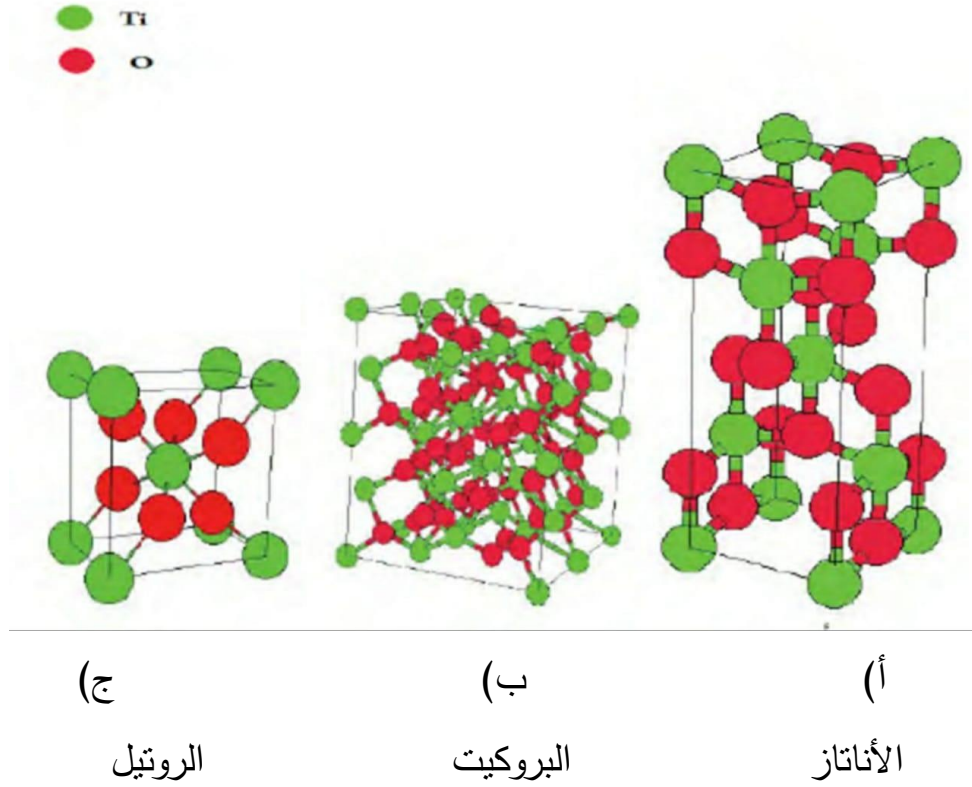
TiO_2 هو شبه موصل من نوع n - type ويمتلك فجوة طاقة تتراوح بين 3.04 - 3.46 eV) كما له مقاومة نوعية تقدر [$\Omega \cdot mc$] 10^{12} عند درجة حرارة $25^\circ C$ كما له شفافية عالية في الطيف المرئي. [14]

وهو مادة رخيصة متوفرة بكثرة في الطبيعة، وثابتة كيميائياً وصديقة للإنسان والبيئة، إذ تتحول الى حبيبات نانوية فائقة النعومة، وذات سطح كبير يساعدها في تجميع الأشعة فوق البنفسجية القادمة مع ضوء الشمس، وهذا يزيد في نشاطها الكيميائي الكهروضوئي بشكل لافت، وقد جعلتها هذه الميزة قادرة على تأدية دور المؤكسدات. [10]

يمتاز ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بلونه الأبيض وهو عديم الرائحة ، وكثافته (4.23 mg/cm^3 ودرجة انصهاره $1870^\circ C$ وسعته الحرارية ($298.13 J / mol \cdot C$). وقد نال (TiO_2) اهتماماً شديداً في السنوات الأخيرة بسبب إمكانياته العظيمة في التطبيقات البصرية وفي الأجهزة الالكترونية الدقيقة كمتسعات أو بوابات الكترونية ، كذلك له الكثير من تطبيقات الطاقة الشمسية ولا سيما المجمعات الضوئية - الحرارية الشمسية حيث تتطلب هذه التطبيقات كفاءة عالية ومدى جيداً من الاستقرار وتتطلب امتصاصية عالية في مدي الطول الموجي المرئي. كذلك يدخل (TiO_2) في تطبيقات متحسسات الغاز (Gas Sensors) بسبب

حساسيته للهيدروجين والأوكسجين وأحادي أوكسيد الكربون والهيدروكربونات وكواشف الرطوبة [14]-

وأوكسيد التيتانيوم هو عبارة عن نصف ناقل، الذي يوجد تحت أشكال بلورية مختلفة انازاز، بروكيت، روتيل . في الشروط النظامية درجة الحرارة المحيط والضغط ، أوكسيد التيتانيوم يستطيع أن يتبلور في ثلاث بنيات أساسية وهي : انازاز، بروكيت، روتيل . [15]



الشكل (1-8) التراكيب المشهورة لـ TiO_2 حيث يمثل (أ) الأناتاز ، (ب) البروكيت و (ج) يمثل الروتيل . [15]

10-1 : طرق تصنيع المواد النانوية :

الطريقة الفيزيائية : وفيها يتم تصنيع المواد النانوية باستخدام تقنية الهبوط من أعلى إلى أسفل Top - Down Approach وذلك من خلال تصغير أحجام الأجسام الكبيرة ومساحيقها حيث تبدأ بنقطة المواد (Bulk) والتي قد تصل أحجامها إلى عدة ملليمترات أو بضعة سنتيمترات ، حتى تصل إلى مقاييس أبعادها عدة نانومترات لا تتجاوز (100) نانومتر ، وهي التقنية

الأكثر شيوعاً واستخداماً وذلك لقدرتها على إنتاج كميات كبيرة من مساحيق وحببيات المواد النانوية على مختلف أنواعها وفئاتها ، وهناك عدة طرق فيزيائية لتحضير المواد النانوية منها : الطحن الميكانيكي Mechanical Milling ، الحفر أو الحك Etching ، التذرية أو الاستئصال الليزري Laser Ablation ، التنفيل أو البعثرة Sputtering ، الطباعة الحجرية الليثوغرافية Lithography و ترسيب البخار الفيزيائي Physical vapour deposition . [12]

الطريقة الكيميائية : وفيها يتم تصنيع المواد النانوية باستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom – Up Approach , حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي ، ومن الطرق الكيميائية المستخدمة في تحضير المواد النانوية طريقة السول – جل (sol – gel) ، طريقة Aerosol [12] [16] .

الطريقة البيولوجية : وفيها يتم تصنيع المواد النانوية أيضاً باستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom – Up Approach , حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي ، و هذه الطريقة تتم باستخدام الكائنات الحية الدقيقة أو المستخلصات النباتية . [12] [16]

الطريقة الهجينة : وفيها يتم تصنيع المواد النانوية باستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom – Up Approach , حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي ، حيث استعملنا في بحثنا هذا طريقة المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal) في تحضير الأنابيب النانوية لأكسيد التيتانيوم بسبب بساطة و سهولة هذه الطريقة وكذلك سهولة المعالجة. تتميز الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بطبيعة أحادية الأبعاد . [12] [16]

11-1: الدراسات السابقة:

قام (هلور سارة) [15] سنة (2013) بتحضير الأنابيب النانومترية ل(TiO₂) باستخدام طريقة (الترسيب الكهروكيميائي) و توظيفها بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي. وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (XRD , MEB , مطياف Raman) . أثبتت التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الأولى من العمل

وجود أكسيد التيتانيوم نوع اناتاز و هذا ما أكدته تحليل مطيافية Raman . أما المرحلة الثانية من العمل بين تحليل الأشعة السينية وجود مزيج بين طور الاناتاز و الروتيل وكذلك كاربونات الباريوم $BaCO_3$ موجودة بكمية قليلة و بالتحديد عند التطعيم بتركيز 0.008M قبل المعالجة الحرارية و هذه النتائج توافق التحليل بمطيافية Raman . التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الثانية من العمل أثبتت وجود طور تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ وهذا بعد المعالجة الحرارية عند 850 C° لمدة 30 دقيقة، وهذا ما أكدته التحليل بمطيافية Raman . التحليل بالمجهر الالكتروني الماسح اظهر لنا صور الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بحيث هناك بعض الأنابيب غطيت بالباريوم و البعض الآخر لا و هذا عند التطعيم بتركيز ضئيل يقدر ب 0.008M .

قام (رياض سامي عنتر) وجماعته [17] سنة (2016) بتحضير الجسيمات النانوية ل(TiO_2) باستخدام طريقة (Sol-Gel) حيث تم دراسة التأثير المولاري على الخصائص التركيبية لثاني اوكسيد التيتانيوم وتم دراسة الخصائص التركيبية من خلال فحوصات (XRD,SEM,AFM) حيث تبين من نتائج (XRD) ان طور الأناتاز هو الطور السائد عند تركيز (0.05,0.1)M وبعد زيادة التركيز يبدأ التجول التدريجي بالطور حيث يتحول من الأناتاز الى الروتيل عند تركيز (0.2)M وبينت فحوصات (SEM) ان الغشاء ذو طوبوغرافية جيدة وان شكل الحبيبات يكون معيني ثم يتحول الى عناقيد زهرية الشكل ومن خلال فحص (AFM) تبين ان الاغشية ذات سمك نانوي وناعمة وذات اكساء جيد .ويمكن الاستفادة منها في تصنيع الخلايا الشمسية .

قامت (فيانا) وجماعته [18] سنة (2010) بتشخيص الجسيمات النانوية ل (TiO_2) بطريقة التحلل الحراري وتم توصيف الجسيمات المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (SEM,XRD,UV) حيث اظهرت صورة SEM الجسيمات غير المتجانسة من 690 الى 900 نانو متر . تظهر عينة TiO_2 التي تم تشخيصها عند 300C° افضل النتائج التي يمكن تطبيقها كمانع في واقي الجلد الشمسي .

قام (قاسم محمد صحن) وجماعته [19] سنة (2013) بتحضير مادة نانومترية من (TiO_2) بطريقة (SOL-GEL) وغشاء رقيق نانومتري من مادة اوكسيد التيتانيوم بطريقة الترسيب في المحاليل المائية بدرجة حرارة الغرفة . وتم فحص خصائص الغشاء باستخدام مجهر القوة الذرية

(AFM) وجهاز (XRD) ومطياف (UV-vis) . يظهر الغشاء المرسب نقاوة عالية من مادة TiO_2 . الغشاء المرسب تم تلدينه الى درجة حرارة $550C^0$ في الهواء, عملية التلدين سببت حالة بلورية لمادة الغشاء TiO_2 في الطور البلوري الرباعي . الغشاء المرسب يظهر نقاوة عالية وتجانس حبيبي عالي من خلال فحص جهاز القوة الذرية والاشعة السينية .

قامت (خديجة عبيس الخالدي) [20] سنة (2018) بتشخيص الجسيمات النانوية ل (TiO_2) وتم تحضير أغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2 بواسطة تقنية الترسيب بالليزر النبضي باستخدام ليزر نيدميوميالك النبضي ذي الطول الموجي 532 nm . حددت طبيعة التبلور لاغشية TiO_2 بواسطة حيود الاشعة السينية فتبين انها ذات تركيب متعدد التبلور بالاعتماد على ظروف التحضير حيث ان تراكيب اغشية TiO_2 تعتمد بشدة على درجة حرارة الاساس , فقد لاحظنا عند درجة حرارة 250 CO يتحول تركيب الاغشية من طور بروكيت الى طور الروتيل المستقر. كما تمت دراسة طبوغرافية السطح لمواد الترسيب باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) وكان معدل الحجم الحبيبي حسب قياسات (SEM) هو 33 nm اما بالنسبة لقياسات (AFM) كان معدل الحجم الحبيبي 55.30 nm وخشونة السطح 8.11nm و متوسط مربع الخشونة هو 3.14nm . كما درست الخصائص البصرية من خلال قياس طيف الامتصاصية والنفاذية كدالة للطول الموجي لاغشية TiO_2 وكانت نتائج النفاذية البصرية أعلى من 80% عند ظروف تحضير معينة مما يجعلها ملائمة لتطبيقات الخلايا الشمسية.

قامت (R.S. Dubeya) وجماعتها [21] سنة (2019) بتحضير الجسيمات النانوية ل (TiO_2) باستخدام طريقة (Sol-Gel) و (Solvothormal (ST) . وتم توصيف الجسيمات المحضرة باستخدام عدة تقنيات (SEM, EDS, TEM, XRD) حيث في (XRD) اثبت ان بلورات (TiO_2) النانوية نقية بدون اي شوائب واما من خلال فحص ال (SEM) اظهر التحليل ان جزيئات (TiO_2) النانوية ذات شكل كروي بينما اقرت دراسة التحليل الطيفي للاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) التراكيب الاولية لل Ti و O . وان جهاز (TEM) اظهر الكرات المجهرية المسامية لجسيمات TiO_2 النانوية بمتوسط حجمها 119 nm . تم استخدام كل من عينات SG و ST كمواد ضوئية ومع ذلك فان الخلايا الشمسية اعطت نتائج افضل مع طريقة (ST).

قام (رحيم عبد جبر) وجماعته [22] سنة (2008) تم تحضير أغشية رقيقة من مادة ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO₂) باستخدام طريقة (الرش الكيميائي) وذلك بترسيب الغشاء على قواعد زجاجية وبأبعاد (7.6 * 2.6 * 1) cm وبدرجة حرارة الغرفة . أظهرت دراسة الخواص البصرية أن فجوة الطاقة البصرية المباشرة تبلغ (3.2 eV) للنموذج المشوب الخامس بسمك (186 μm) وتتباين بين (3 - 2.9) eV للنموذج المشوب السابع والغشاء النقي على التوالي مع نسبة التشويب. كما لوحظ أن فجوة الطاقة تقل بزيادة التشويب. وكذلك أظهرت النتائج أن معامل الامتصاص يزداد بنقصان طاقة الفوتون الساقط , وذلك يعود الى تكون مستويات ثانوية داخل فجوة الطاقة القريبة من حزمة التوصيل.

قام (Nehru) وجماعته [23] سنة (2017) بتحضير الجسيمات النانوية ل(TiO₂) باستخدام طريقة (green synthesis) وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (XRD, FE-SEM, TEM,) في تحليل SEM وجد أن الجسيمات غير منتظمة الشكل. وظهر تحليل TEM ان شكل الجسيمات النانوية سداسية وغير منتظمة الشكل مع اختلاف معتدل في الحجم. كان الحجم في حدود 13 - 34 نانومتر. تم العثور على متوسط حجم الجسيمات النانوية ليكون 16 نانومتر. بينما اظهر تحليل FE-SEM ان الجزيئات تتكثف مع بعضها البعض . تظهر النتائج ان جزيئات نانو ثاني أكسيد التيتانيوم لها التأثير المثبط على نمو بكتريا قولونية وتعزيز النشاط المضاد للسرطان ضد A549 (سرطان الرئة).

قامت (عدوية جمعة حيدر) وجماعته [24] سنة (2016) بالعمل على تحسين وتعديل مواصفات الاصبغ المحلية بضافة مواد نانوية وتم تحضير الجسيمات النانوية ل (TiO₂) بطورين الاناتاز و الروتيل باستخدام طريقة (Sol-Gel) وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (TEM, SEM, UV-Vis, XRD) وتم باستخدام (SEM, TEM) تحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية المضافة للاصبغ المحلية . ومن خلال فحص UV-Vis تم معرفة الخصائص البصرية المهمة كفجوة الطاقة لاطوار ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي التي تم خلطها والتي تكون بطورين . وكذلك تم استخدام جهاز جهد زيتا لتحديد شحنة السطح ومن ثم استقرارية للجسيمات النانوية واخيرا تم دراسة التأثير الفعال لجسيمات التيتانيوم النانوية على الاصبغ المحلية وذلك من خلال تحسين المواصفات القياسية للاصبغ المحلية من خلال اهم الفحوصات المتعلقة بالاصباغ وهي فحوصات قابلية الغسل اي مقاومة الفرك وفحص التباين .

قامت (بسمة عباس جبار) [25] سنة (2020) بتحضير الجسيمات النانوية لـ (TiO₂) المشوية بعنصر اليوربيوم باستخدام طريقة (Sol-Gel) وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (PL, FTIR, XRD, UV-Vis, AFM, FESEM) وظهرت نتائج صور FESEM ان بنية العينات تتكون من جسيمات نانوية كروية وكذلك اوضحت تاثير اضافة Eu+3 على معدل الحجم الحبيبي . كما تم قياس معدل الحجم الحبيبي باستخدام تقنية AFM وبينت النتائج ان معدل الحجم الحبيبي يقل عند نسب التركيز القليلة للتشويب حتى يصل التركيز 1.1% بعدها يبدأ بالزيادة عند إضافة نسبة تراكيز اكثر من Eu+3 . تم تشخيص طبيعة التبلور للعينات النقية والمشوية من خلال نمط حيود الاشعة السينية. حيث أظهرت النتائج (XRD) ان صفات العينات المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي (الأناتاز). كما وجدت ان الحجم الحبيبي يزداد مع زيادة التركيز للمادة المشوية وان شدة القمة تزاح باتجاه الزوايا الأقل مع زيادة تركيز Eu+3 لكن تعود باتجاه الزوايا الأكبر عند إضافة تركيز اعلى من Eu+3 . لتحليل FTIR لعينات TiO₂ المشوية بأيون Eu+3 يمكن ان نستنتج ان عينات ثنائي أوكسيد التيتانيوم المطعم بأيون Eu+3 لها القدرة على ان تكون مادة فعالة بصرية ويمكن استخدامها كوسط ليزري.

12-1 : هدف البحث:

1. تكوين جسيمات TiO₂ بحجم نانوي .
2. تحضير قضبان نانوية (nanorod) لـ TiO₂ بطريقة المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal) .
3. التحري عن تأثير الحامضية PH على تشكيل قضبان TiO₂ نانوية.

الفصل الثاني

الجزء نظري

Chapter Two

1-2 : مقدمة:

نتطرق في هذا الفصل الى الدراسة النظرية لتحضير الجسيمات النانوية و دراسة ظاهرة رنين البلازمون السطحي SPR وتغير اللون ، فضلا عن المجهر الالكتروني الماسح SEM و المجهر الالكتروني ماسح ذو انبعاث مجالي FESEM ، مطيافية تشتت الطاقة للأشعة السينية EDX ، مبدا حيود الاشعة السينية XRD و تقنية تشتت الضوء الديناميكي DLS وكذلك الفعالية الحيوية للمركبات المستخدمة .

2-2 : تحضير الجسيمات النانوية:

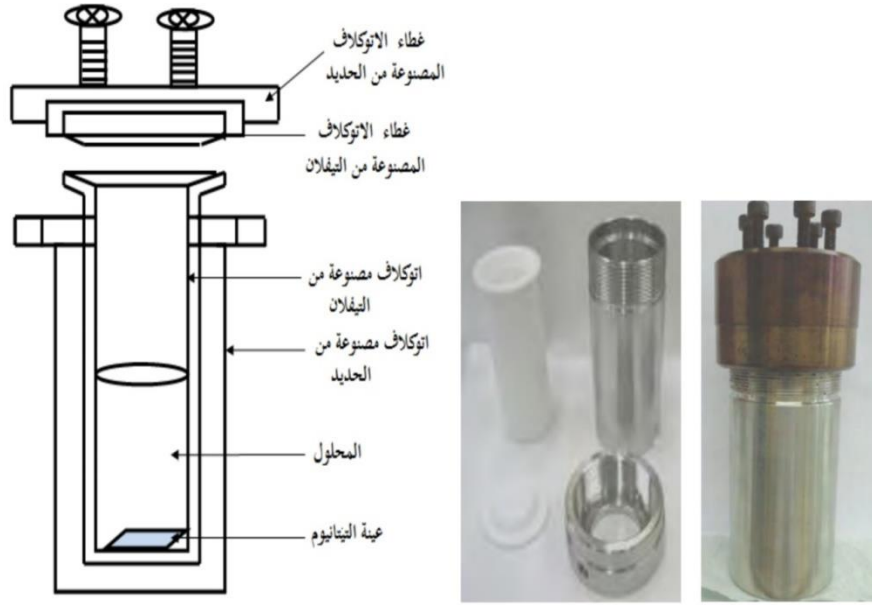
تقنية المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal)

وهي تقنية مهمة في تحضير المواد النانومترية (المواد المتناهية الصغر) وقد أصبحت هذه التقنية من أهم التقنيات اللازمة لمعالجة المواد ، وخاصة بسبب فوائد هذه الطريقة من ناحية البنية النانومترية للمواد ، و من أجل تطبيقات التكنولوجيا المختلفة الواسعة . الماء ، درجة الحرارة و الضغط بحيث هذه العوامل تحدث تغيرات معينة تحت شروط محددة ، مما تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة . يمكن تعريف تقنية المعالجة الحرارية المائية بتفاعل غير متجانس في وجود محلول مذيب أو mineralizers تحت شروط ضغط عالي و درجة حرارة و ذلك بغمر العينة ، مما نحصل على إعادة البلورة للمادة ، و تكون غير مذيبة تحت ظروف عادية. تستعمل هذه التقنية في تحضير أفلام البروفسكيت. إن طريقة المعالجة المائية الحرارية هي عملية بسيطة و قوية للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة التيتانيوم بحيث تتراوح من المئات النانومترية إلى الميكرومترات . [15]

تتميز هذه الطريقة ببعض الفوائد و هي [15] :

- لديها درجة حرارة منخفضة نسبيا .
- نمو الأفلام المتعددة التبلور بدون عملية تليدين أخرى .
- تماسك جيد للأفلام .

و الشكل (2 - 1) يمثل طريقة المعالجة الحرارية المائية



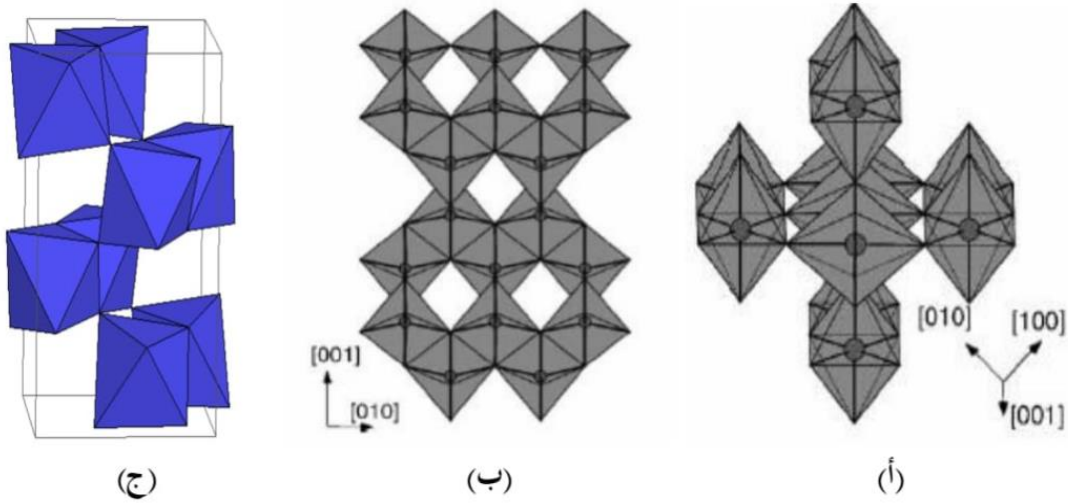
الشكل (1-2): طريقة المعالجة الحرارية المائية . [15]

شهد أكسيد التيتانيوم اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص متميزة و التي يمكن إيجازها كما يلي:

- بثابت عازلية مرتفع
- بخصائص ميكانيكية قوية
- باستقرار كيميائي و يتميز كذلك بكونه غير سام كيميائيا ، و زهيد الثمن

هذا الأخير هو نصف ناقل من النوع [n] و يتميز بنطاق ممنوع عرضه يتراوح بين 0.4 و 3 eV. كما لديه مقاومة نوعية عالية تقدر ب : $10^{12} [\Omega \cdot \text{cm}]$ عند درجة الحرارة 25°C ، كما له شفافية عالية في المجال المرئي و انعكاس جيد في مجال الأشعة تحت الحمراء. يعد تركيب أكسيد التيتانيوم من النوع الروتيل (Rutile) أكثر التراكيب تواجدا و استقرارا حيث يمكن الحصول عليه في جميع درجات الحرارة الأقل من 1870°C و تعتبر هذه درجة ذوبان أكسيد التيتانيوم . يتميز طور الروتيل ببنية رباعية الأضلاع (أنظر الشكل 2-2 أ) ، وقد بينت التجارب أن المستوي (110) لطور الروتيل و هو الوجه البلوري البسيط و الأكثر استقرارا ، أما طور الأناتاز (anatase) فيتميز ببنية رباعية الأضلاع طويلة في المحور C (انظر الشكل 2-2 ب) و الخصائص الميكانيكية لطور البروكيت (brookite) تكون جدا مشابهة

لخصائص الروتيل ، يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم (Orthorhombique) (انظر الشكل 2-2 ج) ، يكون معدل التحول من طور البروكيت إلى طور الروتيل أسرع بكثير مقارنة بالتحول من طور الأناز إلى طور الروتيل وهذا يفسر ارتفاع حجم مواقع التنوي في طور البروكيت ، أما الشروط التي يتم فيها الحصول على طور البروكيت تتمثل في عامل مهم و هو قيمة pH ، حيث توصل Hu و آخرون إلى أن الحصول على طور البروكيت يكون عند قيمة pH تراوح بين 2 و 4 ، انطلاقا من و $TiCl_3$ و HCl باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند $50\text{ }^{\circ}C$ و المعالج حراريا عند $450\text{ }^{\circ}C$ لمدة ساعتين . كما توصل Deng و آخرون إلى تحضير طور البروكيت بطريقة المعالجة الحرارية المائية عند $200\text{ }^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة انطلاقا من أكسيد التيتانيوم نوع أناتاز و 10M من $NaOH$ و المعالج حراريا عند $600\text{ }^{\circ}C$ لمدة 4 ساعات . [15] [26] و الجدول 1-2 يمثل ملخص معلومات التراكيب البلورية الثلاث .



الشكل (2-2): البنية البلورية (أ) لطور الروتيل (ب) الاناتاز (ج) البروكيت .

[26]

جدول (1-2) ملخص عن معلومات التراكيب البنوية الثلاث. [26]

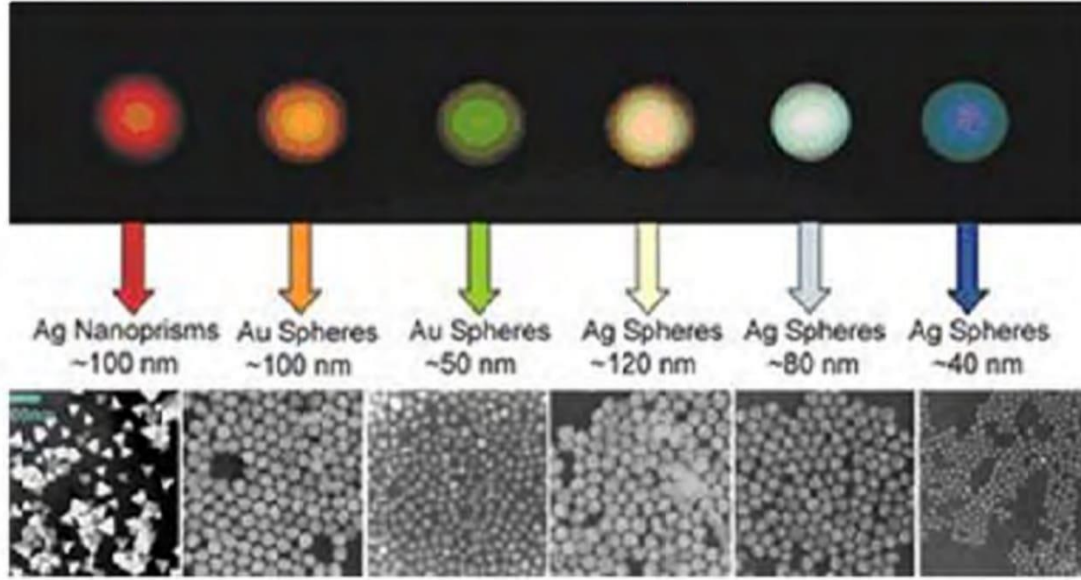
البروكيت	الأناز	الروتيل	
معين مستقيم	رباعية الاضلاع	رباعية الاضلاع	البنى البلورية
0.4008	3.7802	4.0930	a(Å)
9.1819			b(Å)
0.1429	9.0139	2.9090	C(Å)
0.9426	2.0134	0.6443	c/a
257.40	136.30	62.40	V(Å ³)
8	4	2	Z

كل التراكيب السالفة الذكر يمكن ترسيبها كأفلام رقيقة ، حاليا التراكيب الأكثر ترسيبا للأنابيب النانومترية هي الاناتاز و الروتيل ، فقد تم ترسيبها بطرق مختلفة (طريقة المعالجة الحرارية المائية ، الترسيب الكهرو كيميائي ، sol - gel) ، و أما بالنسبة لمركب البروكيت فنحصل عليه بطريقة sol - gel . [15] [26]

2-3: توصيف الجسيمات النانوية:

تغير اللوني:

من الخصائص المميزة لجسيمات النانو القدرة على تغيير اللون ، وذلك عندما يتغير حجم هذه الجسيمات وأشكالها وهذه الظاهرة نجدها عند بعض العناصر مثل عنصر الذهب و كذلك عنصر الفضة ، إضافة للونهما الذهبي و الفضي المعروفين ، نجد أن لون محلول الذهب يتغير من اللون الذهبي إلى اللون البرتقالي و ذلك عندما يكون حجم جسيماته اقل من 100 نانومتر ، و كذلك يصبح لون هذا المحلول اخضر عندما يقل حجم جسيمات الذهب عن 50 نانومتر مع ملاحظة أن جسيمات الذهب ذات شكل كروي أما محلول الفضة فيتغير لونه الفضي إلى اللون الأحمر عندما يقل حجم جسيماتها الهرمية الشكل عن 100 نانومتر ، أما إذا كان لدينا محلول لجسيمات الفضة ذات الشكل الكروي فان ألوانه يتغير إلى الأصفر الفاتح عندما يكون حجم الجسيمات أقل من 120 نانومتر و إلى الأزرق الفاتح عندما يكون حجم الجسيمات اقل من 80 نانومتر و كذلك إلى اللون الأزرق الغامق عندما يقل حجم الجسيمات عن 40 نانومتر, كما يوضح الشكل (2-3). [12]

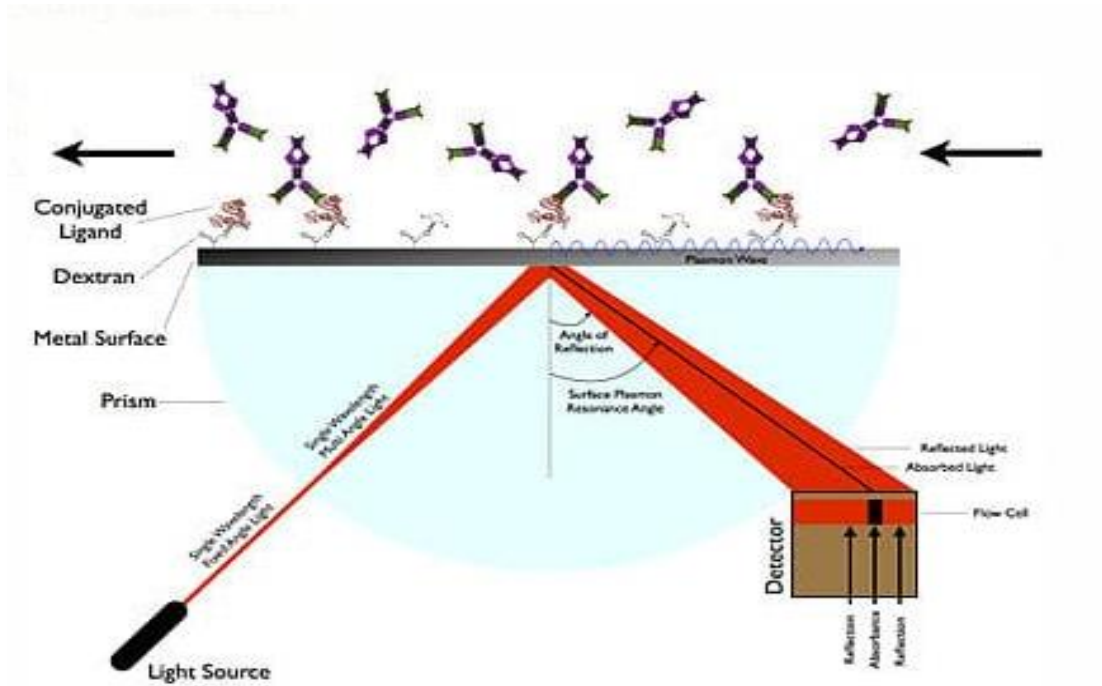


الشكل (2-3): التغير في لون جسيمات الفضة وجسيمات الذهب عند احجام نانوية مختلفة . [12]

ظاهرة رنين البلازمون السطحي (SPR) :

تظهر هذه الخاصية في أسطح بعض المعادن وهي نتيجة الحركة الجماعية للإلكترونات الحرة الموجودة بالجسيم النانوي عند سقوط الضوء عليها، هي حركة دورية يتغير فيها اتجاه حركة الإلكترونات مع الزمن بنفس تذبذب الموجة الكهرومغناطيسية الضوئية الساقطة تظهر هذه الخاصية بشكل واضح في الذهب والفضة والنحاس في منطقة الضوء المرئي وهي المسئولة عن تغير ألوانهم عند وصول هذه العناصر لحجم النانو ولها العديد من الخصائص والتطبيقات تعتمد هذه الخاصية على حجم الجسيم وشكله والوسط الموجود الجسيم به تتسبب هذه الخاصية في رفع درجة حرارة الوسط المحيط بالجسيم النانوي عند سقوط الضوء عليها وبالتالي وجدت هذه الخاصية الطريق للعديد من التطبيقات منها :

- قتل الخلايا السرطانية باستخدام جسيمات الذهب
- استخدام جسيمات الفضة النانوية في صناعة كبسولات (داخلها دواء) لا تخرج ما بها إلا عند سقوط أشعة الليزر عليها فتصهر البوليمر المكون منه الكبسولة. [27] [28] [29]



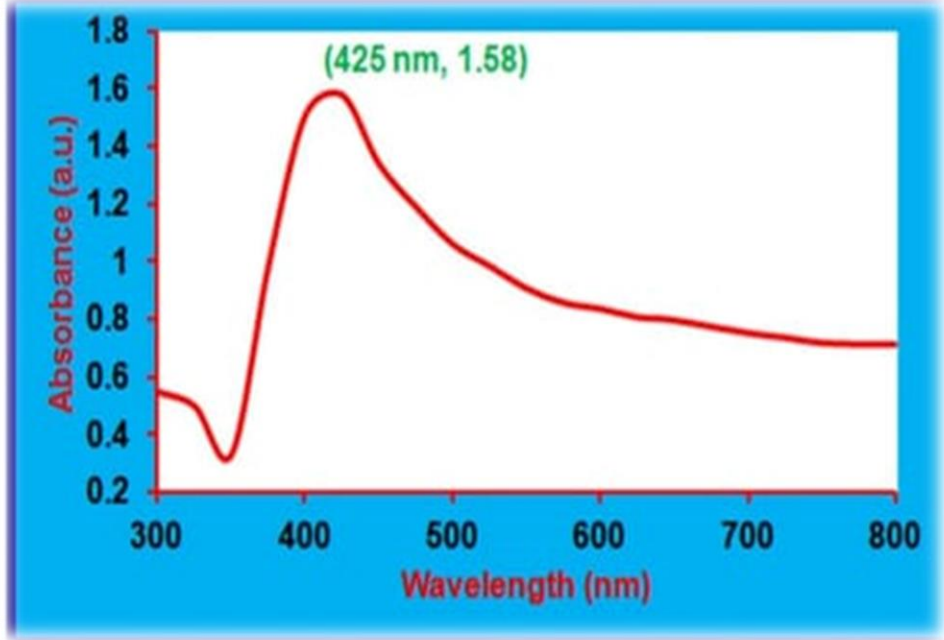
شكل (2-4): رنين البلازمون السطحي [27] [28] [29]

4-2 : تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (Uv-Vis):

تمتاز تقنية التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بأنها تقنية بسيطة وحساسة وسريعة و توفر معلومات قيمة حول المواد النانوية. وتستخدم لفحص الحجم وحالة الأكسدة للأنابيب النانوية الكربونية أو لتحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية المعدنية. ويعتمد عرض النطاق لطيف الامتصاص ، والشدة ، وقمة الطول الموجي لرنين البلازمون السطحي للجسيمات النانوية المعدنية على تكوينها ، وشكلها، وحالة تكتلها وحجمها [30]، حيث قدم بيتي وزملاؤه علاقة خطية وقدر حجم الجسيمات النانوية الفضية من العرض الكامل لمنتصف الشدة FWHM لذروة طيف الامتصاص كما في الشكل (2-5) ومن خلال العلاقة التالية :

$$FWHM = 50 + 2300/D$$

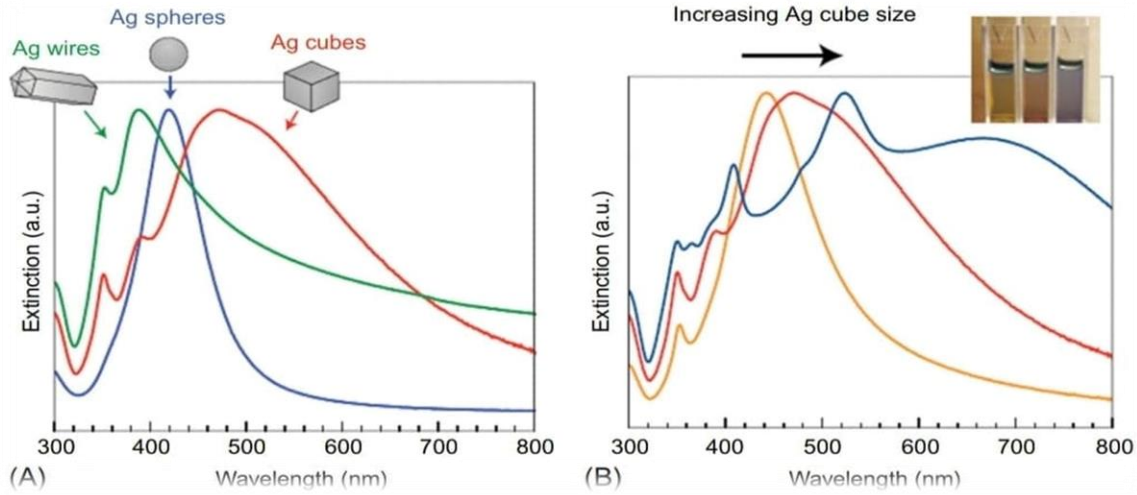
حيث يكون FWHM بالنانو متر و D يكون قطر الجسيم في أنجستروم . [31]



شكل (2-5): طيف Uv-VIs لجسيمات الفضة النانوية الحيوية التي تظهر ذروة SPR

[31]

ويمكن معرفة شكل الجسيمات النانوية المعدنية من خلال تحديد اذاحة قمة نطاق الامتصاص في أطيف الامتصاص للجسيمات النانوية نحو أطوال موجية أطول او اقصر شكل الجسيمات النانوية كأن تكون كروية Sphere او قضيبية Rod سلكية او مكعبة Cubic [30] كما في الشكل (2-6A). ومن استخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية كدالة لحجمها, بزيادة حجم الجسيمات ينزاح الطول الموجي (λ_{max}) لذروة الرنين نحو الأطوال الموجية الأطول فتعرف الاذاحة بالازاحة الحمراء Red Shift كما في الشكل (2-6B). وعلى العكس عند انخفاض حجم الجسيمات ينزاح الطول الموجي (λ_{max}) لذروة الرنين نحو الأطوال الموجية الأقصر فتعرف الاذاحة بالازاحة الزرقاء Blue Shift . [30] [31]



الشكل (2-6) : (A) اطياف التشتت الطبيعية لجسيمات الفضة النانوية ذات الاشكال المختلفة,

(B) طيف التشتت الطبيعي للفضة النانوية كدالة لحجمها . [30]

ويمكن أيضاً استخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمراقبة استقرار الجسيمات النانوية في المحلول ولتحديد مدى تراكم الجسيمات النانوية نظراً لأن ذروة الانزياح الأصلية ستخفض شدتها وغالباً ما يتسع النطاق ، أو يظهر قمة ثانوية بأطوال موجية أطول حيث تتكثف الجسيمات. [30]

5-2 : المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy

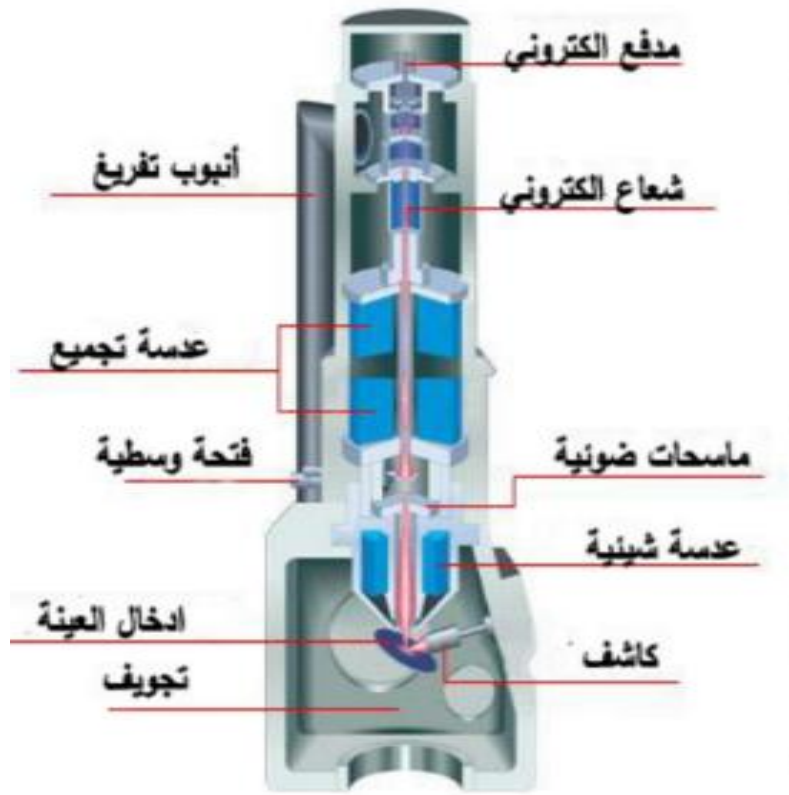
المجهر الإلكتروني الماسح SEM هو تقنية للتصوير السطحي ، ينتج عنها صور عالية الدقة ومكبرة للعينة عن طريق مسح سطحها باستخدام حزمة إلكترونية مركزة. يمكن لـ SEM تحليل ما يصل إلى 1 nm ويمكن أن يكبر إلى $400,000 \times$. [32]

يتفاعل فيه شعاع الإلكترون الساقط ذات الشحنة السالبة ، مع المادة التي لها ترتيب محدد وعند ارتداد الإلكترون ينتج عنه إشارات مختلفة تعكس تفاصيل وتضاريس السطح (Topographic) والتركييب الذري لسطح العينة الممسوحة ضوئياً. [33] حيث يتسبب شعاع الإلكترون الساقط في انبعاث الأشعة السينية من الذرات الموجودة على سطح العينة ، والإلكترونات المتشتتة (أو الأولية) المرنة ، والإلكترونات الثانوية غير المرنة ، والإلكترونات أوجر. حيث تكون الإلكترونات الثانوية هي الأكثر فائدة للحصول على شكل سطح العينة. ومن الإلكترونات الثانوية ، يمكن

إنتاج صور عالية الدقة تكشف عن تفاصيل حوالي 1-5 نانومتر ، بينما تُستخدم الأشعة المميزة بواسطة تقنية (EDX) تعرف باسم التحليل الطيفي لتقنية لتحديد التركيب العنصري . [30] [33]

يتكون هذا الجهاز من :-

- قاذفة للإلكترونات Electron gun الذي تنتج منه الإلكترونات
- انود Anod
- عدسات كهرومغناطيسية Electromagnetic .
- ملفات المسح Scan Coil
- كاشف الإلكترونات detector Electron
- حامل للعينة Stub or Holder موضوع في غرفة مفرغة

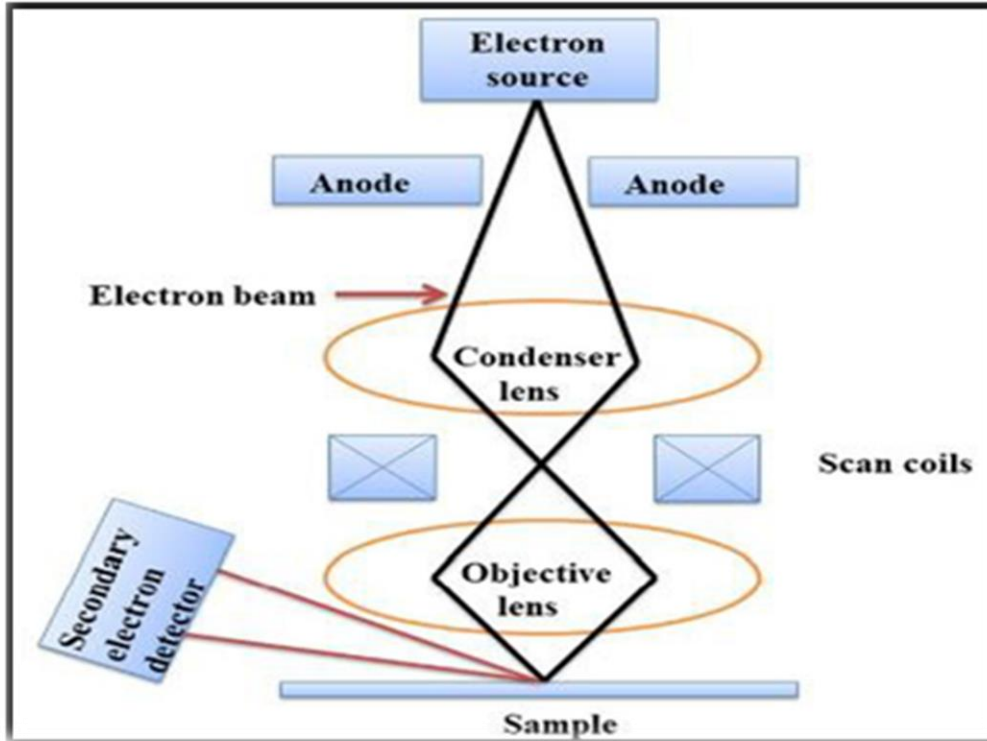


شكل (2-7) :مكونات جهاز المجهر الالكتروني الماسح[33]

يتم طلاء سطح العينة المراد قياسها بطبقة تتراوح من 20 - 30 نانومتر من معدن موصل مثل البلاتين او الذهب لزيادة التوصيلية للعينة ,ويحتوي مصدر الالكترونات المستعمل على خيوط التنجستن Tungsten على شكل حرف ٧ وعندما تسخن هذه الخيوط كهربائيا تبدأ هذه الالكترونات بالانطلاق عند درجة حرارة 2700 مطلقة تقريبا . حيث يتم تركيز الاشعاع الالكتروني المنبعث من مصدر الالكترونات على العينة وعندما يتم اصطدام الالكترونات بالعينة يتم انتاج إشارات كهربائية يتم كشفها بواسطة الكاشفات لغرض الحصول على المعلومات المتعلقة بالعينة [34].

هناك ثلاث انواع من الإشارات التي يتم تحسسها بواسطة الكاشفات [35]:

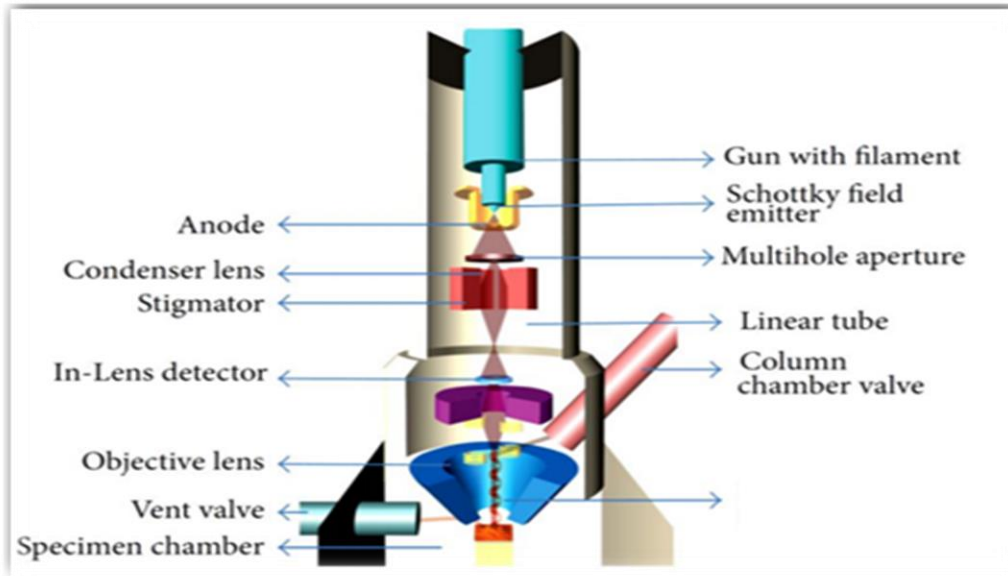
- إشارة الالكترونات الثانوية Secondary Electrons
- إشارة الأشعة السينية X-Ray
- إشارة الالكترونات الاستطارة الخلفية Back- Scattered Electrons



شكل (2-8): يمثل مخطط توضيحي ل SEM [35].

2-6 : المجهر الإلكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي FESEM

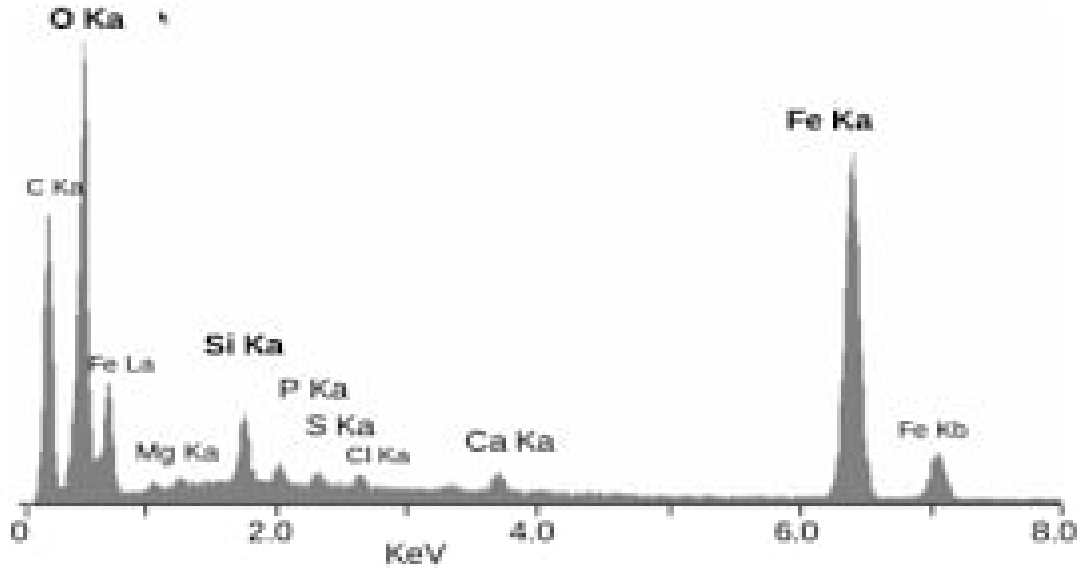
يعتبر المجهر الإلكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي FESEM ، ذو سطوعًا إلكترونيًا أوليًا عاليًا ويصل إلى حجم صغير جدًا حتى عند الجهود المنخفضة. وبالمقارنة مع SEM التقليدي ، حيث ينتج FESEM صورًا أكثر وضوحًا وأقل تشوه كهروستاتيكي ، وهو أفضل بثلاث إلى ست مرات من SEM التقليدي. حيث يمكن أن يوفر FESEM معلومات حول شكل وحجم المواد النانوية وتوزيعها [30] أي أنه يستخدم لدراسة مورفولوجي morphology السطح للعينات و بمقياس نانوي سواء كانت غير عضوية مثل السيراميك والمعادن والمواد المتراكبة أو عضوية مثل الخلايا والأغشية والإنزيمات والبوليمرات. وتنتج هذه التقنية صورًا للمواد عن طريق مسحها بأشعة إلكترونية مركزة، ويتفاعل الإلكترون مع الذرات في المادة، تنتج الإشارات التي تحتوي معلومات عن تكوين وشكل سطح المادة. ويمكن أن يكون ل FESEM قدرة تحليلية عالية تقدر بنانومتر واحد نتيجة لكون الأشعة الإلكترونية ذات طاقة عالية وبطول موجي قصير جدًا. ويمكن أن ينتج FESEM صور عالية الدقة لسطح المادة بحجم أقل من نانومتر واحد بسبب بقعة شعاع الإلكترون الضيقة جدًا . ويمتلك FESEM مدى واسع من التكبير أكبر ب(10 إلى 500000) مرة مقارنة بتكبير أفضل مجهر ضوئي . في جهاز FESEM كما في شكل(2-9) يلزم عادةً أن تكون العينة جافة تمامًا و قاسية لأن حجرة العينة تعمل في فراغ عالي . [36]



شكل(2-9) :رسم تخطيطي لجهاز FESEM [36].

2-7 : مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية والتي يرمز لها EDX و EDS :

هي تقنية تحليلية تستخدم من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات وهي احد انواع مطيافيه الاشعة السينية [37] . يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الاشعة السينية والتي تنتج عن تأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمه من الالكترونات مع ماده العينة ، بذلك يمكن معرفه التركيب ، بما ان لكل عنصر بنية الذرية المميزة ، فان له مجموعه قمم مميزه في طيف الاشعة السينية للحصول على الاشعة السينية المميزة للمادة ينبغي تهيج الذرات في الاول. يحدث ذلك بقذف ماده بحزمه من الالكترونات كما في المجهر الالكتروني الماسح اوبحزمة من الاشعة السينية نتيجة لذلك يصدر الكترون من المدارات الذرية الداخلية ، وتحدث عملية تهيج وحاله عدم استقرار نتيجة حدوث شاغر الكتروني ، والتي تملأ مدارات ذرية اعلى . عندما تنتقل الالكترونات من المدارات الذرية الاعلى الى الاقل ، فانها تصدر بذلك اشعة سينية لها طاقه موافقه لفرق الطاقه بين المدارات الذرية . هذا الفرق في الطاقه هو مميز لكل عنصر كيميائي. [38]



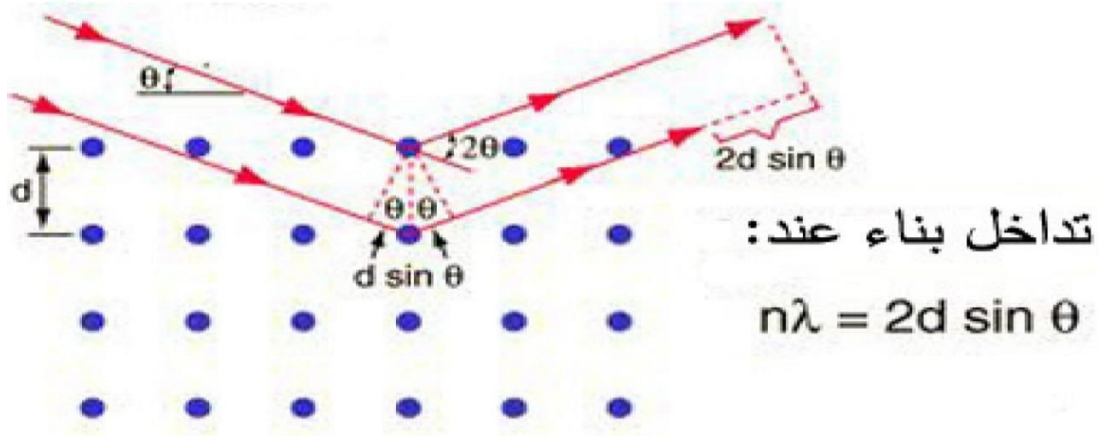
شكل (2-10): طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة لعينة من قشرة معدنية لاحد انواع

الجمبري [38].

8-2 : مبدأ حيود الأشعة السينية XRD:

إن أسلوب قياس حيود الأشعة السينية هو أحد الأساليب الأكثر استعمالاً لدراسة الحالة البلورية للجسام إذ أن حيود هذه الأشعة عند مرورها عبر البلورة يقدم لنا مقياساً ممتازاً عن مدى اقتراب المادة من الحالة البلورية المثالية أو اقترابها من الحالة الزجاجية (الغير البلورية) [12]

- قانون براغ (Law Braag's) : نص القانون أن موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاساً منتظمة ويحدث الحيود من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزم المنعكسة تداخلاً بناءً كما يوضح الشكل (2-11) ، وإذا كانت المسافة الموضحة بين المستويات المتوازية هي (d) فإن فرق المسار بين حزم الأشعة المنعكسة من السطح الأعلى والسطح المجاور هو $2d \sin \theta$. [12]



شكل (2-11) : قانون براغ [12]

حيث أن θ هي زاوية السقوط المحصورة بين الحزمة الساقطة والسطح العاكس ويحدث التداخل البناء للحزم المنعكسة عندما يكون فرق المسار مساوية لعدد صحيح من أطوال الموجة الساقطة لذلك يتحقق شروط الحيود إذا كان :

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

حيث أن n رتبة الحيود وهذه العلاقة قانون براغ ويتضح منها أن الانعكاس من المستويات المتوازية التي تبعد عن بعضها بمقداره d لا يتم إلا لمقادير معينة من الزاوية θ (زاوية

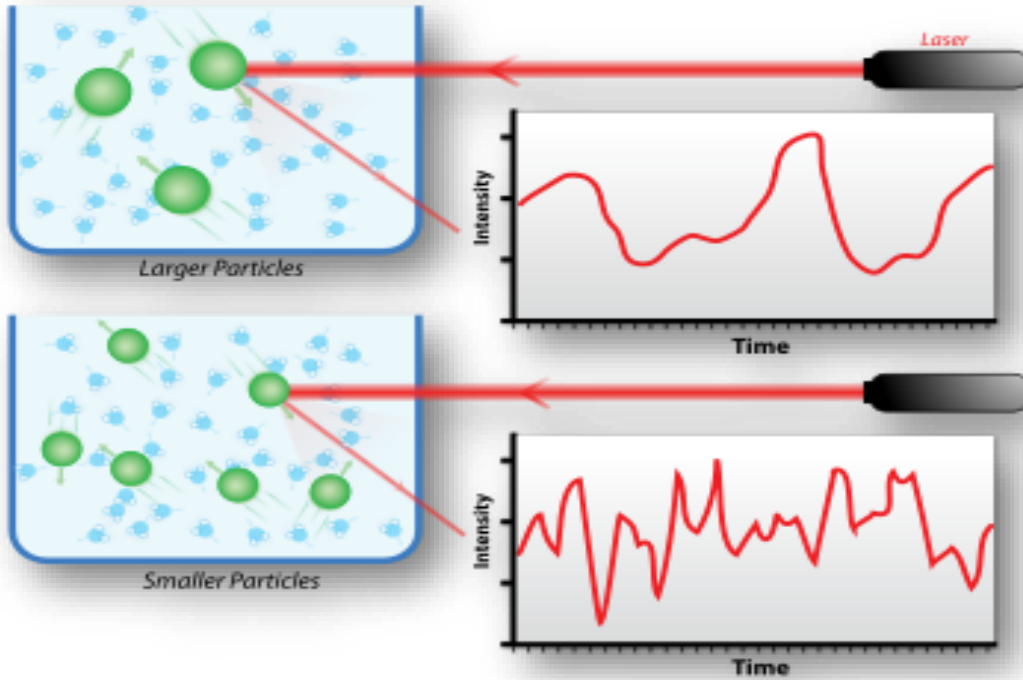
براغ (كما يشترط أن يكون الطول الموجي مساويا أو أقل من ضعف هذه المسافة أي

$$[12] . n\lambda \leq 2d$$

9-2 : تقنية تشتت الضوء الديناميكي DLS:

تقنية في الفيزياء يمكن استخدامها لتحديد توزيع الحجم للجسيمات الصغيرة العالقة في المحلول الرغوي في تشتت الضوء الديناميكي عادة ما يتم تحليل التقلبات الزمنية عن طريق الكثافة او وظيفة الارتباط التلقائي للفوتون ،في نطاق (المعروف ايضا باسم التحليل الطيفي للارتباط الفوتوني او تشتت الضوء شبه المرئي). في تحليل المجال الزمني ، عادة ما تتحلل بدءًا من وقت التأخير الصفري، وتؤدي الديناميكيات الاسرع بسبب الجسيمات الاصغر الى ارتباط اسرع لتتبع الارتباط التلقائي (ACF) بشكل جيد في مجال DLS وبالتالي يمكن اجراء قياسات

ACF الكثافة المتناثرة. [39] [40] [41]



شكل(2-12): تشتت الضوء الديناميكي الافتراضي لعينتين جسيمات اكبر في الاعلى

وجزيئات اصغر في الاسفل [39] [40] [41] .

10-2 : الفعالية الحيوية للمركبات المستخدمة :

أجريت دراسات عديدة على جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم ، (TiO₂) في مكافحة البكتيريا والتلوث الميكروبي أكدت من خلالها أن قدرة الجسيمات النانوية مثل (TiO₂) الفائقة على تحليل المواد والمركبات العضوية يمكن تطبيقها في مجال الكائنات المجهرية microorganisms . وقد أوضحت التجارب التي أجريت لمعرفة تأثير جسيمات (TiO₂) النانوية في الخلايا المعروفة باسم الإيشيريشيا كولي المعوية Escherichia coli وفي دراسة أخرى ، أظهرت النتائج أن القضاء على نشاط خلايا وقدرة تلك الجسيمات على القضاء نهائياً على تلك الخلايا البكتيرية ، وذلك من خلال تعريضها لمدة أسبوع واحد لمصدر إشعاعي من الأشعة فوق البنفسجية ، وبكثافة بسيطة لا يزيد مقدارها على 1mw\ cm² وفي دراسة أخرى ، أظهرت النتائج أن القضاء على نشاط خلايا E.coli يمكن أن يتم تنشيطه بصورة أقوى وفي حيز زمني أقل ، إذا ما غلفت جسيمات (TiO₂) النانوية بأغشية نانوية رقيقة السمك ، مخلقة من فلزي النحاس أو الفضة. أكدت من خلالها أن وجود تلك الطبقات الفلزية الرقيقة على أسطح حبيبات (TiO₂) ، يضاعف من قدرتها في القضاء على تلك الخلايا الجرثومية ، حتى في عدم وجود الأشعة فوق البنفسجية. كما أجريت دراسة حديثة بهدف التعرف على قدرة الجسيمات النانوية لمادة (TiO₂) على قتل الفيروسات العالقة بالأجواء المغلقة و التي تزداد فيها أنشطة الفيروسات التي تصيب الجهاز التنفسي للإنسان . ومن خلالها تم توفير عوامل الحماية الصحية والبيئية اللازمة ، وذلك عن طريق استخدام أنواع مبتكرة من منقيات الجو التي تدخل مادة (TiO₂) في تصنيعها ، والتي من شأنها أن تقضي نهائياً على هذه الفئة من الفيروسات الخطيرة التي قد يكون من بينها الفيروس المعروف باسم إنفلونزا الخنازير (Swine Flu (H1N1) . وأجريت دراسة من خلالها إلى إنتاج أقنعة Masak خاصة ، تترسب على ألياف أنسجتها طلاءات نانوية من حبيباتها (TiO₂) القدرة على قتل فيروس (H1N1) ومنعه من التسلل والدخول إلى الجهاز التنفسي. وفي ظل ما توفره الخواص الكهروضوئية الفريدة التي تتمتع بها جسيمات (TiO₂) النانوية ، فقد وظفت في أعمال دهان وطلاء جدران غرف العمليات الجراحية ، وغرف المرضى بالمستشفيات ، حيث أثبتت التجارب الميدانية التي أجريت ، قدرة تلك الجسيمات في التعامل مع مختلف أنواع البكتيريا ، الميكروبات وبعض الفيروسات - باعتبارها مواد عضوية - التي قد تتراكم على أسطح تلك الجدران ، في القضاء عليها. [4]

الفصل الثالث

الجزء العملي

Chapter Three

3-1 : المقدمة:

تم في هذا الفصل وصف المواد المستعملة والاجهزة والمعدات المستخدمة في تصنيع وتحضير الجسيمات النانوية (TiO₂) فضلا عن وصف الاجهزة المستخدمة في دراسة خصائص وتوصيف الجسيمات النانوية.

المواد المستعملة

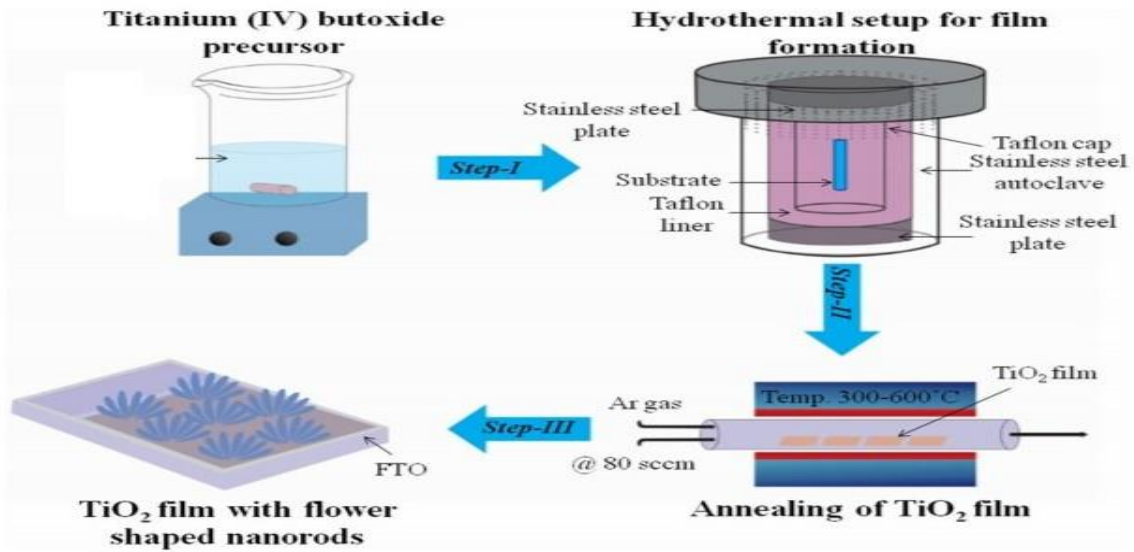
النقاوة	الشركة المصنعة	المادة
97%	Sigma-Aldrich	Titanium(IV)isopropoxide
96%	Hayman Kimia	Ethanol
97.5%	THOMAS BAKER	Sodium hydroxide
98%	-----	Distilled water

3-2 : الاجهزة والادوات المستعملة في تحضير الجسيمات النانوية:

- Beaker دورق
- Hydrothermal جهاز
- Hot oven الفرن الحراري
- Flask قارورة
- Digital balance ميزان رقمي
- شريط اختبار (PH)
- Pipettes الماصة
- Spatula ملعقة
- crucible البوتقة
- Special Tubes انابيب خاصة
- Desiccator المجفف
- Dropper قطارة
- Magnetic stirrer محرك مغناطيسي

3-4 : طريقة تحضير جسيمات TiO₂ النانوية:

خطوات التحضير كما موضحة في الشكل (1-3) حيث تم تحضير هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز M (0.2) وذلك من خلال حساب عدد الغرامات اللازمة لتحضير ml (50) باستخدام جهاز ال (balance Digital) لحساب g (0.8) من هيدروكسيد الصوديوم وتم وضعها في Beaker واطافة ml (50) من الماء نوع (Dw) ثم بعد ذلك تم باستخدام (dropper) اخذ ml (5) من محلول (Titanium(IV) isopropoxide) TTIP Ti {OCH (CH₃)₂}₄ تم وضعها في Beaker بعد ذلك تم وضع ماء (Dw) ml 100 في Beaker على جهاز (magnetic stirrer). ثم تم اضافة ال ml (5) من محلول Titanium(IV) isopropoxide بشكل متدرج مع ابقائها لمدة ساعتين لحين الحصول على محلول متجانس ثم بعد ذلك تم اضافة هيدروكسيد الصوديوم بشكل متدرج الى ان اصبح (PH) المحلول (7) وبعدها تم وضع المحلول جهاز (Hydrothermal) ثم تم وضعه في الفرن بدرجة حرارة 200 درجة سيليزية لمدة 24 ساعة بعدها تم غسل المحلول لانه تم ملاحظه ارتفاع PH المحلول بعد استخدام الفرن حيث تم استخدام الماء (Dw) للغسل مرتين باستخدام الطرد المركزي في كل مرة وبعدها تم استخدام الايثانول للغسل حيث تم تحضيره باخذ ml (5) من الايثانول مع ml (30) من الماء وتم غسل المحلول لمرة واحدة للحصول على pH متعادل .



الشكل (1-3): خطوات التحضير تحضير جسيمات TiO₂ النانوية.

وتم اعداد محلول اخر بنفس الخطوات لكن باستخدام المحلول عند (PH=11) تم وزن العينة بعد وضعها في البوتقة وبعد ذلك وضعت العينة الاولى في Oven بدرجة حرارة 350 c^0 لمدة 5 ساعات و بعد ذلك تم تبريدها في ال Desiccator لمدة 25 دقيقة و وزنت العينة وتم ملاحظة نقصان وزن العينة دليل على انها تم تنقيتها وبعدها وضع العينة الثانية بنفس الخطوات ولكن بدرجة حرارة 400 c^0 .

3-5 : الاجهزة المستخدمة لتوصيف جسيمات TiO_2 النانوية :

1- حيود الاشعة السينية -X-ray diffraction (XRD): هي تقنية فعالة وغير اتلافية لتحليل المواد البلورية , حيث انها توفر معلومات حول التراكيب البلورية والاطوار والاتجاهية المفضلة للبلورات وبقية المعاملات التركيبية للمواد مثل الحجم البلوري crystallite size للمواد النانومترية Nanomaterials والمواد الاعتيادية وثابت الشبكة البلورية. ان نمط حيود الاشعة السينية يعتبر كبصمة اصبع الابهام لتشخيص المادة من خلال مقارنة مخطط المادة العينة مع قاعدة المعلومات العالمية القياسية مثل (ICDD) International Center of Diffraction Data والذي يعطي التفاصيل التركيبية للمادة. منظومة حيود الاشعة السينية (XRD) المستخدمة موضحة في الشكل (2-3) المنظومة من طراز: -021 (26651864), الشركة المصنعة (Day Petronic) في جامعة طهران .



الشكل (2-3): حيود الاشعة السينية (XRD) الموجودة في جامعة طهران .

2- مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV-visible spectrophotometer (UV-vis) : يستعمل مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لقياس الامتصاصية او الكثافة الضوئية لمادة كيميائية معينة وعادة المادة المدروسة هي عبارة عن محلول . حيث تسبب الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي في انتقال الالكترونات من مدار مملوء الى مدار اخر غير مملوء بطاقة اعلى وسوف يمتص جزء من هذا الشعاع . مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-vis) المستخدم في بحثنا موضح في الشكل (3-3) موديل الجهاز : Duetta, الشركة المصنعة: شركة (Horiba) اليابانية موجود في جامعة الأنبار كلية العلوم التطبيقية-هيت



الشكل (3-3): مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-vis) المستخدم والموجود في جامعة الأنبار كلية العلوم التطبيقية-هيت .

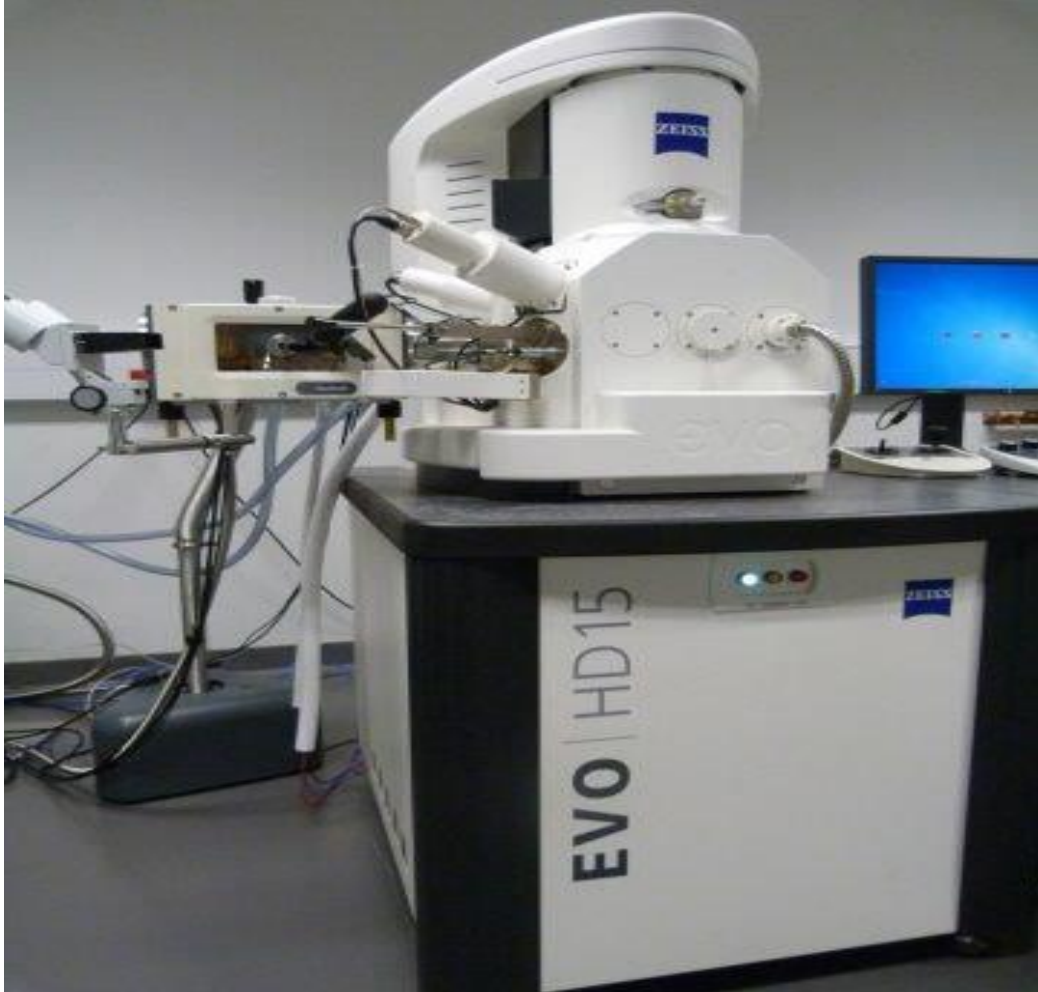
3 - المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy: من اكثر التقنيات شيوعا والمستخدمه بشكل واسع في تشخيص التراكيب النانوية والمواد النانوية ويمكن استخدام SEM بفعالية لتشخيص العينات وبدرجة وضوح تصل الى بضعة نانومتترات وتكبير صورة يتراوح ما بين تقريبا 10 الي 300000 مرة بالاضافة الى المعلومات التي يمكن الحصول عليها حول السمات السطحية (Surface Topography). المجهر الالكتروني الماسح SEM المستخدم في بحثنا موضح في الشكل (3-4) من طراز: (ZEISS-supra 40 vp/gemini column) الشركة المصنعة: (carl-zeiss) في ألمانيا موجود في جامعة طهران .



الشكل (3-4) : المجهر الالكتروني الماسح SEM الموجود في جامعة طهران .

4- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية Energy dispersive X-ray

(EDX)spectroscopy: يمكن أيضاً تحليل منطقة العينة التي تم تقييمها بواسطة تحليل SEM لتحديد العناصر المحددة التي تشكل منطقة العينة باستخدام التحليل الطيفي لتشتت الطاقة (EDX). تتبع الأشعة السينية أيضاً من سطح العينة ، والتي تحمل توزيعاً فريداً للطاقة فريداً للعناصر الموجودة في العينة. يتم الكشف عن هذه الأشعة السينية باستخدام كاشف EDX لإعطاء معلومات أساسية عن العينة. يوفر EDX بيانات عن التركيب الكيميائي للعينة ويوفر بيانات إضافية عن الخصائص التي لوحظت في الصور المجهرية SEM. هذه التقنية المدمجة تسمى تحليل SEM-EDS أو SEM-EDX.



الشكل (3-5) : مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية(EDX)الموجود في جامعة طهران

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

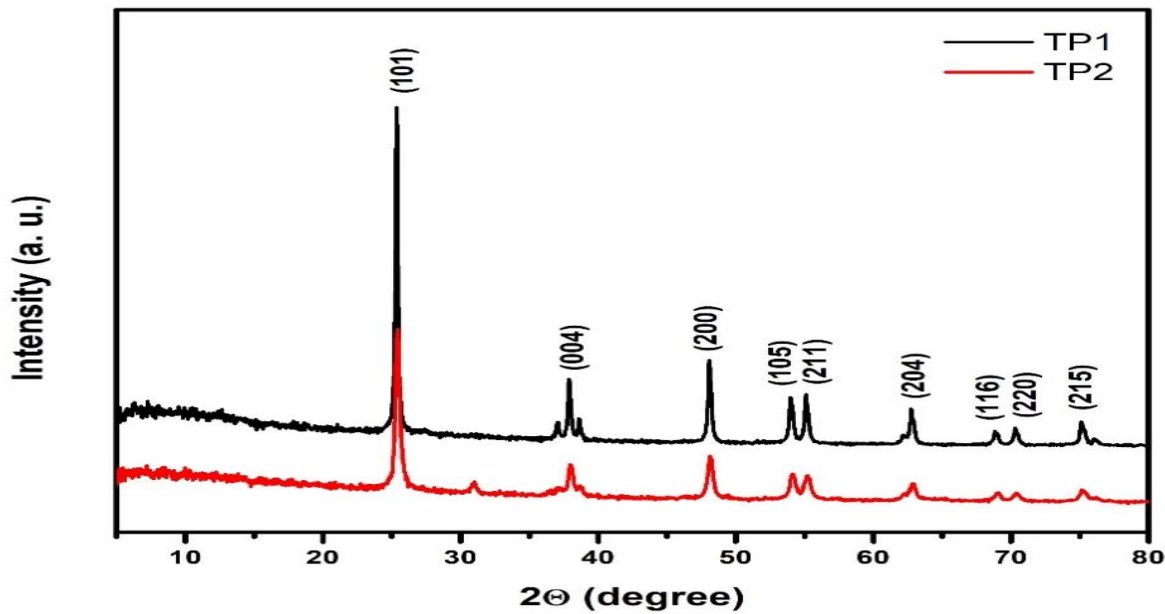
Chapter Four

4-1: المقدمة:

يتناول هذا الفصل تشخيص وتحليل قضبان TiO_2 النانوية المحضرة تحت ظروف مختلفة للأس الهيدروجيني (PH=7) ، (PH=11) . من خلال عدت تقنيات منها: تقنيات حيود الأشعة السينية (XRD) التي تعطي معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي، وتقنية مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وكذلك مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية(EDX).

4-2 : تحليل حيود الأشعة السينية X-ray diffraction :

يوضح الشكل (1-4) نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لقضبان TiO_2 النانوية المُصنَّعة والمحضرة تحت ظروف مختلفة للأس الهيدروجيني (PH) . تم الحصول على القمم عند قيم 2θ : $25.1^\circ, 37.9^\circ, 48.2^\circ, 54.0^\circ, 55.2^\circ, 62.8^\circ, 68.7^\circ, 70.1^\circ$ & 75.1° المناظرة الى المستويات البلورية (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 1) ، (2 1 5)، (2 2 0)، (6) مشيرة الى تشكل TiO_2 بطور (anatase) . تتوافق النتائج المستحصلة جيداً مع البطاقة القياسية JCPDS رقم 21-1272. ولم يتم الكشف عن قمم الحبيد الناجمة عن وجود شوائب أخرى، مما يعني درجة عالية لنقاوة للعينات [49].

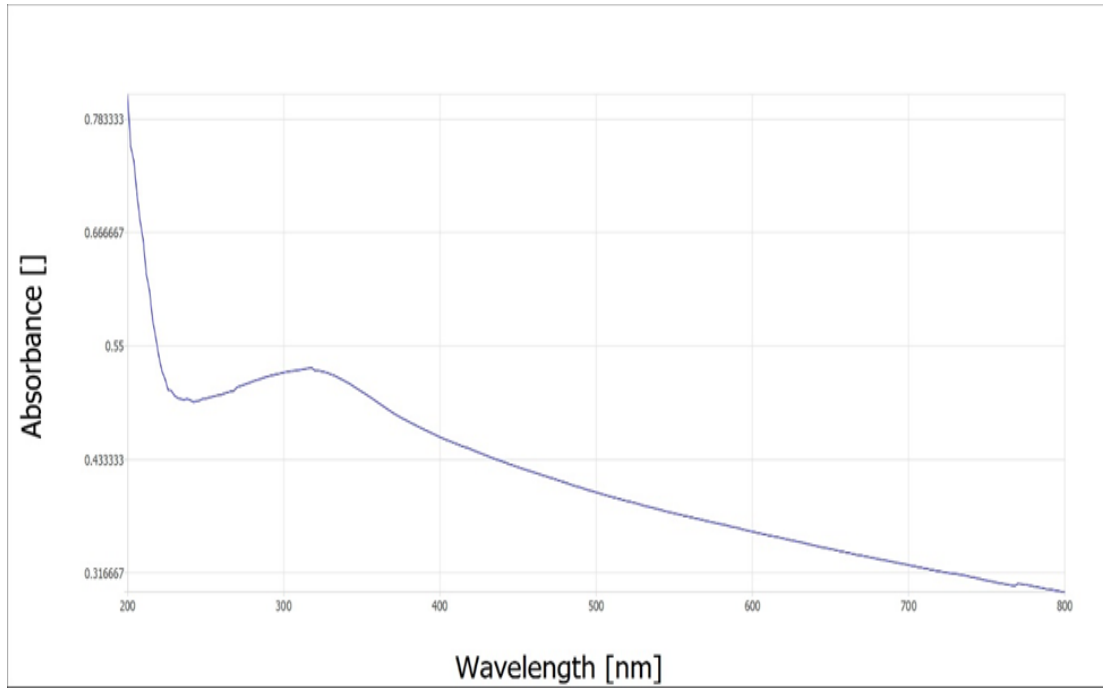


شكل (1-4) : نمط حيود الأشعة السينية لقضبان TiO_2 النانوية النقية المحضرة عند

ظروف مختلفة للأس الهيدروجيني (PH=7) ، (PH=11) .

3-4 : التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis):

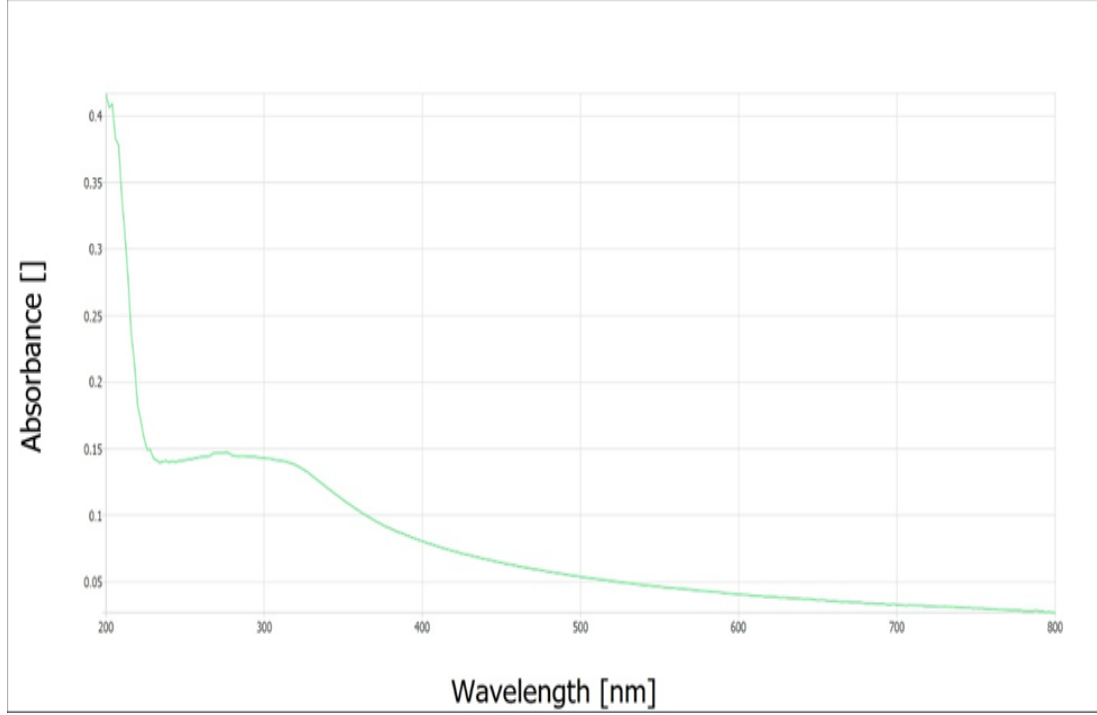
تم استخدام تقنية التحليل الطيفي لامتناص (UV-Vis) لتحليل الخواص البصرية للعينة الأولى (TP1) عند (PH =7). يلعب حجم الجسيمات النانوية دورًا مهمًا في تغيير خصائص المواد بالكامل. وبالتالي يصبح تطور حجم الجسيمات النانوية ضروريًا للغاية لاستكشاف خصائص المواد [47]. تم قياس أطراف الامتناص البصري ضمن نطاق 800-200 نانومتر باستخدام مطياف (UV-Vis). يظهر طيف امتصاص القضبان النانوية لـ TiO_2 في الشكل (2A-4) ببيّن ذروة امتصاص عند حوالي 330 نانومتر.



الشكل (2A-4): طيف الامتناص للأشعة المرئية وفوق البنفسجي (UV-Vis) لقضبان TiO_2 النانوية المحضرة عند (PH=7).

تم استخدام تقنية التحليل الطيفي لامتناص (UV-Vis) لتحليل الخواص البصرية للجسيمات ذات الحجم النانوي للعينة الثانية (TP2) عند (PH =11). يلعب حجم الجسيمات النانوية دورًا مهمًا في تغيير خصائص المواد بالكامل. وبالتالي يصبح تطور حجم الجسيمات النانوية ضروريًا للغاية لاستكشاف خصائص المواد [47]. تم قياس أطراف الامتناص البصري ضمن نطاق

200-800 نانومتر باستخدام مطياف (UV-VIS). يظهر طيف امتصاص قضبان TiO_2 النانوية في الشكل (2B-4) يبين ذروة امتصاص عند حوالي 310 نانومتر.

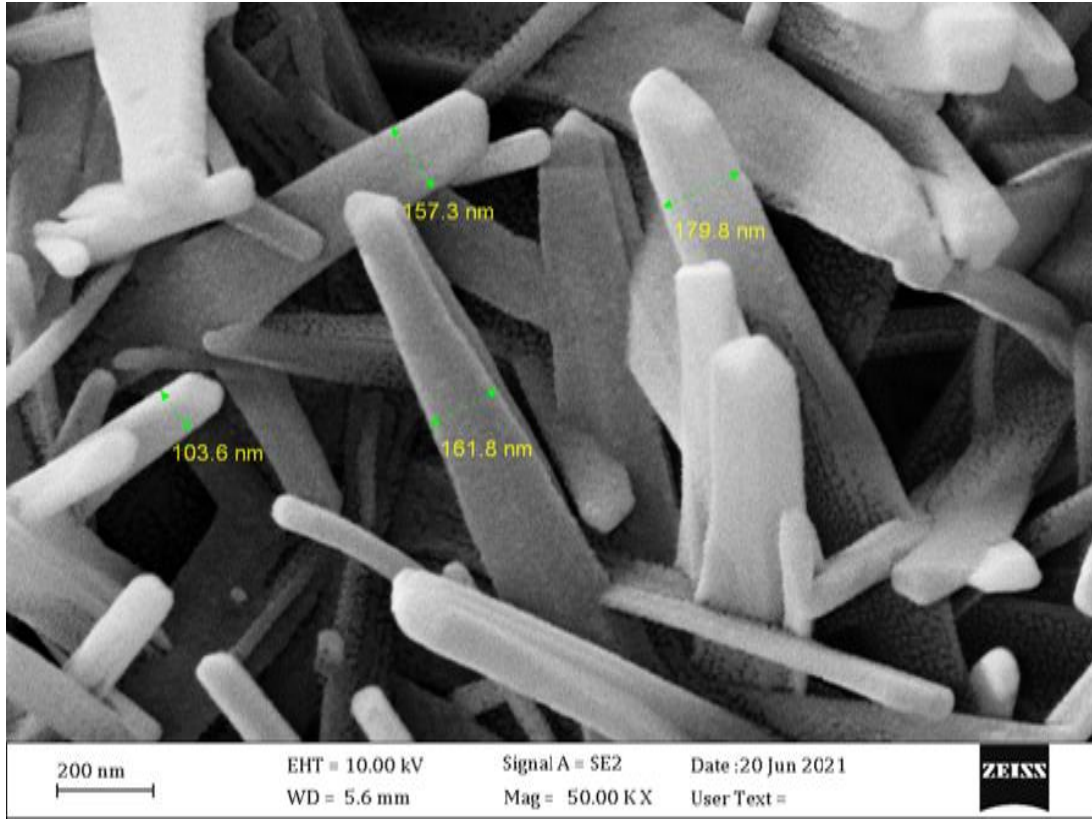


الشكل (2B-4) : طيف الامتصاص للأشعة المرئية وفوق البنفسجي (UV-Vis) لقضبان TiO_2 النانوية المحضرة عند (PH=11).

عند زيادة القاعدية لوحظ وجود انحراف في قمة موقع λ_{max} نحو الاطوال الموجية الصغيرة اي حدوث ازاحة زرقاء Blue Shift وهذا يدل على حدوث انخفاض بالحجم الحبيبي وهذا ما ستظهره نتائج المجهر الالكتروني [31].

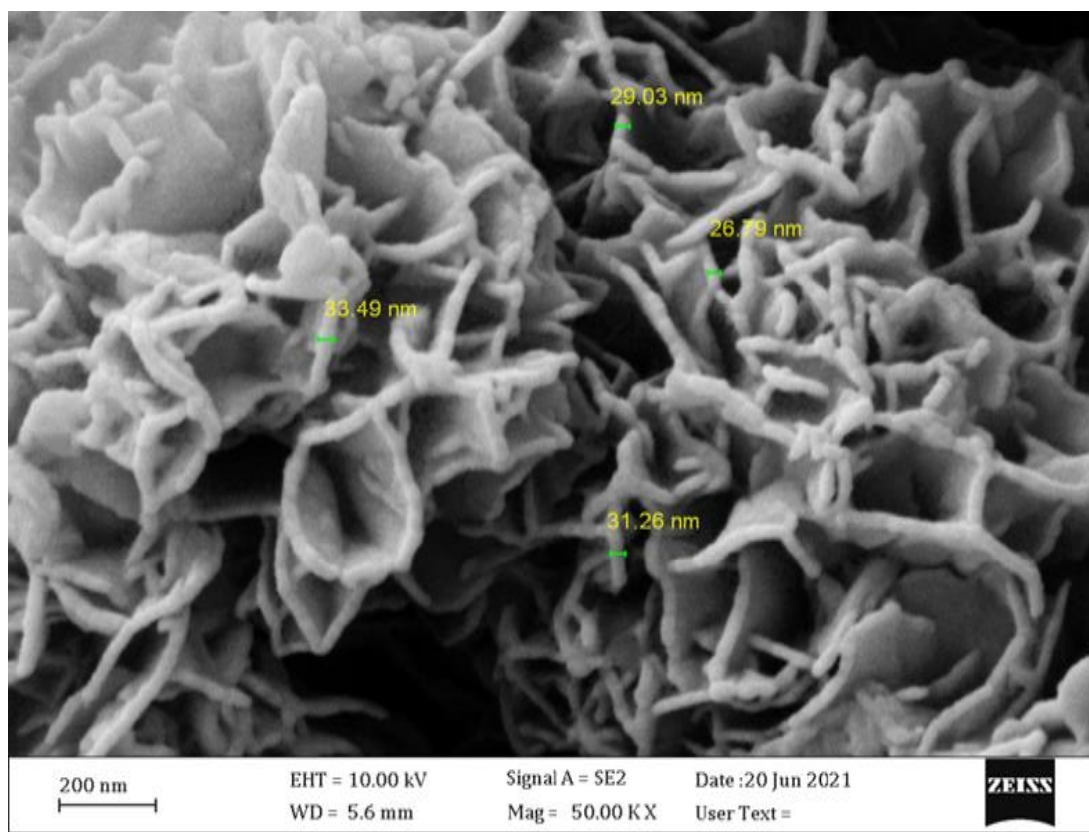
4-4 : تحليل صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يبين الشكل (3A-4) صور SEM لقضبان TiO_2 النانوية nanorods المحضرة في درجات حرارة تليد عند درجة حرارة 400 درجة مئوية لفترة 5h. تكشف صور SEM أن الجسيمات النانوية قد تكثرت بنجاح بأشكال متجانسة تشبه القضبان بأحجام مختلفة. أظهرت النتائج أن التغيرات في متوسط أطوال القضبان تُعزى إلى حقيقة أن درجة حرارة التحضير تزيد من عدد النوى المتكونة أثناء وقت التفاعل [48]. بالإضافة إلى ذلك ، لوحظ أن أحجام جسيمات (TiO_2) (157.3-103.6) نانومتر عند درجات حرارة التوليف 400 درجة مئوية ودرجة الحموضة حوالي (PH=7) .



الشكل (3A-4): صورة SEM لقضبان TiO_2 المحضرة عند (PH=7) .

يبين الشكل (3B-4) صور SEM لعينات ل (TiO_2) المحضرة في درجات حرارة تليد 400 درجة مئوية لفترة 5h. تكشف صور SEM أن الجسيمات النانوية قد تكثرت بنجاح بأشكال متجانسة تشبه الزهري بأحجام مختلفة عبر هذه العملية. أظهرت النتائج أن التغيرات في متوسط أطوال القضبان تُعزى إلى حقيقة أن درجة حرارة التحضير تزيد من عدد النوى المتكونة أثناء وقت التفاعل [48]. بالإضافة إلى ذلك ، لوحظ أن أحجام جسيمات (TiO_2) (26.79 - 33.49 نانومتر عند درجات حرارة التوليف 400 درجة مئوية ودرجة الحموضة حوالي (PH=11) .

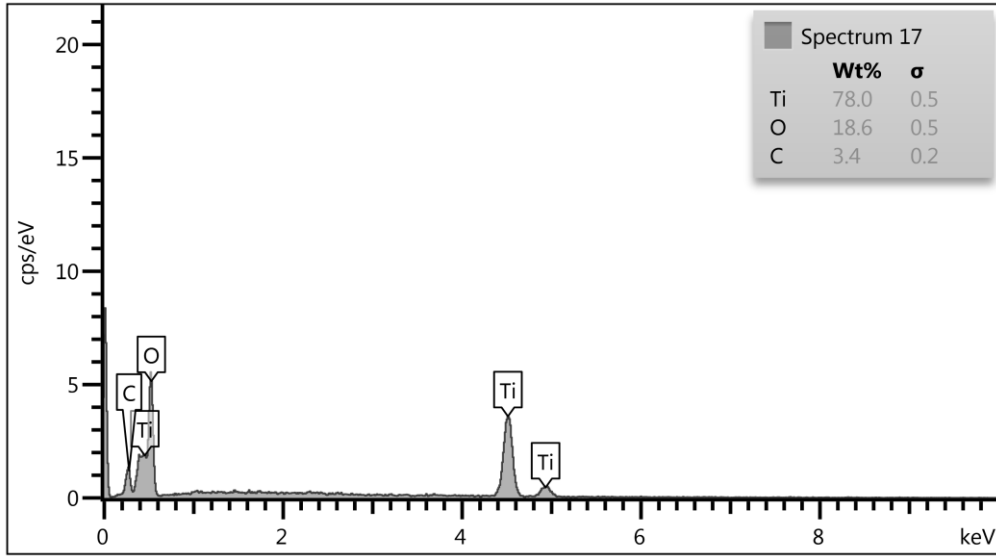


الشكل (3B-4): صورة SEM ل TiO_2 المحضرة عند (PH=11) .

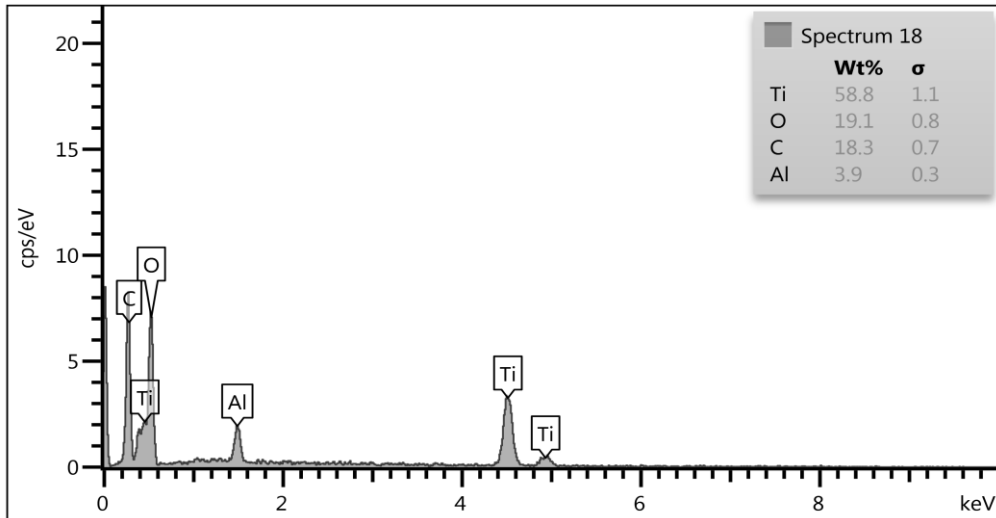
من الشكلين (3A-4) (3B-4) ، يلاحظ تأثير زيادة القاعدية على الشكلين حيث ان حجم القضبان النانوية انخفض بزيادة القاعدية اي انخفاض الحامضية ومما يدل على تحسين خصائص القضبان النانوية [33].

4-5: تحليل مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

تم اجراء تحليل نوعي وكمي للعناصر المكونة لنماذج التي تم تصنيعها ويلاحظ من الشكل وجود التيتانيوم Ti بنسبة 78% و الاوكسجين O بنسبة 18% اشارة جيدة على وجود مركب ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 فضلاً عن وجود عناصر مثل الكربون والذي يكون مصدره تيتانيوم ايزوبيروكسيد (TTIP) $Ti \{OCH (CH_3)_2\}_4$ المستخدم كمادة أولية للحصول على مركب ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 .



الشكل (4-4A) : صورة (EDX) لقضبان TiO_2 المحضرة عند (PH=7) .



الشكل (4-4B) : صورة (EDX) لقضبان TiO_2 المحضرة عند (PH=11) .

4-6: الاستنتاجات والتوصيات

من النتائج الموضحة في اعلاه نستنتج ما يلي:

- تحضير لقضبان TiO_2 النانوية ذات طبيعة بلورية و بطور (anatase) .
- قيمة الأس الهيدروجيني (PH) لها دور فاعل ومؤثر في تحديد قيمة الطول الموجي ($max\lambda$) الذي تحدث عنده ظاهرة رنين البلازمون السطحي (SPR) في طيف (UV-Vis) لقضبان TiO_2 النانوية.
- حدوث ازاحة زرقاء في موقع ($max\lambda$) مع زيادة القاعدية مما يدل على انخفاض الحجم الحبيبي لقضبان TiO_2 النانوية.
- انخفاض الحجم الحبيبي لقضبان TiO_2 النانوية مع ارتفاع قيمة الأس الهيدروجيني (PH).
- زيادة القاعدية تتكثف حبيبات TiO_2 النانوية لتعطي شكلا زهريا.

نظرا لضيق الوقت وعدم توفر التقنيات الحديثة في العراق الأمر الذي اثر على استكمال جوانب مختلفة من البحث نوصي بما يلي:

- دراسة الفعالية التثبيطية لقضبان TiO_2 النانوية المضادة لبعض الاحياء المجهرية مثل البكتريا والفطريات.
- تشكيل قضبان TiO_2 النانوية بظروف تحضير مختلفة مثل حرارة وزمن تفاعل وضغط وقيم اضافية للأس الهيدروجيني (PH).
- تحضير قضبان نانوية من مركبات مختلفة.



References

المصادر



References

[1] Joseph , T. and Morrison M. , "**Nanotechnology in Agriculture and Food Institute of Nanotechnology** ",(2006).

[2] Zhang , W. ,"Nanotechnology for Water Purification and Waste Treatment ,(2005).

[3] باشا ، أحمد , "مستقبلات الفيزياء في عالم متغير " ، دار الرشاد, (2010) .

[4] الاسكندراني ، محمد , " تكنولوجيا النانو من اجل غد أفضل " ، عالم المعرفة ، الكويت, (2010) .

[5] حجازي، أحمد , " تكنولوجيا النانو الثورة التكنولوجية الجديدة " ، دار كنوز المعرفة للنشر والتوزيع ، الأردن, (2012).

[6] عبد الله احمد عبد الله حسب الله, "تأثير تطبيقات تقنية النانو على المواد المستخدمة في الواجهات الخارجية للمباني " , جامعة القاهرة ، كلية الهندسة، أطروحة ماجستير, (2015).

[7] علا حربة ، " العمارة في ظل تقنية النانو " , كلية العمارة , جامعة البعث، مجلة جامعة البعث ، المجلد 39 ، العدد 18، (2017) .

[8] فؤاد نمر الرفاعي "مفاهيم أساسية في تقنية النانو" , كلية العلوم ، جامعة ذي قار, (2016).

[9] العلي ، ليلي ، " التقانة النانوية في الطب النانوي " ، مجلة القدم العلمي ، العدد (66)، (2009).

[10] حسن عز الدين بلال , " النانو وتطبيقاته " , (2015) .

[11] عطا حسن درويش ، هاله حميد عمرة: " مستوى المعرفة بتطبيقات النانو تكنولوجي " ، كلية التربية ، جامعة غزة ، مجلة الجامعة الإسلامية للدراسات التربوية والنفسية ، مجلد 26 ، العدد 1 ، رقم الصفحة (200- 229) ، (2017) .

[12] أمل إبراهيم لبد ، إثراء بعض موضوعات مناهج العلوم بتطبيقات النانوتكنولوجي و أثره على مستوى الثقافة العلمية " ، كلية التربية ، جامعة الأزهر ، أطروحة ماجستير ، (2013).

[13] الصالحي، محمد و الضويان، عبدالله ، "مقدمة في تقنية النانو" ، جامعة الملك سعود ، المملكة العربية السعودية، (2007).

[14] سعد قيس حسين، علي عبد الحسين طه ، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 " ، كلية العلوم ، جامعة القادسية ، (2018).

[15] هلور سارة، تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأنايب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 " ، كلية العلوم الدقيقة ، جامعة قسنطينة، أطروحة ماجستير ، (2013) .

[16] ميساء توفيق علوش ، التخليق الحيوي للجسيمات النانوية وتطبيقاتها في مجال مكافحة الآفات الزراعية" ، كلية الصيدلة، جامعة البعث ، مجلة وقاية النبات العربية، المجلد 38 ، العدد 4 ، رقم الصفحة (267- 280) ، (2020).

[17] رياض سامي عنتر، رافع عبد الله منيف، فارس صالح عطاالله ، دراسة التأثير المولاري على الخصائص التركيبية لاوكسيد التيتانيوم TiO_2 المحضر بطريقة *Sol-Gel* " ، (2016).

[18] M.M Viana ,V.F Soares, N.D.S. Mohallemm , " *Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles* ", (2010).

[19] قاسم محمد صحن، قريش عباس كاظم، الاء عبدالزهرة ناجي، بشرى اسماعيل ، " تحضير اوكسيد التيتانيوم النانوي وتصنيع غشاء رقيق نانوي "، (2013).

[20] خديجة عبيس الخالدي, "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2 ". (2018).

[21] R.S. Dubeya , Katta Venkata Krishnamurthyb, Shyam Singhc. , " *Experimental studies of TiO_2 nanoparticles synthesized by sol–gel and solvothermal routes for DSSCs application* " , (2019).

[22] رحيم عبد جبر، وئام سامي، "حساب فجوة الطاقة المباشرة لغشاء (TiO_2) النقي والمشوب المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري " , (2008).

[23]Nehru, Hariharan, Srinivasan, " *Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanoparticles Using Cynodon Dactylon Leaf Extract for Antibacterial and Anticancer* ", (A549 Cell Lines) Activity, (2017).

[24] عدوية جمعة حيدر, زينب ناصر جميل ,سمر يونس طه , تحضير جسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية بطورين كمضافات للصبغ المحلية " , (2016).

[25] بسمة عباس جبار, "دراسة التحليلات الطيفية للـ TiO_2 المشوب بعنصر الاتربة النادرة والمحضر بطريقة الـ *Sol–Gel* " , جامعة بغداد ، كلية العلوم , (2020).

[26] سيتي نجاح . " لدراسة البنى النانومترية لأوكسيد التيتانيوم تطبيق الكهروكيميائية الضوئية " , جامعة الاخوة منتوري ، كلية العلوم الدقيقة ، اطروحة ماجستير , (2015).

[27] Jussila, Henri; Yang, He; Granqvist, Niko; Sun, Zhipei, " *Surface plasmon resonance for characterization of large–area atomic–layer graphene fil* ", Optica, 3, (2), pp: 151, (2016).

[28] González–Díaz, Juan B.; García–Martín, Antonio; García–Martín, José M.; Cebollada, Alfonso; Armelles, Gaspar; Sepúlveda, Borja; Alaverdyan, Yury; Käll, Mikael , " *Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches*

with Enhanced Magneto–OpticalActivity " , Small,4, (2),pp:202, (2008).

[29] Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A., "**Surface plasmon enhanced silicon solar cells**", J. Appl. Phys. 101 (9): 093105,(2007).

[30] Maria Kaliva, Maria Vamvakaki, "**Polymer Science and nanotechnology**" , Materials Science and Technology , PP:401–433,(2020).

[31] Archana Yadav and T. Theivasanthi and P. K. Paul and K. C. Upadhyay, "**Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles from Plant Growth Promoting Rhizobacteria Pseudomonas sp**", Int. J. Curr. Microbiol.App.Sci , 4,(8),PP: 1057–1068,(2015).

[32] R.A. Shanksm, "**Characterization of nanostructured materials**", in: S. Thomas, R. Shanks, S. Chandrasekharakurup (Eds.). "Nanostructured Polymer Blends", William Andrew Publishing, Oxford, pp: 15–31 (Chapter 2), (2014).

[33] P.H. Salame, V.B. Pawade, B.A. Bhanvase, "**Characterization tools and techniques for nanomaterials** ", in: B.A Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashokkumar (Eds.). "Nanomaterials for Green Energy", Elsevier, pp: 83–111, (Chapter 3), (2018).

[34] محمد بندر عبد الواحد ، دراسة حركية جزيئات الفضة النانوية المحضرة وتقديرها بالطرائق الطيفية " ، جامعة الانبار , كلية العلوم - قسم الكيمياء ، أطروحة ماجستير (2020).

[35] D. Titus, E James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, "Nanoparticle characterization techniques", in: A.K. Shukla, S. Iravani (Eds.), "**Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles**", Elsevier, pp. 303–319, (Chapter 12),(2019).

[36] Y. Jusman, S. Cheok Ng, and N. A. A. Osman, "**Investigation of CPD and HMDS Sample Preparation Techniques for Cervical Cells in Developing Computer–Aided Screening System Based on FE–SEM/EDX**", The Scientific World Journal, 289817, pp: 1–11,(2014).

[37] عطا حسن درويش ، هاله حميد عمرة: " مستوى المعرفة بتطبيقات النانو تكنولوجي " ، كلية التربية ، جامعة غزة ، مجلة الجامعة الإسلامية للدراسات التربوية والنفسية ، مجلد 26 ، العدد 1 ، رقم الصفحة (200 – 229) ، (2017) .

[38] Joseph Goldstein., " Scanning Electron Microscopy and X– Ray Microanalysis", Springer. ISBN 978–0–306–47292–3,(2003).

[39] Berne, B.J.; Pecora, R., "**Dynamic Light Scattering**", Courier Dover Publications, ISBN 0–486–41155–9,(2000).

[40] Chu B. , "**Laser Light Scattering**". Annual Review of Physical Chemistry. 21 (1): 145, (2005).

[41] Pecora.R. , "**Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions**", The Journal of Chemical Physics. 40 (6): 1604,(2000).

[42] D. Titus, E James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan. "**Nanoparticle characterization techniques**", in: A.K. Shukla, S. Iravani

(Eds.), "Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles", Elsevier, pp: 303–319 (Chapter 12),(2019).

[43] P.H. Salame, V.B. Pawade, B.A. Bhanvase. ,” ***Characterization tools and techniques for nanomaterials*** ", in: B.A Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashakkumar (Eds.), ***Nanomaterials for Green Energy***, Elsevier, pp: 83–111, (Chapter 3).(2018).

[44] R.A. Shanks. "Characterization of nanostructured materials", in: S. Thomas, R. Shanks, S. Chandrasekharakurup (Eds.), "***Nanostructured Polymer Blends***", William Andrew Publishing, Oxford, pp: 15–31, (Chapter 2),(2014).

[45] محمد بندر عبد الواحد, " ***الدراسة حركية جينات الفضة التنمية المحضرة وتفسيرها بالطرائق التطبيقية*** ", كلية العلوم- قسم الكيمياء، جامعة الأنبار، أطروحة ماجستير (2020).

[46] Y. Jusman, S. Cheok Ng, and N. A. A. Osman,” ***Investigation of CPD and HMDS Sample Preparation Techniques for Cervical cells in Developing Computer – Aided Screening System Based on FE – SEM / EDX*** ", The Scientific World Journal , 289817 , pp : 1–11, (2014).

[47] Renata Dobrucka. ,”***Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Echinacea purpurea Herba***”, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 16, (2),pp: 753–759,(2017).

[48] Fievet F., Lagier J. and Figlarz M.,” ***Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process***”, Mrs Bulletin, 14,pp:29–34, (1989).

[49] J.N. Nian, H. Teng. ,”***Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor***”, J. Phys. Chem. B 110,pp; 4193–4198,(2006).

[50] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida,” ***Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂***”, J. Mater. Chem. 11; 1694–1703,(2001).

Abstract

In this paper, TiO₂ nanorods were prepared using hydrothermal method under high pressure and temperature conditions, which resulted in recrystallization of the material. It is a simple and powerful process to obtain films that grow on a titanium sample ranging from hundreds of nanometers to micrometres. The effect of pH on the properties of the samples examined was studied through several techniques, including: X-ray diffraction (XRD) technique to investigate the Crystal structure, chemical composition, UV-visible spectroscopy and UV-Vis absorption spectroscopy to confirm the formation of TiO₂ nanorods, as well as scanning electron microscopy (SEM) technique to study the morphology of the nanomaterial such as surface topography, composition, shape, size and distribution of nano-components. The X-ray diffraction (XRD) technique confirmed the crystalline nature of the TiO₂ nanorods and indicated the formation of TiO₂ in the (Anatase) phase with a high degree of purity for the samples. The optical absorption spectra were measured within the range of 200-800 nm using a (UV-Vis) spectrometer. The absorption peak of the first sample was (TP1) at PH = 7) at about 330 nm, while the second sample (TP2) at PH = 11) showed an absorption peak at about 310 nm. When the basicity is increased, It was noticed when the basal increases, there is a shift at the peak site, $\max\lambda$, towards the small wavelengths, that is, the occurrence of a blue shift. The results of scanning electron microscopy (SEM) showed that the sizes of (TiO₂) nanorods prepared at PH=7) were (103.6-157.3 nm), while the sizes of (TiO₂) nanorods prepared at PH=11) were (26.79-33.49 nm). This confirms the agreement of the results of (UV-Vis) with the results of (SEM) .

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Anbar
College of Applied Sciences / Heet
Department of Biophysics



Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials

Search submitted to

The Council of the College Applied Sciences / Heet - University of Anbar
as Partial Fulfillment of the Requirements for the Bachelor's degree in
Biophysics

By

Yasir Shihab Ahmed

Muhammad Yassin Khalil

Sarab Waleed Hammad

Safa Munther Ismail

Supervised By

prof.Dr. Ghassan Adnan Naim

Dr.Mawlood Maajal Ali

1442 A. H.

2021 A. D.