



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية نانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم مع اكاسيد عضوية ولا عضوية مع تطبيقاتها

رسالة مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

الطالبة / هند اسماعيل حسين

بكالوريوس علوم كيمياء / جامعة ديالى 2016 - 2017

إشراف

ا. د. فراس حبيب عبد الرزاق حمادي

2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مَّن نَّشَاءُ ۖ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

سورة يوسف (76)

إقرار المشرف على الرسالة

اشهد ان اعداد هذه الرسالة الموسومة ((تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية نانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم مع اكاسيد عضوية ولا عضوية مع تطبيقاتها)) قد جرى باشرافي في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع

الاسم : فراس حبيب عبد الرزاق حمادي

المرتبة العلمية : استاذ دكتور

التاريخ: 2021-7-10

إقرار رئيس القسم

اشارة الى التوصية المقدمة من الاستاذ المشرف ارشح هذه الرسالة الى المناقشة.

رئيس القسم

التوقيع:

الاسم : مصطفى كطان شنيشل

المرتبة العلمية : استاذ مساعد دكتور

التاريخ : \ \

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة ((تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية نانوية لثاني أكسيد التيتانيوم مع أكاسيد عضوية ولا عضوية مع تطبيقاتها)) قد قومت علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ :

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة ((تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية نانوية لثاني أكسيد التيتانيوم مع أكاسيد عضوية ولا عضوية مع تطبيقاتها)) قد قومت علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ :

إقرار المقوم اللغوي

اشهد ان هذه الرسالة الموسومة ((تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية نانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم مع اكاسيد عضوية ولا عضوية مع تطبيقاتها)) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من اخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الامر بسلامة الاسلوب وصحة التعبير.

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ:

الاهداء

إلى المعلم الأول وسيد الخلق وشفيع الأمة...محمد (صلى الله عليه وعلى اله وصحبه اجمعين)
إلى أظهر قلبين في حياتي... والديّ العزيزين.
إلى من بذل جهدا في مساعدتي وكان خير سند... عمي (ا. د. خليل اسماعيل رجيّه)
إلى من ساندتني معنويا ووقفت معي في كل كبيرة وصغيرة ومساندتها لي في هذا المشوار...ام زوجي
إلى من شجعني على مواصلة مسيرتي العلمية رفيق دربي... زوجي.
إلى سندي وعضدي ومشاطري أفرحي وأحزاني... اخواتي واخواني.
إلى من تسعد عيني برؤياهم... اطفالي.
أهدي اليكم هذا العمل ...
داعيا المولى- سبحانه وتعالى أن يتكلل بالنجاح والقبول من جانب اعضاء لجنة المناقشة المبجلين.

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين نبينا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

أما بعد:

فإنني أشكر الله عز وجل أوفر الشكر أن وفقني و أعانني على إتمام هذه الرسالة ، ثم أتقدم بكامل شكري وتقديري الى السيد المشرف (ا . د. فراس حبيب عبد الرزاق) على ما قدمه لي من علم نافع وعطاء متميز وارشاد مستمر ، وعلى ما بذله من جهد متواصل ونصح وتوجيه من بداية مرحلة البحث حتى اتمام هذه الرسالة ، ومهما كتبت من عبارات وجمل فان كلمات الشكر تبقى عاجزة عن ايفاء حقه فجزاه الله عني خير الجزاء ، فله مني الشكر كله والتقدير والاحترام.

وايمانا مني بالوفاء اتقدم بوافر شكري وتقديري لعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى ، والمتمثلة بالسيد العميد (الاستاذ المساعد الدكتور غالب إدريس عطية) والى رئاسة قسم الكيمياء المتمثلة (بالاستاذ الدكتور مصطفى كطان شنيشل) ولجميع ملاك قسم الكيمياء.

ويسرني أن اتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير الى عمي (ا . د. خليل اسماعيل رجييه) الذي مد لي يد العون وكان له الفضل بعد الله فيما وصلت اليه الان فلا أملك الا الدعاء له بطول العمر وحسن العمل وبلوغ الجنان.

كما اتقدم بالشكر الى من شجعتني وساعدتني على اتمام هذا العمل خالتي (تغريد) اطال الله عمرها .

ويسرني أن أقدم اوفر الامتنان الى من بذلوا كل جهد في سبيل سعادتي (عائلتي الكريمة) حفظكم الله وجزاكم الخير.

واتقدم بالشكر والامتنان الى من شاركني السراء والضراء زوجي واولادي.

والشكر الكثير إلى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح و الابداع ، إلى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا...صديقاتي (عذراء ، زينب).

وختاما اطرز خيوط الشمس اللامعة كلمات شكر ومن ماء الذهب كلمات عرفان الى كل من ساهم في مساعدتي لانجاز هذه الرسالة وفاتني اسمه لكم مني باقة شكر واحترام.

بارك الله بجهودكم جميعا وسدد بالخير والعطاء دربكم قد سعيتم وكان سعيكم مشكورا.

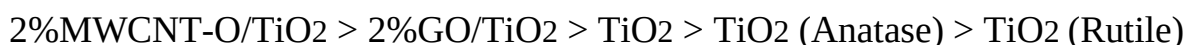
الباحثة.

الخلاصة:

تضمن العمل في هذا المشروع عدة مراحل وهي كما مبين في التفصيل الموجز الاتي :

المرحلة الاولى تفاعل ثايو كبريتات التيتانيوم مع نسب حجمية مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين (10%، 20%، 30%، 40% و 50%) لتحضير TiO_2 والذي عومل حراريا للتجفيف والكلسنة عند درجة 400 وثلث ساعات ثم اخذت العينة التي بينت اكبر نسبة للناتج وافضل فعالية والتي كانت 20% من بيروكسيد الهيدروجين حيث تم تغيير درجة الحموضة للمحلول (2 ، 4 ، 7 ، 10 ، 12 و 14) ووجد ان العينة المحضرة عند درجة حموضة $pH = 2$ هي الافضل . شخّصت هذه العينات التي تم اعدادها من خلال تغيير نسبة بيروكسيد الهيدروجين و تغيير درجة الحموضة بتقنية حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان وقورنت مع كل من المادة الاساس التي استخدمت في التحضير $TiOSO_4$ وطوري الانتيز والروتايل حيث لوحظ الفرق الواضح ما بين المادة الاساس والمادة المحضرة وكذلك لوحظ التركيب الناتج والمشابه لكل من طوري التيتانيوم والمتمثل بالانتيز والروتايل. قورنت العينات المحضرة مع بعضها البعض لانتخاب افضل عينة وذلك من خلال تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين وبتركيز وحجم لمحلول التفاعل ثابت حيث وجد ان العينة الافضل كانت عينة TiO_2 التي تم اعدادها باضافة 20% من بيروكسيد الهيدروجين وعند درجة حموضة 2 حيث كانت هي الافضل .

المرحلة الثانية تضمن تحميل TiO_2 المعد من المرحلة الاولى على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المفعلة مسبقا بمزيج من H_2O_2/H_2SO_4 وكذلك الكرافيت وهو الاخر تم تفعيلة بنفس الطريقة وكانت النسب المستخدمة (2%، 2.5%، 3%) . النتائج بينت العينة المحملة على 2% من $MWCNT-O$ وكذلك GO كانت هي الافضل في تفاعل الازالة اللونية بالامتزاز والازالة اللونية المحفزة ضوئيا لصبغة الايوسين الصفراء وهنا ايضا تمت عملية تشخيص كل النسب المحملة بتقنيتي حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان. اما ترتيب الافضلية في الفعالية فكانت كالاتي :



في الاحتمالين كانت كفاءة الازالة اللونية للكرافيت المؤكسد وانابيب الكربون المفعلة افضل منها.

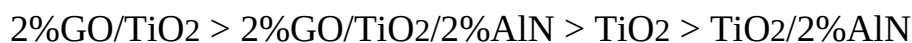
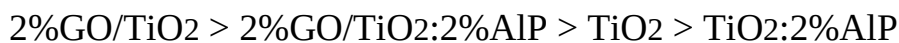
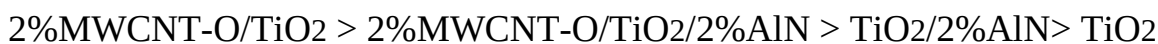
المرحلة الثالثة كانت تتضمن جزئين الاول تحميل TiO_2 بالفضة النانوية والالمنيوم النانوي وبنفس النسبة التي شهدت الافضلية للمرحلة الثانية والتي كانت 2% اما الجزء الثاني فكان يتضمن اضافة غير مباشرة للمادة النانوية من خلال تفاعل الترسيب الضوئي للفضة من نترات الفضة وتفاعل الترسيب الكيميائي للالمنيوم من كلوريد الالمنيوم. تم تشخيص المتراكبات الثنائية بنفس التقنيتين كما درست الفعالية للازالة اللونية في تفاعل التحفيز الضوئي فكانت الافضلية: -



المرحلة الرابعة تضمنت تحضير المركبات الثلاثية والتي فحصت ايضا بتقنية حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان وكذلك فحصت بعض المتراكبات بتقنية المجهر الالكتروني الماسح والذي بين تفاصيل تتعلق بطبيعة تواجد المواد المحضرة حيث تدرجت مابين المحافظة على الحجم باقل تكتل بلوري الى تراكيب ات تكتلات كبيرة وعلى وجه الخصوص المتراكبات الثنائية والثلاثية مع الالمنيوم بحالتيه وهو مالم يلاحظ مع الفضة كما درست فعاليتها لازالة صبغة الايوسين الصفراء حيث هي الاخرى بينت الترتيب الاتي:



اما بالنسبة الى المتراكبات مع الالمنيوم وفي كلا الحالتين كان الترتيب كما مبين في الاتي:



بينت النتائج نجاح كل المواد المضافة الى TiO_2 في زيادة الفعالية عدا الالمنيوم في حالتي الترسيب والاضافة مع المتراكب الثنائي حيث لوحظ انخفاض في الفعالية وهو على الاغلب يعزى الى ضعف الترابط مع TiO_2 في المتراكب عند وجوده لوحده بينما وجود المادة الكربونية سواء كان كرافيت او انابيب الكربون النانوية فلقد حفزت المتراكب الثلاثي بوجود الالمنيوم.

الدراسة الحركية لميكانيكية الازالة اللونية بفعل التحفيز الضوئي بينت ان كل عينات TiO_2 المحضرة سواء بتغيير نسب بيروكسيد الهيدروجين المضافة او بتغيير pH كانت تسلك تفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة اما بعد التحميل ضمن المتراكبات الثنائية والثلاثية فكانت متغيرة ما بين الاولى و الثانية الكاذبة مع بقاء الاولوية للمرتبة الثانية الكاذبة.

المحتويات

العنوان	الصفحة
الخلاصة	IX
قائمة المحتويات	IX
قائمة الجداول	IX
قائمة الاشكال	IX
الرموز والمختصرات	IX
الفصل الأول	
1-1 المقدمة	1
2-1 ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2	2
1-2-1 اطوار ثاني اوكسيد التيتانيوم	2
2-2-1 طرق تحضير TiO_2	4
3-2-1 طرق الترسيب	4
1-3-2-1 الترسيب الكهربائي	4
2-3-2-1 التحلل الحراري للرداذ	5
4-2-1 طرق الاكسدة	6
5-2-1 الطريقة المحفزة باستخدام الامواج فوق الصوتية او المايكروية	7
6-2-1 طريقة التحلل الحراري في المذيبات المائية	7
7-5-1 طريقة السول-جيل	8
3-1 العوامل المؤثرة على خصائص TiO_2 المحضرة بطريقة	10
1-3-1 تركيز السلائف ونسبة الماء	11
2-3-1 تأثير درجة حموضة	11
3-3-1 درجة الحرارة	11
4-3-1 نوع المادة المستخدمة كمصدر لتحضير TiO_2	11
5-3-1 نوع و تركيز المذيب	12
4-1 المبادئ الاساسية لتفاعلات المحفزة ضوئيا	12
5-1 تعزيز الفعالية	13
1-5-1 تحميل TiO_2 بعناصر مختلفة	14
2-5-1 المتراكبات	15
6-1 الكرافيت المستوي والكرافيت الانبوبي النانوي	17
7-1 الفضة النانوية والالمنيوم النانوي	18
8-1 متراكبات TiO_2 الثنائية والثلاثية	19
9-1 صبغة الايوسين الصفراء	21
10-1 مراجعه الادبيات	22
11-1 اهداف الدراسة	27
الفصل الثاني	
1-2 تحضير منحني المعايرة	31

31	تفاعلات التحفيز الضوئي	2-2
31	تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم	3-2
32	تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين	1-3-2
32	تأثير الحامضية على وسط الترسيب	1-3-2
33	تحضير المتراكبات الثنائية والثلاثية	4-2
33	المتراكبات الثلاثية	5-2
34	تحميل الفضة	6-2
34	تحميل الالمنيوم	7-2
الفصل الثالث		
35	التشخيص	3
35	تشخيص عينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضرة	1-3
35	تشخيص TiO_2 المحضر من نسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2	2-3
42	حساب حجم الدقائق النانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثنائية	3-3
44	مطيافية رامان لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثنائية	4-3
44	تشخيص المتراكبات الثلاثية	5-3
45	متراكبات الفضة	1-4-3
49	متراكبات الالمنيوم	2-4-3
53	حساب حجم الدقائق النانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثلاثية	3-4-3
54	مطيافية رامان لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثلاثية	4-4-3
55	الفحص باستخدام المجهر الالكتروني الماسح	5-4-3
62	دراسة الفعالية الضوئية لازالة صبغة الايوسين الصفراء	5-3
63	فعالية TiO_2 المحضر من تغيير النسب الحجمية لبيروكسيد الهيدروجين	1-5-3
65	المقارنة مع طوري الانتيز والروتايل	2-5-3
65	حساب ثابت سرعة التفاعل للازالة اللونية	3-5-3
65	تفاعلات الازالة اللونية باستخدام المتراكبات الثنائية $MWCNT-O/TiO_2$ & GO/TiO_2	4-5-3
68	تفاعلات الازالة اللونية للمتراكبات الثلاثية	5-5-3
75	ايجاد ثابت سرعة الازالة اللونية	6-3
75	مرتبة التفاعل للمادة TiO_2 المحضرة	1-6-3
77	حركية TiO_2 في المتراكبات الثنائي	2-6-3
78	حركية المتراكبات الثلاثية	3-6-3
84	ميكانيكية التفاعل	7-3
87	الاستنتاجات	8-3
88	الدراسات المستقبلية والتوصيات	9-3
89	المصادر	

قائمة الجداول

ت	العنوان	الصفحة
1-1	مقارنة لمجموعة من الخصائص الفيزيائية لثاني اوكسيد التيتانيوم بشكليه الروتيل والانتيز	4
1-2	النسب المئوية لبيروكسيد الهيدروجين المستخدمة لتحضير عينات مختلفة من TiO_2	39
2-2	العينات المحضرة من TiO_2 عند درجة حموضة مختلفة لوسط الترسيب	40
3-2	ملخص للمترابكات الثنائية المحضرة من تحميل TiO_2 على كل من MWCNT-O و G-O	41
4-2	ملخص للترميز المستخدم في التعبير عن المترابكات الثلاثية المحضرة	43
1-3	ملخص لحجم TiO_2 مع Anatase و Rutile ومقارنتها بعد تحميلها في المترابكات الثنائية	52
2-3	ملخص لحجم TiO_2 والمحملة ضمن تركيب ثلاثي	64
3-3	قيم ثابت سرعة التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط لانظمة TiO_2 المحضر والطورين Anatase و Rutile	85
4-3	قيم ثابت سرعة التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط لانظمة المترابكات الثنائية لل TiO_2 المحضر مع GO, MWCNT-O, والفضة مع الالمنيوم	89
5-3	قيم ثابت سرعة التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط لانظمة المترابكات الثنائية لل TiO_2 المحضر مع MWCNT-O, GO, و Ag و Al .	93

قائمة الاشكال

ت	العنوان	الصفحة
1-1	الانواع الثلاث لثاني اوكسيد التيتانيوم وهي من اليمين الانتيز والروتايل والبروكايت على التوالي	3
2-1	مخطط لعملية تحضير TiO_2 بطريقة التحليل الكهربائي من خلال قطبي الكالوميل (زئبق/كلوريد الزئبق) والبلاتين	6
3-1	مخطط لعملية ترسيب TiO_2 بطريقة الرش على سطح ساند	7
4-1	مخطط لعملية تحضير TiO_2 بطريقة So-Gel والاشكال التي يمكن ان يرسب او يهبط لها للتطبيق العملي	12
5-1	مخطط لاساسيات التفاعل المحفز ضوئيا	16
5-1	مخطط لعملية الانتقال الالكتروني ما بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل في المنطقة فوق البنفسجية والاحتمالات الممكنة لمعالجة تعزيز الفعالية	17
6-1	مخطط لتحضير المتراكب MWCNT/ TiO_2	20
7-1	مخطط لتحضير متراكب ثلاثي للفضة مع اوكسيد الكرافيت واوكسيد شبة الموصل ZnO	21
8-1	مخطط يتضمن الاشكال المتوقعة لذرات الكربون ان تضرها في تشكيل تراكيب كربونية مميزة	22
9-1	التركيب الكيميائي للايوسين من اليسار ثنائي سالب وكوينولينويد و لاكتون على التوالي	26
1-2	نتائج الامتصاصية لتراكيز مختلفة من صبغة الايوسين الصفراء عند درجة 25 مئوي والتمثيل (2) البياني لايجاد منحني المعايرة	38
1-3	مطيافية حيود الاشعة السينية لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر بنسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين	45
2-3	مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من اضافة نسب حجمية مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين (10، 20، 30، 40، 50%) الى $TiOSO_4$	45
3-3	مطيافية حيود الاشعة السينية لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر بنسبة 20% من بيروكسيد الهيدروجين و في اوساط حامضية مختلفة .	46
4-3	مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من نسب حجمية ثابتة من بيروكسيد الهيدروجين الى $TiOSO_4$ ودرجات حموضة مختلفة (2, 4, 7, 10, 12, 14 =p H)	47
5-3	فحص المقارنة باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 المحضر والمادة الاساس المستخدمة في التحضير $TiOSO_4$	48
6-3	حيود الاشعة السينية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمقارنة مع الطورين Anatase و Rutile	48

49	مطيافية رامان لعينات TiO_2 الناتج من نسبة حجمية ثابتة من بيروكسيد الهيدروجين (20%) و $TiOSO_4$ مع طوري ثاني أوكسيد التيتانيوم Anatase & Rutile	7-3
50	تشخيص المتراكبات الثنائية المحضرة من TiO_2 المحضر مع نسب مختلفة من MWCNT-O	8-3
50	التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات المحضرة مع نسب مختلفة من GO	9-3
51	مطيافية رامان لعينات ثاني أوكسيد التيتانيوم المحضر والمحمل بنسب مختلفة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة	10-3
51	مطيافية رامان لعينات ثاني أوكسيد التيتانيوم المحضر والمحملة بنسب مختلفة من أوكسيد الكرافيت	11-3
55	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والفضة النانوية	12-3
55	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والفضة النانوية المترسبة من AgCl	13-3
56	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية مع أوكسيد الكرافيت والفضة النانوية	14-3
56	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع أوكسيد الكرافيت والفضة المترسبة كيميائيا	15-3
57	مطيافية رامان لمتراكبات ثاني أوكسيد التيتانيوم الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية AgN و MWCNT-O	16-3
57	مطيافية رامان لمتراكبات ثاني أوكسيد التيتانيوم الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية المترسبة كيميائيا AgP و MWCNT-O	17-3
58	مطيافية رامان لمتراكبات ثاني أوكسيد التيتانيوم الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية المترسبة كيميائيا AgP و GO	18-3
58	مطيافية رامان لمتراكبات ثاني أوكسيد التيتانيوم المحضر الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية AgN و GO	19-3
59	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران لمؤكسدة و الألمنيوم النانوي	20-3
59	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة و الألمنيوم النانوي المترسب كيميائيا	21-3
60	تشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع الكرافيت المؤكسدة و الألمنيوم النانوي المترسب كيميائيا	22-3

23-3	تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع GO و AIN	60
24-3	تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع MWCNT-O و AIN	61
25-3	تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع MWCNT-O و AIP	61
26-3	تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع GO و AIN	62
27-3	تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع GO و AIP	62
28-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر بنسبة 20% بيروكسيد الهيدروجين مع TiOSO_4 والمعامل حراريا عند درجة 400 مؤوي وثلاث ساعات	65
29-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%MWCNT-O/ TiO_2	66
30-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%GO/ TiO_2	66
31-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة TiO_2 /2%AgN	68
32-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة TiO_2 :2%AgP	68
33-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة TiO_2 /2%AIN	69
34-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة TiO_2 :2%AIP	70
35-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%MWCNT-O/ TiO_2 /2%AgN	70
36-3	صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%GO/ TiO_2 /2%AgN	71
37-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير الامتزاز لعينات TiO_2 المحضرة بفعل نسب مختلفة من H_2O_2 مع TiOSO_4	72
38-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة بفعل نسب مختلفة من H_2O_2 مع TiOSO_4	72
39-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة من 20% H_2O_2 و باوساط حامضة مختلفة (2، 4، 7، 10، 12، 14).	73
40-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة من 20% H_2O_2 و باوساط حامضة مختلفة (2، 4، 7، 10، 12، 14)	74
41-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة من 20% H_2O_2 و باوساط حامضة مختلفة (2، 4، 7، 10، 12، 14)	74
42-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) MWCNT-O	75
43-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) MWCNT-O	76

44-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) GO	76
45-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) GO	77
46-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% من (1) AgP ، (2) MWCNT-O ، AgN ، MWCNT-O في المتراكب الثنائي والثلاثي	78
47-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة على المتراكبات الثنائية والثلاثية بوجود AgP ، MWCNT-O	78
48-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة في متراكبات ثنائية وثلاثية لكل من AgN ، MWCNT-O	79
49-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% مع كل من (1) AgN ، (2) GO ، AgP ، GO في المتراكب الثنائي والثلاثي	79
50-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة بهيئة متراكبات ثنائية وثلاثية مع AgP ، GO	80
51-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة بهيئة متراكبات ثنائية وثلاثية مع AgN ، GO	80
52-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% مع كل من (1) AIP ، (2) MWCNT-O ، AIN في المتراكب الثنائي والثلاثي	81
53-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع MWCNT-O ، AIP	81
54-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع MWCNT-O ، AIN	82
55-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع MWCNT- O ، AIN (2) ، AIP(1)	82
56-3	شكل (3-57): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع AIN ، GO	83

57-3	التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع GO , AIP	83
58-3	تمثيل تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين بتركيز 8 ppm وعند درجة 25 مئوي باستخدام 100 غم لكل من TiO_2 المحضر وطوين من اطواره المماثلة Anatase و Rutile وذلك لمعادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة .	85
59-3	مقارنة بين TiO_2 , 2%GO/ TiO_2 , 2%MWCNT-O/ TiO_2 لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	86
60-3	مقارنة بين $TiO_2/2\%AgP$, $TiO_2/2\%AgN$ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	87
61-3	مقارنة بين TiO_2 , 2%GO/ TiO_2 , 2%MWCNT-O/ TiO_2 لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	88
62-3	مقارنة بين 2%GO/ $TiO_2/2\%AgP$, 2%GO/ $TiO_2/2\%AgN$ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	90
63-3	مقارنة بين-2%MWCNT-O/ $TiO_2/2\%AgP$, 2%MWCNT-O/ $TiO_2/2\%AgN$ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	91
64-3	مقارنة بين 2%GO/ $TiO_2/2\%AIP$, 2%GO/ $TiO_2/2\%AIN$ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	91
65-3	مقارنة بين 2%MWCNTO/ $TiO_2/2\%AIP$, 2%MWCNTO/ $TiO_2/2\%AIN$ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية	92
66-3	الميكانيكية المفترضة لتعزيز فعالية TiO_2 المحضر من خلال التحميل مع الفضة والالمنيوم والكرافيت وانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران	95

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	الدلالة
MWCNT	انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران
MWCNT-O	انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة
G	الكرافيت
G-O	الكرافيت المؤكسد
ev	الكثرون فولت
CB	حزمة التوصيل
VB	حزمة التكافؤ
HOMO	اعلى اوربيتال محتل من قبل الالكثرون
LOMO	اوطى اوربيتال غير محتل من قبل الالكثرون
NP	دقائق نانوية
XRD	حيود الاشعة السينية
UV	فوق البنفسجية
e ⁻	الالكثرون السالب
h ⁺	الهول الموجب
D	حجم الدقيقة
λ	الطول الموجي
B	عرض اعلى قمة من المنتصف
θ	مقدار زاوية الحيود
C ₀	التركيز الابتدائي للصبغة
C _t	التركيز بعد فترات زمنية مختلفة
K	ثابت سرعة التفاعل
R ²	معامل الارتباط
AgN	الفضة النانوية
AgP	الفضة المترسبة ضوئيا
AlN	الالمنيوم النانوي
AlP	الالمنيوم المترسب كيميائيا

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

1-المقدمة:

المتراكبات بانواعها الثنائية والثلاثية الخ دخلت حيزا كبيرا في مجال التصنيع والتشخيص ومحاولة ادخالها في تطبيقات في مختلف مجالات الحياة ابتداء من الحفاظ على البيئة ومرورا بالصحة العامة وانتهاءا بالبحث عن مصادر جديدة للطاقة و يمكن ان يمثل الهدف الاكثر اهمية في الكثير من دول العالم.

ثاني اوكسيد التيتانيوم و متراكباته يمكن ان تعتبر واحدة من اكثر المواد التي درست لأسباب تتعلق بالكلفة والسهولة في التطبيق مقارنة بالكثير من المتراكبات التي غالبا ما تعاني الكثير من الاسباب التي تحد او على الاقل تقلل من استخدامها في الكثير من مجالات الحياة .

أثارت أهمية هذه التطبيقات وتنوعها عناية وتطورات جوهرية في تصنيع المواد النانوية من TiO_2 و متراكباته وتوصيفها وفهمها الأساسي في العقود الماضية. نظرة عامة حتى الآن على المتراكبات النانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم ، والتي يمكن أن تكون بمثابة مقدمة للوافدين الجدد في هذا المجال وكمراجع قيم للباحثين ذوي الخبرة في طليعة هذا المجال من البحث. على الرغم من أن عدداً كبيراً من مقالات المراجعة حول هذا الموضوع قد تم نشره بالفعل في السنوات الأخيرة ، نعتقد أن هذه القضية الموضوعية فريدة من نوعها في نطاقها ولا زالت تحتاج الى الكثير من العمل والبحث العلمي للحصول على اكبر قدر من الفائدة التطبيقية العملية لهذه المتراكبات.

الأساليب التركيبية لها دورا " مركزيا" في تطوير المواد الجديدة والجدير بالذكر انها تصنف الى أصناف عدة ابتداءا" من البعد الصفري إلى الجسيمات النانوية الكروية ، والبعد الاحادي للأسلاك النانوية ، والتراكيب الانبوبية غير المجوفة النانوية ، والأنابيب النانوية ، اما ذا البعدين والمتمثلة بالصفائح النانوية ، وثلاثة أبعاد للصفائح النانوية.

يمتاز TiO_2 بامتلاكه ثلاث اطوار وهي : الروتايل ، الأنيتز و البروكايت يمكن ان نعتبر اول طورين هما الـ anatase و rutile. أظهر طور anatase نشاطاً معززاً ضوئياً نظراً لخصائصها الفيزيوكيميائية وفي مقدمتها امتلاكه فجوة نطاق (3.2eV) لذا يستخدم على نطاق واسع كمحفز ضوئي نظراً لخصائصه البصرية والكهربائية رغم محدوديتها بسبب عدم سميته للبيئة والبشر ، وقوته التأكسدية العالية ، واستقراره الكيميائي والبيولوجي و تكلفة إنتاجه المنخفضة ، ونشاطه التحفيزي العالي . يمكن ان نقول ان معظم ما ذكر او نسب للأنيتز ينطبق على الروتايل مع الاشارة الى ان حزمة الطاقة للاخير تبلغ 3.0 eV ، والتي تمتص فقط في منطقة الأشعة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي مما يؤدي إلى كفاءة منخفضة على العموم . لذا التطوير للتركيب TiO_2 ككل وبكل فصائله لم يدخر وسعا" في استخدام مختلف الفصائل العضوية و اللاعضوية الموصلة وغير الموصلة لتوجهات تطبيقية مختلفة . في هذا العمل سلط الضوء على تحضير عينة من TiO_2 حملت في متراكب ثنائي مع MWCNT و Graphite والفضة والالمنيوم وكذلك متراكب ثلاثي لنفس المكونات وجربت بعد تشخيصها في تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الاصفر.[4-1]

2-1 ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

شبة موصل ثاني أكسيد التيتانيوم أكسيد قلوي يحتوي على عنصري الأوكسجين و التيتانيوم ويشار إليه عادة بأسم تيتانيا ، وبصيغة TiO_2 ويعد ثاني أكسيد التيتانيوم والذي ينتمي الى عائلة أكاسيد المعادن الانتقالية واحدة من أكثر المواد النانوية المتوفرة تجارياً وانتشاراً والتي وجدت تطبيقاً في مجموعة متنوعة من المجالات نتيجة التوافق الحيوي ، التكلفة المنخفضة ، عدم السمية ، الاستقرار الكيميائي العالي ، الاستقرار الضوئي ، تشتت الضوء ومعامل انكساره العالي [1].

كل هذه الصفات وغيرها شجعت لأستخدامه في العديد من التطبيقات على سبيل المثال يخلط بنسب معينة مع الدهانات والطلاءات للبلاستيك والورق كما يستخدم لتحسين المتانة والخصائص الميكانيكية لمركبات الأسمنت بالإضافة الى الاداء المقاوم للعوامل الجوية للخشب. واستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم في مستحضرات التجميل وكذلك الواقي من الأشعة فوق البنفسجية على الجلد (4,1).

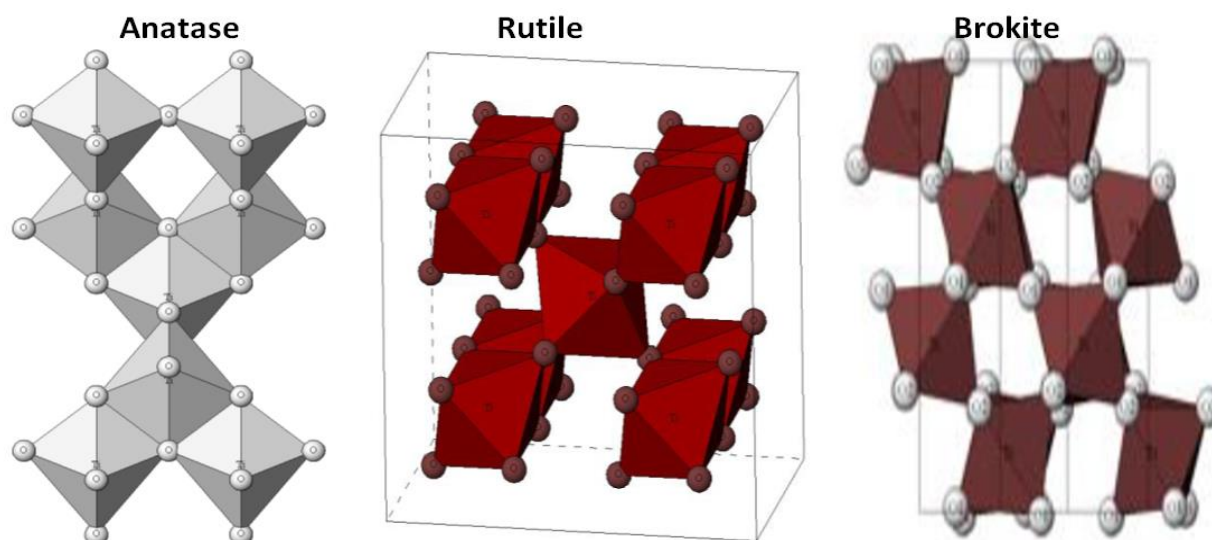
وايضاً" بينت الدراسات العديد من الاستخدامات لثاني أكسيد التيتانيوم مثل الخلايا الكهروضوئية والتحفيز الضوئي واجهزة الاستشعار (4).

ان الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم تمكن من استخدامه بنجاح في البيئة مثل تكنولوجيا معالجة المياه الصرف الصحي والمياه الجوفية، وتحطم الملوثات في الهواء ولاسيما النيتروجين والمركبات العضوية المتطايرة (5).

1-2-1 اطوار ثاني أكسيد التيتانيوم:-

يوجد ثاني أكسيد التيتانيوم في الطبيعة بثلاث اشكال هي (Anatase ، Rutile ، Brokite) تتميز هذه الاطوار بالشكل رباعي الزوايا لكل من الانتيز والروتايل بينما البروكايت يمتاز بشكل معين كما مبين في الشكل رقم (1-1). كذلك تمتاز هذه الانواع بمعامل انكسار عالي نسبياً مع قدرة امتصاص وتشتت منخفض في المنطقة المرئية والمناطق المرئية الطيفية القريبة من الاشعة تحت الحمراء واستقرار كيميائي وحراري عالي (6,7).

يستخدم Anatase و Rutile الذي لهما هيكل رباعي الزوايا متشابه بشكل شائع في التفاعلات التحفيزية الضوئية. حيث يحتوي الروتايل على فجوة نطاق، اقل من Anatase حيث يمتلك حزمه طاقة تبلغ 3.2 إلكترون فولت بينما Rutile نطاقه 3.0 eV . في الشكل رقم (1) الانواع الثلاث لثاني أكسيد التيتانيوم والتي غالباً ما تستخدم لبيان طبيعة الترتيب للمجاميع المكونة لهيكل TiO_2 حسب طوره. وعلى الاغلب يكون النوعين Anatase و Rutile من اكثر الانواع استخداماً في العديد من التطبيقات لذا تم ادرج الجدول رقم (1-1) الذي يبين اهم الخصائص لهذين الطورين.



شكل رقم (1-1): الأنواع الثلاثة لثاني أكسيد التيتانيوم وهي من اليمين الانتيز والروتايل والبروكايت على التوالي.

جدول (1-1) : مقارنة لمجموعة من الخصائص الفيزيائية لثاني أكسيد التيتانيوم بشكله الروتايل و الانتيز. (6,7)

TiO ₂ Rutile	TiO ₂ Anatase	الصفة
79.88	79.88	الوزن الجزيئي (غم \ مول)
1825	1825	درجة الانصهار (درجة سيليزية)
3000-2500	3000-2500	درجة الغليان (درجة سلسيزية)
415 nm	nm 385	امتصاصية الضوء
2.75	3.22	معامل الانكسار
114	31	ثابت العزل الكهربائي
Tetragonal رباعي السطوح	Tetragonal رباعي السطوح	شكل البلورة
4.13	3.79	الكثافة (غم \ سم ³)
1.980	1.965	طول الاصرة (الانكستروم)
a = 4.593 c = 2.958	a = 3.784 c = 9.515	ثابت الشبكية البلورية

2-2-1 طرق تحضير TiO_2 :-

توجد طرائق عدة مستخدمة في تحضير TiO_2 وسيتم التطرق الى أهم التفاصيل المتعلقة بهذه الطرق في التفصيل الآتي كما نود الإشارة الى ان هذه الطرق بمسمياتها ومضمونها هي الأخرى تستخدم في تحضير المتراكبات بكل انواعها والجديد في تفاصيلها هو اسلوب ادخال الاجزاء الأخرى الى تركيب المتراكب . الاسلوب المتبع يتضمن احتمالين احدهما ادخال العنصر الى التركيب الأساس من المتراكب خلال المراحل الأولى للبناء والثاني ان يحمل من خارج التركيب اي يضاف بعد ان يعد الجزء الأساس بشكل نهائي وهنا لكل طريقة مواصفاتها وخصائصها (1,7-8). في الاتي كما بينا مسبقا اهم التفاصيل المتعلقة بهذه التقنيات:

3-2-1 طرق الترسيب deposition method

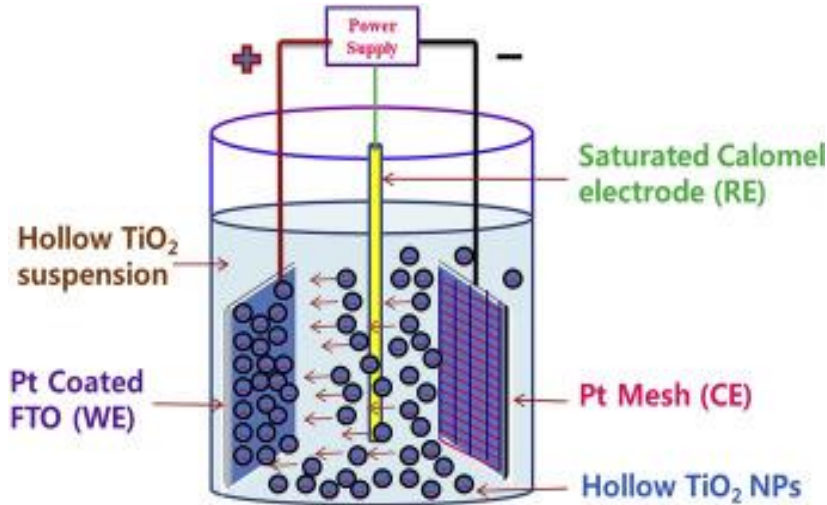
في هذه التقنية يتم تحويل المادة الأساس المستخدمة لتحضير TiO_2 من الحالة البخارية الى الحالة الصلبة بعد ان ترسب في جو مفرغ من الاوكسجين او خامل . يتضمن ها النوع صنفين الاول يسمى الترسيب الكيميائي للبخار chemical vapor deposition وهنا يحصل تفاعل بين بخار المادة مع مكون اخر موجود في حيز الترسيب. النوع الاخر يسمى الترسيب الفيزيائي للبخار physical vapour deposition وفيه لا يحصل تفاعل مع بخار المادة فقط تتم عملية تكثيف للبخار قبل ان يرسب الى الطور الصلب. عمليا وجد ان هذه الطريقة يمكن ان ترسب شريحة من TiO_2 بسماك يصل الى 30 نانوميتر وبحجم بلوري يصل الى 10 نانوميتر في جو من غاز الهليوم والاكسجين من خلال استخدام رباعي ايزو بروبووكسي تيتانات (1) . على العموم ما يعاب على هذه الطريقة يتمثل بصعوبة السيطرة على حجم البلورات المتكونة.

2-2-1 الترسيب الكهربائي electrophoretic deposition

الطريقة تتطلب استخدام دقائق مشحونة ومنتشرة في عالق والتي تتحرك باتجاه سطوح معدة مسبقا للترسيب عليها من خلال استخدام تيار مباشر وبفولتية وشروط معينة ومعدة لهذا الغرض والشكل رقم 1-2 يمثل مخطط مبسط لهذه التقنية.

عندما تسليط الجهد الكهربائي على الأقطاب الكهربائية ، يتم إنشاء مجال كهربائي يتفاعل مع شحنة الجسيمات النانوية المطلوب ترسيبها ، مما ينتج قوة تجعل الجسيم يتحرك نحو القطب الكهربائي للشحنة المعاكسة ويؤدي تراكمها على هذا القطب إلى طبقة متجانسة. يمكن ان تمثل هذه التقنية الافضل عند تحضير افلام من التيتانيوم ثنائي الاوكسيد مقارنة بباقي الطرق لعدة اعتبارات الفعالية في تصنيع الطلاءات والأفلام من خلال محلول عالق وفترة زمنية قصيرة للترسيب ، والقدرة على ترسيب فيلم على سطح غير موحد ، وتكون اقل تكلفة ومن السهل التحكم في سمك الأغشية وتجانس الطبقة الناتجة وبمتطلبات بسيطة ، ومن دون الحاجة الى المواد الرابطة (9).

على الاغلب الظروف المثلى للترسيب الجيد للجسيمات النانوية هي: قيمة الرقم الهيدروجيني 3 ، وبتركيز 4.0% للمادة المطلوب ترسيبها والجهد 20 فولت [16]. أيضًا أن تحول anatase إلى الروتاليت يعتمد على التيار الكهربائي في الخلية الكهروكيميائية وكذلك وجد ان عند زيادة الجهد ، يزداد أيضًا معامل مرونة وصلابة الأغشية (9).



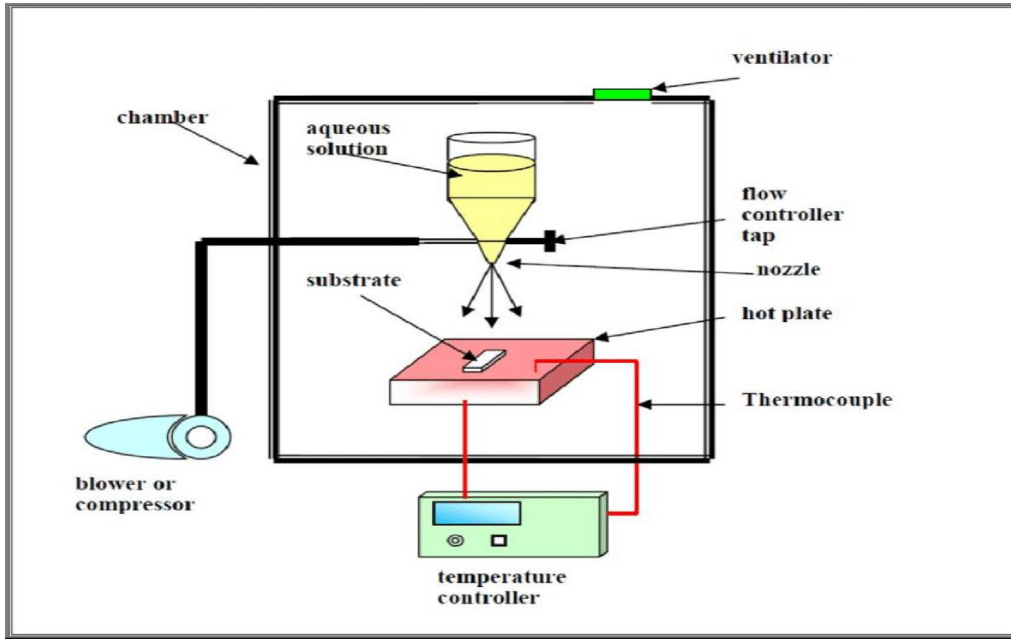
شكل (2-1): مخطط لعملية تحضير TiO_2 بطريقة الترسيب الكهربائي من خلال قطبي الكالوميل (زئبق/كلوريد الزئبق) والبلاطين

3-2-1 التحلل الحراري للرزاذ spray pyrolysis

هذه تقنية ترسيب مكنت من إنتاج مجموعة متنوعة من المنتجات في شكل مساحيق أو أفلام كثيفة أو مسامية مشتتة.

كانت السيليكا وثاني أكسيد التيتانيوم أول مادة يتم إنتاجها عن طريق تصنيع الذهب وحصلت على براءة اختراع (26)، ولكن بمرور الوقت أصبح TiO_2 أكبر مادة تنتجها مفاعلات رذاذ الذهب. بشكل عام، يمكن تقسيم هذه الطريقة إلى مجموعتين هما تركيب الانحلال الحراري بالرش، والذي ينتج عنه مساحيق وترسب الانحلال الحراري بالرش، مما ينتج عنه أغشية رقيقة. تتضمن الطريقة تمرير تدفق السلائف عبر لهب مباشر (10).

يمكن أن يتم تنفيذه إما عن طريق الشعلات الإضافية التي يتم تركيبها بالقرب من فوهة الرش، أو عن طريق التغذية الإضافية للفوهة بواسطة مادة مؤكسدة يمكن أن تكون الهواء أو الأكسجين النقي والمواد القابلة للاحتراق. إذا تم استخدام مذيّب عضوي، فيمكن أن يكون بمثابة وقود لهب أيضاً. يمكن ضبط عوامل عدة لزيادة انتقائية العملية كما ونوعاً على سبيل المثال حجم قطرة الرش وكثافتها والتركيب الكيميائي للمادة الأساس المستخدمة للترسيب ومراحل التكوين البلورية للراسب. خاضع للسيطرة. يعد الاختيار وإعداد السلائف مهمة صعبة عندما تكون متعددة المكونات المواد التي سيتم إنتاجها وهي الأخرى يجب أن تؤخذ في الحسابات العملية. كذلك يجب تغذية المادة الأولية في المفاعل أو المنظومة المعدة للرش بمعدلات نبض منخفضة لأن البخاخات حساسة للتذبذبات في إمدادات الوقود السائل التي يمكن أن تؤثر على ظروف نمو الوحدات الأساسية للنمو النانوي. عندما يزداد معدل تدفق المادة الأولية، يزداد قطر الجسيم أيضاً ولكنه يتناقص عندما يزداد معدل تدفق غاز التشنت نتيجة لخلط المتفاعلات والمؤكسدات السريع (10,11).



شكل (3-1): مخطط لعملية ترسيب TiO_2 بطريقة الرش على سطح ساند.

تتضمن هذه التقنية بعض المزايا المهمة منها إمكانية إنتاج طبقة متجانسة من الأغشية الكثيفة التي لها تبلور مرغوب فيه من خلال تكرار الرش والقدرة على تصنيع أجهزة ذات طبقات عدة كاملة عن طريق الترسيب اللاحق لطبقات وظيفية مختلفة ، في نفس المنظومة.

كما يجب الإشارة الى امكانية إنتاج الجسيمات النانوية والأغشية الرقيقة في عملية من خطوة واحدة ولا توجد حاجة لتنقية الناتج أو إجراءات التجفيف عند ظروف مكلفة أو حرجية ، والتي يمكن أن يكون لها تأثير سلبي على إجمالي الناتج .

اما اهم العوامل التي تحد من استخدام هذه الطريقة تتمثل بالحاجة إلى التحكم في درجة الحرارة وصعوبة الحصول على أشكال متصلة ذات درجات حرارة منخفضة للمنتجات المعنية وبالتالي في الإنتاج على نطاق واسع كما ان هناك حاجة لأنظمة التبريد والتحكم الدقيق في درجة الحرارة.(10,11).

4-2-1 طرق الأكسدة oxidation method

تتضمن هذه الطرق أكسدة معدن التيتانيوم باستخدام المؤكسدات أو الأنودة من صفيحة التيتانيوم تحت جهد بين 10 و 20 فولت في % 0.5 فلوريد الهيدروجين يؤدي إلى تكوين TiO_2 بهيئة انابيب نانوية على الاغلب والتي يتم التحكم في قطرها عن طريق تغيير الجهد المطبق ، كما ان الأكسدة المباشرة لمعدن التيتانيوم مع بيروكسيد الهيدروجين تؤدي إلى تكوين TiO_2 nanorods .

استخدام الاسيتون او الاوكسجين او مزيج الاوكسجين مع الاوزون يمكن ان يستخدم لمصدر للاوكسجين لأكسدة معدن التيتانيوم الى ثاني اوكسيد التيتانيوم.

1- الطريقة المحفزة باستخدام الامواج فوق الصوتية او المايكروية sonic and microwave catalysis method

من خلال هذه الطريقة يتم انتاج جسيمات TiO_2 النانوية عالية الفعالية ضوئياً عن طريق التحلل المائي لسلائف التيتانيوم في الماء النقي أو في الإيثانول / الماء او كحولات اخرى مع الماء بنسب معينة وبوجود سيل من الموجات فوق الصوتية وبتردد معين او بتأثير الموجات المايكروية التي تعمل على تكوين ونمو وانهار فقاعات الاوكسجين داخل وسط سائل عند درجة الحرارة (~ 5000 كلفن) والضغط العالية (~ 1000 جول) .

في الطرق المحفزة بمساعدة الميكروويف ، يتم استخدام الموجات الدقيقة (12) وهي موجات كهرومغناطيسية ذات ترددات تتراوح من 0.3 إلى 300 كيكاهيرتز وبأطوال موجية تتراوح بين 1 مم و 1 نانومتر .

في الميكروويف ، يتم توليد الحرارة عن طريق الدوران والاحتكاك وتصادم الجزيئات حيث تحاول الجزيئات القطبية التوجه مع المجال الكهربائي المتغير سريعاً. إذا كانت الأيونات موجودة في المحلول ، ستتحرك من خلال المحلول وتغير الاتجاهات باستمرار بناءً على اتجاه المجال الكهربائي مما يؤدي إلى ارتفاع درجة الحرارة المحلية بسبب الاحتكاك والتصادم.

2- طريقة التحلل الحراري في المذيبات المائية hydro\solvothermal method

هاتان عمليتان ، تحلل حراري في مذيب وتحلل حراري مائي متشابهتان تقريباً. الطريقة الحرارية المائية هي عملية بلورة مادة عند درجة حرارة عالية وضغط بخار مرتفع باستخدام محلول مائي للمادة. يتم تصويره عادةً على أنه تخليق بلوري أو نمو بلوري من مواد غير قابلة للذوبان في درجة الحرارة المعتادة (100 درجة مئوية) والضغط (أقل من 1 ضغط جوي).

يتم تنفيذ العملية في الأوتوكلاف تحت درجة حرارة وضغط متحكم فيهما. مقارنة بالطريقة الحرارية المائية ، تستخدم الطريقة الحرارية المذيبة مذيباً غير مائي ، ولها تحكم أفضل في خصائص TiO_2

ويمكن زيادة درجة الحرارة أعلى بكثير مما يعني أنه يمكن استخدام مذيبات عالية نقطة الغليان. تستغل الاستراتيجية المائية الحرارية ذلك من خلال زيادة درجة الحرارة والضغط على الخصائص الأساسية للماء وبالتالي قدراته كمذيب يتغير.

يمكن تصنيف الأساليب المختلفة في التقنية الحرارية المائية على نطاق واسع كتقنية فرق درجة الحرارة وتقنية اختزال درجة الحرارة وتقنية الطور غير المستقر (13).

تقنية فرق درجة الحرارة هي طريقة يتم فيها تسخين الأوتوكلاف إلى منطقتين لدرجة الحرارة. يذوب المذاب في المنطقة الأكثر سخونة (الجزء السفلي) ويتحرك المحلول المشبع من الجزء السفلي إلى الجزء العلوي (عند درجة حرارة منخفضة نسبياً) بسبب الاختلاف في درجة الحرارة. ينزل محلول المبرد في الجزء العلوي إلى الجزء السفلي مما يؤدي إلى تدفق عكسي. يصبح

المحلول الموجود في الجزء العلوي مفرط التشبع بسبب انخفاض درجة الحرارة وتبدأ المادة في التبلور.

تقنية تقليل درجة الحرارة هي طريقة يتم فيها تبريد الأوتوكلاف ببطء مع وجود محلول مشبع بداخله بدلاً من وجود منطقتين لدرجة الحرارة. ومع ذلك ، فإن هذه التقنية لها عيب يتمثل في صعوبة التحكم في عملية النمو.

تقنية المرحلة المستقرة هي طريقة تعتمد على الاختلاف في قابلية الذوبان بين طور نمو البلورات وتلك التي تعمل كمواد أولية. يتكون المحلول من مركبات غير مستقرة ديناميكياً حرارياً في ظل ظروف النمو. إن قابلية ذوبان المركبات الموجودة في الطور غير المستقر هي أكثر من ذوبان طورها المستقر. تتبلور المركبات بسبب تحلل المرحلة غير المستقرة.

تتمثل مزايا الطريقة الحرارية المائية في أنها طريقة سهلة للحصول على مورفولوجيا الأنابيب النانوية ، ويمكن تنفيذ الاختلاف في تعزيز الروابط الصحيحة لـ TiO_2 على شكل أنابيب نانوية.

ومع ذلك ، تشمل مجموعة من العيوب منها مدة تصنيع طويلة ، والحاجة إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم عالي التركيز الذي يؤدي إلى تلويث الأنابيب النانوية TiO_2 . علاوة على ذلك ، تتضرر الطرق المائية الحرارية بسبب التكلفة العالية للمعدات .

لا يمكن أن يتأثر التوليف الحراري المائي عند كل من درجات الحرارة والضغط التي تقل عن النقطة الحرجة لمذيب معين حيث تختفي الاختلافات بين السائلة والبخارية ، ويمكن أن تحدث فقط في ظروف فوق الحرجة. تتأثر الطريقة المائية الحرارية بالتركيز القلوي ودرجة الحرارة ووقت التفاعل. درجة الحرارة مهمة لتعزيز نمو البلورات وتنوي الجسيمات النانوية. بشكل عام ، مع زيادة درجة الحرارة ، يزداد أيضاً إنتاج وطول ودرجة تبلور الأنابيب النانوية ودرجة الحرارة المثلى بين 100 و 200 درجة مئوية. مع زيادة الوقت الحراري المائي ، يزداد المحصول أيضاً ، ولكن ينتج عن الوقت الحراري المائي الطويل تغيرات شكلية في الحبيبات النانوية ، على سبيل المثال ، الأنابيب النانوية إلى ألياف نانوية [14].

تسمح طريقة Solvothermal في السيطرة على الشكل و الحجم لجسيمات TiO_2 النانوية بشكل أفضل من الطريقة الحرارية المائية. يمكن تحقيق ذلك من خلال التحكم في المعلمات التالية ؛ المذيب ، إضافة المواد الخافضة للتوتر السطحي ، سلائف التيتانيوم ، درجة حرارة التفاعل ووقت التفاعل ينتج عن استخدام المذيبات العضوية في الطريقة الحرارية المذيبة منتج خالٍ من الأنيونات الأجنبية حيث أن المذيبات العضوية تظهر سماحاً نسبياً منخفضاً بالإضافة إلى كونها خالية من الأنواع الأيونية .

1-2-5 طريقة السول-جيل sol-gel method

عملية Sol-gel هي تقنية كيميائية رطبة أو مايعرف بالعملية التي تتم في وسط مائي تستخدم في الغالب في مجال علوم المواد وهندسة السيراميك. يمكن تعريفها على أنه تحويل محلول سلائف المادة المطلوب تحضيرها إلى مادة صلبة من خلال تفاعلات البلمرة التي يسببها الماء (1، 15-18).

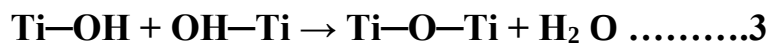
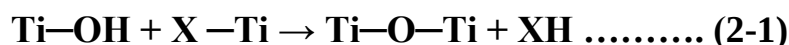
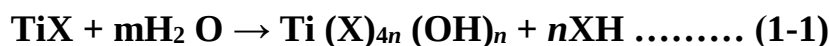
يشكل التحلل المائي محلولاً مائياً والذي هو أساساً نشئت الجسيمات الغروية في سائل ، ويؤدي التكثيف إلى تكوين مادة هلامية. مقارنة بالطرق التي تمت مناقشتها أعلاه ، فإن عملية سول-جل واعدة للغاية.

يمكن تخليق وتحضير المواد النانوية الهجينة غير العضوية والعضوية مع إمكانية التحكم في حجم وشكل الجسيمات عند درجات حرارة منخفضة (>100 درجة مئوية) وتكوين المستوى الجزيئي المتجانس (15) .

تنتج عملية sol-gel ناتج من TiO_2 كروية دقيقة ذات حجم موحد وقد تم استخدامها على نطاق واسع وعادة ما تتم عبر خطوة حمض محفز من تيتانيوم (IV) ألكوكسيدات (15-19). تتمثل إحدى الميزات الأكثر جاذبية لعملية سول-جل في إمكانية تشكيل المادة الناتجة إلى الأشكال المرغوبة مثل الألياف والباودر ذو الحجوم البلورية ذات التجانس والتركيب الانتقائي بدرجة كبيرة كما في الشكل رقم 1-4. السلائف النموذجية هي أكاسيد الفلزات وكلوريدات وكبريتات الفلزات TiX . يتكون TiX الفلز من وصلة $X=O-R$ حيث X هو الأكسجين و R عبارة عن مجموعة ألكيل أو كلوريد أو كبريتات.

الاستقطاب الذي يحدث في رابطة $Ti-O$ يجعلها عرضة للهجوم النيكلوفيلي. في وجود الماء ، يخضع الألكوكسيد لتفاعل بديل محب للنواة حيث يتم استبدال مجموعات الألكوكسي (OR) بمجموعات الهيدروكسيل من الماء وتسمى هذه العملية التحلل المائي.

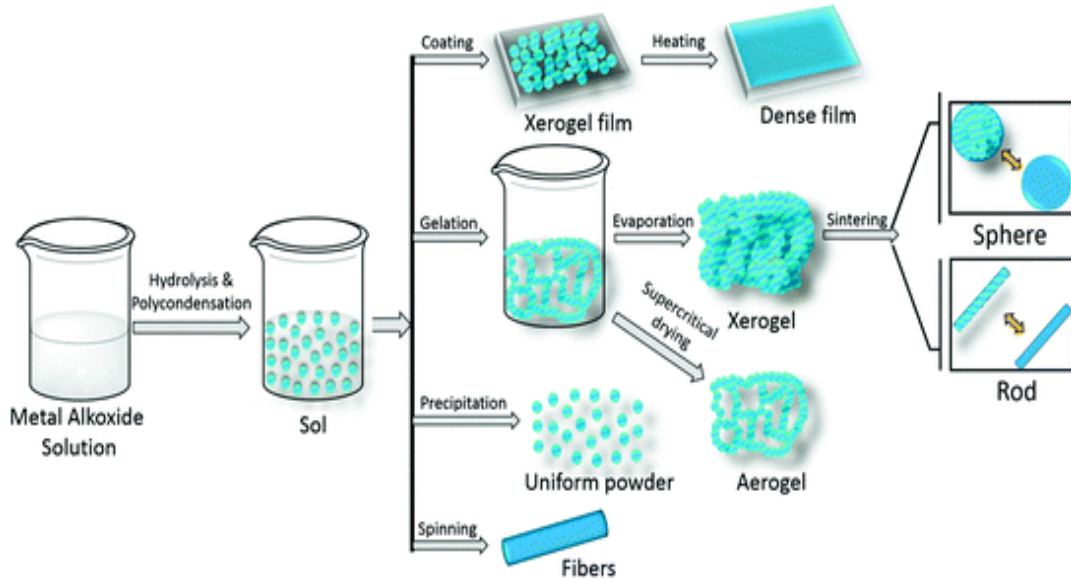
يتبع هذه الخطوة ارتباط مجموعات هيدروكسيد المعدن وتولد شبكة أكسيد فلز مميّهة والتي تشكل في النهاية نوى صغيرة وتسمى هذه العملية التكثيف معاً ممكن أن تعتبر ملائمة جداً للحصول على كل من البوليمر والجسيمات المذابة من التيتانيوم والعملية بمجملها يمكن أن تمثل بالمعادلات الاتية :-



يحول التكاثر المتعدد المونومرات إلى أوليغومرات ، وأخيراً إلى بوليمرات. أن عدد مجموعات الألكوكسيد أكبر من 2 ، لذا فمن المتوقع أن يحدث تفرع عشوائي معقد يؤدي في النهاية إلى تكوين تراكيب بلورية متفرعة.

تكون ألكوكسيدات أو كلوريدات أو كبريتات المعادن المستخدمة في عملية هلام محلول غرواني شديدة التفاعل بشكل عام ، وبالتالي هناك حاجة للتحكم في التفاعل من أجل الحصول على تفاعل متوازن ان صح التعبير ليكون قادراً على تكون المواد الهلامية ذات الخصائص المرغوبة والتي تمكن من تكوين التركيب المطلوب وغالباً ما يلجئ الى إضافة روابط مخلبية مثل β -diketones أو الأحماض الكربوكسيلية أو غيرها حيث الروابط المعقدة (15-18) تعزز هذه الانتقائية . تتفاعل هذه المعادلات مع مصدر التيتانيوم المستخدم مما يؤدي إلى تكوين جزيئي جديد من السلائف التي

يمكن استخدامها في معالجة سول-جل وهذا يمهد لتحكم أفضل في عملية تكثيف التحلل المائي تقلل هذه السلائف الجديدة من التفاعل والوظيفة ، وتمنع التكثيف وتؤدي إلى تكوين أنواع أصغر.



شكل (1-4): مخطط لعملية تحضير TiO_2 بطريقة So-Gel والاشكال التي يمكن ان يرسم اويهيئ لها للتطبيق العملي

كما يؤدي التعديل بواسطة هذه المواد إلى تقليل عدد روابط M-OR المتاحة للتحلل المائي على سبيل المثال إذا تم استخدام β -diketones ، فإنها تقلل من الطاقة اللازمة لتكوين النويات النووية التي ستكون مؤهلة لتكوين التركيب البلوري لأن هذه الروابط عبارة عن كواشف لتغطية ومنشطه للبلورة كونها قادرة على تكوين امتدادات بوليمرية لروابط جسرية مخيلية.

هناك مزايا عدة لعملية سول-جيل وتشمل هذه (15-19) : (1) استخدام درجات حرارة منخفضة أثناء التحضير ، (2) تحكم سهل وفعال في حجم الجسيمات وشكلها وخصائصها ، (3) تجانس أفضل من المواد الخام ، (4) نقاء أفضل من المواد الأولية ومن الممكن تصميم هيكل المادة المطلوب تحضيرها من خلال الاختيار الصحيح للسلائف وشروط العمل.

3-1 العوامل المؤثرة على خصائص TiO_2 المحضرة بطريقة Sol-gel

هناك عوامل عدة تؤثر على حجم وخصائص جسيمات TiO_2 الناتجة عن عملية سول-جيل والتي تؤثر على تفاعلات التحلل المائي والتكثيف علما انه ثبت أن بعض العوامل أكثر أهمية من غيرها. تتضمن العوامل كلا من الرقم الهيدروجيني ، وطبيعة وتركيز المحفز ، والنسبة المولية للماء / السلائف ، ودرجة حرارة التفاعل ، وتركيز السلائف ، ونوع المذيب ونوع المادة الأولية (17-19).

1-3-1 تركيز السلائف ونسبة الماء

يزداد حجم الجسيمات مع زيادة تركيز السلائف بسبب التخثر المحسن والتليد الناتج عن التركيز الكبير لنوى TiO_2 المتولدة عند تركيزات عالية من السلائف . كما ان زيادة تركيز المادة الأولية يزيد من تبلور وتكون طور الانتيز ، ويعزز التحول من الانتيز إلى روتایل (19-20).

تعد كمية الماء معلمة حاسمة في التحكم في تفاعل التحلل المائي. أن تطوير سلاسل $Ti-O-Ti$ من خلال $alkoxylation$ يكون مفضلاً عندما يكون محتوى الماء منخفضاً ، مع معدلات تحلل مائي منخفضة وزيادة ألكوكسيد التيتانيوم في خليط التفاعل . كما يجب ألا تكون كمية الماء منخفضة للغاية وإلا فإن التحلل المائي للألكوكسيدات بالماء سيكون غير مكتمل ويحدث التكثيف بين المونمرات الاحادية . عملياً وجد باحثون أن نسبة الماء إلى المادة الاساس المستخدمة كمصدر للتيتانيوم المطلوب لتشكيل الجسيمات يجب أن تكون أكبر من 2.5 . إذا زادت كمية الماء ، يكون النتيجة حصول تفاعل بين جزيئات الماء وسلائف التيتانيوم ، مما يؤدي إلى استبدال المزيد من مجموعات الألكوكسيل أو الكبريتات أو الكلوريدات بمجموعات OH من الماء . ثم تتفاعل المونومرات التي تم الحصول عليها مع بعضها البعض لتشكيل هيكل شبكة ثلاثي الأبعاد.

2-3-1 تأثير درجة الحموضة

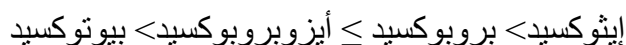
يعتبر الرقم الهيدروجيني لنظام $sol-gel$ لتحضير الجسيمات النانوية المتجانسة من هلام TiO_2 عاملاً رئيساً للتحكم في حجم الجسيمات النهائية وشكله. يزداد حجم حبيبات TiO_2 بشكل عام مع زيادة الرقم الهيدروجيني لـ sol (21-22) عندما يكون تركيز أيون الهيدروجين مرتفعاً ، تنمو الجزيئات بسرعة لتكوين حبيبات كبيرة لأن أيونات الهيدروجين تتداخل في التفاعل وتقلل من معدل التئوي . تمتلك النواة الجديدة وقتاً كافياً لتنمو وتتجمع في جزيئات TiO_2 كبيرة (23). لا تحدد (الأس الهيدروجيني) حجم الجسيمات النانوية فحسب ، بل تحدد أيضاً ثبات محلول التفاعل الي يكون في حالة توازن ما بين السول وحالة الجيل.

3-3-1 درجة الحرارة

درجة حرارة محلول سول-جل هي معلمة حاسمة في التحكم في خصائص جزيئات TiO_2 النانوية الناتجة. عمياً وجد ان تأثير درجة حرارة التحلل المائي على حجم الجسيمات تتناسب طردياً مع حجم الدقائق الناتجة حيث وجد أن درجات حرارة التحلل المائي المنخفضة تفضل تكوين جزيئات أكبر. تزيد درجات الحرارة من الطاقة الحرارية للمحلول الغروي ، وتقلل من اللزوجة وثابت العزل للمذيب ، وبالتالي خفض الحاجز الكهروستاتيكي ضد التجميع الناتج في الجسيمات الأكبر (24).

1-3-4 نوع المادة المستخدمة كمصدر لتحضير TiO_2

تستعمل مواد عدة كمصدر للتحضير ومنها الالكوكسيدات والكلوريد والكبريتات وعلى الاغلب الحجم النهائي يتناقص مع زيادة طول مجموعة الألكوكسي (25,26). حيث بينت النتائج أن حجم الجسيمات ينخفض بالترتيب :-



وهذا يتوافق مع ترتيب التناقص تفاعل ألكوكسيد ومن ثم انخفاض معدل التحلل المائي. اما كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ فلاسباب عديدة واهمها مبدئ السلامة والامن من مخاطر صحية حتمية فلا يستخدم . فيما يتعلق بالأسباب الاقتصادية والعملية ، يعتبر $TiCl_4$ شديد السمية والتآكل ، وتكون ألكوكسيدات التيتانيوم باهظة الثمن عموماً بينما $TiOSO_4$ مادة رخيصة ، لذا فإن العديد من المحالات قد اهتمت بموضوع استخدام $TiOSO_4$.

1-3-5 نوع وتركيز المذيب

على العموم بعد عملية التنويه تتم عملية نموها الى بلورات والتي بدورها تستمر بالنمو الى ان يبدئ تأثير المذيب وتركيزه بالتدخل للسيطرة على حجم هذه الدقائق . وجد عمليا ان استخدام الكحول كمذيب يؤدي الى تغيير حجم الدقائق المترسبة وهذا يحصل عند زيادة الوزن الجزيئي للكحول بينما (27-28) لوحظ ان حجم الدقائق المتكونة يميل للصغر عمليا" حيث اعاد نشر الراسب في مذيبات كحولية مختلفة يؤدي الى زيادة حجم البلورات المتكونة وحسب الترتيب المبين :-



ان هذا السلوك يمكن ان يفسر على اساس نقصان ثابت العزل الكهربائي للمذيب عند زيادة تركي ز والوزن الجزيئي للمذيب وهذا بدوره يقلل من استقرارية البلورات و يعزز معدل اعادة تجمع و نمو البلورات لتكون بلورات بحجم اكبر . وبنفس الترتيب وجد ان ثاني اوكسيد التيتانيوم يميل لل تحول من طور الروتايل او طور الغير بلوري الى طور الانتيز شرط ان يستخدم النسبة او التركيز المناسب من الكحول وبخلافه يبطئ من عملية التحلل المائي لسلائف التيتانيوم المستخدم ويسبب تكون التراكيب الغير متبلورة (27,28).

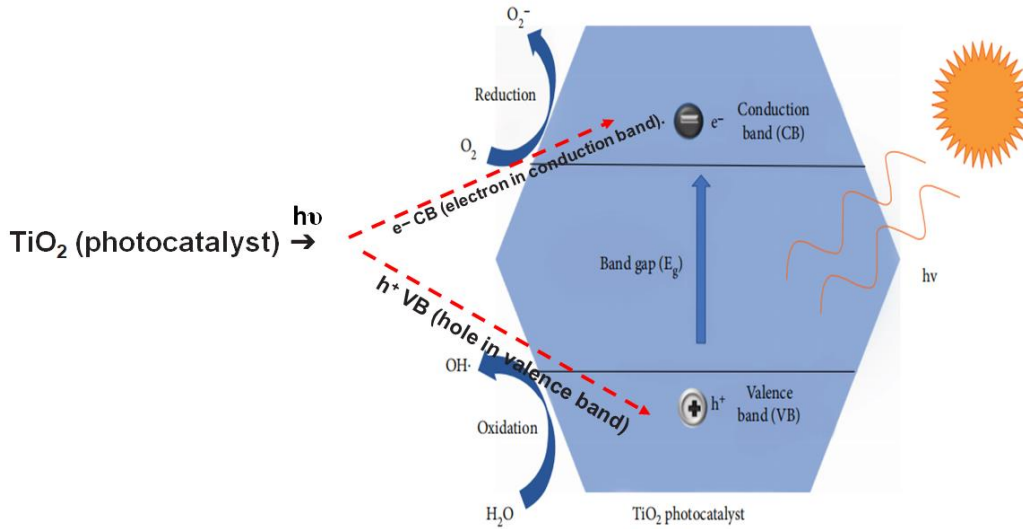
1-4 المبادئ الاساسية لتفاعلات المحفزة ضوئيا :-

العامل المساعد المثالي الذي يمكن ان يحفز ضوئيا هو المتطلب الاساسي لهذه التفاعلات والذي يمتاز بكونه قابل للتحفيز من خلال امتصاص الفوتونات و كيميائيا غير فعال عند الظروف الاعتيادية ومتوفر و غير سام ويمكن ان يستخدم من خلال التعرض لأشعة الطيف الشمسي (29) بشكل عام وخير مثال لها TiO_2 و ZnO و WO_3 .

فرق الطاقة ما بين حزمة التكافؤ (Valence band (VB وحزمة التوصيل Conduction band (CB) يعرف بالحزمة الطاقية (Band gap (Eg) وهي الصفة المميزة لطبيعة المادة فيما لو كانت موصلة او عازلة او شبة موصلة فكلما كانت صغيرة كان العنصر موصل وكلما ازدادت

يصبح شبه موصل الى ان تصل لمستوى طاقي عالي بحيث تكون عازلة . المقصود بمصطلح التوصيل هو طاقة الفوتون اللازمة لاجداث نقلة الكترونية وهي التي تحدد من خلال قيمة الحزمة الطاقية. الذي يعمل في هذه التفاعلات هو المواد شبه الموصلة والتي تمتاز بامتلاكها حزمة طاقية تمكنها من انتاج زوجين فعالين e^-/h^+ عندما تمتص الفوتونات اللازمة لهذه النقلة وهي من المفترض تساوي او اكبر من حزمة الطاقة للعنصر Eg . في شبه الموصل التركيب الالكتروني يلعب الدور الاساس في العملية حيث حزمة التكافؤ VB مملوءة بالالكترونات بينما حزمة التوصيل CB فارغة لذا فالعملية غالبا ما توصف LUMO/HOMO وهما التوأَم الفعلي e^-/h^+ على التوالي كما في الشكل رقم 1-5.

التفاعل يتم كما مبين في المخطط الموضح في الشكل 4 حيث يمتص الالكترون طاقة فوتون بمحتوى يكافئ النقلة اللازمة من VB الى CB فان الالكترون (30-29) المحفز ينتقل محفزا بطاقة تمثل طاقته الاولى مع الطاقة الممتصة والمسببة للنقلة. هذه الحركة تسبب تكوين مجموعتين فعاليتين الاولى في VB حيث الفجوة الموجبة h^+ والقادرة على اكسدة جزيئات الماء والثانية في CB حيث يوجد الالكترون المحفز e^- وهو الاخر قادر على اختزال الاوكسجين وفي كلا الحالتين تكون مجاميع فعالة جديدة هذه العملية تعرف بالتحفيز الضوئي .

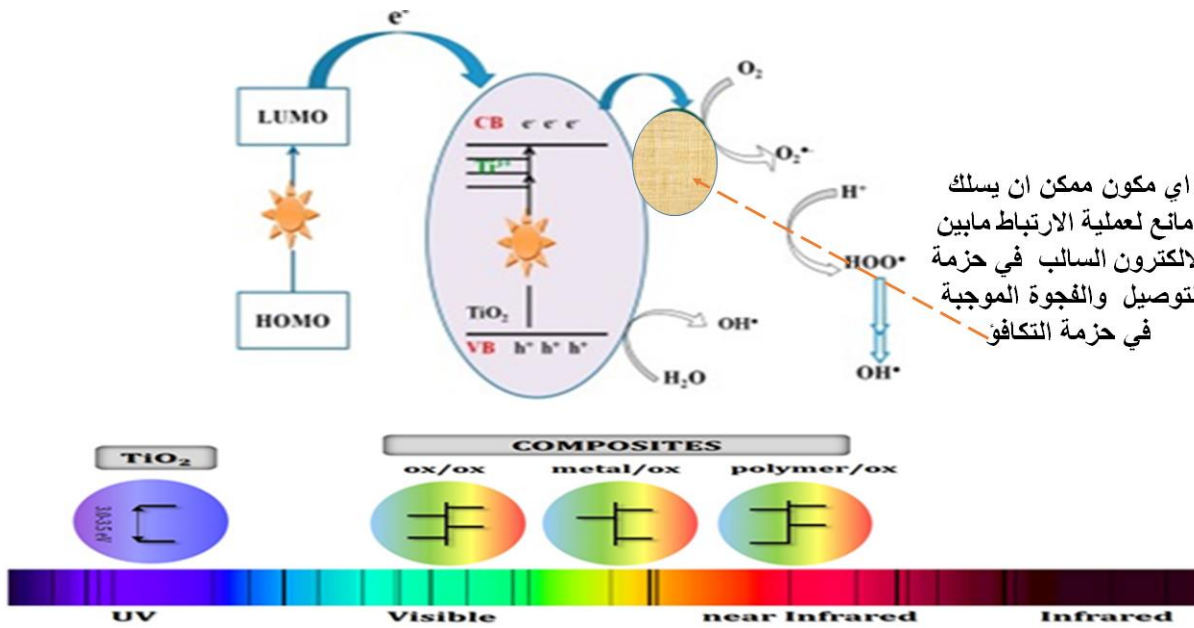


شكل (1-5) : مخطط لاساسيات التفاعل المحفز ضوئيا

هنالك مجموعة عوامل تؤثر على كفاءة التفاعل المحفز ضوئيا والمتمثلة بمقدار الحزمة الطاقية لشبة الموصل شدة الضوء المستخدم للتحفيز درجة حموضة المحلول ودرجة الحرارة وكمية العامل المحفز المضاف لوسط التفاعل (30) .

5-1 تعزيز فعالية TiO_2

تكمن فعالية ثاني أكسيد التيتانيوم في امكانية توليد مجاميع موجبة متمثلة في حزمة التكافؤ بالحيز المنتقل منه الالكترونات وهو ما يعرف (HOMO) وكذلك مجاميع سالبة الشحنة في حزمة التوصيل والتي تعود الى الحيز الذي تنتقل اليه الالكترونات المحفزة والتي تسبب امتلاك هذا الحيز شحنة سالبة الذي يعبر عنه في الادبيات (LUMO) لذا فوجود هاتين المجموعتين معا يكسب الفعالية بوجود المقدار الطاقى من المنطقة فوق البنفسجية المسؤول عن هذه الفعالية. لكن ما يعيب على سلوك ثاني أكسيد التيتانيوم هو كونه شبه موصل تنخفض خصائصه التحفيزية تحت الضوء المرئي لحد الخمول بسبب فجوة النطاق الواسعة (31). لذلك ومن اجل ازالة او تقليل هذا العيب تتم عملية زيادة فعالية حزمه النطاق من خلال استخدام مواد تقوم بدور المنشط لهذه الحزمة كأن يكون على سبيل المثال التحميل مع عناصر ذات توصيلية عالية كالفلزات او اكاسيدها او البوليمرات كما مبين في الشكل رقم (6-1) والتي تعرف بالمتراكبات (32) composites . تؤثر طبيعة المادة المضافة على فعالية TiO_2 اما عن طريق التداخل في التركيب الاساسي او من خلال الترابط مع TiO_2 من خلال السطح الخارجي ويمكن ان يكون الاثنان معا".



شكل رقم (6-1): مخطط لعملية الانتقال الالكتروني ما بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل في المنطقة فوق البنفسجية والاحتمالات الممكنة لمعالجة تعزيز الفعالية.

1-5-1 تحميل TiO_2 بعناصر مختلفة

يتم إجراء التحميل للمنشطات باستخدام طرق مختلفة على سبيل المثال سول-جل ، ترسيب بخار كيميائي ، إلخ.) ، حيث يتم استخدام مختلف سلائف المعادن غالباً بهيئة أيونات لذا فإن طريقة التحميل وطبيعة العنصر المحمل تؤثر على فعالية المكون الجديد والذي يعرف بالمتراكب . يمكن ان يتم التحميل بعناصر مختلفة بهيئة عناصر فلزية وغير فلزية (33) ، الأكثر شيوعاً هي أيونات المعادن الانتقالية ناتجة عن حقيقة أنها ملأت جزئياً مدارات d يؤدي دمجها في شبكة ثاني أكسيد التيتانيوم إلى تكوين مستويات طاقة جديدة بالقرب من نطاق التوصيل على سبيل المثال النحاس و الفضة والذهب و البلاتين والالمنيوم والمولبديوم . علماً ان هناك اهتمام متزايد باستخدام المعادن ثلاثية التكافؤ (Nb و Al) كمواد منشطات لأنها تحسن الخصائص الكهربائية والبصرية والهيكلية لثاني أكسيد التيتانيوم.

يؤدي تحميل المحفزات من Al أو Cu أو Mo أو W إلى تضيق فجوة النطاق في TiO_2 ، مما يزيد من نشاط التحفيز الضوئي عند التشعيع بضوء المنطقة فوق البنفسجية حيث يزيد من الفعالية بشكل كبير كما يمكن ان يزيح الامتصاصية للمتراكب الى المنطقة المرئية لذا يمكن ان يحفز بالضوء المرئي.

2-5-1 المتراكبات composites :-

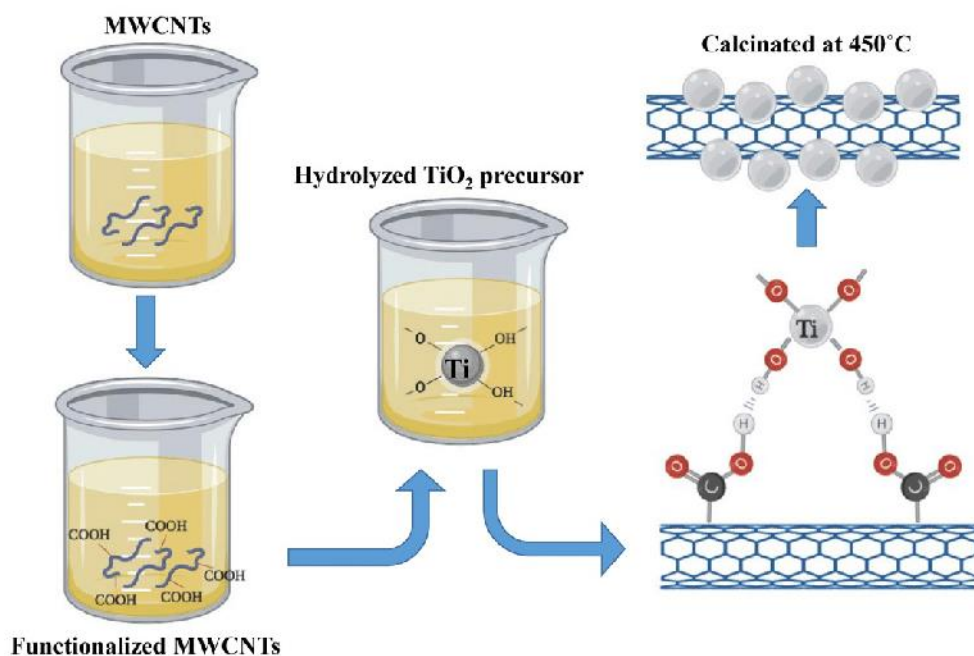
المتراكب مكون من مادتين او اكثر ضمن تركيب موحد وعلى الاغلب يتكون من جزئين الاول ويمثل الجزء الساند المطلوب تحسين خواصه الفيزيائية او الكيميائية وهو متواجد في التركيب بنسبة كبيرة جدا . اما الجزء الثاني وهو يمثل العنصر او العناصر المضافة الى التركيب الاساسية والتي من خلالها يتم تحسين الفعالية للتركيب الجديدة ، بشكل عام يتم الارتباط بين المكونات من خلال تكوين روابط فعلية متمثلة بالتأصرات على اختلاف انواعها وبما يضمن من تحقيق الغاية المطلوبة في تكوين صفات جديدة او مطورة للتركيب الجديد .

إن مجال المواد المتراكبة هو علم واسع لا يمكن الإلمام به بمجرد معرفة المبادئ الأساسية للموضوع، بل يجب ان يدعم المبادئ الأساسية جانب عملي مكثف، ولكن يجب الإشارة إلى ان دراسة هذا الموضوع تهدف إلى إيجاد مادة متراكبة تصلح للتطبيق في مختلف الظروف، وتصنع بأقل التكاليف وبأعلى المواصفات علماً ان هذه التسمية ظهرت في منتصف الستينات ، عندما سميت في ذلك الوقت بالمواد المتراكبة الهندسية المتقدمة. (31)

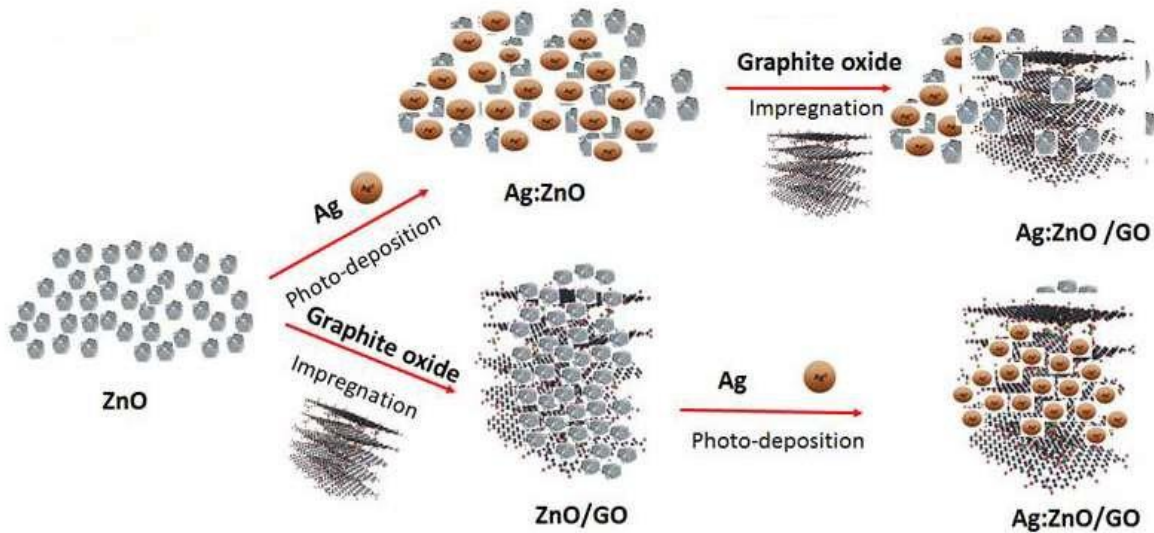
المواد المتراكبة المتقدمة تصنف الى ثلاثة اصناف اولها المتراكبات ذات الأساس البوليمري والثاني ذات الأساس المعدني اما الثالث فهو ذو الأساس السيراميكي . من المضافات التي تستخدم في مجال تحضير المتراكبات انابيب الكربون النانوية بانواعها المختلفة او الكرافيت والكرفن حيث تحمل بثنائي اوكسيد التيتانيوم (31-33) كذلك تحميل الاخير بعناصر معدنية على سبيل المثال البلاتين والذهب والفضة والمولبديوم والنحاس والالمنيوم (34-37) كلها ضمن متراكب ثنائي التكوين. كما يتم تصنيع متراكبات ثلاثية على سبيل المثال تحمل الفضة على ثاني اوكسيد التيتانيوم والذين يحملان معا على الكرافيت او انابيب الكربون النانوية على اختلاف اشكالها (34-35). تتم عملية التصنيع للمتراكبات بواسطة العديد من الطرق مثل سول-جل (19-20)

الترسيب الكهربائي (1,33) ، ترسيب البخار الكيميائي وطريقة الطلاء بالرش وكل هذه التقنيات تم التطرق لها مسبقاً فقط الجديد هنا يتم اختيار النسبة اللازمة للتحضير والتي تضاف وفق الية خاصة تضمن بروز الخصائص الجديدة المضافة. ومع ذلك ، فإن بعض هذه الطرق تعاني من صعوبة في التنفيذ والتطبيق على سبيل المثال تستغرق وقتاً طويلاً وتكون مكلفة ، وتحتاج إلى ضغط ودرجة حرارة أعلى أو خطوات متعددة أثناء عملية التركيب . وبالتحديد من ناحية التعقيد في التصنيع يكاد يكون من الصعب أداء تقنيات الغزل الكهربائي وترسيب البخار الكيميائي بسبب اجراءات تقنية مطلوبة للتنفيذ وتحتاج إلى أداة محددة وقد يصعب تحديد النسبة بين المون الاساس والمادة المضافة.

بالمقارنة مع التقنيات الأخرى ، فإن طريقة sol-gel منخفضة التكلفة [19-20] مع استراتيجية سهلة التنفيذ والتطبيق من أجل تحضير مختلف أشباه الموصلات الهجينة المقابلة وهي بدورها قابلة للتطوير بامتياز (38-39) بحيث يمكن ان تستخدم في ظروف يصعب تنفيذها مع الطرق الأخرى وعليه بناءً على طريقة التحضير ، يمكن الحصول على خصائص فيزيائية مختلفة وتوحيد لطلاء الأكسيد في المواد المركبة ثنائية أو ثلاثية أو متعددة التركيب . في الشكل رقم (1-7) توضيح لعملية اضافة انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران الى المادة الاساس المستخدمة في تحضير TiO_2 قبل ان تتشكل هيكلية ثاني اوكسيد التيتانيوم . اما الشكل رقم (1-8) فيبين خطوات تحضير مترابك ثلاثي من $Ag:ZnO/GO$ الذي حضر من خلال التغيير في ترتيب الاضافة ففي الاول تم ترسيب الفضة على ZnO ومن ثم التحميل على GO اما الثاني فكان يتضمن اضافة ZnO الى GO تليها عملية ترسيب الفضة على المترابك الثاني وهنا بينت المترابكات الثلاثية اختلاف في الفعالية .



شكل (1-7): مخطط لتحضير المترابك MWCNT/TiO₂



شكل (8-1): مخطط لتحضير متراكب ثلاثي للفضة مع اوكسيد الكرافيت و اوكسيد شبة الموصل ZnO

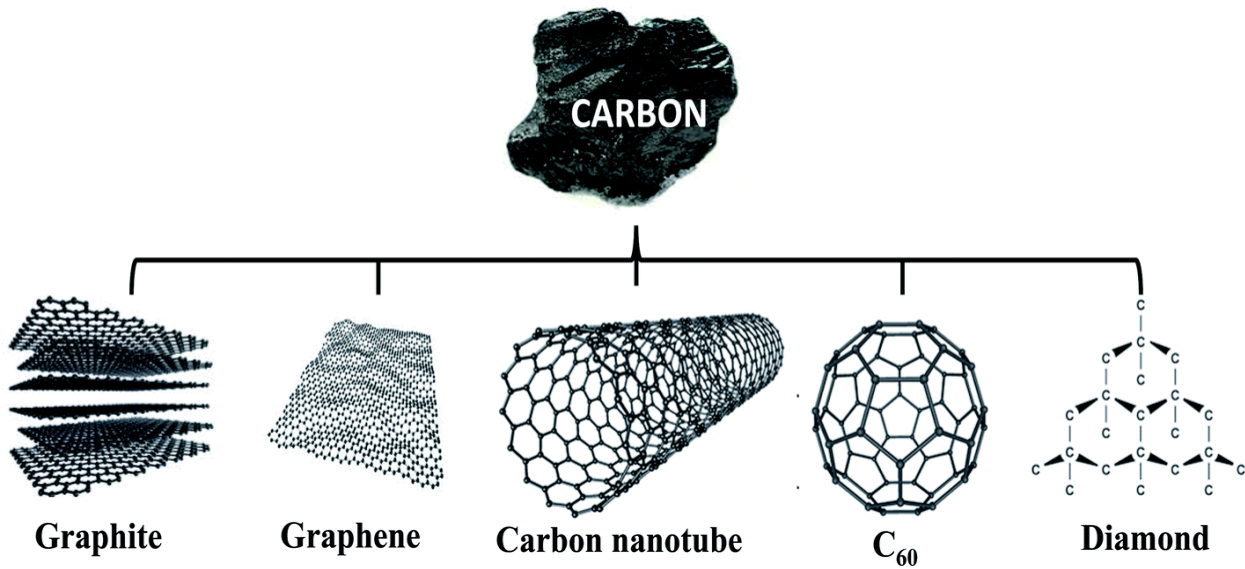
6-1- الكرافيت المستوي والكرافيت الانبوبي النانوي

Planer Graphite and Tubular Nano Graphite

ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 تعتبر العلامة المميزة لنوع التهجين و للمادة الكربونية نفسها لما اظهرته من خصائص فيزيائية وكيميائية قل وجودها في معظم التراكيب المحضرة صناعيا او المستخلصة طبيعيا. التهجين الثلاثي لذرات الكربون مع وجود تأصر باي π على طول السطح المكون لها اعطى القوة والصلادة والتوصيل الكهربائي والحراري ومقاومة العديد من الظروف الطبيعية (40-41) بحيث اصبحت المصدر الاساسي لعدد هائل من التطبيقات والبدائل الناجح للكثير من العناصر الموجودة في الطبيعة (40-42).

بصورة عامة تهجين sp^2 لذرات الكربون يعطي تراكيب مستوية واخرى ذات ترتيب هندسي خاص كما موضح في الشكل رقم (8) كل منها بسمك ذرة كربون واحدة تعرف بالكرفن Graphene وبالشكل الذي يعطي اعلى استقرار ثرموديناميكي بحيث تبدو بترتيب يعرف zig-zag او Armchair او chiral. كما بينا سلفا يمتلك هذا التهجين تأصر π العمودي على مستوى الذرات ومسببا تكوين تأصرات ضعيفة لا تلبث لان تكون قوية عندما تجمع طبقات من نفس النوع على بعضها البعض بحيث عندما يزداد عدد الطبقات المترابطة قوى فاندرفالز عن 7 طبقات يكون مايعرف بالكرافيت graphite. ان الحاصل من تجمع الطبقات

على بعضها البعض في الحقيقة هو تحول لشكل هندسي ذو بعدين 2D Two dimension الى تركيب ثلاثي الابعاد 3D Three dimension .



شكل (9-1):- مخطط يتضمن الاشكال المتوقعة لذرات الكربون ان تظهرها في تشكيل تراكيب كربونية مميزة

طبقات الكرافيت او الكرفن عندما تتحول من الشكل المستوي الى الشكل الانبوبي فالتسمية والخصائص الفيزيائية والكيميائية ستشهد الكثير من التغيير ولكن رغم التغييرات الايجابية الكثيرة لكن يبقى تركيب الكرفن هو الاساس في دراسة هذه الخصائص . التراكيب الانبوبية النانوية الكرافيتية او الكرفنية تتضمن الاتي:-

- 1- انابيب الكربون النانوية احادية الجدران Single walled carbon nanotubes
- 2- انابيب الكربون النانوية ثنائية الجدران Double walled carbon nanotubes
- 3- انابيب الكربون النانوية قليلة الجدران Few walled carbon nanotubes
- 4- انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران Multi walled carbon nanotubes

الانواع الثلاث الاولى تندرج ضمن صنف انابيب الكرفن النانوية Graphene nanotubes لكون عدد طبقاتها لا تتجاوز 6 طبقات وهو اعلى عدد للطبقات ممكن ان تظهر والمتمثلة بالانابيب قليلة الجدران . اما النوع الاخير فهو يندرج ضمن صنف الكرافيت الانبوبي Graphite nanotubes حيث عدد طبقات الكرفن له تزيد عن 7 طبقات.

1-7 الفضة النانوية والالمنيوم النانوي:-

الفضة يمتاز بالكلفة القليلة مقارنة مع العناصر المعدنية النبيلة كالذهب والبلاتين مع امكانية السيطرة على شكل الناتج المترسب لذلك يفضل استخدامه مع الكثير من المركبات لتصنيع المتراكبات ومنها TiO_2 وخاصة في تفاعلات التفسير الضوئي للملوثات وفي المتحسسات الضوئية وفي انتاج الهيدروجين و ازالة البكتريا. اما من ناحية التطبيقات التشخيصية فهي ضمن تشمل التطبيقات النموذجية للفلورة المعززة بالمعادن وتشتت رامان المعزز للسطح الماص والباعث للالكترونات. يبلغ قياس جزيئات الفضة النانوية عادة 25 نانومتر. لديها مساحة سطح كبيرة نسبياً عالية الفعالية وغير سامة وغير مسببة للحساسية مما يزيد من مساحتها السطحية المعرضة للتفاعل وهذا يحسن بشكل كبير فعاليتها في العديد من التطبيقات. مما يحسب للفضة النانوية انها جذبت معظم الاهتمام نظراً لخصائصها الضوئية لأنها فعالة للغاية في امتصاص الضوء وتشتيته. يمكن تطبيق الفضة النانو على مجموعة من منتجات الصحية مثل ضمادات الحروق والحروق والعديد من المنسوجات الصحية.

يتم تحضير AgNPs بشكل شائع عن طريق اختزال أملاح الفضة مع عوامل الاختزال المختلفة على سبيل المثال بوروهيدرات الصوديوم في وجود مثبت غرواني، بما في ذلك كحول البولي فينيل أو السترات. كما تم تطوير طرق التصنيع الصديقة للبيئة من خلال العديد من المستخلصات النباتية.

يعد الالمنيوم أحد أكثر العناصر وفرة على وجه الأرض ويستخدم على نطاق واسع في العديد من تطبيقات المنتجات الاستهلاكية المختلفة نظراً لخصائصه الفريدة. يحدث AI في المصادر الطبيعية، على سبيل المثال مياه الشرب، وكذلك في المضافات الغذائية والتعبئة وأدوات المطبخ. إلى جانب الاستخدامات الصناعية، تُعرف أيضاً استخدامات المنتجات الزراعية والطبية والاستهلاكية بالألومينا الاصطناعية، والسياليكات المختلطة. علاوة على ذلك، يتم استخدام أملاح AI المختلفة في الطعام كإضافات، على سبيل المثال كمثبتات، منظمات الأس الهيدروجيني والعوامل المانعة للتكتل.

حجم الدقائق النانوية يتراوح بين 2-50 نانومتر وشكل الجسيمات الأولية شبه كروية قشرية الشكل وتغطي بطبقة أكسيد رقيقة بسمك (5-2 نانومتر) على سطح الألومنيوم الخارجي. جذبت جسيمات الالمنيوم النانوية (AI NPs)، في الوقت الحاضر، اهتماماً كبيراً نظراً لتطبيقاتها الهامة والمتنوعة من حيث اعتبارها محفزات مثالية لتفاعلات وقود الصواريخ وفي مجالات الطب الحيوي ومضادات الميكروبات ومع ذلك، فإن تصنيع الجزيئات النانوية عالية النقاء يمثل تحدياً كبيراً نظراً لقدرتها على الأكسدة التي تشكل جزيئات Al_2O_3 النانوية بدلاً من AI (43-44).

8-1 متراكبات TiO_2 الثنائية والثلاثية Binary & Ternary TiO_2 composites

لقد ثبت عمليا أن الفعالية الضوئية لـ TiO_2 تعتمد على العديد من الخصائص الرئيسية على سبيل المثال درجة البلورية ، ومساحة السطح ، والأوجه البلورية المكشوفة والعيوب في الشبكة ، ودرجة التبلور.

التحكم في مورفولوجيا TiO_2 عبر توليف المواد المركبة سمح بتحسين وضبط العديد من هذه الخصائص بما يوجه لأقصى كفاءة في الفعالية. بالإضافة إلى ذلك ، يمكن للهياكل المركبة TiO_2 إنشاء وضبط خصائص أخرى مثل الحالات الإلكترونية ذات الفجوة المتوسطة والتي يمكن أن تغير انتقال الشحنة أو تنتج تحولاً أحمر في طيف الامتصاص.

علاوة على ذلك ، يمكن أن يؤدي تكوين ترابطات مختلفة بين TiO_2 والمواد الأخرى إلى امتصاص الضوء المرئي بواسطة المادة المضافة مع فصل الشحنة الذي يتم تسهيله بواسطة TiO_2 . كما أن تعدد الأشكال الرئيسيين لـ TiO_2 اللذان يُظهران أعلى نشاط ضوئي anatase و rutile ، الذين يملكان قيم حزمة طاقة تبلغ 3.2 و 3.0 فولت ، على التوالي لذا يلجئ إلى التحميل لزيادة الفعالية وعلى الرغم من أن فجوة النطاق في الروتايل أقل إلا أن طور anatase يُعتبر عادةً أكثر ملاءمة لأنه يحتوي على إمكانات اختزال أعلى ومعدل أبطأ لإعادة اتحاد أزواج الفجوة الموجبة مع الإلكترونات. لكن كما هو معلوم فإن فجوة النطاق الواسعة سوف تمتص الأشعة فوق البنفسجية في المقام الأول وهذا واحد من أهم عيوبها. لذا يلجئ غالبا إلى خلق طور خليط من النوعين للحصول على فعالية أفضل لكون حزمة الطاقة اختزلت ولو بشكل طفيف وخير مثال لها هو Degussa P25 التجاري ، أو P25 ، هو أحد أكثر مركبات TiO_2 المختلطة شيوعاً استخداماً حيث يمثل 80% Anatase و 20% Rutile.

إلى جانب استخدام الأنواع المختلطة TiO_2 ، تعد المركبات التي تحتوي على مواد غير TiO_2 وسيلة واحدة جداً لتوسيع فائدة anatase إلى الأطوال الموجية المرئية. من بين العناصر التي تستخدم لتعزيز فعالية TiO_2 ضمن قالب المتراكبات هو الألمنيوم بهيئة أكسيد من المحتمل أن يكون بهيئة الألومينا ، أو Al_2O_3 هو الأكثر تكاملاً مع TiO_2 بسبب الخصائص الناتجة عندما يتم دمج كليهما كمحفز داعم ، على سبيل المثال ، الحموضة / القاعدية القابلة للتعديل.

في العقود الأخيرة ركز (37-47) الباحثون على تقليل أو إزاحة حزمة الامتصاص باتجاه الطيف المرئي من الطيف الشمسي وهو أن تحقق سيزيد من الفعالية TiO_2 بشكل كبير جداً كنتيجة طبيعية لزيادة طيف الممكن امتصاصه وهذا يمكن أن يتم من خلال تحميل الأخير بالعديد من العناصر اللاعضوية أبرزها كان :-

Pt و V و Mo و Fe و Cr و Co و Ag و Cu و Ni و Rh و Pd و Au و Pt

تعزيز فعالية ثاني أكسيد التيتانيوم يمكن أن يتم من خلال التحميل على مركبات كاربونية خالصة والمتمثلة بالكرافيت والكرفن وأنابيب الكربون النانوية بأنواعها والفيولارين والكربون المنشط. عادتاً ما يتم تفعيل السطح الكربوني من خلال أكسدة بعوامل أكسدة تمكنه من امتلاك مجاميع

فعالة على السطح والمتمثلة بمجاميع الكربونيل والايوكسيد والهيدروكسيد التي تكون روابط مع ثاني اوكسيد التيتانيوم في المتراكب الثنائي او الثلاثي وغيرها. بالإضافة إلى تحسين التحفيز الضوئي ، يمكن أن تحقق الهياكل المركبة فوائد أخرى على سبيل المثال القدرة على ضبط خصائص السطح ، أي الحموضة / القاعدية أو مواقع التنسيق المفتوحة ، للمواد الناتجة ، وهو أمر مهم لامتناس الجزيئات (46,45).

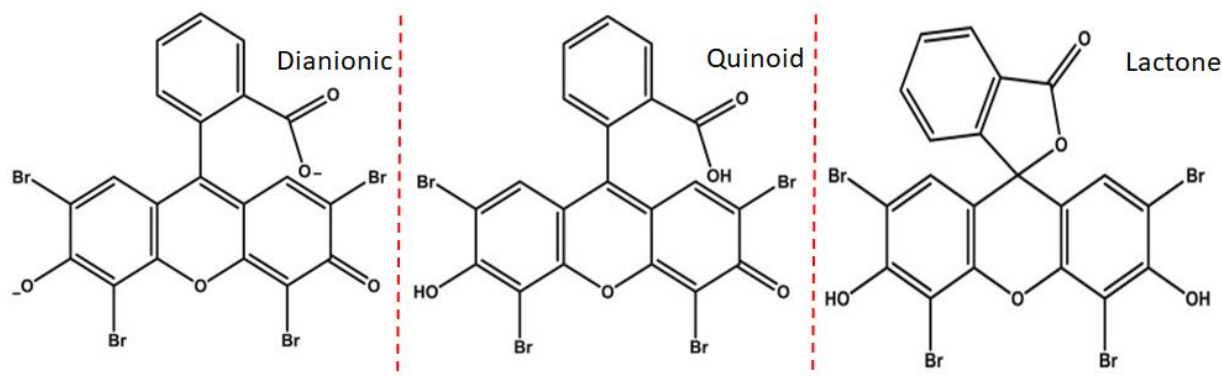
تعتبر المتراكبات مثل المواد الأساسية والصدفة ممكن ان تؤدي دورا " مهما" و مفيدة أيضاً في تثبيت الجسيمات النانوية للحفاظ على خصائص ثابتة مرغوبة مثل الحفاظ على المسامية عند انشاء مواد مسامية للغاية ، أو قشور مجوفة ، أو هياكل هرمية بطريقة القوالب.

1-9 صبغة الايوسين الصفراء:

صبغة الزانثين الحمراء وهو الاسم الثاني لصبغة الايوسين الصفراء تمتاز بتركيب حلقي ونظام باي متعاقب يسمح بامتصاص في المنطقة المرئية مما يؤدي الى ظهور اللون المميز لها . اكتشف من بل الباحث هنري كاروا عام 1873 من خلال تفاعل اضافة البروم الى الفلورسن والتي استخدمت كصبغة للانسجة بشكل واسع . يمكن ان تحول الى صبغة غير قابلة للذوبان تسمى بحيرة ابرة الراعي يمكن ان يحضر عن طريق ترسيب الالمنيوم والرصاص وأملاح البوتاسيوم. تتكون تركيبة الزانثين هذه من أيون معدني معقد بواسطة جزيئين Eosin بتنسيق مماثل لـ أصباغ أنثراكينون بسبب تنوعها الواسع من الأشكال الممكنة اعتماداً على المعدن المستخدم في الترسيب ، يمكن أن يتراوح هذا اللون من البرتقالي القرمزي إلى الأحمر المزرق وبالتالي امكانية انتاج انواع متعددة لالوانها. وهي صبغة أنيونية لاحد املاح بنزوات الصوديوم الثنائية تحمل اسم

Tetrabromo-6-oxido-3-oxido-3H -2,4,5,6) 2 Benzoate disodium
xanthenes-9-yl)

إنه قابل للذوبان في الماء بدرجة عالية وينتمي إلى فئة الصبغة الفلورية. نظراً لقدرته على الامتناس القوي من قبل خلايا الدم الحمراء واللون الأحمر ، يستخدم Eosine Yellow على نطاق واسع في تصبيغ لاناوع البكتيرية المختلفة (47). تم حظر استخدام الصبغة الصالحة للأكل من قبل الكثير من الدول ومن ضمنها السلطات الأمريكية بسبب التأثيرات السامة كما تمتاز الوان هذه الصبغة بالتغير مع الزمن عند التعرض للضوء بعد أشهر على سبيل المثال يميل اليوزين بشكل ملحوظ إلى التلاشي .



شكل (10-1):- التركيب الكيميائي للايوسين من اليسار ثنائي سالب وكوينونويد و لاكتون على التوالي

كما نعلم ، فإن الأصفر يوزين EY يستخدم على نطاق واسع لأغراض التلوين وهو ما سبب مشاكل بيئية كثيرة كونه مادة مسرطنة لذا توجد العديد من المحاولات للتخلص من (48) هذه الصبغة ومشتقاتها . تكشف المعلومات السمية (47-49) لـ Eosin Yellow أن صبغة Eosine Yellow قد تسبب تهيجاً شديداً للجلد والعين كما يسبب التلامس الجسدي للصبغة على الجلد تهيجاً مع احمرار وألم. عند الابتلاع ، فإنه يسبب العديد من الآثار الضارة خاصة على الأعضاء الحيوية مثل الكبد والكلى وما إلى ذلك. يمكن أن يؤدي التلامس المباشر للصبغة مع العين إلى إصابة القرنية بشكل دائم من خلال تدمير الخلايا العقدية الشبكية الموجودة بالقرب من السطح الداخلي للشبكية.

10-1 مراجعة الادبيات :-

يمكن ان يكون TiO_2 واحد من اكثر المركبات التي تم دراستها ربما لخصائصه المميزة التي مكنت من ادخاله في تطبيقات عدة او امكانية تحميله او تطويره بالشكل الذي يساهم بادخال الكثير من العناصر في تركيبه وبطرق مختلفة . تم تحضير TiO_2 وتشخيصه وادخاله في العديد من التطبيقات منها ما ادخل في مجال انتاج الطاقة ومنها في مجال البيئة ومنها في مجال الصناعات الغذائية والطبية. ففي مجال تحضير TiO_2 وفيما يخص هذا العمل نورد بعض من المحاولات للتحضير ومنها كان استخدام ستنكل وجماعته 2010 اليوريا في وسط مائي (50) لتحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم من نوع ميزو المسامي بوجود مواد انيونية او كتيونية تساعد على منع تكثف المواد المتفاعلة وكذلك الناتج المتكون والمتمثلة

cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)

تم اجراء عملية الكلسنة للعينة المحضرة عند 600 درجة مئوية ثم شخص و طبق في تفاعل التحفيز الضوئي لازالة اللونية لصبغة البرتقالية وقورنت مع عينة المحضرة من دون وجود عوامل منع التكتل وكذلك قورنت مع ثاني اوكسيد التيتانيوم أذ بينت العينة الاولى فعالية اكبر مقارنة مع العينتين المذكورتين.

اما الفناوي وفريقه البحثي 2011 قاموا بتحضير (51) أغشية TiO_2 باستخدام طريقة بسيطة وأقل تكلفة ومنخفضة الحرارة وملائمة لطريقة ترسيب مساحة كبيرة ، وتم فحص ترسيب البخار الكيميائي وخصائصها التركيبية والبصرية في درجات حرارة مختلفة للمعالجة الحرارية .

تُظهر تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) وجود اختيارات مميزة لمرحلة anatase بعد تلدين شرائح معدة لتطبيق الخلايا الشمسية في 500 درجة مئوية و 600 درجة مئوية ويظهر طور الروتايل بعد المعالجة الحرارية عند 700 درجة مئوية.

باولا وفريقها البحثي 2013 حضروا (52) TiO_2 من خلال تحليل الحراري المائي لـ $TiOSO_4$ في الماء عند 100 درجة مئوية ومن ثم تمت المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة والتي بينت زيادة نسبة الانتيز مع زيادة درجة الحرارة للكلسنة . اختبار الفعالية الضوئية للعينات باستخدام التحلل الضوئي لـ 4-نيتروفينول والأوكسدة الضوئية لـ 2-بروبانول الغازي. تم الحصول على أفضل النتائج بالمسحوق المكلس عند 600 درجة مئوية لمدة 10 ساعات.

نك وفريقه البحثي 2015 تمكنوا من (53) تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم بهيئة تراكيب كروية مجوفة من خلال تفاعل $TiOSO_4$ مع HBf_4 ونسبة 5\3 على التوالي بالطريقة الحرارية المائية. بينت النتائج ان الكرات المجوفة لثاني اوكسيد التيتانيوم كانت من نوع الانتيز المحملة بالكبريت و استناداً إلى دراسة التغير الحاصل في التشكل المعتمد على الوقت ، تتم مناقشة آلية نمو تكوين البنية المجوفة عبر عمليات القوالب الذاتية وإعادة التبلور . تشير النتائج أيضاً إلى أن الكرات المجوفة ذات الشكل المورفولوجي للصفائح النانوية التي تحتوي على 85% من الشكل الهندسي (001) وتظهر أداءً أعلى بمقدار 1.4 إلى 5 مرات من نظيراتها في إنتاج الهيدروجين التحفيزي الضوئي.

كاو وجماعته 2015 درسوا تأثير التحميل (54) لايونات مختلفة على فعالية TiO_2 الانبوبي من ضمنها ايونات $Ag+1$ و $Al+3$ وذلك لازالة صبغة Rhodamine B من خلال تفاعل محفز ضوئياً حيث بينت النتائج ان وجود نسبة معينة من الايونين تزيد من فعالية الازالة اللونية علماً ان TiO_2 الانبوبي تم تحضيره من معدة لهذا الغرض تم اجراء عملية الكلسنة او الحرق في مدى من درجات الحرارة 400-600 TiO_2 من نوع P25 صيني المنشئ حيث بعد خطوات درجة مئوية ولساعتين حيث لوحظ ان زيادة درجة الحرارة تقلل نسبة Anatase حيث ان اعلى نسبة كانت عند درجة 450 درجة مئوية.

تيان 2020 حضر الصبغة البيضاء TiO_2 الروتايل (55) من خلال استخدام محلول $TiOSO_4$ الصناعي منخفض التركيز. من أجل إنتاج صبغة TiO_2 الروتايل ذات الهياكل الجيدة وخصائص الصبغ الممتازة ، يجب التحكم في الحجم البلوري لـ TiO_2 المائي بأقل من 8.9 نانومتر وأقرب ما يمكن إلى 7.9 نانومتر ، مما يمكن أن يعزز بشكل فعال تحول الطور والنمو البلوري للروتايل . كان للعوامل الهيكلية مثل التركيب البلوري وتوزيع حجم الجسيمات ومحتوى الشوائب لثاني أكسيد التيتانيوم المائي تأثيرات كبيرة على الهياكل وخصائص الصبغة للروتايل. كما بينت النتائج ان لتوزيع حجم الجسيمات المناسب لـ TiO_2 المائي تأثيرات واضحة في الحصول على روتايل TiO_2 مع توزيع أضيق لحجم الجسيمات وقريب من 0.20 ميكرومتر.

ديمتري وفريقه البحثي 2020 درسوا تأثير (56) المادة الاساس المستخدمة في تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم من حيث طبيعة التركيب والخصائص تم تجريب عند درجات حرارية مختلفة وبوجود وعدم وجود المضافات العضوية من المواد الاساس الاتية :

titanium nitrate titanium oxyflfluoride titanium oxysulphate

شكل وحجم الدقائق تم تشخيصه من خلال تقنية حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح والذري بين وجود طور الانتيز والروتايل في التركيب والتي غلب عليها المظهر الكروي عند درجة 700 مئوي هذا في حاله استخدام نترات التيتانيوم . اما عند استخدام المكونين الاخرين كان الناتج يلب عليه طور الانتيز فقط وبحجم 200-300 نانوميتر اما عند تخفيض درجة الكلسنة عن 700 كان حجم الدقائق اقل .

مونتاهيرا وجماعته 2021 حضروا انابيب ثاني اوكسيد التيتانيوم (57) باستخدام بيروكسيد الهيدروجين و كبريتات الثايونيل ومن ثم المعالجة الحرارية للناتج الغير متبلور وشخص بتقنية حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح و التحليل الحراري والتي بينت ان اطوال الانابيب كان بحدود 11.5 ملم و باقطار 1.9 ملم وكانت الانابيب بطوري الانتيز والروتايل .

ليو وجماعته 2014 قاموا بتحميل ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر (58) من خلط المحلول المائي للكلوز مع ثايو كبريتات التيتانيوم بنسب وزنية معينة على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران باستخدام الاوتوكليف وبدرجة 150 ولمدة 3 ساعات وبعد الاكمال عملية التحضير والتحميل والحرق بدرجة 500 درجة بينت نائج الفحص ان انابيب الكربون تم نشرها بصورة متجانسة مع ثاني اوكسيد التيتانيوم التي كانت من نوع الانتيز . المتراكبات المحضرة تم تجريبيها في تفاعل التكسير الضوئي لازالة صبغة الرودامين بي حيث تم ذلك من خلال قياس نسبة غاز ثاني اوكسيد الكربون المتحررة حيث بين المتراكب فعالية جيدة في هذا التفاعل.

اوليفيرا وجماعته 2019 اقترحوا الية (59) عمل باستخدام خلية مايكروية تستخدم حجوم مايكروية في مفاعل لازالة صبغة الايوسين الصفراء الصبغة الحامضية الصفراء والقاعدية باستخدام اوكسيد الزنك و ثاني اوكسيد التيتانيوم . يبحث العمل في التحفيز الضوئي غير المتجانس للأصباغ الايوسين الصفراء ، والأصفر الحمضي 73 ، والأصفر القاعدية 2 ، في وجود الزنك محفزات أكسيد و ثاني أكسيد التيتانيوم ، تحت التشعيع في الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية تم تقييم تدهور الصبغة باستخدام قارئ الصفيحة الدقيقة (Elisa Polaris®) ، وهو جهاز قياس ضوئي لكل قراءات لونية في نطاق الامتصاص 3-0 (ABS) بأطوال موجية 405 و 450 و 492 و 630 نانومتر.

توماس ورديكا 2017 استخدموا (60) اوكسيد الزنك والذي حضر عند درجات حرارية منخفضة باستخدام طريقة التحلل الحراري حيث اعطى تراكيب اسطوانية ثم عومل مع مركبات عضوية عملت كمتحسسات ضوئية منها :

heteropoly phosphotungstic acid (HPA), fluorescein,
perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) porphyrin

شخصت العينات بعد معاملتها مع المتحسسات الضوئية والتي بينت فعلا حصول امتصاص عند المنطقة المرئية لذا تم تجربتها لتحطيم مجموعة من الاصباغ من ضمنها صبغة الايوسين الصفراء هذا بالاضافة الى صبغة رودامين بي والمثيلين الازرق حيث لوحظ ان المتحسس الثالث كان الاكثر كفاءة في تحفيز ثاني اوكسيد الزنك تجاه التفسير المحفز في الضوء المرئي من الطيف الشمسي

البيتر وفريقه البحثي 2015 حضروا (36) نسب 1% من متراكب الفضة \ثاني اوكسيد التيتانيوم من خلال الترسيب الضوئي وباستخدام مصادر مختلفة من الفضة وكان الهدف من الدراسة بيان تاثير مصدر الفضة على فعالية المتراكب الثنائي وهي :

acetylacetone, Ag-A nitrate, Ag-N, perchlorate,(Ag-C)

بعد ان تم تشخيص العينات المحضرة جرى تجربتها في تفاعل التفسير الضوئي لصبغة الرودامين بي في محلول مائي وبتاثير الضوء المرئي ولقد وجد ان ترسيب الفضة الحرة على سطح ثاني اوكسيد التيتانيوم كان اكثر عندما استخدم نترات الفضة كمصدر لها بالمقارنة مع النوعين الاخرين ولها تعزى الفعالية والافضلية في الفعالية للمتراكب الثنائي علما انها اظهرت امتصاص على طول المنطقة 400-530 نانوميتر . من جهة اخرى بينت كل العينات المحملة بفضة جيدة في تفاعل التفسير الضوئي للصبغة وهي كلها اكثر من ثاني اوكسيد التيتانيوم الغير محمل والذي كان من نوع ديكونزا .

ماراسكوفيتش وفريقه البحثي اجروا 2017 دراسة (61) مقارنة للخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينات TiO_2 المشتتة النانوية المُصنَّعة من $TiCl_4$ بواسطة طريقتين sol-gel و طريقة الترسيب المشترك كانت خصائص العينة الاولى من وجهة نظر كل من مساحة السطح المحددة والاستجابة الكهروضوئية افضل من العين الاخرى . تم ملاحظة زيادة إجهاد القص الأقصى لتشتت عينات TiO_2 التي تحتوي على 7-10 جزيء جرامي % Al وتم معالجتها حرارياً عند 700 درجة مئوية لمدة 3.0-3.5 ساعة.

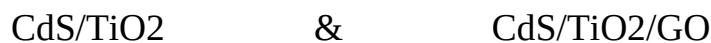
زو وفريقه البحثي 2017 استخدموا (62) الليزر في تحويل حبيبات التيتانيوم الى ثاني اوكسيد التيتانيوم ومن ثم التحميل لانتاج بالفضة والتي بينت زيادة في فعالية ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضرة لتفسير صبغة المثيل الازرق بتاثير الاشعة فوق البنفسجية والذي يمكن ان يعزى الى سلوك الفضة كموانع لعودة الالكترون الى الحالة المستقرة.

زانك وفريقه البحثي 2018 حملوا (63) ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من رباعي ايزوبيوتيل تيتانات على بوليمر البولي امايد بطريقة الهلام الحراري ومن ثم الاضافة المباشرة للفضة النانوية في خطوة واحدة . كان دور البوليمر يتمثل بمنع تكتل ثاني اوكسيد التيتانيوم وفي نفس الوقت النقاط دقائق الفضة النانوية وهو ما زاد من فعالية المتراكب الناتج عند تجربته في تفاعل الازالة اللونية لصبغة المثيل البرتقالي في المنطقة فوق البنفسجية وكذلك المرئية.

ليوا وفريقه البحثي قاموا (64) بتحميل الفضة و بولي دوبومين على ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من ثايوكبريتات التيتانيوم وطبق في طلاء الخيزران لمنع تاكله من قبل الفطريات او تعرضه للعفن حيث لوحظ نمو وترسيب المتراكب المحضر في داخل الخيزران بشكل لايقبل الشك من نفاذه لكل اجزاء هذه المادة.

ماركوس نيتوا وفريقه البحثي 2017 قاموا بتحضير (37) متراكب رباعي قابل للاسترداد مغناطيسيا حيث رسب ثاني اوكسيد التيتانيوم المشبع بالفضة واوكسيد الحديد على ساند من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والذي بين استقرارية عالية جدا. بعد التشخيص ودراسة طبيعة السطح جربت في تفاعل التفسير المحفز ضوئيا من خلال تكسير الفينول وفي وسط مائي بتركيز 50 جزء بالمليون الذي ازيل بالكامل وتحول 85% من المونات الكربونية الى غاز ثاني اوكسيد الكربون بعد مرور 150 دقيقة.

بارك وجماعته 2013 (34) حضروا متراكبات ثنائية وثلاثية مع كبريتيد الكاديوم والكرفن المؤكسد بطريقة السول-جيل وتمت عملية الكلسنة بدرجة 500 مئوي و رمز لها بالشكل الاتي



تم تجريب المتراكبات الناتجة في تفاعل الازالة اللونية والتكسير الضوئي لصبغة الامثلين الازرق بواسطة الضوء المرئي حيث بلغ معدل الازالة اللونية 90% بعد مرور 150 دقيقة وكانت الافضلية للمتراكب الثلاثي حيث تحقق التازر بين كبريتيد الكاديوم مع الكرفن المؤكسد لصالح ثاني اوكسيد التيتانيوم والذي تمكن من تحقيق الازاحة في الامتصاص نحو المنطقة المرئية من الطيف الشمسي.

جين وفريقه البحثي 2010 استخدموا رباعي ايزو بروبوكسي تيتانات لتحضير (35) ثاني اوكسيد التيتانيوم بطريقة السول-جيل في وسط حامضي و تم تحضير متراكبات ثنائية وثلاثية لثاني اوكسيد التيتانيوم مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والبلاطين والتي رمز لها بالشكل الاتي :



جربت المتراكبات المحضرة في تفاعل الازالة اللونية والتكسير الضوئي حيث بينت المضافات على ثاني اكسيد التيتانيوم تازر واضح في الفعالية ضمن المتراكبات وكانت كالاتي :

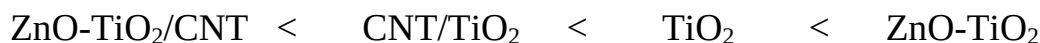


كانت طريقة الاضافة لانايب الكربون النانوية متعددة الجدران ملائمة بالشكل الذي لم يلاحظ حصول تكتلات لثاني اوكسيد التيتانيوم وهو ما مهد الطريقة لانتشار البلاطين على مساحة كبيرة وبالتالي تهيئة العديد من المناطق الفعالة للمتراكب الثلاثي لم تتوفر للمتراكبات الثلاثية او لثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر.

دلنا وفريقه البحثي (65) حضروا متراكبات ثنائية وثلاثية مع شبة الموصل اوكسيد الزنك وانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران مع ثاني اوكسيد التيتانيوم من نوع ديكونزا التي رمز لها بالاتي :



النتيجة هي الاخرى بينت ان انابيب الكربون متعددة الجدران و اوكسيد الزنك في المتراكب الثنائي والثلاثي مع ثاني اوكسيد التيتانيوم نجحت في تعزيز فعالية الاخير وما في الترتيب الاتي :



النانوية تؤثر الأنابيب النانوية الكربونية على تنشيط إعادة تركيب الكترولن\ فجوة موجبة . اعزوا النتائج التي حصلوا عليها الى سببين وهما توليد الكترولونات بسبب الإثارة والتي تهاجر إلى الأنابيب

فراس وفرقة البحثي 2019 استخدموا (39) ZnO و اوكسيد الكرافيت مع الفضة لتحضير متراكبات ثلاثية من خلال التغير في اسلوب او تسلسل الاضافة حيث كان الاول يتضمن اضافة اوكسيد الكرافيت ومن ثم ترسيب الفضة ضوئيا اما الاخر فكان يرسب الفضة ضوئيا على ZnO ومن ثم التحميل على اوكسيد الكرافيت . جربت الفعالية للمترابين في تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء فكان المتراكب الاول افضل في فعاليتيه من الثاني واعزوا هذه الفعالية توزيع الفضة المترسبة على الكرافيت ZnO بحيث قللت من التجمعات البلورية التي تختزل الفعالية للمتراكب الناتج.

اهداف الدراسة:-

- 1- تحضير TiO_2 من تفاعل $TiOSO_4$ مع نسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين ومن ثم اختيار افضل pH لعملية التحضير.
- 2- تحميل TiO_2 المحضر على نسب من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة و الكرافيت المؤكسد وهي (2%، 2.5% و 3%) واختيار احسن نسبة لمترابك ثنائي من ناحية الفعالية الامتزازية و الفعالية المحفزة ضوئيا.
- 3- تحميل TiO_2 بالنسبة الافضل من المادة الكربونية في الهدف السابق مع كل من الفضة والالمنيوم والمحملين بحالتين الاولى التحميل المباشر للمادة في الحالة النانوية والثاني من خلال تفاعل ترسيب لتثبيت المادة النانوية على السطح الخارجي وفي هذه المرحلة سيتم ايضا تحضير مترابك ثنائي.
- 4- تحضير مترابكات ثلاثية تتكون من المادة الافضل المعدة من TiO_2 مع MWCNT-O و GO وكذلك الفضة والالمنيوم وبالحالتين الاضافة المباشرة والاضافة من خلال تفاعل ترسيب كفيل بتاصرهما على سطح TiO_2 .
- 5- تجريب المترابكات المحضرة وكذلك TiO_2 في تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء.

الفصل الثاني
الجزء العملي

Experimental Part

المواد الكيميائية المستخدمة في العمل:

الجدول التالي يوضح المواد المستخدمة في هذا العمل:-

ت	اسم المادة	الجهة المصنعة	النقاوة
1	Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂)(50%)	Barcelona _ spain	90
2	TiSO ₄	Merck	90
3	Eosin yellow	India	90
4	Methanol HPLC	India	99.8
5	Titanium dioxide (Anataes)	China	99.9
6	Titanium dioxide (Rutile)	China	99.9
7	Multi-walled carbon nanotube	USA –cheap Tube	90
8	Nitric acid	Alpha	63
9	AgNO ₃	India	90
10	Ag Nano	India	99
11	AlCL ₃	India	90
12	AL Nano	India	99
13	HCL	China	90
14	Graphite	China	99.8

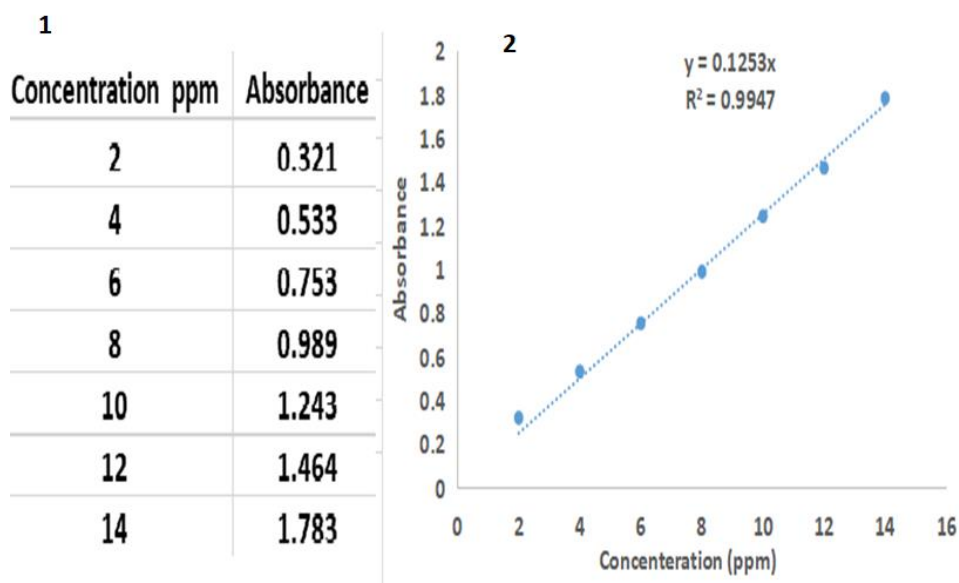
الأجهزة المستخدمة في العمل:

تم استخدام أجهزة في هذا العمل ومن هذه الأجهزة ما يلي :-

مكان العمل	الأجهزة المستخدمة	ت
كلية التربية للعلوم الصرفة -ديالى	UV-Visible Spectrophotometer	1
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Electrical magnetic stirrer	2
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	pH- meter	3
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Centrifuge	4
كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى	Infrared- Thermometer	5
ايران	Raman Spectroscopy	6
ايران	Scanning Electron Microscope (SEM)	7
ايران	X-Ray Diffraction (XRD)	8

1-2 تحضير منحنى المعايرة :

قيست الامتصاصية عند درجة 25 درجة مئوية لتركيزات مختلفة من صبغة الايوسين الصفراء (ppm 2,4,7,10,12,14) والتي حضرت من 1000 ppm معدة مسبقا . الجدول رقم (1) يبين نتائج الامتصاصية التي قيس عند الطول الموجي 518 نانومتر و من خلالها وجد منحنى المعايرة.



شكل (1-2) نتائج الامتصاصية لتركيزات مختلفة من صبغة الايوسين الصفراء عند درجة 25مئوي والتمثيل (2) البياني لايجاد منحنى المعايرة.

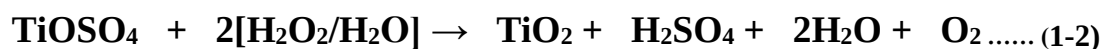
2-2 تفاعلات التحفيز الضوئي:

المقارنة لكفاءة الازالة اللونية تمت عند درجة حرارة 25 درجة مئوية وذلك بعد ان حسبت نسبة الازالة في تفاعل الامتزاز .تضمن التجارب اخذ 100 ملغم من TiO_2 في الحالة الفردية او في حالة التحميل على المتراكب الثنائي او الثلاثي وبعد اختيار التركيز المثالي للعمل سحبت عينة من مزيج التفاعل عند الوصول الى الفترة الزمنية لاتزان الامتزاز ومن ثم تسليط التشعيع بمصدر مصباح UV وبطول موجي 518نانومتر ولفترة ثلاث ساعات أذ سحبت 2 مل من مزيج التفاعل بعد كل 25 دقيقة . جرى ازالة المواد العالقة من العينات باستخدام جهاز الطرد المركزي قبل فحص الامتصاصية بواسطة مطياف المنطقة المرئية - وفوق البنفسجية وعند الطول الموجي 518نانومتر.

3-2 تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2

حضر ثاني اوكسيد التيتانيوم وذلك من تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع اوكسي كبريتات التيتانيوم $TiOSO_4$ بطريقة السول-جيل وعند درجة حرارة الغرفة ، يترك المحلول 36 ساعة لاكمال تكوين الراسب حيث يرشح ويغسل و يجفف الناتج لساعتين عند درجة 100 مئوية . المعالجة

الحرارية الاخيرة تتضمن الحرق لمدة 3 ساعات عند درجة 400 مئوي وبمعدل تسخين 9,3 درجة مئوية\ دقيقة وكما مبين في المعادلة الاتية:



تضمنت عملية التحضير اختيار الظروف المثلى للترسيب كميا ونوعيا حيث شملت جانبيين الاول اختيار افضل نسبة لبيروكسد الهيدروجين والثاني اختيار افضل وسط حامضي للترسيب وسيتم التطرق لهذه التفاصيل في الجزء التالي.

2-3-1 تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين

استخدمت نسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين والتي اضيفت الى محلول اوكسي كبريتات التيتانيوم وكما مبين في الجدول رقم (2-2) والذي يتضمن التراكيز المختلفة من بيروكسيد الهيدروجين مع الماء المقطر.

جدول (2-3): النسب المئوية لبيروكسيد الهيدروجين المستخدمة لتحضير عينات مختلفة من TiO_2

رقم النموذج	حجم الماء ml	حجم بيروكسيد الهيدروجين 50% (ml)	النسبة المئوية لبيروكسيد الهيدروجين
1	10	0	0%
2	8	2	10%
3	6	4	20%
4	4	6	30%
5	2	8	40%
6	0	10	50%

العينات المحضرة جربت لبيان فعاليتها في تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء والتي بينت ان افضل نسبة كانت العينة الثالثة والتي حضرت من بيروكسيد الهيدروجين بنسبة 20%.

2-3-2 تأثير الحامضية على وسط الترسيب:-

بعد ان اختير افضل نسبة للبيروكسد لترسيب افضل TiO_2 كميا ونوعيا تم اختبار تأثير نوعية الوسط فيما لو كان حامضيا او قاعديا بعد ان بينت الفعالية للازالة اللونية كفاءة العينة الثالثة التي عوملت مع 20% بيروكسيد الهيدروجين. حضرت العينة بنفس الشروط المبينة للعينة الثالثة مع تغيير حامضية وسط الترسيب من خلال اضافة قطرات من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 1 مولاري وكما مبين في الجدول رقم (2-4).

جدول (4-2): العينات المحضرة من TiO_2 عند درجة حموضة مختلفة لوسط الترسيب

رقم العينة	مزيج التفاعل	pH
7	0.5 غم من $TiOSO_4$	2
8	مذابة في 60 مل من الماء المقطر	4
9	عند درجة 50 مئوية يعدل الحامضية	7
10	للمزيج قبل اضافة مزيج	10
11	H_2O_2/H_2O	12
12		14

بعد اكمال عملية التجفيف والحرق التي بينت مسبقا تم تجريب الفعالية لازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء.

4-2 تحضير المتراكبات الثنائية والثلاثية:

عومل كل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWCNT والكرافيت G بمزيج من هيدروكسيد الامونيوم \ بيروكسيد الهيدروجين و من ثم مزيج من حامض النتريك \ بيروكسيد الهيدروجين بنسبة 1:3 على التوالي عند درجة حرارة 25 مئوية لتفعيل السطح الكربوني . اشير بالرمز MWCNT-O و G-O على التوالي للمادة الكربونية بعد التفعيل. حمل TiO_2 مع نسب مختلفة من الكرافيت وانابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة والتي تتراوح بين (2%، 2.5%، 3%) والتي عبر عنها بالصيغ المبين في الجدول رقم (5-2).

الجدول (5-2): ملخص للمتراكبات الثنائية المحضرة من تحميل TiO_2 على كل من

G-O و MWCNT-O

رمزالمتراكبات المحضر الثنائي	نسبة التحميل من G-O	رمزالمتراكبات المحضر الثنائي	نسبة التحميل من MWCNT-O
2%G-O/ TiO_2	%2	2%MWCNT-O/ TiO_2	%2
2.5%G-O/ TiO_2	%2.5	2.5%MWCNT-O/ TiO_2	%2.5
3%G-O/ TiO_2	%3	3%MWCNT-O/ TiO_2	%3

5-2 المتراكبات الثلاثية :

المتراكبات الثنائية التي بينت اقصى فعالية لازالة اللونية لصبغة الايوسين حولت الى متراكبات ثلاثي من خلال تحميلها بكل من الفضة والالمنيوم من مصدرين مختلفين وبنفس النسبة التي بينت فعاليتها الافضل من المتراكبات الثنائية والتي كانت 2%. المصدرين المستخدمين لتحميل المادة النانوية تضمن اسلوبين الاول اسلوب غير مباشر الترسيب الضوئي للفضة على المتراكبات الثنائي

والتي كانت بهيئة نترات الفضة بعد ان اخذت الاوزان المكافئة للنسبة المطلوبة والثاني التحميل المباشر للفضة النانوية . اما الالمنيوم فقد حمل بنفس الغاية ولكن باختلاف الطريقة للتحميل الغير مباشر باستخدام عامل مرسب (حامض الهيدروكلوريك) لكلوريد الالمنيوم والآخر التحميل المباشر للالمنيوم النانوي.

6-2 تحميل الفضة:

التحميل المباشر: اضافة الوزن المكافئ لنسبة التحميل (2%) الى 100 مل من محلول مائي للمادة المطلوب تحميلها بالفضة سواء كانت TiO_2 او C-O/TiO_2 حيث يخلط المزيج على محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة تمهيدا لترشيحه وتجفيفه عند درجة 100 مئوي ولمدة ساعة ونصف.

التحميل الغير مباشر او بالترسيب الضوئي: تتم هذه العملية عند اضافة المكافئ الوزني من نترات الفضة الى مزيج من محلول مائي بحجم 100 مل من TiO_2 او C-O/TiO_2 الذي يشع بمصدر للأشعة فوق البنفسجية لمدة ساعتين مع التحريك على محرك مغناطيسي طيلة فترة التشعيع. عند انتهاء فترة التشعيع يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ويترك ليجف بدرجة حرارة 50 مئوي قبل ان يجفف لساعة عند درجة حرارة 100 مئوي.

7-2 تحميل الالمنيوم:

التحميل المباشر: اضافة الوزن المكافئ لنسبة التحميل (2%) الى 100 مل من محلول مائي للمادة المطلوب تحميلها بالالمنيوم سواء كانت TiO_2 او C-O/TiO_2 حيث يخلط المزيج على محرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة تمهيدا لترشيحه وتجفيفه اولا عند 50 مئوي لفترة ساعة ومن ثم عند درجة 100 مئوي ولمدة ساعة.

التحميل الغير مباشر او بالترسيب الكيميائي: تتم هذه العملية عند اضافة المكافئ الوزني من كلوريد الالمنيوم 50 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك 5% مع التحريك المستمر لنصف ساعة ثم يضاف الى مزيج من محلول مائي بحجم 50 مل من TiO_2 او C-O/TiO_2 الذي يحرك لمدة نصف ساعة . عند انتهاء فترة التشعيع يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر ويعامل حراريا بنفس الاسلوب المبين مسبقا. في الجدول (6-2) المتراكبات الثلاثية المحضرة والصيغ المستخدمة في التعبير عنها .

جدول (6-2): ملخص للترميز المستخدم في التعبير عن المتراكبات الثلاثية المحضرة

رمز المتراكب	مصدر المادة النانوية المحملة	مصدر المادة الكربونية
G-O/TiO ₂ :AgP	الترسيب الضوئي للفضة من AgNO ₃	G-O
G-O/TiO ₂ :AgN	فضة نانوية	G-O
G-O/TiO ₂ :AlP	الترسيب الكيميائي للالمنيوم من AlCl ₃	G-O
G-O/TiO ₂ :AlN	المنيوم نانوي	G-O
MWCNT-O/TiO ₂ :AgP	الترسيب الضوئي للفضة من AgNO ₃	MWCNT-O
MWCNT-O/TiO ₂ :AgN	فضة نانوية	MWCNT-O
MWCNT-O/TiO ₂ :Alp	الترسيب الكيميائي للالمنيوم من AlCl ₃	MWCNT-O
MWCNT-O/TiO ₂ :AlN	المنيوم نانوي	MWCNT-O

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and discussion

3 - التشخيص:

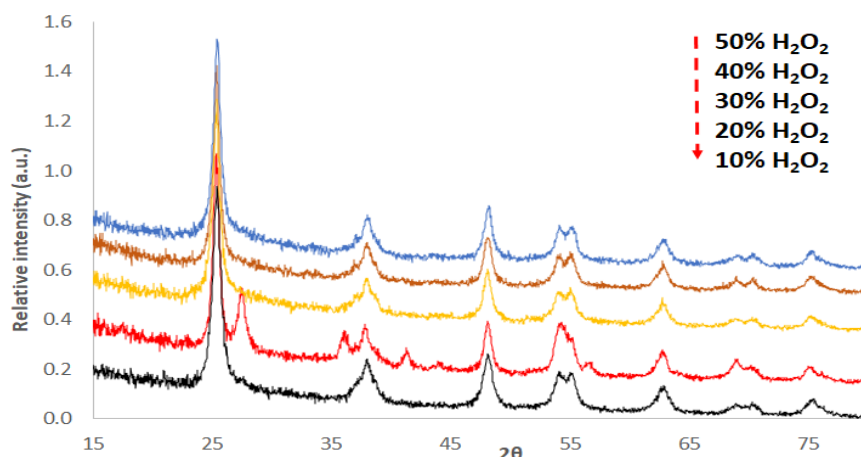
استخدمت تقنية حيود الأشعة السينية ومطيافية رامان في تشخيص ودراسة طبيعة التراكيب والتأصلات لكل من ثاني أكسيد التيتانيوم لوحده والمترابكات الثنائية والثلاثية بوجود كل من الفضة والالمنيوم والكرافيت وانايبب الكربون النانوية متعددة الجدران وفيما يلي تفصيل هذه النتائج :

3-1- تشخيص عينات ثاني أكسيد التيتانيوم المحضرة: -

كما بين في الجزء العملي كانت عملية تحضير ثاني أكسيد التيتانيوم تتضمن جانبين الأول تغيير النسب الحجمية لبيروكسيد الهيدروجين والثاني اختيار افضل درجة حموضة للوسط الذي يمكن ان ينتج افضل تركيب بلوري . سيتم التطرق للتشخيص ابتداءً من تحضير TiO_2 ومرورا بتحميله مع MWCNT و GO اضافة الى ايونات Ag , Al وبصيغته الترسيب المباشر والاضافة من خلال تفاعل كيميائي و انتهاء مع المترابكات الثلاثية وجميعها تنصب في تفسير النتائج ، لذلك تم تشخيص هذه العينات كما مبين في الاتي:

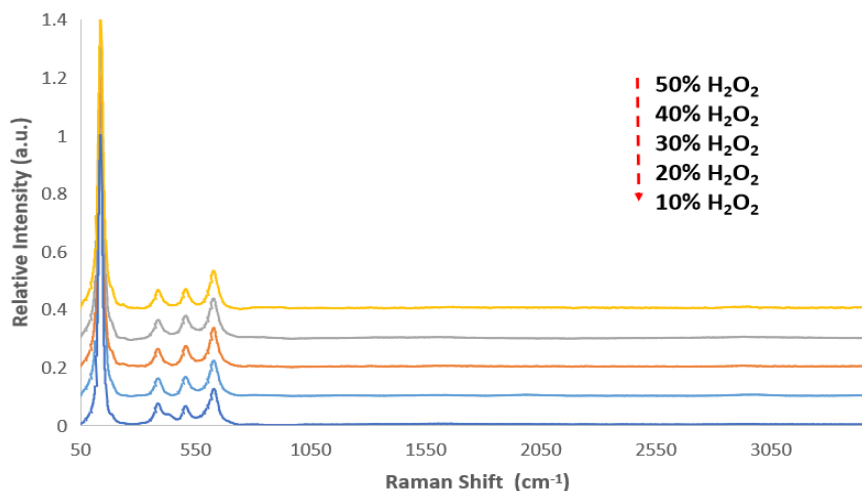
3-1-1 تشخيص TiO_2 المحضر من نسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2

الشكل رقم (3-1) يبين تشخيص TiO_2 بتقنية حيود الأشعة السينية والذي حضر بتأثير تراكيز مختلفة من H_2O_2 .



الشكل (3-1) : مطيافية حيود الأشعة السينية لعينات ثاني أكسيد التيتانيوم المحضر بنسب مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين

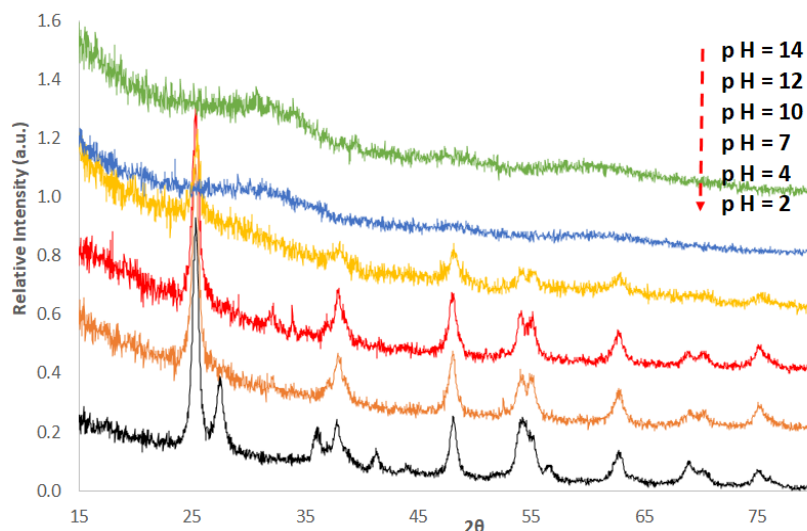
اما التشخيص بمطيافية رامان والذي ادرج في الشكل رقم (3-2) وكما مبين تواجد التأصل $Ti-O$ المتناظر في كل العينات على الرغم من اختلافها في التشخيص الخاص بطبيعة التركيب البلوري والتمثل بحيود الأشعة السينية.



شكل (2-3) : مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من اضافة نسب حجمية مختلفة من بيروكسيد الهيدروجين (10,20,30,40,50%) الى $TiOSO_4$

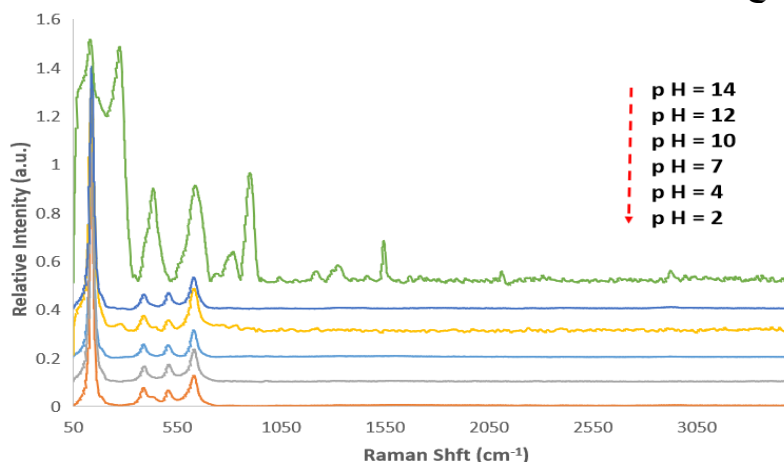
2-1-3 الجزء الثاني من العمل تضمن اختيار افضل عينة من العينات المحضرة:

والتي كانت بنسبة 20% من بيروكسيد الهيدروجين و تغيير حامضية المحلول من اجل الحصول على افضل تركيب بلوري وبفعالية جيدة مقارنة مع العينات الاخرى . الفحص بمطيافية حيود الاشعة السينية لهذه العينات ادرج في الشكل رقم (3-3) والذي بين اختلافات واضحة مع تحول التركيب البلوري المميز لثاني اوكسيد التيتانيوم الى تركيب غير بلوري او قليل البلورية عند التحول من الوسط الحامضي الى القاعدي .



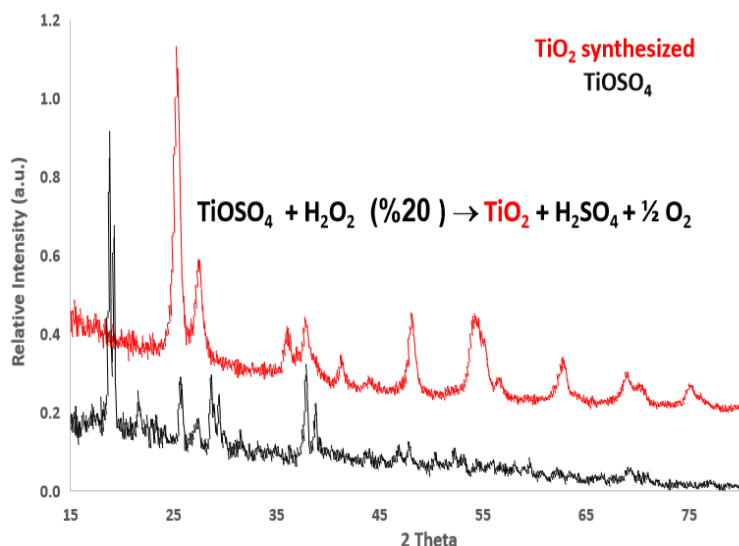
الشكل رقم (3-3) : مطيافية حيود الاشعة السينية لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر بنسبة 20% من بيروكسيد الهيدروجين و في اوساط حامضية مختلفة

التشخيص بمطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضرة بنسبة حجمية 20% لبيروكسيد الهيدروجين والمجربة عند قيم حموضة مختلفة ادرجت في الشكل رقم (3-4) حيث بينت بشكل عام تباين طفيف في القمم الرئيسية المميزة للتركيب والمحصورة بين 720 الى 50 سم-1 والذي يشذ وبشكل واضح للعينة المحضرة عند درجة حموضة 14.



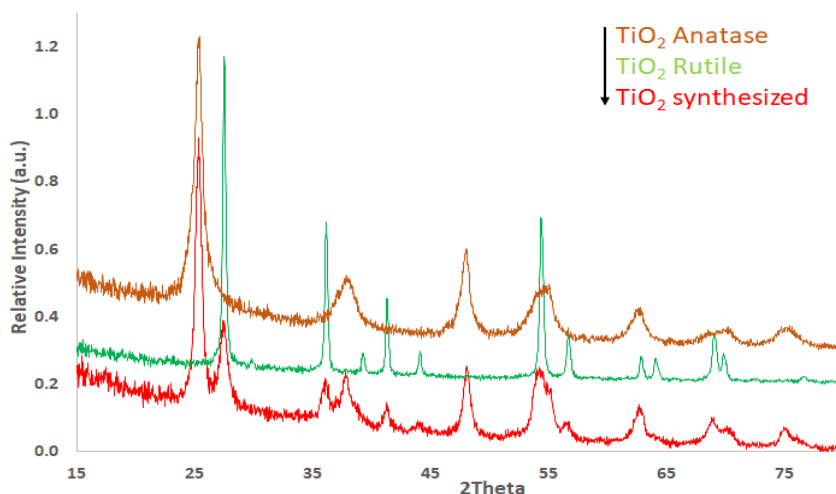
شكل (3-4) : مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من نسب حجمية ثابتة من بيروكسيد الهيدروجين الى $TiOSO_4$ وبدرجات حموضة مختلفة (2, 4, 7, 10, 12, 14 =p H)

تجريبيا وجد ان العينة الافضل كانت للنموذج المحضر من النسبة الحجمية للبيروكسيد مع الماء المقطر (6:4) وعند درجة حموضة مقدارها وحدتين 2 . تمت مقارنة بين المادة الاساس المستخدمة لتحضير العينة في الطرف الافضل وكذلك الطورين الاكثر استقرارا وهما Anatase & Rutile من خلال تقنية حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان والمدرجتين في الشكل (3-5) والشكل (3-6) والشكل (3-7) على التوالي . في الشكل رقم (3-5) وضعت المقارنة باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية مع المادة الاساس المستخدمة لتحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم وهي $TiOSO_4$ والنتيجة للفحص بينت تغيير واضح ما بين المادتين الاساس والنتاج من حيث عدد القمم الناتجة وشدها وطبيعة التركيب البلوري الجديد.



شكل رقم (3-5) : فحص المقارنة باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 المحضر والمادة الاساس المستخدمة في التحضير TiOSO_4

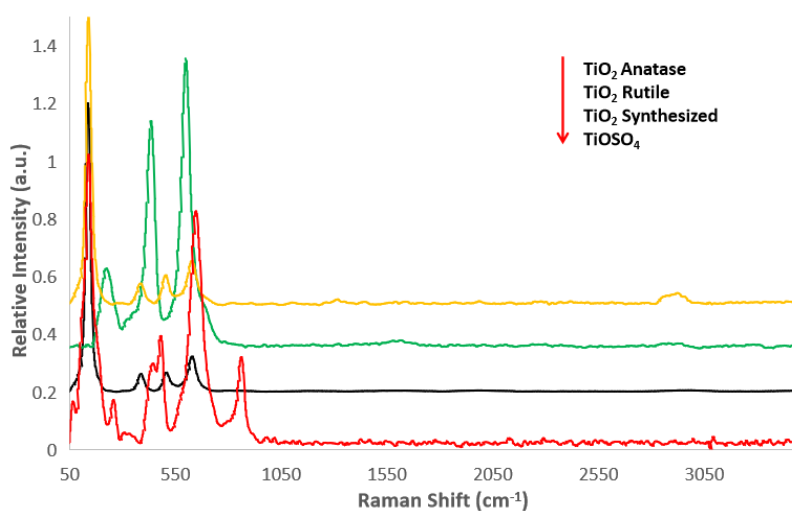
وعند مقارنه المادة المصنعة مع الطورين الاكثر استقرارا وتواجدا في التركيب عند ظروف التحضير المبين في الجزء العملي وهما طور الانتيز والروتايل Anatase & Rutile من خلال تقنية حيود الاشعة السينية والمدرج في الشكل رقم (3-6) فقد بينت تشابه التركيب مع النوعين .



شكل رقم (3-6) : حيود الاشعة السينية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمقارنة مع الطورين Rutile و Anatase

اما تقنية رامان والمبينة في الشكل رقم (3-7) والذي يحتوي على طوري ثاني اوكسيد التيتانيوم المستخدمين للمقارنة والمادة المستخدمة للتحضير بالاضافة الى المادة المحضرة . على العموم

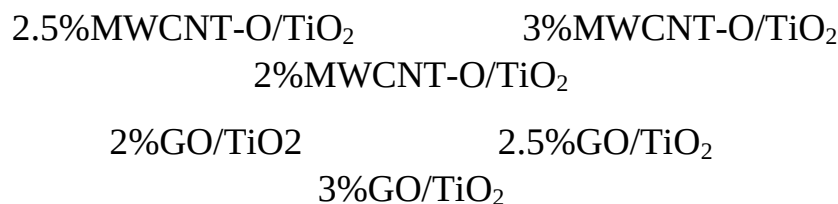
بينت تقنية رامان تغير كامل ما بين المادة الاساس المستخدمة في التحضير والمتمثلة TiOSO_4 وما بين المادة المحضرة TiO_2 كذلك بينت تشابه واتفاق مشترك في القمم ما بين تركيبي Anatase & Rutile وهو ما يؤكد التكوين البلوري المتناظر من TiO_2 مع وجود تشابه مع طور Anatase .



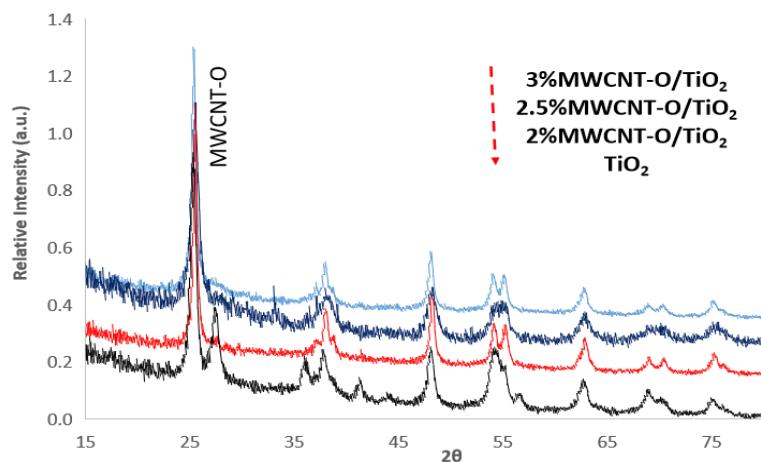
شكل (7-3) مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم الناتج من نسبة حجمية ثابتة من TiOSO_4 20% وبيروكسيد الهيدروجين 20% مع طوري ثاني اوكسيد التيتانيوم Anatase & Rutile

2-3-تشخيص المتراكبات الثنائية:-

الاشكال (8-3) (9-3) (10-3) تمثل التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان للمتراكبات الثنائية لثاني اوكسيد التيتانيوم مع انابيب الكربون النانوية والكرافيت كمصدر كاربوني وبنسب تتراوح بين 2, 2.5, 3 % والتي رمز لها بالاتي :

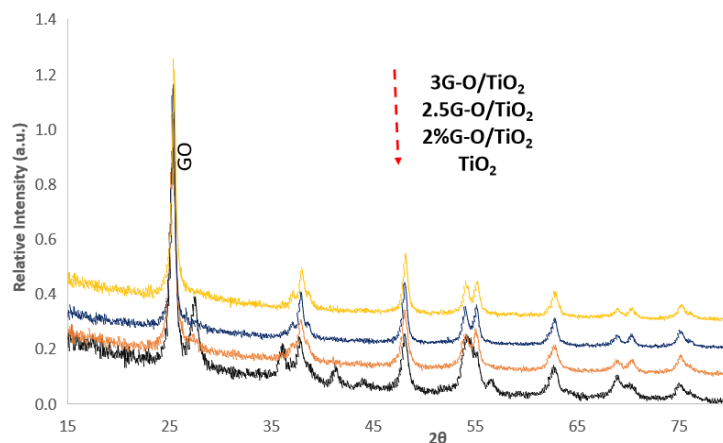


في الشكل رقم (8-3) (9-3) يمثل تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية المتراكبات الثنائية TiO_2 -MWCNT وكذلك الكرافيت المؤكسد GO والتي تحتوي على نسب مختلفة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة وهي كما مبين:



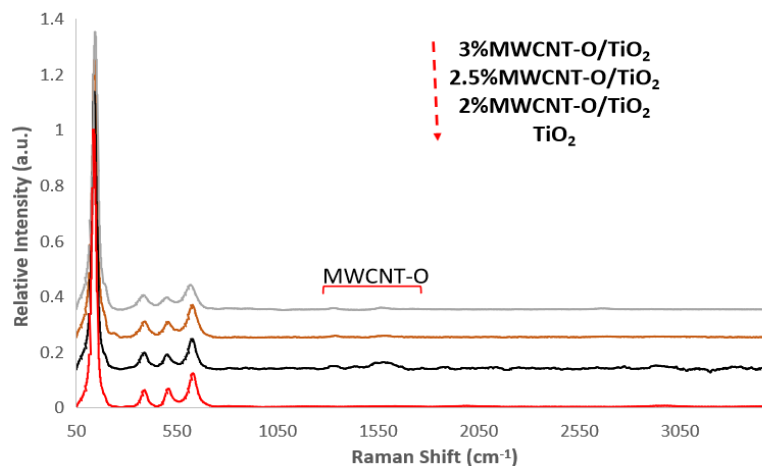
شكل رقم (3-8) : تشخيص المتراكبات الثنائية المحضرة من TiO_2 المحضر مع نسب مختلفة من MWCNT-O

اما الشكل رقم (3-9) فيمثل المتراكبات الثنائية المحضرة مع اوكسيد الكرافيت وبنفس النسب الوزنية المستخدمة مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران.

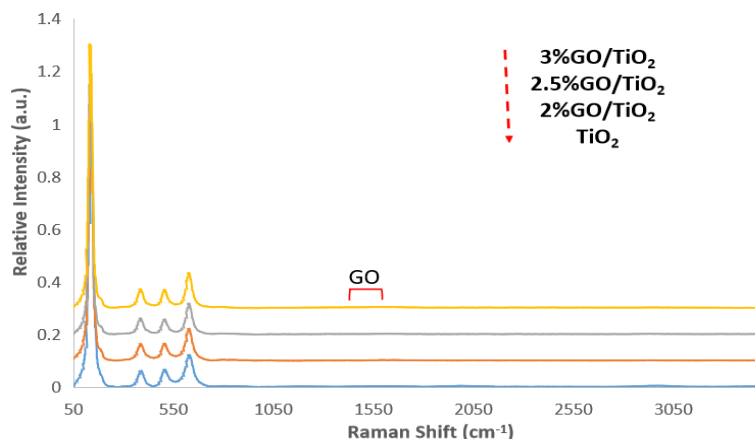


الشكل (3-9): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات المحضرة مع نسب مختلفة من GO

اما التشخيص بمطيافية رامان والذي ادرج في الشكل رقم (3-10) و(3-11) ، وكما موضح في الشكلين كانت MWCNT-O اكثر وضوحا في المتراكبات الثنائي فيما لو قورنت مع تأثير GO حيث بينت بروز قمتين ضعيفتين عند 1278 سم-1 و 1590 سم-1 وهو ما لم يتبين للاخير.



شكل (3-10): مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر والمحمل بنسب مختلفة من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة



شكل (3-11) : مطيافية رامان لعينات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر والمحملة بنسب مختلفة من اوكسيد الكرافيت

3-3 حساب حجم الدقائق النانوية لثاني اوكسيد التيتانيوم والمترابكات الثنائية:

إستخدمت معادلة شرر- لحساب حجم الدقائق لكل من TiO_2 المحضر في الطرف المثالي كما مبين في التفاصيل لهذا العمل وكذلك مقارنتها مع طوري TiO_2 وهما الانتيز والروتايل مع تسليط الضوء على_التغير الحاصل للمادة المحضرة بعد تحميلها ضمن المترابك الثنائي بوجود MWCNT و الكرافيت و الفضة والالمنيوم بالحالتين . معادلة شرر (66-67) تعتمد على تسليط مستوى طاقي ثابت بطول موجي λ ، من الأشعة السينية (0.1540 نانومتر) ، تنعكس بزوايا θ محدد تعتمد على طبيعة التركيب للبلورة فتسبب قمم بشدة و مواقع معينة وبعرض يؤخذ منه

منتصف العرض لاقصى ارتفاع للقمة والذي يرمز له بالرمز β هي FWHM ومنه يمكن ايجاد D حجم الجسيم كما مبين في المعادلة.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

جدول رقم (1-3): ملخص لحجم TiO_2 مع Anatase و Rutile ومقارنتها بعد تحميلها في المتراكبات الثنائية

sample	$2\theta^\circ$	θ°	FWHM	D (nm)
TiO_2 synthesized	25.34	12.67	0.7	11.22
TiO_2 Rutile	27.504	13.752	0.25	83.20
TiO_2 Anatase	25.308	12.654	0.91	8.62
2%MWCNT/ TiO_2	25.495	12.7475	0.41	19.37
2%GO/ TiO_2	25.314	12.657	0.54	14.53
TiO_2 /2%AgN	25.46	12.73	0.8	9.90
TiO_2 :2%AgP	25.32	12.66	0.55	14.27
TiO_2 :2%AlP	25.316	12.658	0.69	11.37
TiO_2 /2%AlN	25.334	12.667	0.38	20.67

من الجدول رقم (1-3) يلاحظ الاتي : اولا القمم المميزة لطوري الانتيز و الروتايل شكلت معا القمم العائدة للمادة المحضرة في العمل TiO_2 مع ملاحظة وجود نسبة انحراف في القمم لا يتجاوز 0.2% كما نلاحظ ان الطور السائد يتمثل بطور الانتيز نتيجة تواجد اغلب القمم وبشدة اكبر لقمم الانتيز وهو ما يتفق مع الكثير من البحوث كما في البحث المنشور لهاركرافس (68) وسدرك وفريقة البحثي(69) وبوركس (70) حيث بينت كلها تطابق في موقع وتقارب كبير في الشدة فضلا عن وجود صور للمجهر الالكتروني الماسح الذي يدعم ذلك. ثانيا ان حجم الدقائق المحضرة كان 11,22 نانوميتر وهو اصغر من حجم دقائق الروتايل واكبر من دقائق الانتيز وبفارق بسيط لايتجاوز 3 نانوميتر .

لهذا وكما مبين من فحص حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان اصبح واضحا ان الناتج هو مزيج من الطورين الانتيز والروتايل. اما بالنسبة للمقارنة مع العينات بعد التحميل في المتراكبات الثنائي فنجد ان الزيادة في الحجم يمكن ان ترتب بالشكل الاتي :

$$\text{TiO}_2/\text{AgN} < \text{TiO}_2 < \text{TiO}_2: \text{AlP} < \text{GO}/\text{TiO}_2 < \text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{AlN}$$

يتبين من الترتيب ان اصغر حجم تم الحصول عليه كان للعينه TiO_2/AgN والذي يمكن ان يفسر على اساس نجاح دقائق الفضة النانوية في التغلغل بين مجاميع TiO_2 لذلك حصل اختزال في الحجم اما باقي العينات وعلى وجه الخصوص عينه TiO_2/AlN فكان هنالك زيادة في الحجم تصل الى 84% مقارنة مع عينه TiO_2 اي ان دقائق الالمنيوم النانوية لم تنجح في اختزال او اختراق التكتلات لمجاميع TiO_2 لذا كان هنالك هذه الزيادة في الحجم للدقائق الناتجة بعد التحميل (71).

اما فيما يخص اوكسيد الكرافيت و اوكسيد انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران فهي الاخرى شهدت زيادة في حجم المتراكب الناتج مع TiO_2 بسبب امتلاك المادتين الكربونيتين لتأصدرات باي π التي تعمل على تجمع الكتل مع بعضها البعض لذا شهدت زيادة في الحجم مع بيان افضلية في الزيادة لانابيب الكربون بسبب حجمها النانوي مع التأصدرات باي شجع على التكتل.

3-4 مطيافية رامان لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثنائية:

من الشكل (3-7) والذي يتضمن مقارنة لكل من TiO_2 وطوري الانتيز والروتايل هذا بالإضافة الى المادة الاساس المستخدمة في التحضير $TiOSO_4$ نلاحظ الاتي : اولا حصول تغير كبير ما بين مطيافية رامان للمادة المحضرة والمادة الاساس وهو ما يؤكد عملية التحول الى التركيب المعني TiO_2 . ثانيا مطيافية رامان لطور الانتيز يثبت وجود الست قمم الرئيسية (72,73) وهي $1A1g + 1A2u + 2B1g + 1B2u + 3Eg + 2Eu$ ثلاث منها تعرف بانها فعالة وذات شدة عالية في مطيافية رامان وهي $1A1g, 2B1g, 3Eg$ (74,75) والقمم تواجدها على التوالي 140 و 414 و 517 و 669 و 1393 سم-1 . اما بالنسبة لطور الروتايل فهو يبين الاربعة قمم الرئيسية وهي $1A1g + 1A2g + 1A2u + 1B1g$ هي الاخرى تحتوي على قمم فعالة مع مطيافية رامان بشكل مميز (75-76) وتواجدها كالاتي 160 و 434 و 603 و 1694 سم-1 على التوالي. وعند المقارنة مع المادة المحضرة TiO_2 فلقد بينت قمم اربع مميزة تمثل خليط ما بين الطورين الانتيز والروتايل مع وجود افضلية للانتيز على حساب الروتايل والتي كانت عند 150 و 452 و 462 و 603 سم-1 على التوالي . هذه النتائج الخاصة بتقنية رامان ومن خلال المقارنة مع الكثير من المصادر الخاصة بتحضير TiO_2 والتي استخدمت هذه التقنية (77-79) يتبين التطابق معها ايضا في هذا الاتجاه.

عند المقارنة مع المتراكبات الثنائية التي تحتوي على التركيب الكرفني الانبوبي والتركيب الكرفني المستوي يلاحظ ان تأثيرها على TiO_2 ظهر بشكل زيادة في عرض القمم ونقصان في شدتها وهو دلالة على الترابط والانتشار المنتظم في المتراكب وهو يتفق ايضا مع العديد البحوث (80-77). اما التركيب الكرفني للكربون نانوتيوب فلم يظهر بشكل واضح عند 1280 سم-1 و 1578 سم-1 وهما الصفة المميزة لانابيب الكربون النانوية ربما لكون القمة المضافة قليلة جدا وكذلك بالنسبة للكرافيت (81-82, 71).

3-5-5 تشخيص المتراكبات الثلاثية:

بعد اختيار افضل النسب التي اختبرت في تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء والتي كانت 2% تم تحميلها بعنصري الفضة والالمنيوم بنفس النسبة وبحالتين الاولى تم اضافة المادة النانوية بصورة مباشرة والاخرى بصورة غير مباشرة من خلال تفاعل ترسيب ضوئي او كيميائي على التوالي. المتراكبات الثلاثية الناتجة تم ترميزها بالشكل الاتي :

2%MWCNT-O/TiO₂/2%AgN 2%MWCNT-O/TiO₂:2%AgP

2%GO/TiO₂/2%AgN 2%GO/TiO₂:2%AgP

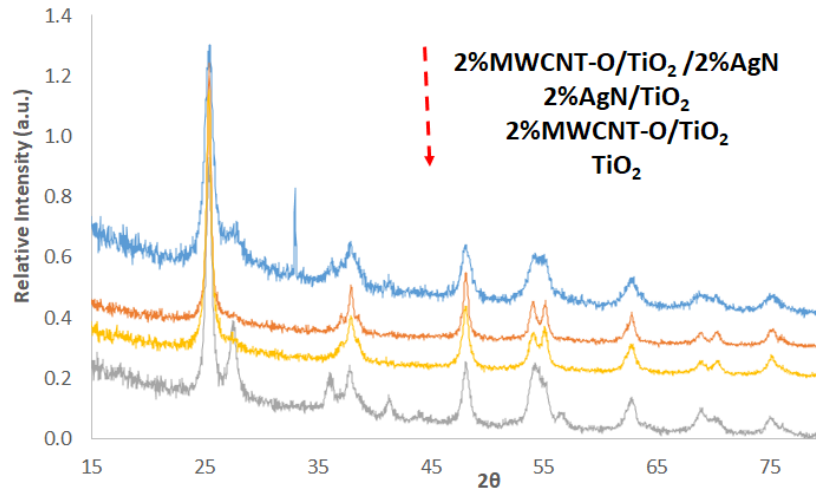
2%MWCNT-O/TiO₂/2%AlN 2%MWCNT-O/TiO₂:2%AlP

2%GO/TiO₂/2%AlN 2%GO/TiO₂:2%AlP

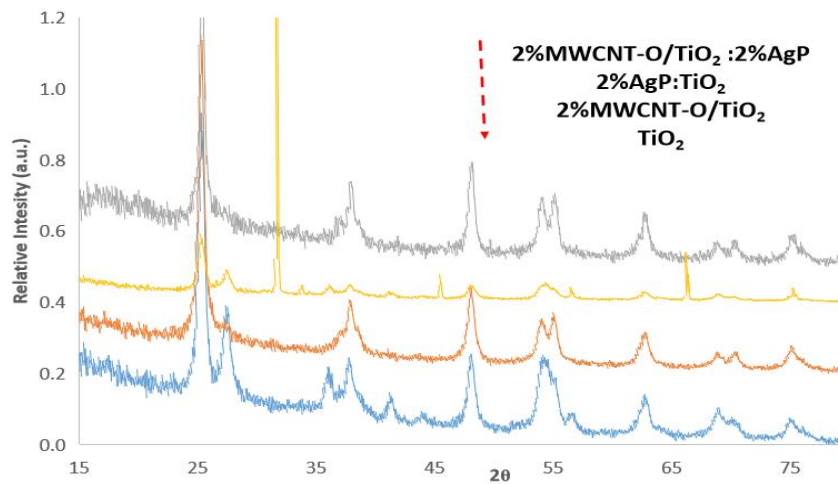
سيتم تقسيم هذا الجزء الى نصفين الاول للمتراكبات التي تتضمن عنصر الفضة في تركيبها اما الاخرى فكانت للعينات التي تحتوي على عنصر الالمنيوم:

3-4-1- متراكبات الفضة

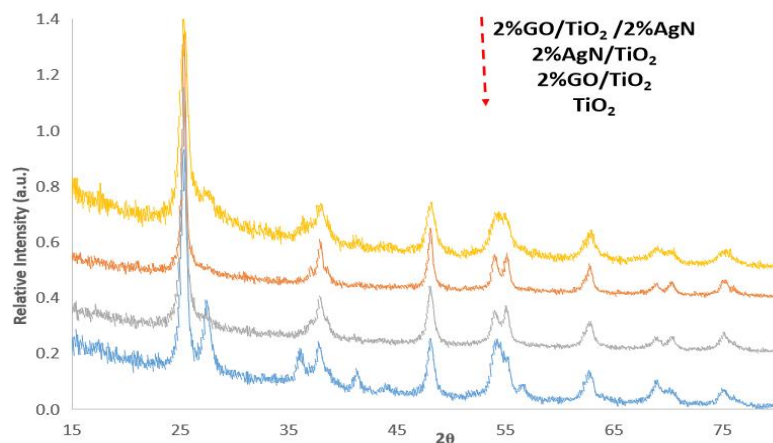
التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية ومطيافية رامان للمتراكبات الثلاثية تم ادراجها مع ثاني اوكسيد التيتانيوم و المتراكب الثنائي بوجود الكرافيت وانايبب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة او من خلال الفضة او الالمنيوم بحالتيه المترسب بصورة غير مباشرة او المضاف مباشر والاشكال الاتية تبين ذلك.



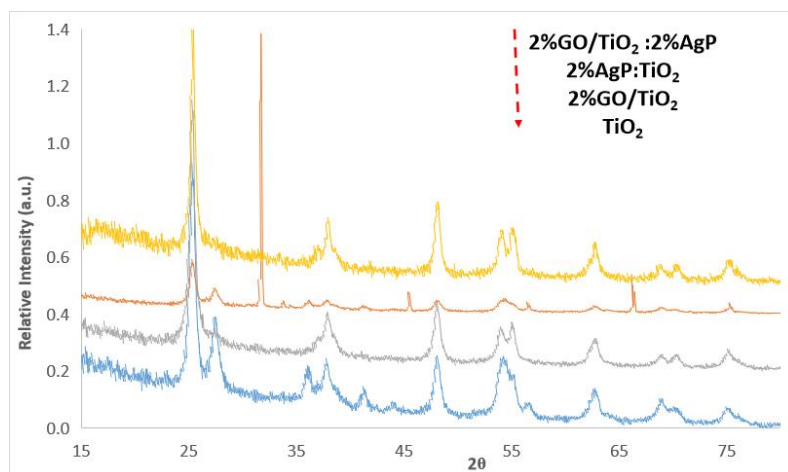
شكل (3-12): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والفضة النانوية



شكل (3-13): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والفضة النانوية المترسبة من AgCl

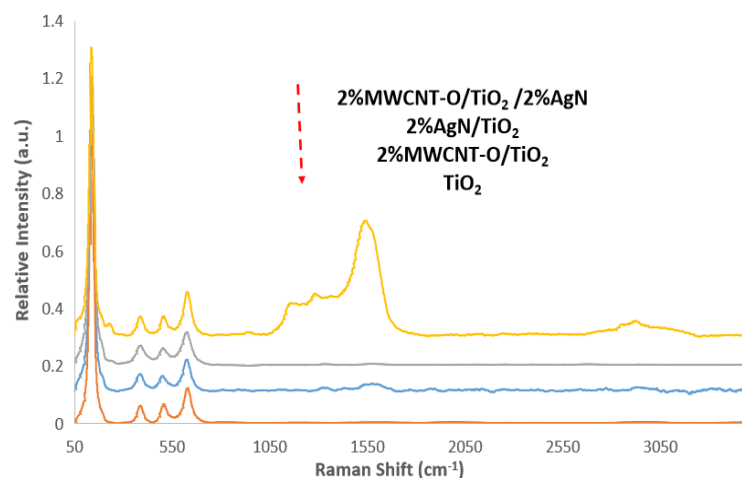


شكل (3-14): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية مع اوكسيد الكرافيت والفضة النانوية

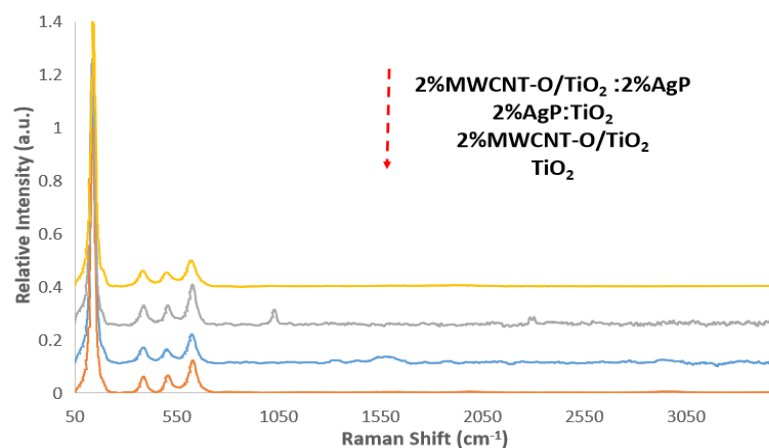


شكل (3-15): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع اوكسيد الكرافيت والفضة المترسبة كيميائيا

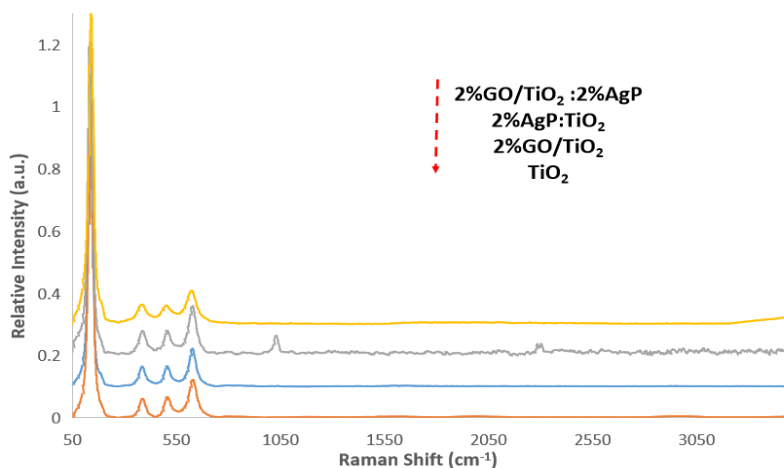
من خلال التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية والمبينة في الاشكال (3-13) الى (3-18) يلاحظ على العموم ان التركيب الكربوني يقلل من اثر الفضة المضافة سواء تمت الاضافة بصورة مباشرة او غير مباشرة اما تقنية مطيافية رامان والمدرجة في الاشكال (3-15) الى (3-19) فهي الاخرى بينت نفس السلوك في المتراكب الثلاثي.



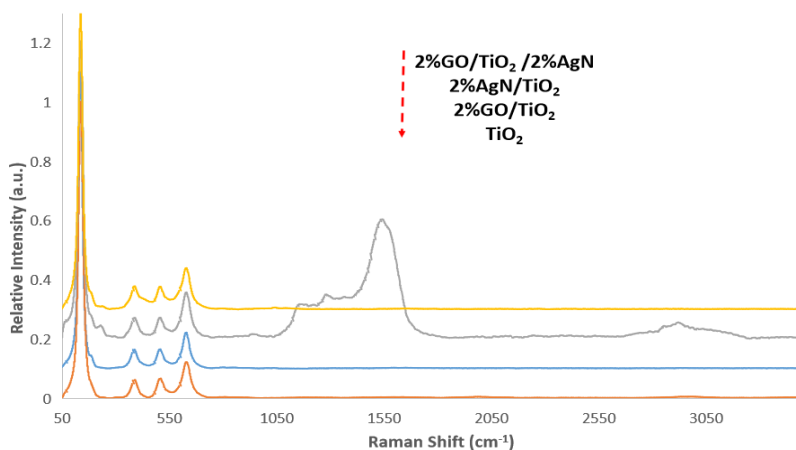
شكل (3-16) : مطيافية رامان لمتراكبات ثاني اوكسيد التيتانيوم الثنائية و الثلاثية بوجود الفضة النانوية AgN و MWCNT-O



شكل (3-17) : مطيافية رامان لمتراكبات ثاني اوكسيد التيتانيوم الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية المترسبة كيميائيا AgP و MWCNT-O



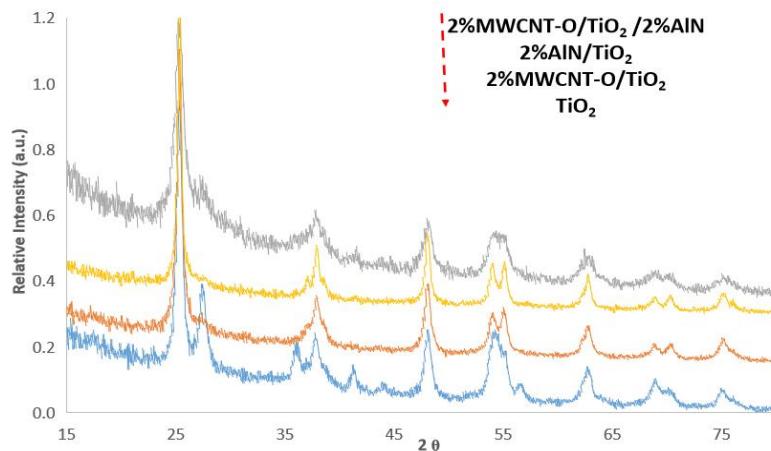
شكل (3-18) : مطيافية رامان لمتراكبات ثاني اوكسيد التيتانيوم الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية المترسبة كيميائيا AgP و GO



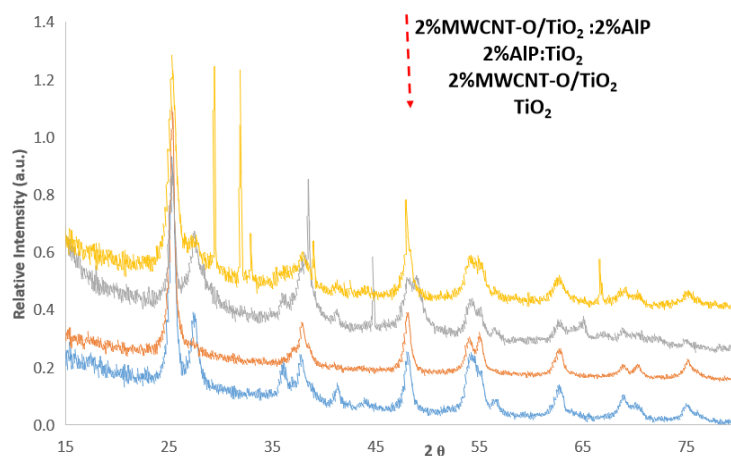
شكل (3-19) : مطيافية رامان لمتراكبات ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر الثنائية والثلاثية بوجود الفضة النانوية AgN و GO

3-4-2 متراكبات الالمنيوم

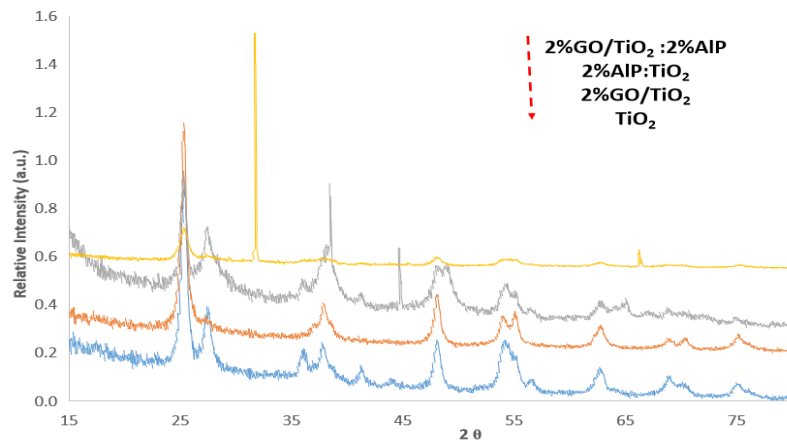
ادرجت في الاشكال (3-20) الى (3-23) التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية للمتراكبات الثلاثية ومقارنتها مع الثنائية بوجود الكرافيت او انايبب الكربون النانوية متعددة الجدران المؤكسدة وكذلك الالمنيوم المحمل AIN وكذلك AIP.



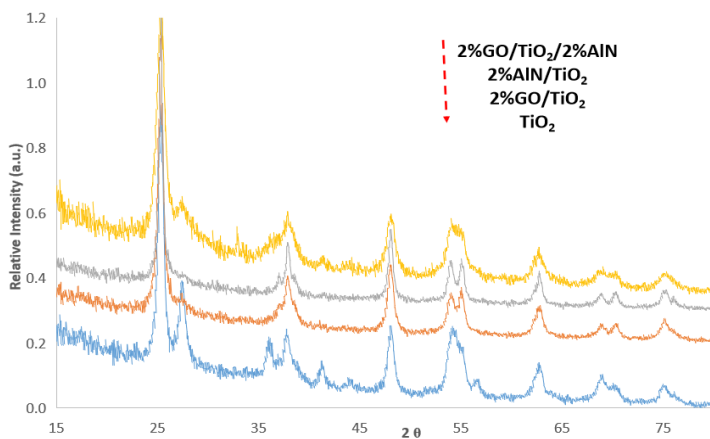
شكل (3-20): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الاجدران المؤكسدة و الالمنيوم النانوي



شكل (3-21): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع انابيب الكربون النانوية متعددة الاجدران المؤكسدة و الالمنيوم النانوي المترسب كيميائيا

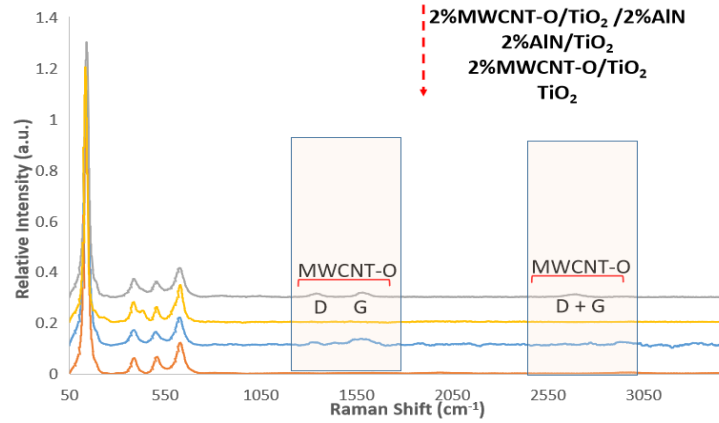


شكل (3-22): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع الكرافيت المؤكسد و الالمنيوم النانوي المترسب كيميائيا

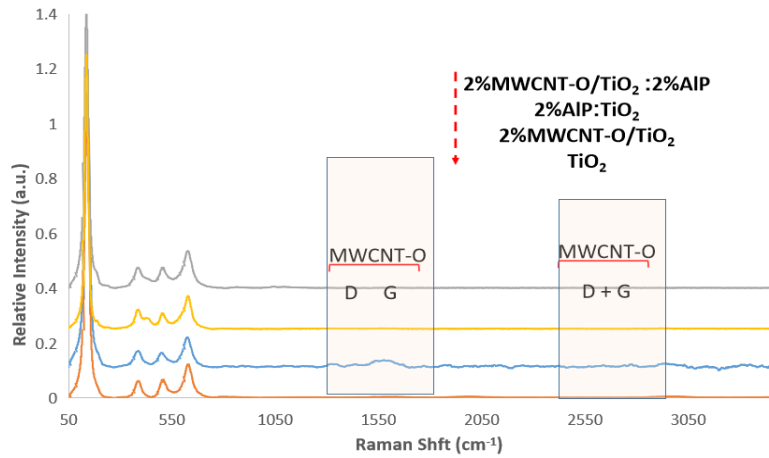


شكل (3-23): تشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر مع GO و AIN

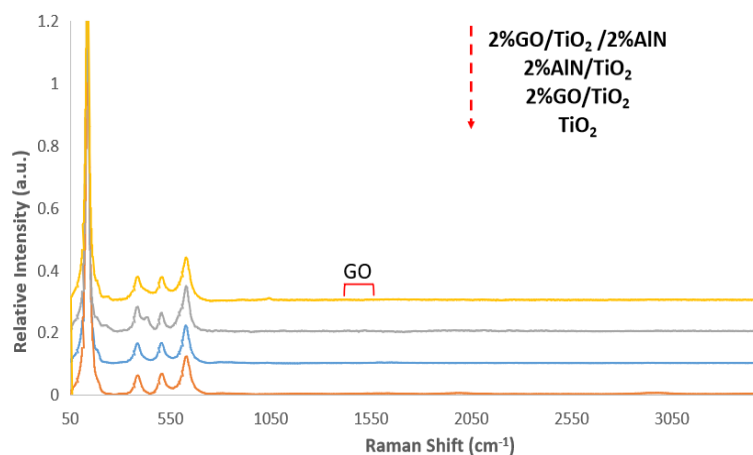
الاشكال (3-24) الى (3-27) تمثل الفحص بمطيافية رامان للمترابكات الثنائية والثلاثية مع كل من GO و MWCNT-O و AIP و AIN.



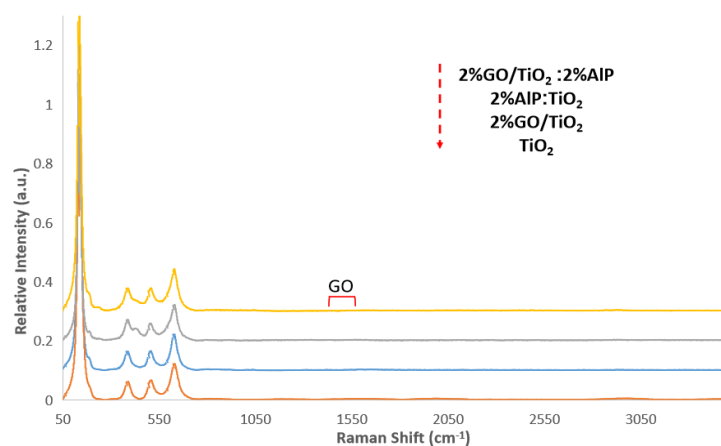
شكل (24-3): تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع MWCNT-O و AlN



شكل (25-3): تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع MWCNT-O و AlP



شكل (3-26): تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع GO و AlN



شكل (3-27): تشخيص بمطيافية رامان لكل من TiO_2 و المتراكبات الثنائية والثلاثية المحضر بنسبة 2% مع GO و AIP

3-4-3 حساب حجم الدقائق النانوية لثنائي اوكسيد التيتانيوم والمترابكات الثلاثية:

استخدمت معادلة شرر في هذا الجزء وذلك لوضع مقارنة بين حجم الدقائق للمترابكات الثلاثية بوجود جزئين مختلفين عضوي ولا عضوي وكما تم تفصيله مع المترابكات الثنائية والذي ادرج في الجدول رقم (2-3). كانت قيم حجم الدقائق تعطي الترتيب الاتي :

$$\text{MWCNT-O/TiO}_2/\text{AgN} < \text{GO/TiO}_2/\text{AlN} < \text{GO/TiO}_2/\text{AgN} < \text{MWCNT-O/TiO}_2/\text{AlN} < \text{GO/TiO}_2/\text{AlP} < \text{TiO}_2 < \text{GO/TiO}_2/\text{AgP} < \text{MWCNT-O/TiO}_2/\text{AgP}$$

حيث بين مترابك الفضة النانوية اقل حجم لدقائقه مقارنة ليس فقط مع المترابكات الثنائية والثلاثية القريبة له لكن حتى مع TiO_2 المحضر حيث بين اختزال في حجم الدقائق المحسوبة حسب معادلة شرر يصل الى 29% مقارنة مع الاخير وهو قد يعزى الى الدور التعاضدي ما بين ايونات الفضة النانوية مع انابيب الكربون النانوية المؤكسدة التي انتشرت معا بالشكل الذي هيئ افضل انتشار واصغر حجم للدقائق الناتجة مانعا عملية التكتل للمجاميع مع بعضها البعض .

جدول رقم (2-3): ملخص لحجم TiO_2 والمحملة ضمن تركيب ثلاثي

Sample	$2\theta^\circ$	THETA θ°	FWHM	D (nm)
TiO_2 synthesized	25.34	12.67	0.7	11.22
2%MWCNT-O/ TiO_2 /2%AgN	25.37	12.68	0.99	7.95
2%MWCNT-O/ TiO_2 /2%AlN	25.28	12.64	0.83	9.44
2%GO/ TiO_2 /2%AlN	25.32	12.66	0.87	9.02
2%GO/ TiO_2 /2%AgN	25.34	12.67	0.87	9.03
2%GO/ TiO_2 :2%AlP	25.31	12.65	0.8	9.80
2%MWCNT/ TiO_2 :2%AlP	25.31	12.65	0.85	9.23
2%MWCNTO/ TiO_2 :2%AgP	25.35	12.67	0.40	19.65
2%GO/ TiO_2 :2%AgP	25.36	12.68	0.41	19.18

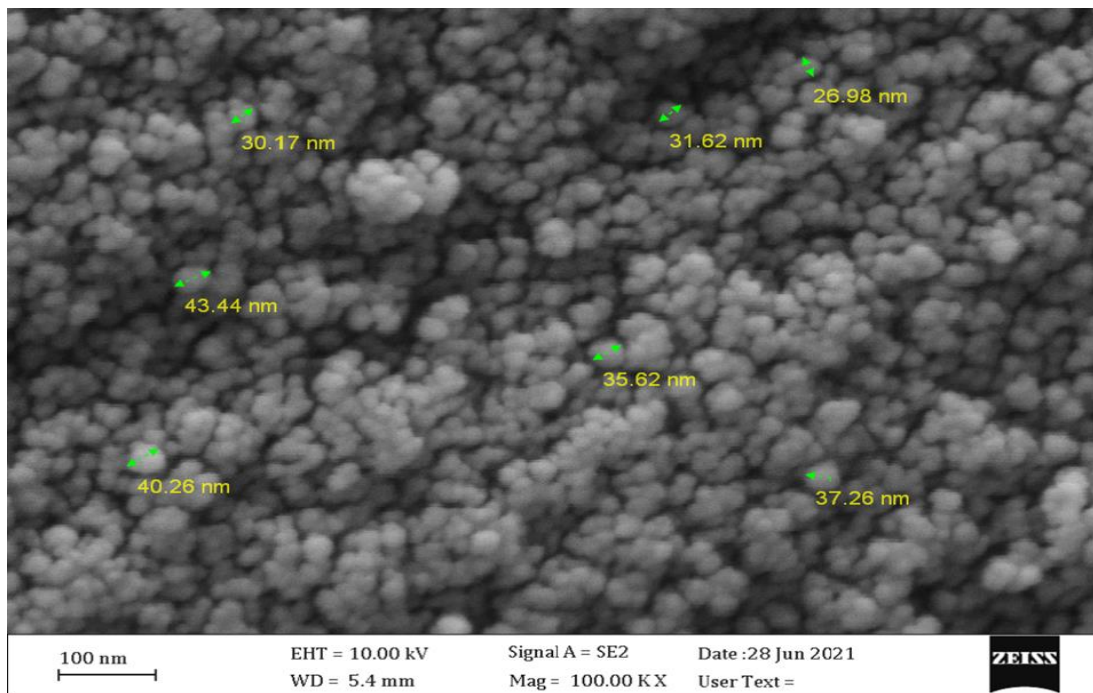
3-4-4-مطيافية رامان لثاني اوكسيد التيتانيوم والمتراكبات الثلاثية:

من خلال مراجعة للاشكال الخاصة بفحص المتراكبات بتقنية رامان والذي يتضمن مقارنة لكل من TiO_2 لوحده وكذلك في التراكب الثنائي سواء كانت مع الكرافيت المؤكسد او انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران وكذلك مع الفضة والالمنيوم في الحالتين الثنائي والثلاثي يمكن ملاحظة الاتي : مطيافية رامان لطور الانتيزو الروتايل كما ذكرت سابقا (72-76) وهي $1A1g + 1B1g + 2Eu + 3Eg + 1B2u + 2B1g + 1A2u$ على التوالي لوحظ احتفاظه بالقمم عند التحميل على المتراكب الثلاثي والتغير الحاصل كان في عرض وشدة القمم حيث لوحظ انخفاضها هذا في حالة الفضة والذي شهد التطابق مع نتائج حيود الاشعة السينية (77-79) حيث لوحظ التغير في عرض القمم وشدتها مع زيادة حجم الدقائق وهو ما انطبق مع الكثير من البحوث (80-85).

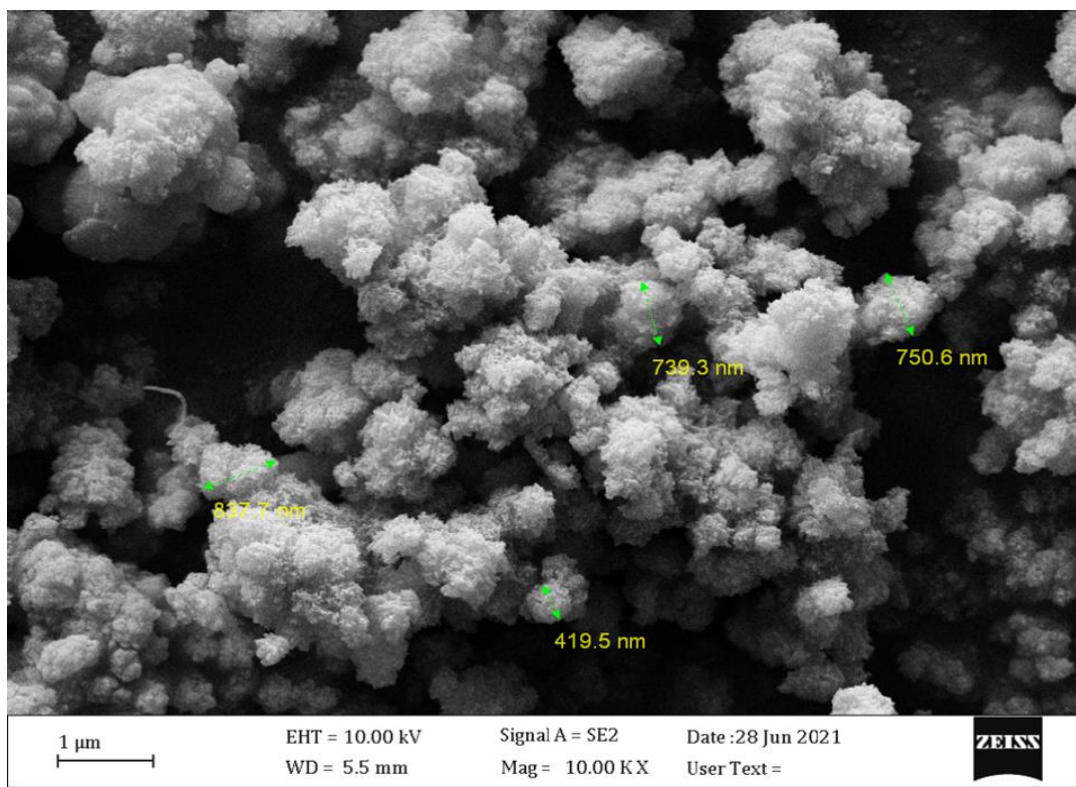
اما وجود بعض التغيرات في الطيف والمتمثل مع الفضة والالمنيوم التي تم ترسيبها من خلال تفاعل كيميائي او ضوئي فهذا قد يرجع الى احتمال تكون تراكيب من اكاسيد هذه العناصر التي غيرت من طبيعة هذا التناظر ومن ثم ظهرت في مطيافية رامان بقمم متغيرة الشكل مقارنة باقرانها وهو ايضا لوحظ في مصادر اخرى (39، 71)

5-4-3 الفحص باستخدام المجهر الالكتروني الماسح:

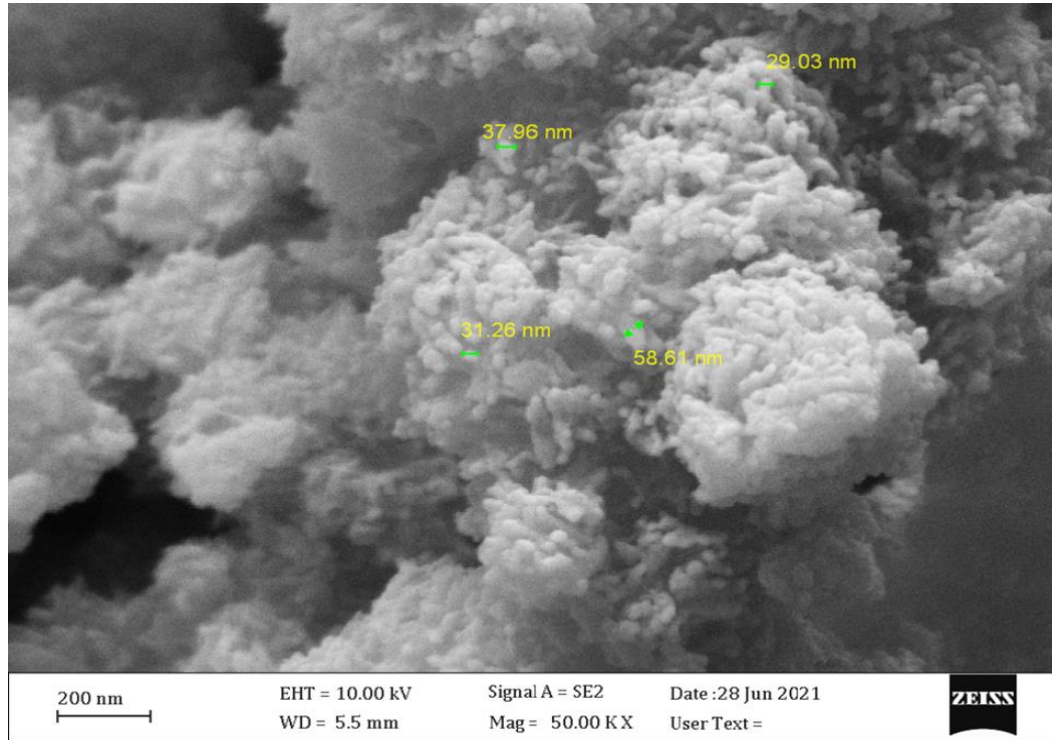
أدرج في هذا الجزء صور لعدد من العينات ابتداء من العينة الافضل لثاني اوكسيد التيتانيوم المحضرة في الظرف المثلى والمحملة على انايبب الكربون النانوية متعددة الجدران والكرافيت المؤكسدة كذلك بالنسبة 2% الافضل و المحمل على الالمنيوم والفضة في الحالتين و انتهاء بالمتراكبات الثلاثية.



شكل (3-28): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر بنسبة 20% بيروكسيد الهيدروجين مع TiOSO_4 والمعامل حراريا عند درجة 400 مئوي ولثلاث ساعات



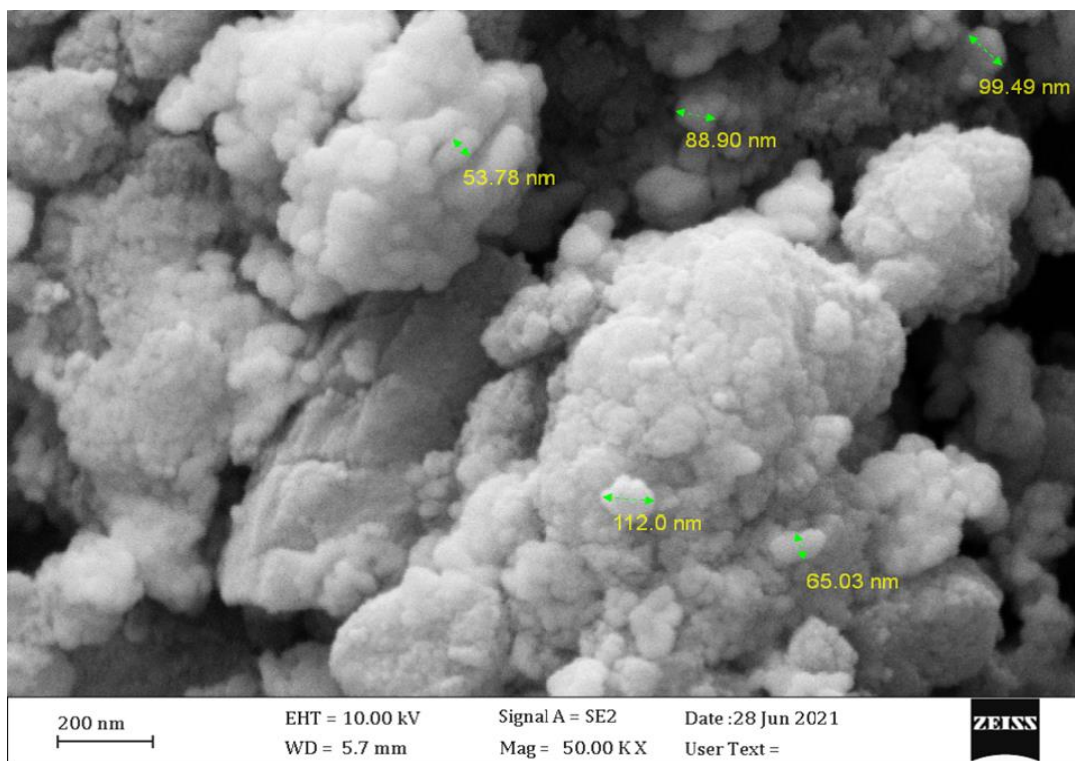
شكل (29-3) : صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%MWCNT-O/TiO₂



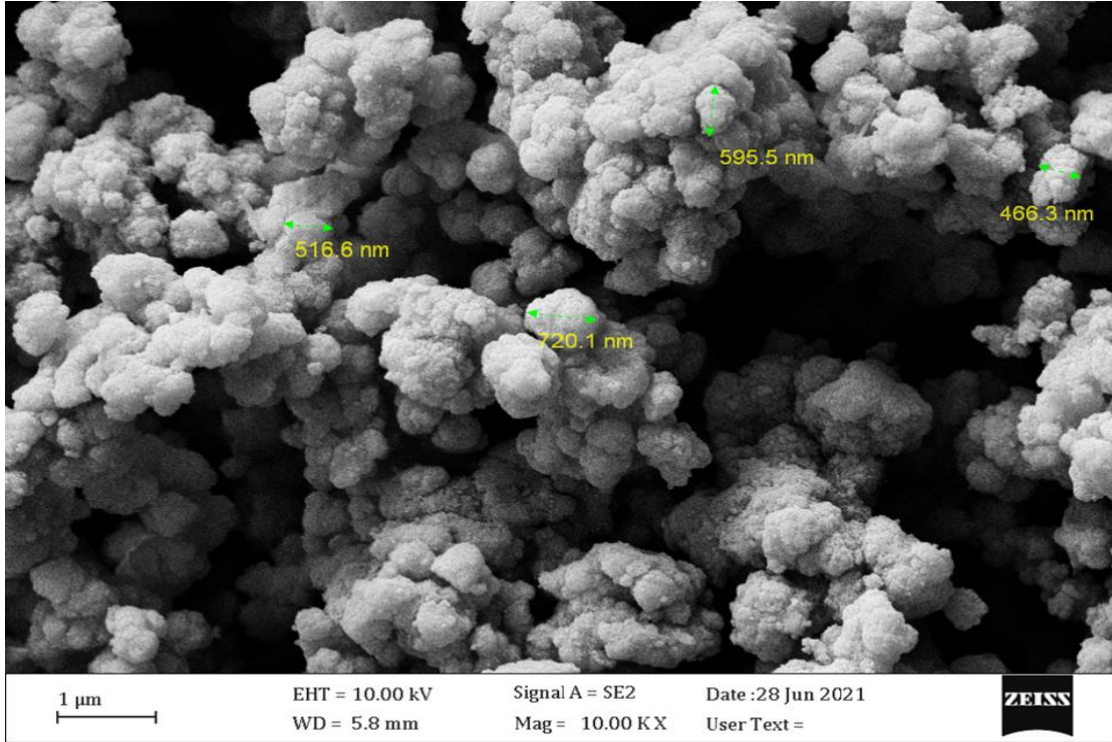
شكل (30-3): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%GO/TiO₂

من الشكل (3-27) والذي يتضمن ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضر من دون تحميل وكذلك العينة المحضرة والمحملة على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والكرافيت المؤكسد وبنفس النسب حيث لوحظ ان معدل حجم الدقائق المبينة من صور المجهر الالكتروني الماسح كانت 30 و 80 و 36 نانومتر لكل من TiO₂ و MWCNT-O/TiO₂ و GO/TiO₂ على التوالي. عند مقارنة هذه الارقام مع النتائج المستحصلة من تقنية حيود الاشعة السينية من خلال معادلة شرر والملخصة في الجدول (3-1) يتبين ان هنالك زيادة في حجم المجاميع الجديدة والمصورة بالمجهر الالكتروني الماسح والزيادة كانت 3% و 9% و 3% على التوالي ورغم ذلك لوحظ زيادة في الفعالية الضوئية مقارنة مع TiO₂ لوحده من دون تحميل دلالة على زيادة امتصاصية الضوء الساقط هذا بالاضافة الى زيادة الفعالية الامتزازية للسطح الجديد بعد التغيير من التحميل.

اما الاشكال (31-3) و (32-3) والتي تمثل TiO_2 بعد التحميل المباشر وغير مباشر بنسبة 2% من الفضة والالمنيوم فقد كانت الحجوم المحسوبة حسب تقنية المجهر الالكتروني الماسح لكل من الفضة النانوية المحملة مباشرة على ثاني اوكسيد التيتانيوم والمحملة بالترسيب بمعدل 50-90 نانوميتر و ما يزيد عن 400 نانوميتر على التوالي اي ان الاخير كان بتكتل اكبر من التحميل المباشر. رغم هذا فقد كانت الفضة المترسبة على ثاني اوكسيد التيتانيوم هي الاكفا في زيادة الفعالية مقارنة مع الاخرى الفضة الحرة التركيب وهذا قد يعزى الى تكون تاصرات فعلية في $\text{TiO}_2:\text{AgP}$ وهذا الذي حفز فعلا على تكوين هذه التكتلات عكس TiO_2/AgN .

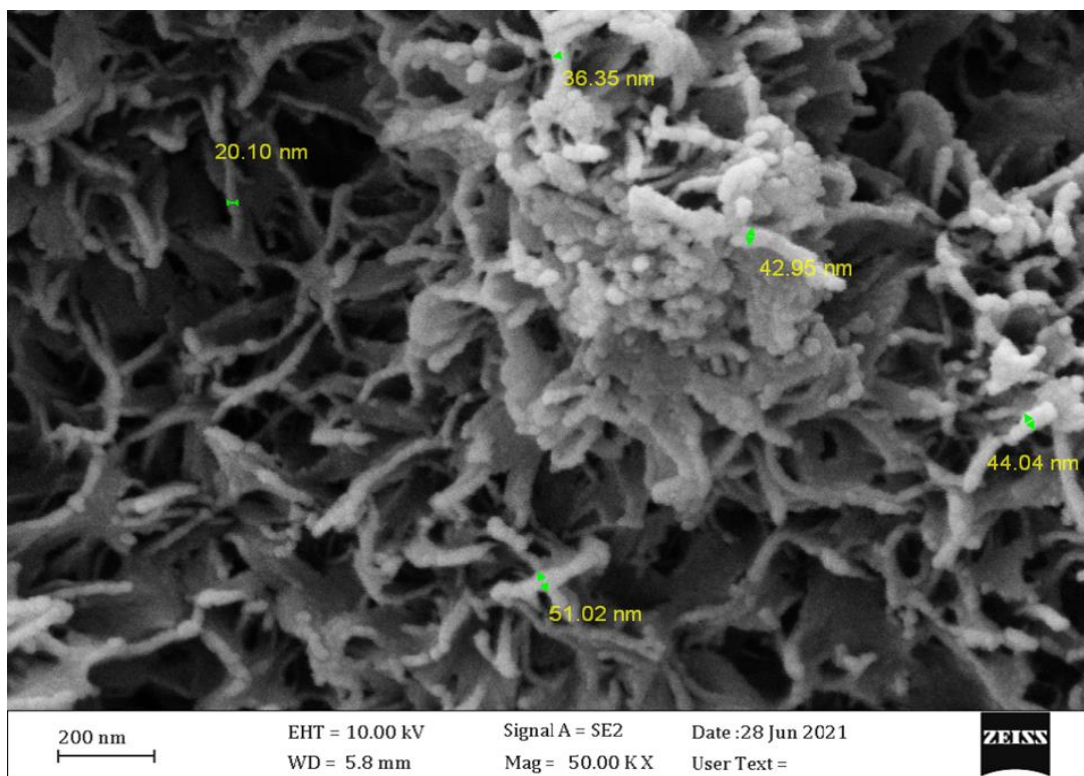


شكل (31-3): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة $\text{TiO}_2/2\%\text{AgN}$

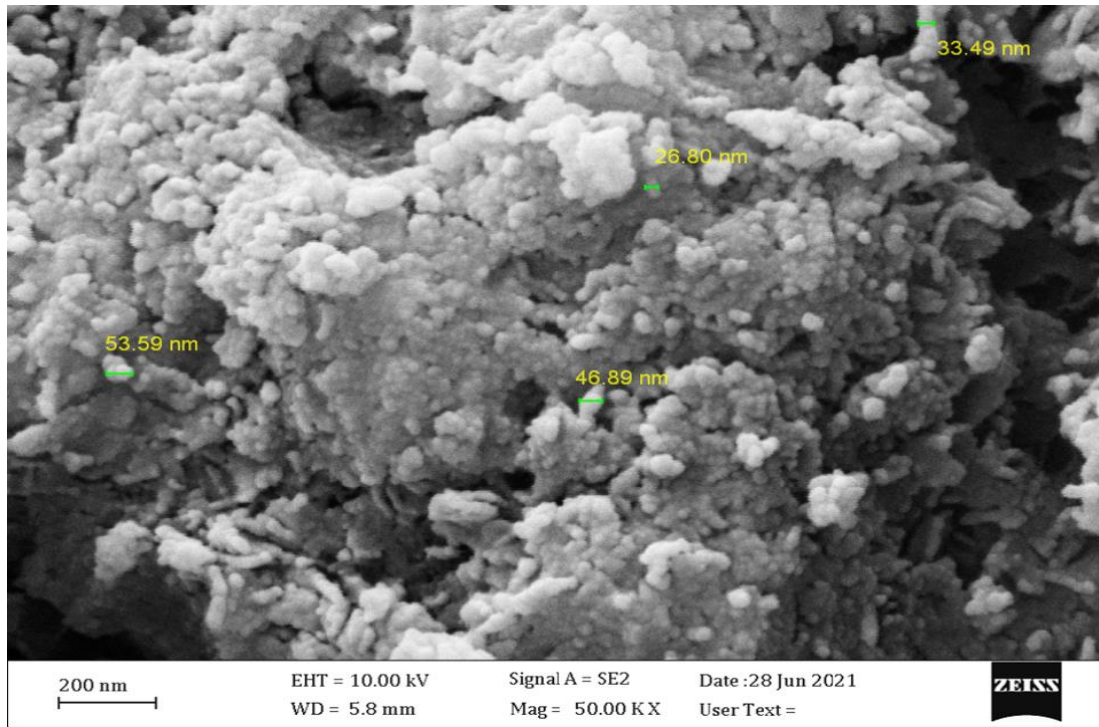


شكل (32-3): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة $\text{TiO}_2:2\%\text{AgP}$

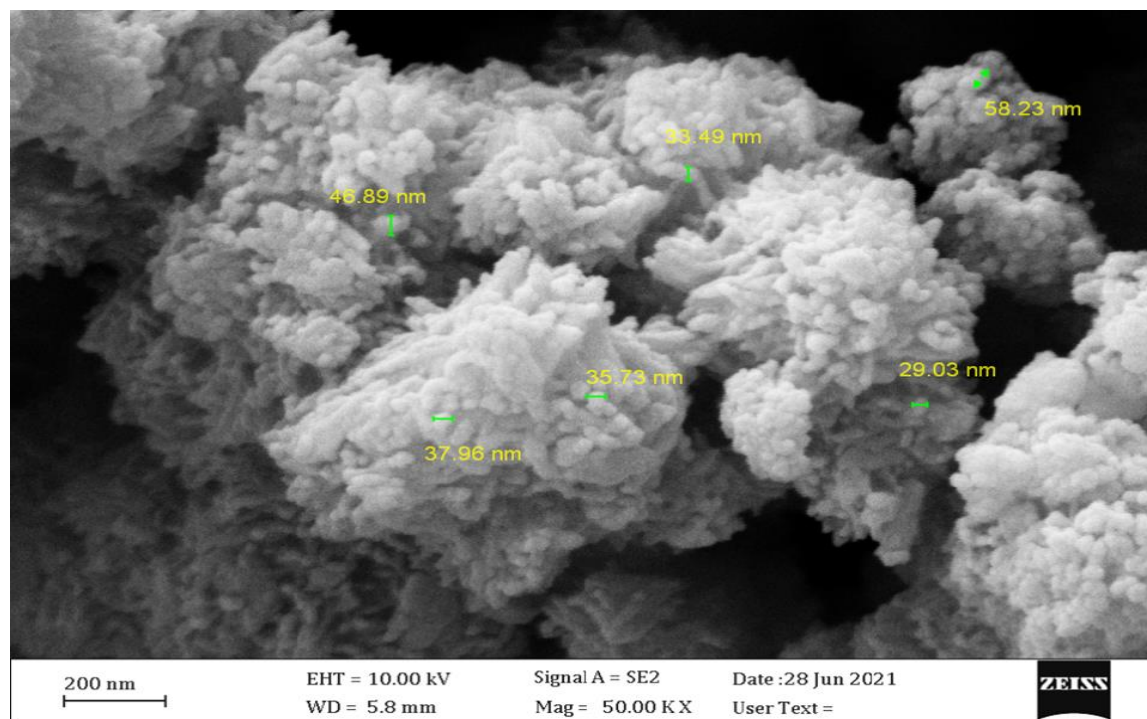
الشكل (33-3) (34-3) والتي تعود لكل من $\text{TiO}_2:\text{AlP}$ و $\text{TiO}_2:\text{AlN}$ فقد بين الاخير تراكيب اشبه ما تكون من تراكيب قشرية بسمك يراوح بين 25 - 45 نانومتر وهو قد يعود الى طبيعة الشكل الذي تاخذ دقائق الالمنيوم النانوية. اما بالنسبة الى المتراكب الاخر المحمل على TiO_2 من خلال الترسيب في تفاعل كيميائي فلو حظ ان المتراكب اخذ طورا اكثر تجانسا من دون ان تظهر نفس التراكيب القشرية كما حصل مع الاول وهو ما منع من حصول تكتلات .



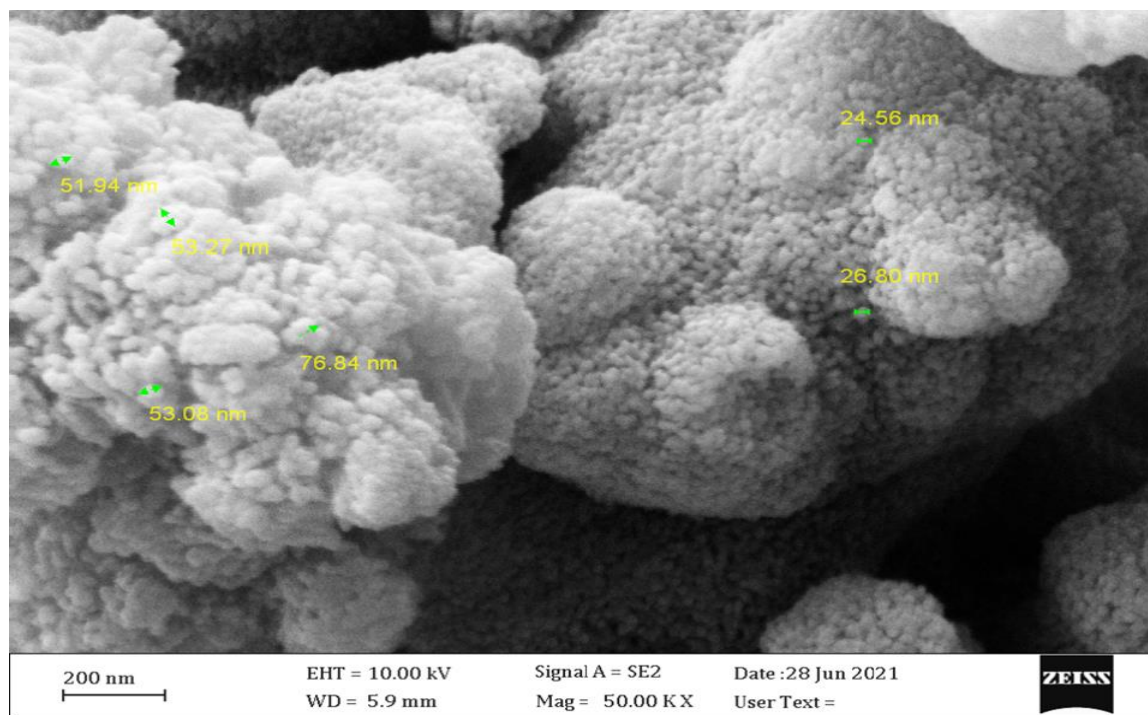
شكل (3-33): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة $\text{TiO}_2/2\%\text{AlN}$



شكل (3-34): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة $\text{TiO}_2:2\%\text{AlP}$



شكل (35-3): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%MWCNT-O/TiO₂/2%AgN



شكل (36-3): صورة المجهر الالكتروني الماسح لعينة 2%GO/TiO₂/2%AgN

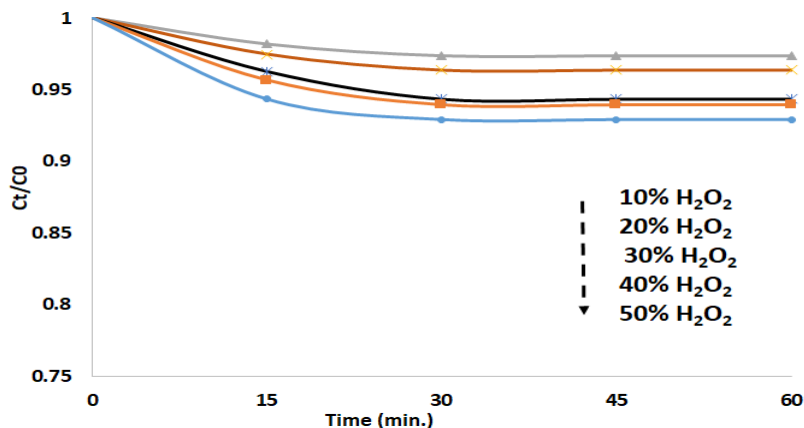
اما الشكل (35-3) و (36-3) والذي يمثل كل من المتراكبين الثلاثي -2%MWCNT و O/TiO₂/2%AgN وكذلك 2%GO/TiO₂/2%AgN فقد لوحظ زيادة في تكتلات المراكب الثلاثي مع الكرافيت مقارنة مع المتراكب الثلاثي لانايبب الكربون النانوية متعددة الجدران.

5-3 دراسة الفعالية الضوئية لازالة صبغة الايوسين الصفراء:-

درست الفعالية للمادة المحضرة والمتمثلة TiO₂ من خلال مقارنتها لازالة لون صبغة الايوسين الصفراء وعلى مرحلتين الاولى كانت تجريب فعالية المحضر بعد تغيير النسبة الحجمية للبيروكسيد المضاف والاخرى من خلال تغيير درجة حموضة وسط الترسيب بعد اختيار افضل عينة من المرحلة الاولى وكما مبين :

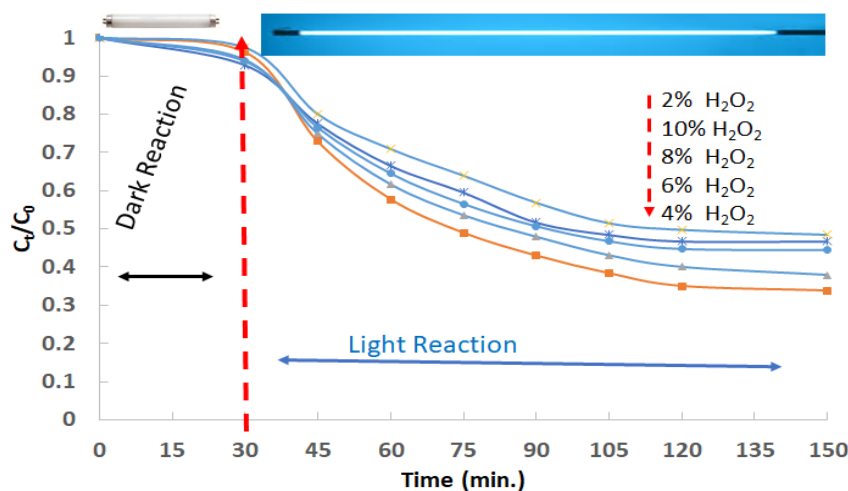
5-3-1فعالية TiO₂ المحضر من تغيير النسب الحجمية لبيروكسيد الهيدروجين:

ادرجت في الشكل رقم (28-3) نتائج تجربة الازالة اللونية للعينات بفعل خاصية السطح لامتزاز قبل ان يتم تفاعل التحفيز الضوئي إذ تم الحصول على زمن الاتزان اللازم على سطح العينات المحضرة والتي كانت 30 دقيقة .



شكل (37-3): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير الامتزاز لعينات TiO_2 المحضرة بفعل نسب مختلفة من H_2O_2 مع $TiOSO_4$

الشكل (37-3) يمثل تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء بتركيز 8 ppm والتي س بقت بتفاعل الازالة بفعل الامتزاز.



شكل (38-3): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة بفعل نسب مختلفة من H_2O_2 مع $TiOSO_4$

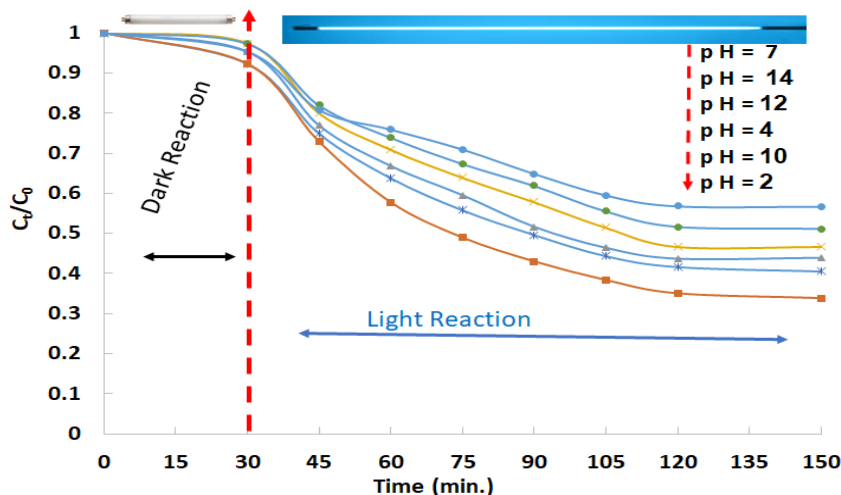
كما مبين في الشكلين (37-3) و (38-3) كانت افضل فعالية ازالة لونية بتاثير الامتزاز كما في الترتيب الاتي حيث تم الاشارة لعينة TiO_2 بالنسبة المستخدمة من H_2O_2 لتحضيرها:

$$50\%H_2O_2 > 40\%H_2O_2 > 30\%H_2O_2 > 20\%H_2O_2 > 10\%H_2O_2$$

علما ان اعلى نسبة ازالة بفعل الامتزاز كانت لا تتعدى 7% للعينة المحضرة من نسبة 50% لبيروكسيد الهيدروجين واقلها كان ما يقارب 1% للعينة 10% H_2O_2 . اما اعلى نسبة ازالة لونية بفعل خاصية التحفيز الضوئي فكما مبين :

$$20\%H_2O_2 > 30\%H_2O_2 > 40\%H_2O_2 > 10\%H_2O_2 > 50\%H_2O_2$$

وكما مبين كانت العينة 20% H_2O_2 اعلى فعالية للازالة اللونية بتاثير التحفيز الضوئي والذي بلغ 62% بينما لوحظ ان العينة 50% H_2O_2 فكانت الاقل والتي بلغت 47% رغم ان الاخيرة كانت الافضل في الفعالية الامتزازية مقارنة بمثيلاتها.



شكل (39-3): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة من 20% H_2O_2 و باوساط حامضية مختلفة (2، 4، 7، 10، 12، 14).

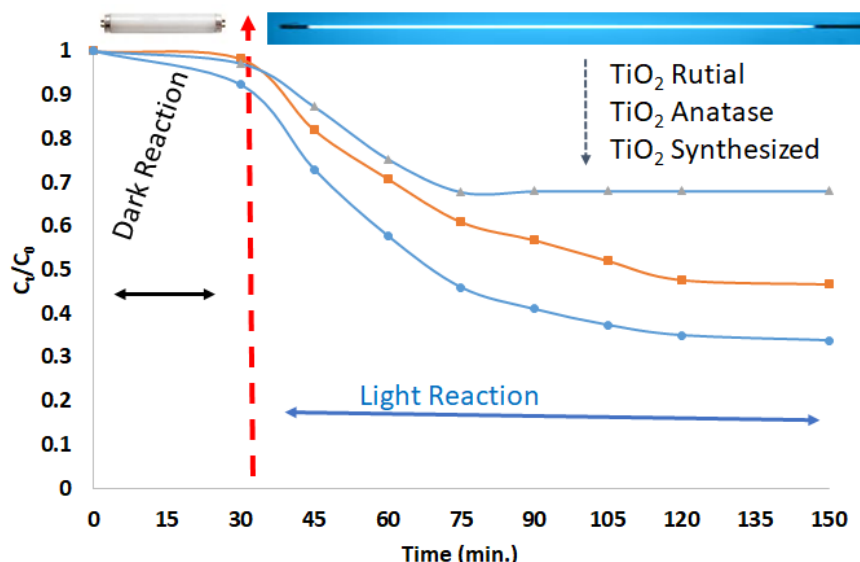
من الشكل رقم (39-3) كانت كفاءة الامتزاز للعينات كما مبين في الترتيب الاتي :

$$pH/2 > pH/10 > pH/4 > pH/12 > pH/14 > pH/7$$

كما مبين كانت اعلى نسبة امتزاز للعينة التي حضرت عند درجة حموضة مقدارها 2 حيث كانت نسبة الازالة 7% بينما لم تتجاوز 1% للعينة المحضرة في وسط متعادل . اما كفاءة الازالة بفعل التفاعل المنشط ضوئيا فكانت الاسبقية ايضا للعينة المحضرة عند درجة حموضة 2 وكما موضح في الشكل رقم 30-3.

3-5-2 المقارنة مع طورى الانتيز والروتايل

العينة الافضل والتي حضرت من نسبة بيروكسيد 20% مع TiOSO_4 وبوسط حامضي مقداره وحدتين قورن مع طورين من اطوار TiO_2 في تفاعل الازالة اللونية وكما مبين في الشكل 31. لوحظ ان الفعالية للعينة المحضر كانت افضل من الطورين المستخدمين للمقارنة حيث كانت نسبة الازالة اللونية في الامتزاز للطورين لا تتجاوز 1% وفي تفاعل الازالة المحفزة ضوئيا فكا نت 29% و 48% لكل من طورى الروتايل والانتيز على التوالي وهو اقل من كفاءة العينة المحضرة.



شكل (3-40): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة من 20% H_2O_2 وبواسط حامضية مختلفة (2، 4، 7، 10، 12، 14).

3-5-3 حساب ثابت سرعه التفاعل لازالة اللونية:

3-5-4 تفاعلات الازالة اللونية باستخدام المتراكبات الثنائية MWCNT-O/TiO

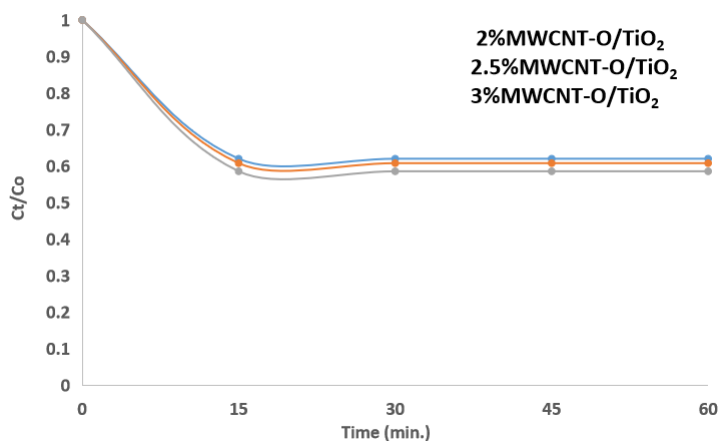
2 GO/TiO₂ &

الشكل رقم 33 و 34 يتضمن رسم للفعالية المدروسة للمتراكبات الثنائية حيث حمل TiO_2 المحضر على انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران وكذلك على الكرافيت المؤكسد . بالنسبة لتاثير MWCNT كما مبين في الشكل (3-42) فالفعالية الامتزازية لسطح TiO_2 بعد التحميل على المادة الكربونية ازدادت بشكل واضح حيث تمت ازالة الصبغة بنسبة 47% مقارنة مع

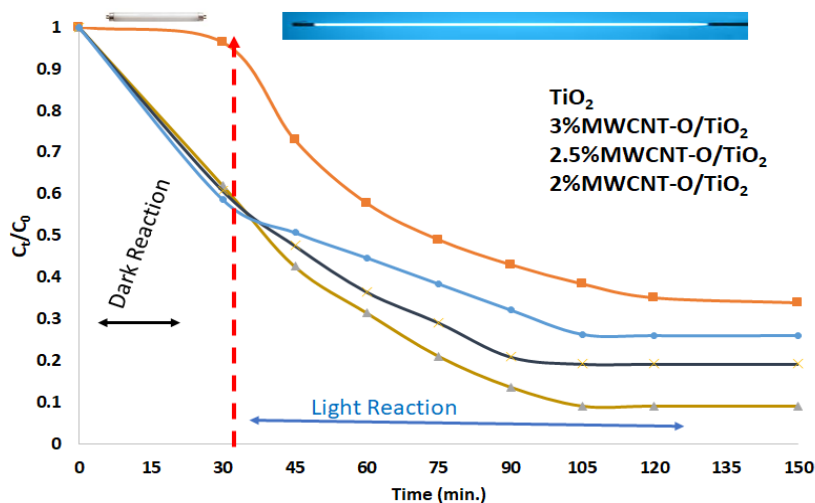
TiO₂ لوحده . اما بالنسبة للازالة اللونية بفعل التحفيز الضوئي بعد اجراء عملية الامتزاز فكانت كما في الترتيب الاتي :

$$2\% \text{MWCNT-O/TiO}_2 > 2.5\% \text{MWCNT-O/TiO}_2 > 3\% \text{MWCNT-O/TiO}_2 > \text{TiO}_2$$

ارتفعت نسبة الازالة الى ما يقارب 92% من خلال 2%MWCNT-O/TiO₂ وفي زمن 105 دقيقة مقارنة مع باقي العينات المحملة بنسب اكبر من MWCNT وفي فترة زمنية اقل .



شكل (3-41): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية الامتزاز لعينات TiO₂ المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) MWCNT-O

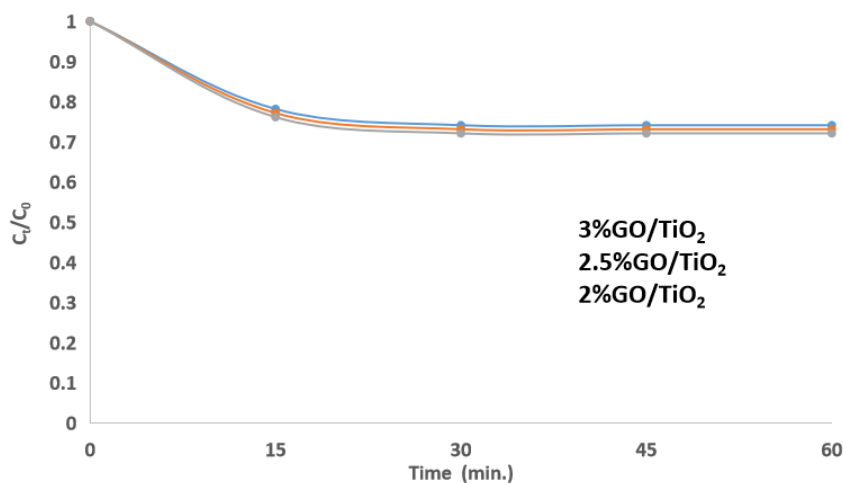


شكل (3-42): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO₂ المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) MWCNT-O.

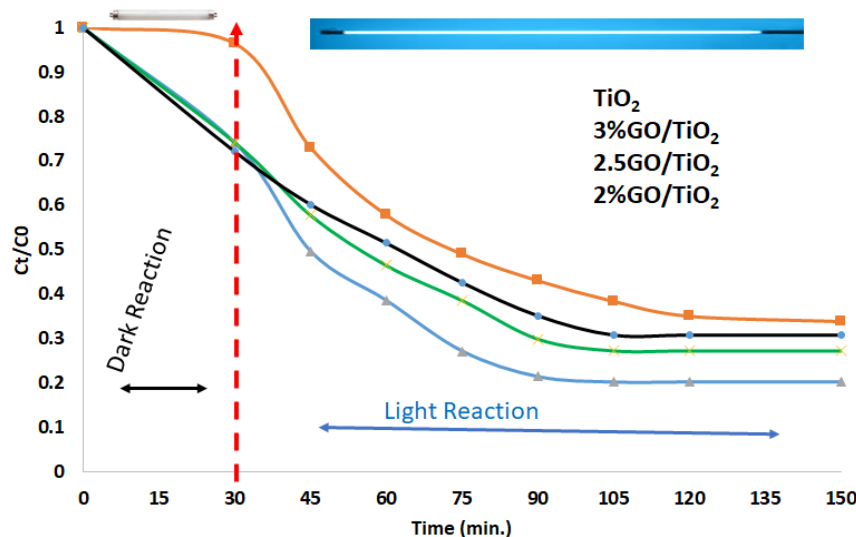
اما بالنسبة للعينات المحملة باوكسيد الكرافيت وبنفس النسب فكانت الكفاءة لازالة اللون في مرحلة الامتزاز فكانت 27 % للعينات الثلاث المحملة باوكسيد الكرافيت . بالنسبة لكفاءة الازالة اللونية بفعل التحفيز الضوئي فكانت كما مبين في الترتيب الاتي:

$$2\%GO/TiO_2 > 2.5\%GO/TiO_2 > 3\%GO/TiO_2 > TiO_2$$

النسبة الافضل للمتراكبات بوجود اوكسيد الكرافيت كانت للنسبة 2% كما في MWCNT لكن بكفاءة اقل حيث بلغت الازالة ما يقارب 65% بعد 105 دقيقة.



شكل (3-43): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3%) GO

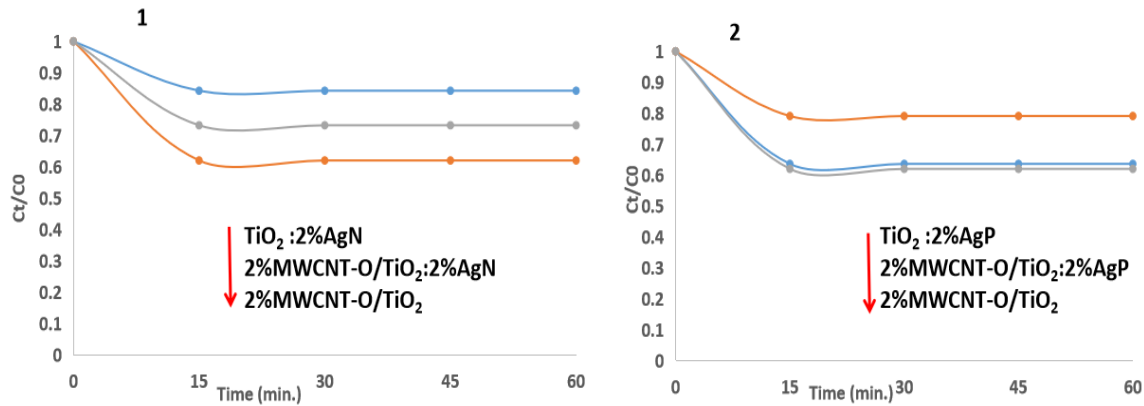


شكل (3-44): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة بنسب (2، 2.5، 3) % GO

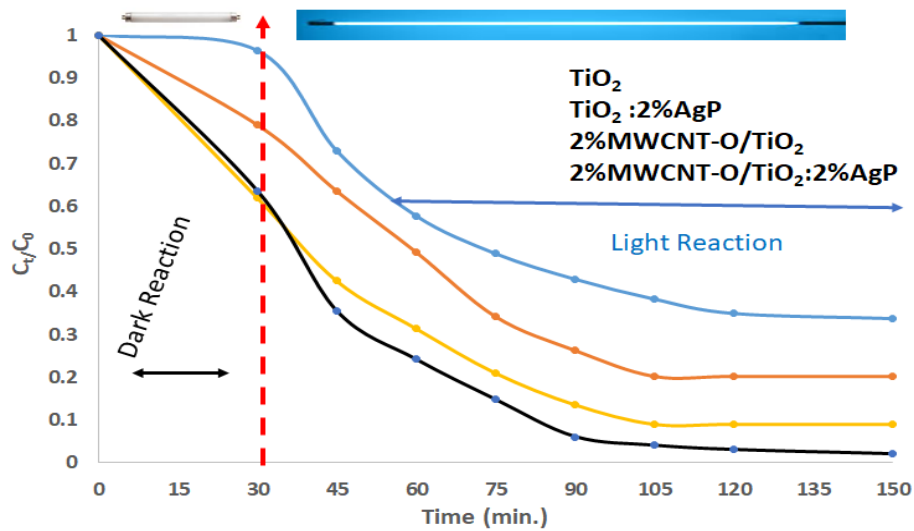
5-5-3 تفاعلات الازالة اللونية للمترابكات الثلاثية:

استخدم كلا من الفضة والالمنيوم مع الكرافيت و انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران بوجود TiO_2 المعد في هذا العمل لانتاج مترابكات ثلاثية والتي تم تجربتها في تفاعلات الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء.

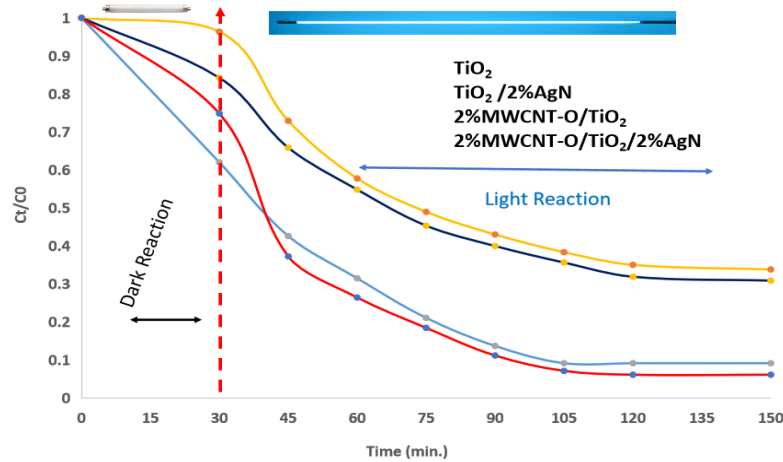
الشكل (3-47) بجزئيه 1 و2 يمثل تفاعل الازالة اللونية بتأثير الامتزاز حيث يتضمن الفعالية للمترابك الثلاثي ومقارنة مع النظيرين من الثنائي وفي كلا الحالتين للفضة المحملة بصورة مباشرة AgN او المحملة بصورة غير مباشرة AgP كان المترابك الثلاثي افضل من الثنائي مع الفضة واقل من $MWCNT-O/TiO_2$.



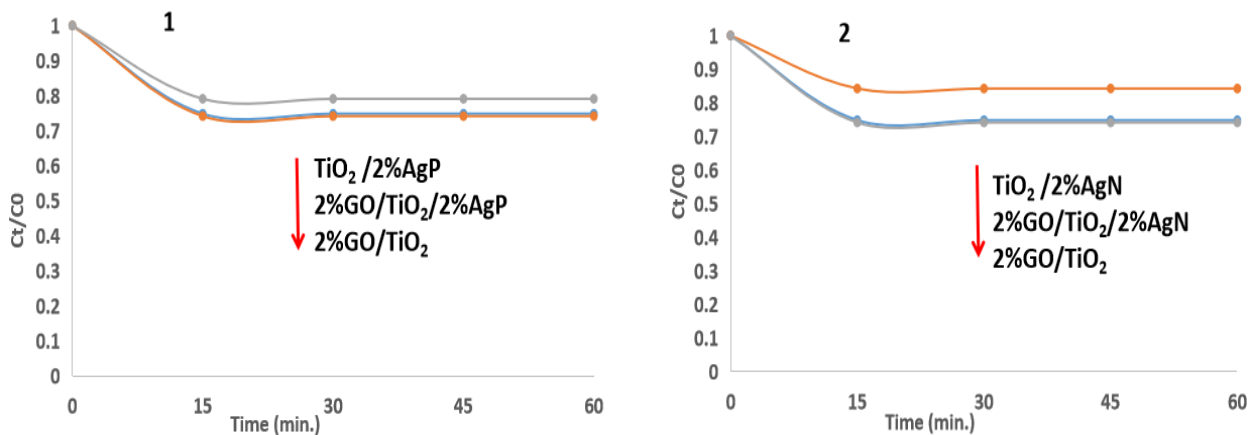
شكل (3-45): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% من (1) AgP , (2) MWCNT-O , AgN - MWCNT-O في المتراكب الثنائي والثلاثي



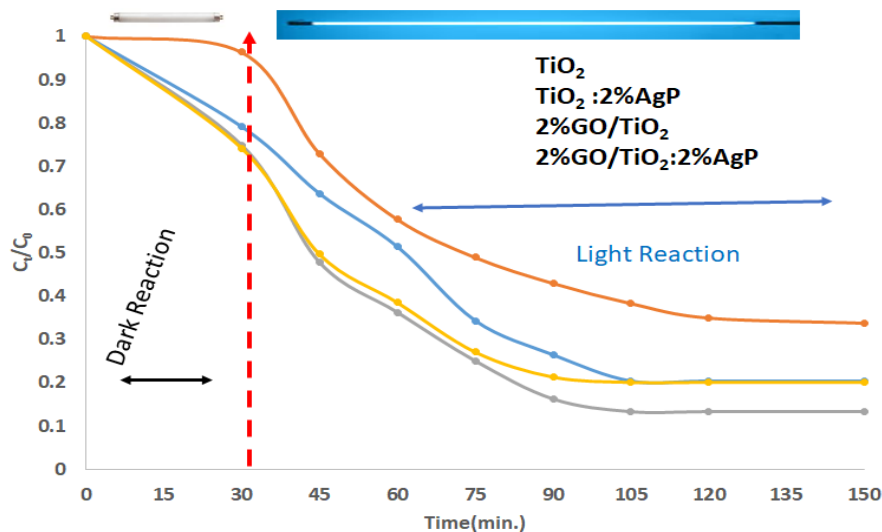
شكل (3-46): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة على المتراكبات الثنائية والثلاثية بوجود AgP , MWCNT-O



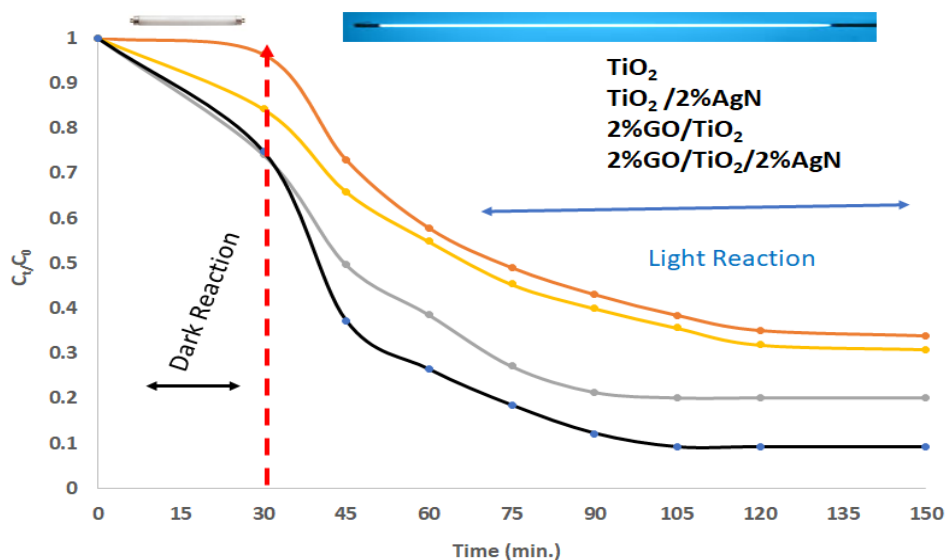
شكل (3-47): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة في متراكبات ثنائية وثلاثية لكل من AgN , $MWCNT-O$



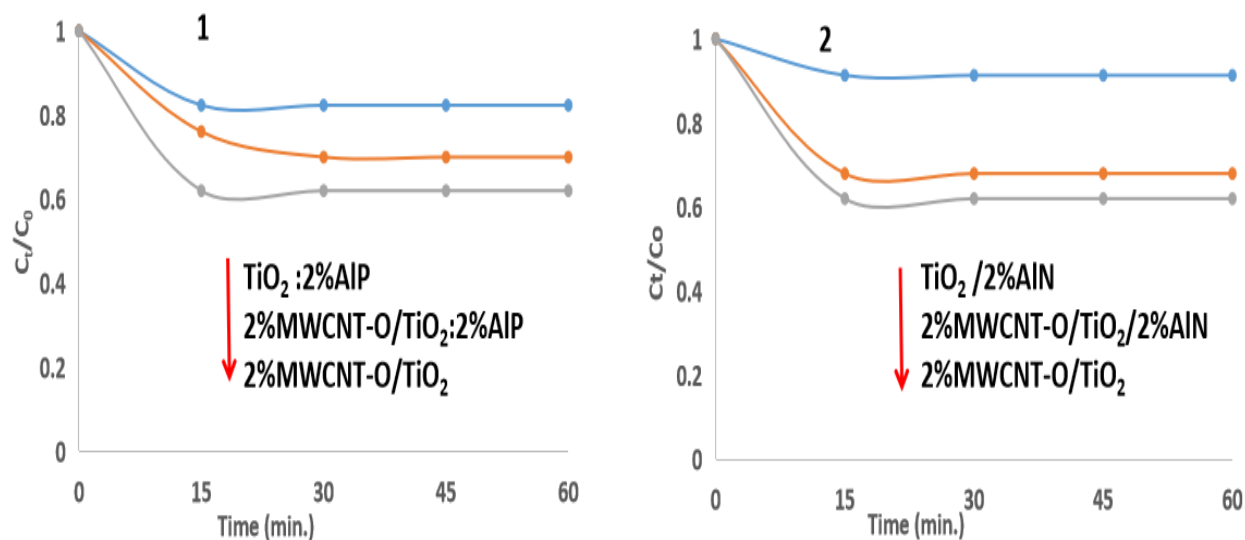
شكل (3-48): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتاثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% مع كل من AgN (1), GO (2), AgP في المتراكب الثنائي والثلاثي



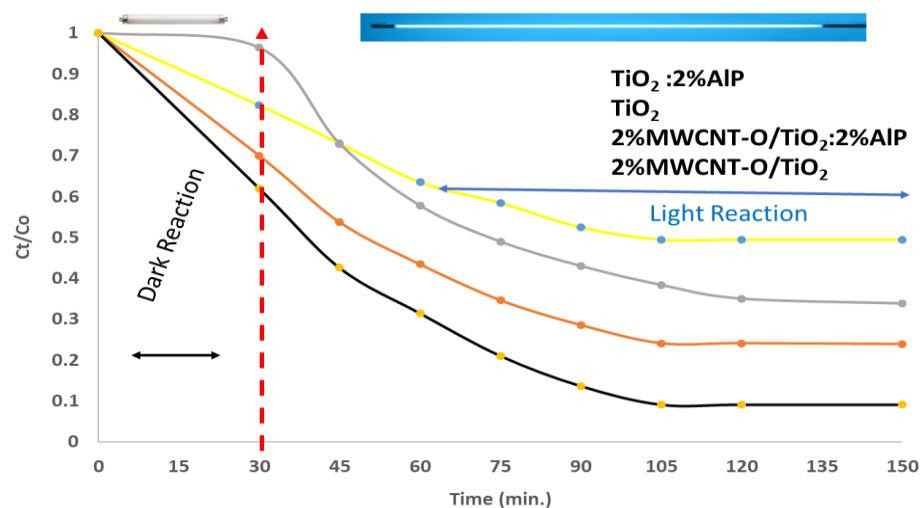
شكل (3-49): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة بهيئة متراكبات ثنائية وثلاثية مع GO , AgP



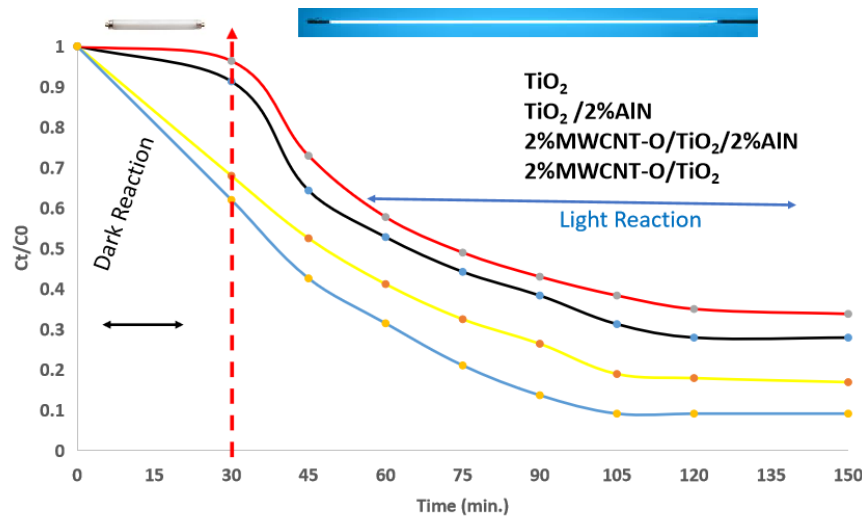
شكل (3-50): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة بهيئة متراكبات ثنائية وثلاثية مع GO , AgN



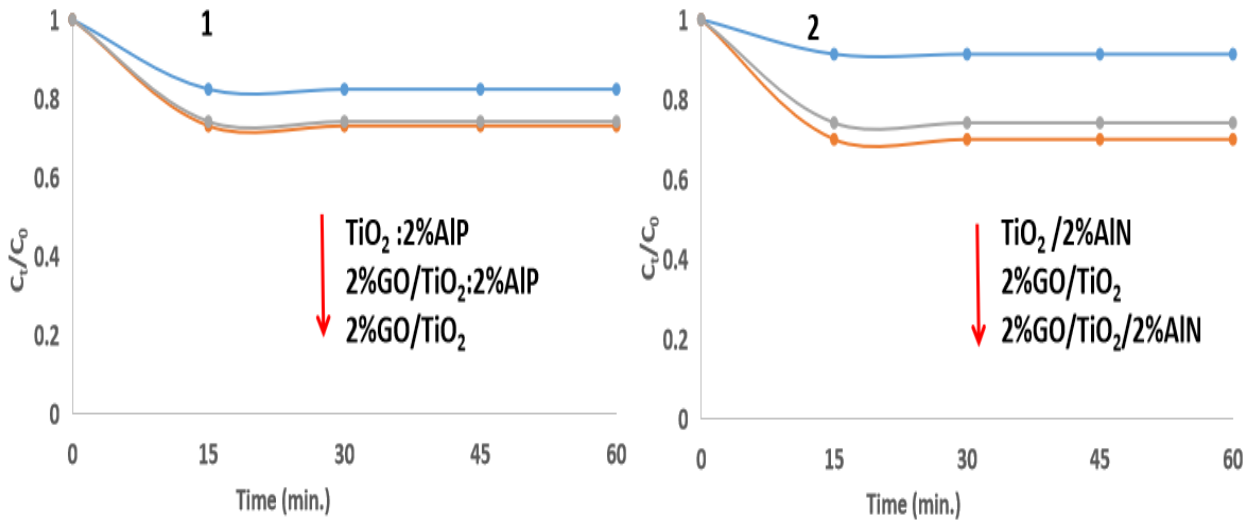
شكل (3-51): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة بنسب 2% مع كل من (1) AIP, (2) MWCNT-O, (3) MWCNT-O, TiO_2 في المتراكب الثنائي والثلاثي



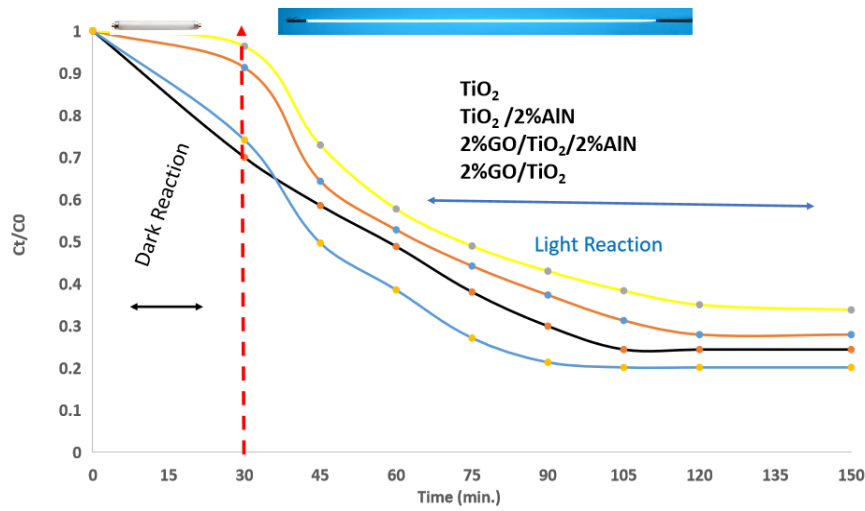
شكل (3-52): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحملة و المحضرة ضمن متراكب ثلاثي ومتراكبات ثنائية مع MWCNT-O, AIP



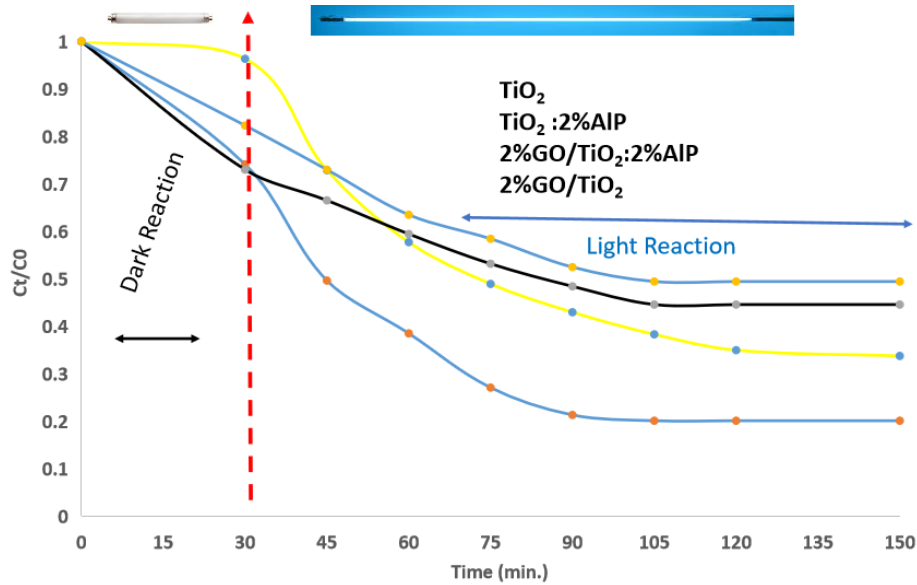
شكل (3-53): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن مترابك ثلاثي ومترابك ثنائية مع MWCNT-O , AlN



شكل (3-54): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية الامتزاز لعينات TiO_2 المحملة ضمن مترابك ثلاثي ومترابك ثنائية مع AIP (1), MWCNT-O , AlN



شكل (3-55): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن مترابك ثلاثي ومترابكات ثنائية مع GO , AlN



شكل (3-56): التغير في C_t/C_0 مع الزمن لتفاعل الازالة اللونية بتأثير فعالية التحفيز الضوئي لعينات TiO_2 المحضرة و المحملة ضمن مترابك ثلاثي ومترابكات ثنائية مع GO , AIP

6-3 إيجاد ثابت سرعة الازالة اللونية :

الدراسة الحركية لتفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء من خلال تفاعل التحفيز الضوئي باستخدام كل من TiO_2 المحضر في هذا العمل وكذلك المحمل ضمن المتراكب الثنائي والثلاثي بوجود كل من $MWCNT-O$, GO , AgP , AgN , AlP , AlN تم ادراجها في هذا الجزء. التفصيل الاتي تضمن مقارنة لدراسة حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة لمعرفة المعادلة الاكثر انطباقا في تفسير فعالية المتراكبات المحضرة ابتداء من TiO_2 ومرورا باحسن فعالية للمتراكب الثنائي بوجود GO و $MWCNT-O$ و المتراكب الثنائي مع الفضة والالمنيوم وانتهاء بالمتراكبات الثلاثية.

تضمن الدراسة الحركية استخدام معادلتين الاولى لتفاعل المرتبة الاولى وهي تمثل بيانيا بالمعادلة الاتية:

$$\ln [A_0]/[At] = k_1 t \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

حيث $[A_0]$ و $[At]$ يمثلان التركيز الابتدائي للصبغة و التركيز بعد مرور فترات زمنية مختلفة t حيث يحصل التفاعل بموجب ثابت لسرعة الازالة k_1 والذي يحسب بيانيا من خلال رسم الطرف الايمن من المعادلة 1 مع الزمن حيث يمثل الميل قيمة هذا الثابت.

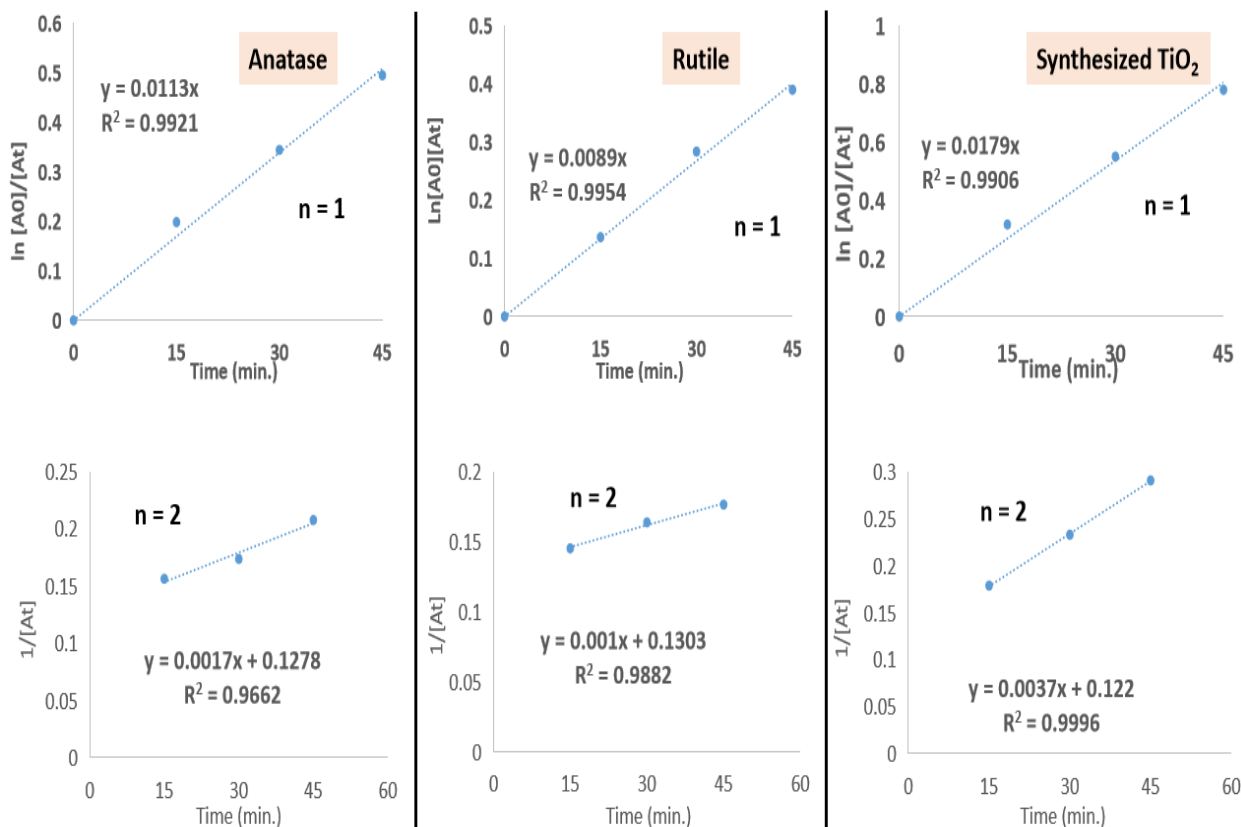
اما المعادلة الاخرى فتتمثل تفاعل المرتبة الثانية الكاذبة والتي يعبر عنها رياضيا بالمعادلة الاتية:

$$1/[At] = k_2 t + 1/[A_0] \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

وكما مبين في المعادلة فان ثابت سرعه الازاحة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء وللمرتبة الثانية الكاذبة يعبر عنه بالرمز k_2 .

1-6-3 مرتبة التفاعل للمادة TiO_2 المحضرة :

الشكل رقم (3-59) تضمن مقارنة لكل من TiO_2 المحضر مع نوعين من الانواع النظرية للمادة المحضرة وهي كلا من طوري $Anatase$ و $Rutile$. وفي الجدول رقم (1) مقارنة للقيم المحسوبة بيانيا لقيم ثابت السرعة للازالة اللونية. المبين من خلال المقارنة ان TiO_2 المحضر بين فعالية اكبر من طوري TiO_2 حيث كانت القيم ثابت السرعة اكبر وللمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة اما من ناحية المرتبة ومن خلال معامل الارتباط يتبين ان الطورين $Anatase$ و $Rutile$ يميلان نحو سلوك تفاعل من المرتبة الاولى الكاذبة اما TiO_2 المحضر فقد بين حركية تفاعل من المرتبة الثانية رغم تقارب القيم مع المرتبة الاولى الكاذبة.



شكل (3-5): تمثيل تفاعل الازالة اللونية لصبغة الايوسين بتركيز 8 ppm وعند درجة 25 مئوي باستخدام 100 غم لكل من TiO_2 المحضر وطوين من اطواره المماثلة Anatase و Rutile وذلك لمعادلة المرتبة الاولى والثانية الكاذبة .

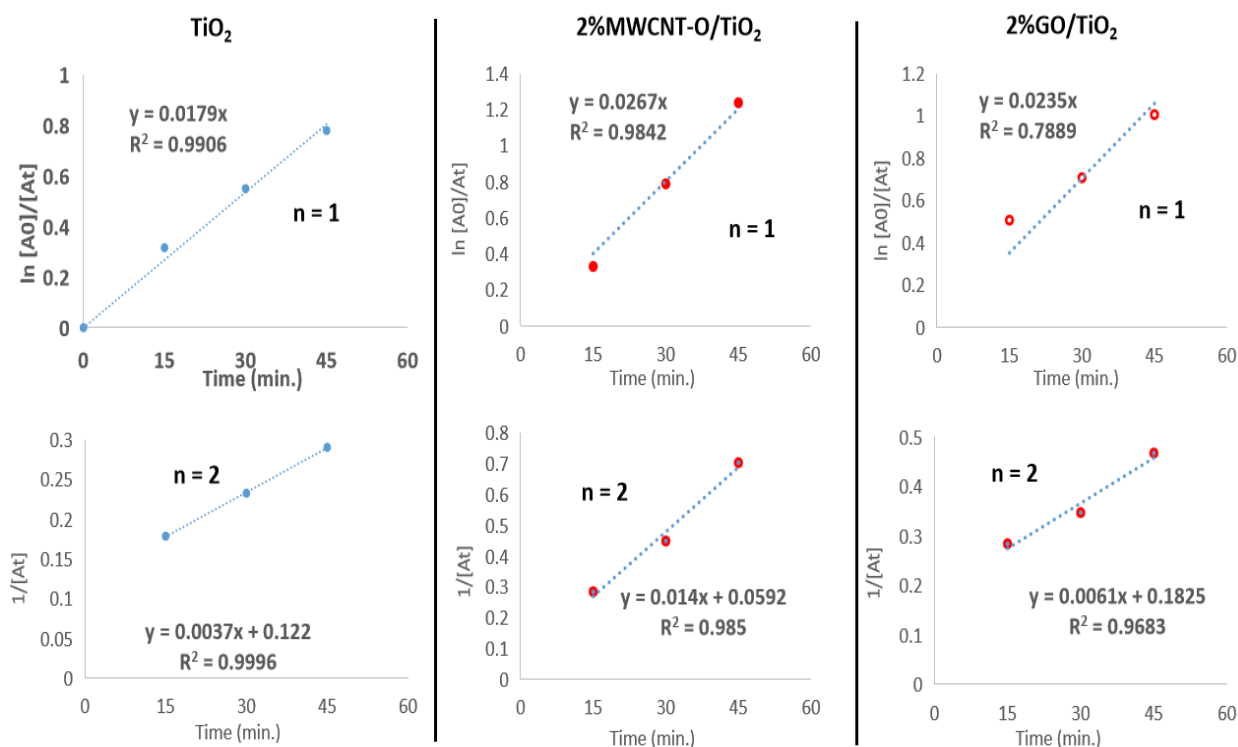
جدول رقم (3-3): قيم ثابت سرعة التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط للانظمة TiO_2 المحضر والطورين Anatase و Rutile

المادة	المرتبة الاولى الكاذبة		المرتبة الثانية الكاذبة	
	R^2	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$
TiO_2 المحضر	0.9906	0.0175	0.9996	0.0037
Anatase TiO_2	0.9921	0.0113	0.9662	0.0017
Rutile TiO_2	0.9954	0.0089	0.9882	0.001

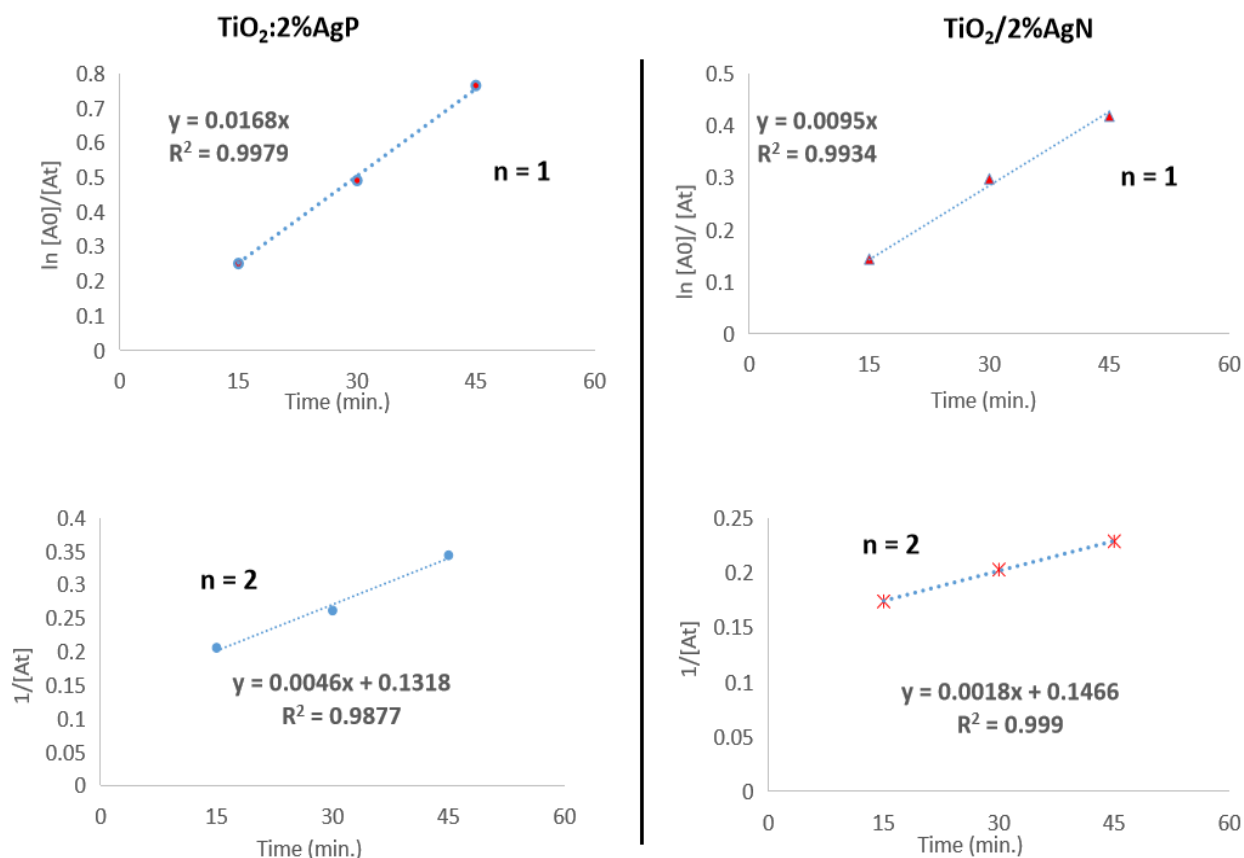
2-6-3 حركية TiO_2 في المتراكب الثنائي :

الشكل رقم (60-3) الى (62-3) يتضمن التمثيل البياني للنتائج الخاصة بالمتراكبات الثنائية مع كل من انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران والكرافيت المؤكسد والفضة والالمنيوم في حالتين المضافة بفعل الترسيب او المضافة بصورة مباشرة.

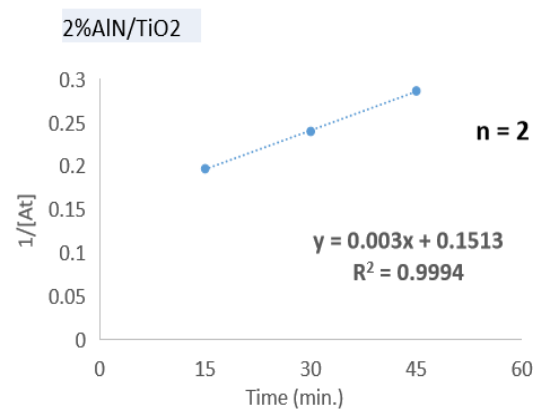
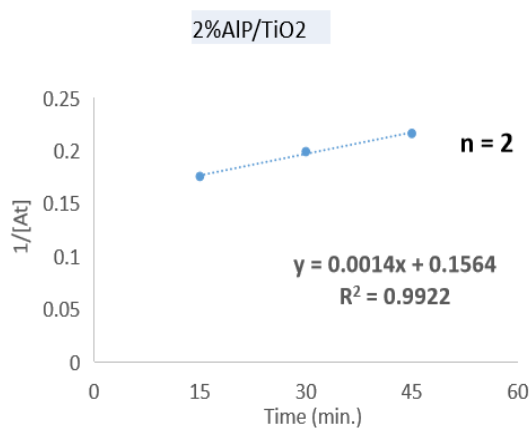
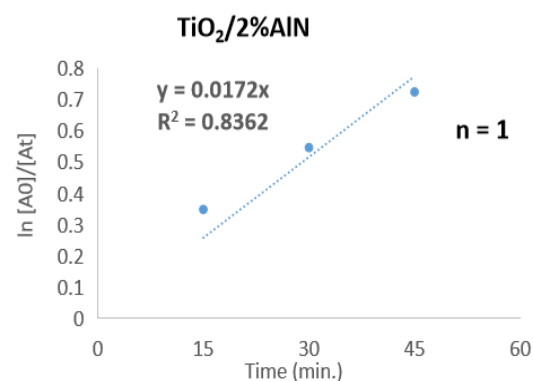
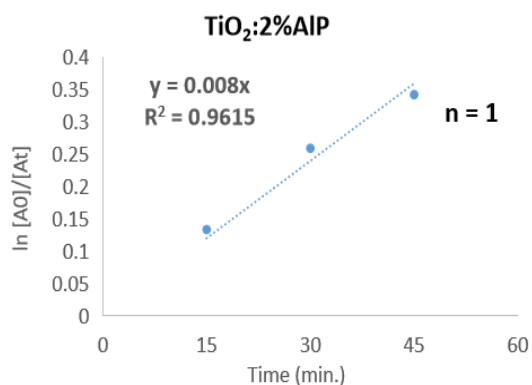
اما الجدول رقم (4-3) فيبين خلاصة لقيم ثابت سرعه التفاعل وللمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط.



شكل (58-3): مقارنة بين TiO_2 , 2%GO/ TiO_2 , 2%MWCNT-O/ TiO_2 لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية



شكل (59-3): مقارنة بين $\text{TiO}_2/2\%\text{AgP}$, $\text{TiO}_2/2\%\text{AgN}$ لاجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية



شكل (3-60): مقارنة بين TiO₂, 2%GO/TiO₂, 2%MWCNT-O/TiO₂ لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية

جدول رقم (3-4): قيم ثابت سرعه التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاولى والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط لانظمة المتراكبات الثنائية ل TiO_2 المحضر مع -MWCNT و O, GO, والفضة مع الالمنيوم .

المرتبة الثانية الكاذبة		المرتبة الاولى الكاذبة		المادة
R^2	$k \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$	R^2	$k (\text{min}^{-1})$	
0.9996	0.0037	0.9906	0.0175	TiO_2 المحضر
0.985	0.014	0.9842	0.0267	2%MWCNT- O/ TiO_2
0.9683	0.0061	0.7889	0.0235	2%GO/ TiO_2
0.987	0.0046	0.9979	0.0168	TiO_2 :2%AgP
0.999	0.0018	0.9934	0.0095	TiO_2 /2%AgN
0.9922	0.0014	0.9615	0.008	TiO_2 :2%AlP
0.9994	0.003	0.8372	0.0172	TiO_2 /2%AlN

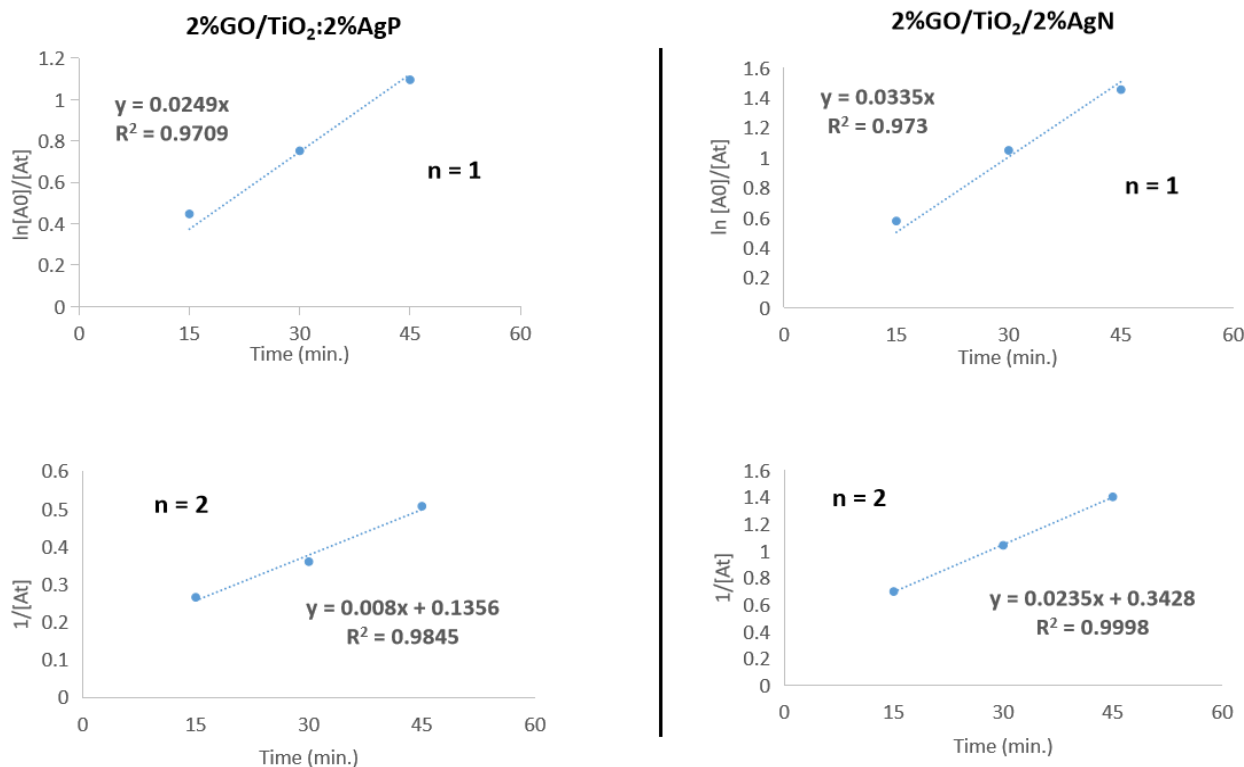
من خلال الخلاصة المبينة في الجدول يتبين ان الحركية الاكثر قبولا هي تفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة اي ان TiO_2 المحضر في هذا العمل بدء يسلك سلوك تفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة بعد اجراء التحويل على سطحه الخارجي والمتمثل بادخال مجاميع الكربون بنوعيتها ومجاميع الفضة او الالمنيوم.

من الجدول رقم (3-4) يتبين ان افضل تحفيز لثنائي اوكسيد التيتانيوم المحضر كان من خلال التحميل على المادة الكربونية المتمثلة باوكسيد الكرافيت واوكسيد الكربون النانوي الانبوبي متعدد الجدران اما تحميل TiO_2 المحضر بالفضة او الالمنيوم النانوي سواء بصورة مباشرة او غير مباشرة فانه لم يلاحظ اي زيادة في الفعالية بل كانت النتيجة اختزال في فعالية المادة المحضرة بعد التحميل .

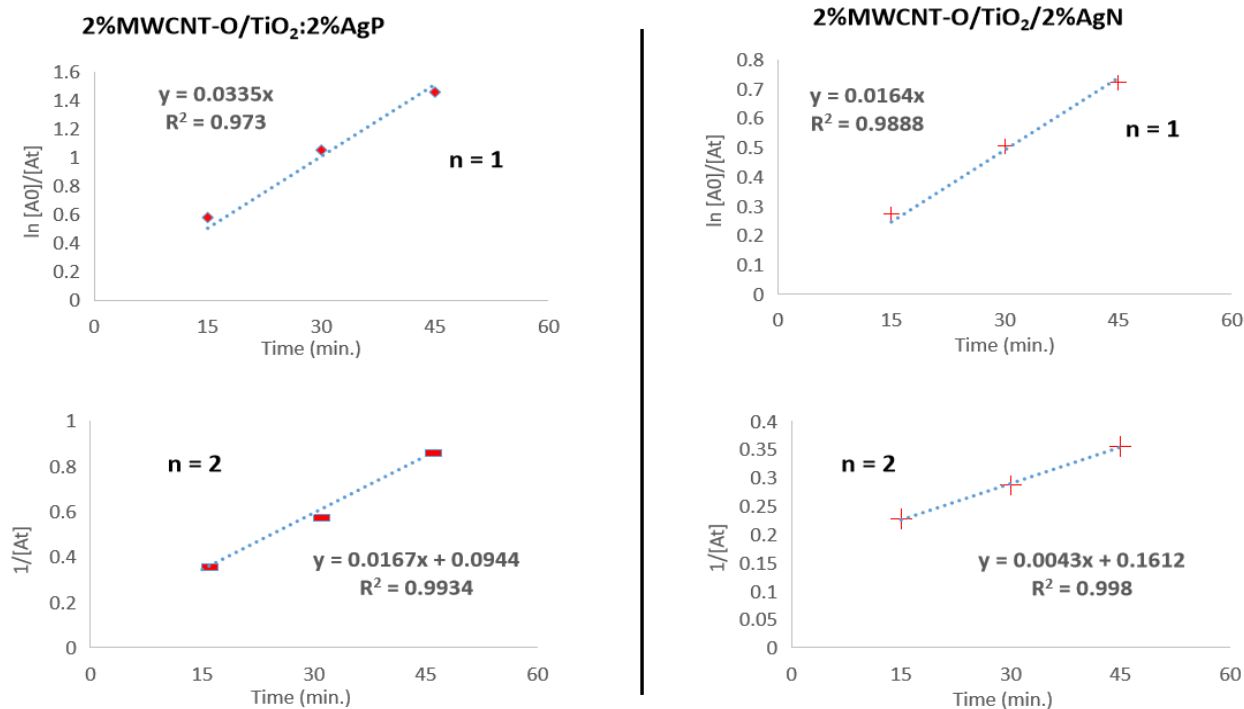
المتراكبات الثنائية كلها اظهرت فعالية اكثر من TiO_2 وعلى وجه الخصوص المحمل على الكرافيت او انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران وكذلك مع الفضة بالحالتين و الالمنيوم المضاف بصورة مباشرة اما المضاف بالترسيب فقد لوحظ انخفاض في الفعالية مقارنة مع TiO_2 .

1- حركية المتراكبات الثلاثية :

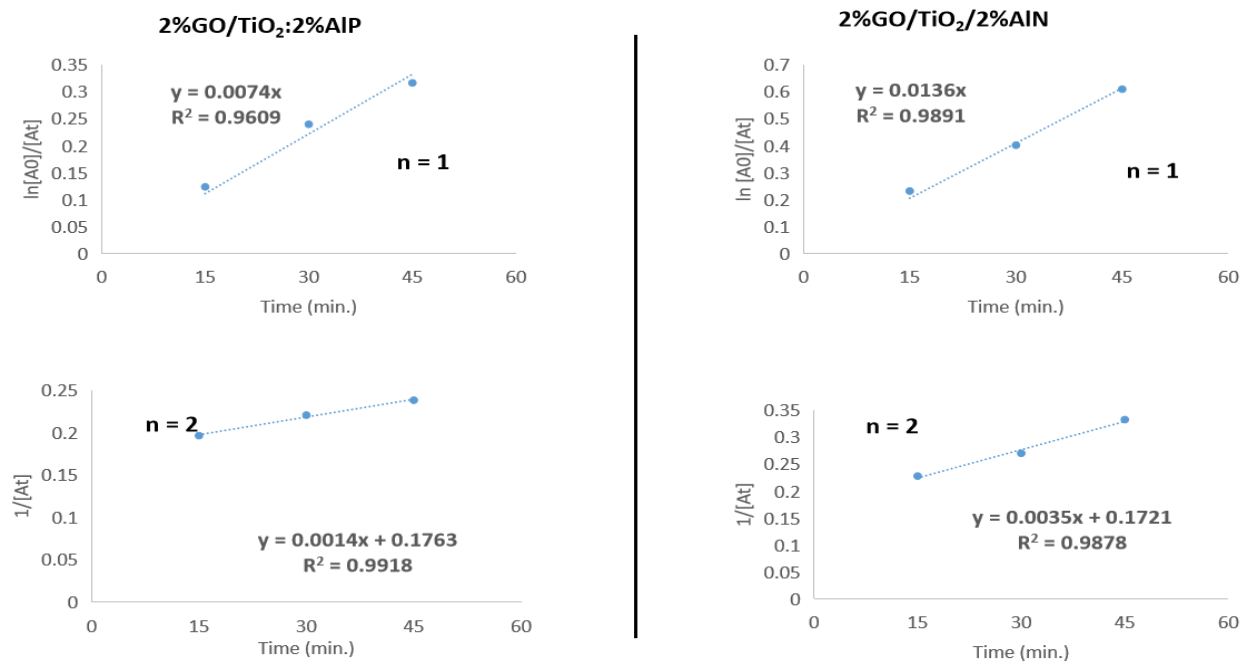
في الجزء الاخير من الدراسة الحركية من هذا العمل تموضع نتائج الازالة الضوئية للصبغة من خلال استخدام TiO_2 المحضر والمحمل بهيئة متراكب ثلاثي مع مجاميع كاربونية متمثلة بانابيب الكربون النانوية المؤكسدة والكرافيت المؤكسد وكذلك مع الفضة او الالمنيوم وبحالتين من التحميل.



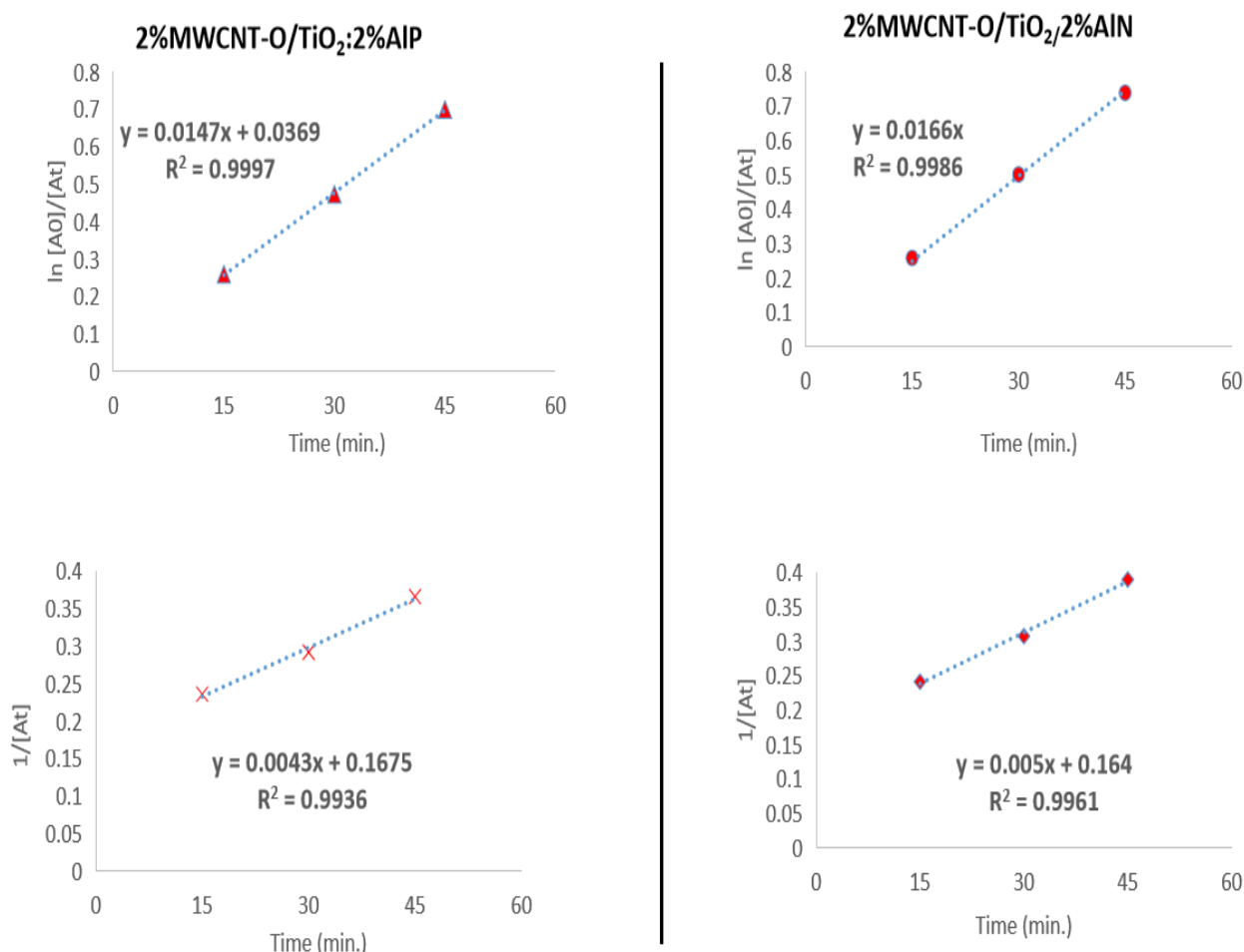
شكل (3-61): مقارنة بين 2%GO/TiO₂:2%AgP, 2%GO/TiO₂/2%AgN لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية



شكل (3-62): مقارنة بين 2%MWCNT-O/TiO₂:2%AgP, 2%MWCNT-O/TiO₂/2%AgN لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية



شكل (3-63): مقارنة بين 2%GO/TiO₂:2%AIP, 2%GO/TiO₂/2%AlN لاجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية



شكل (3-64): مقارنة بين 2%MWCNT-O/TiO₂:2%AIP, 2%MWCNT-O/TiO₂:2%AIN لايجاد حركية التفاعل للمرتبتين الاولى والثانية

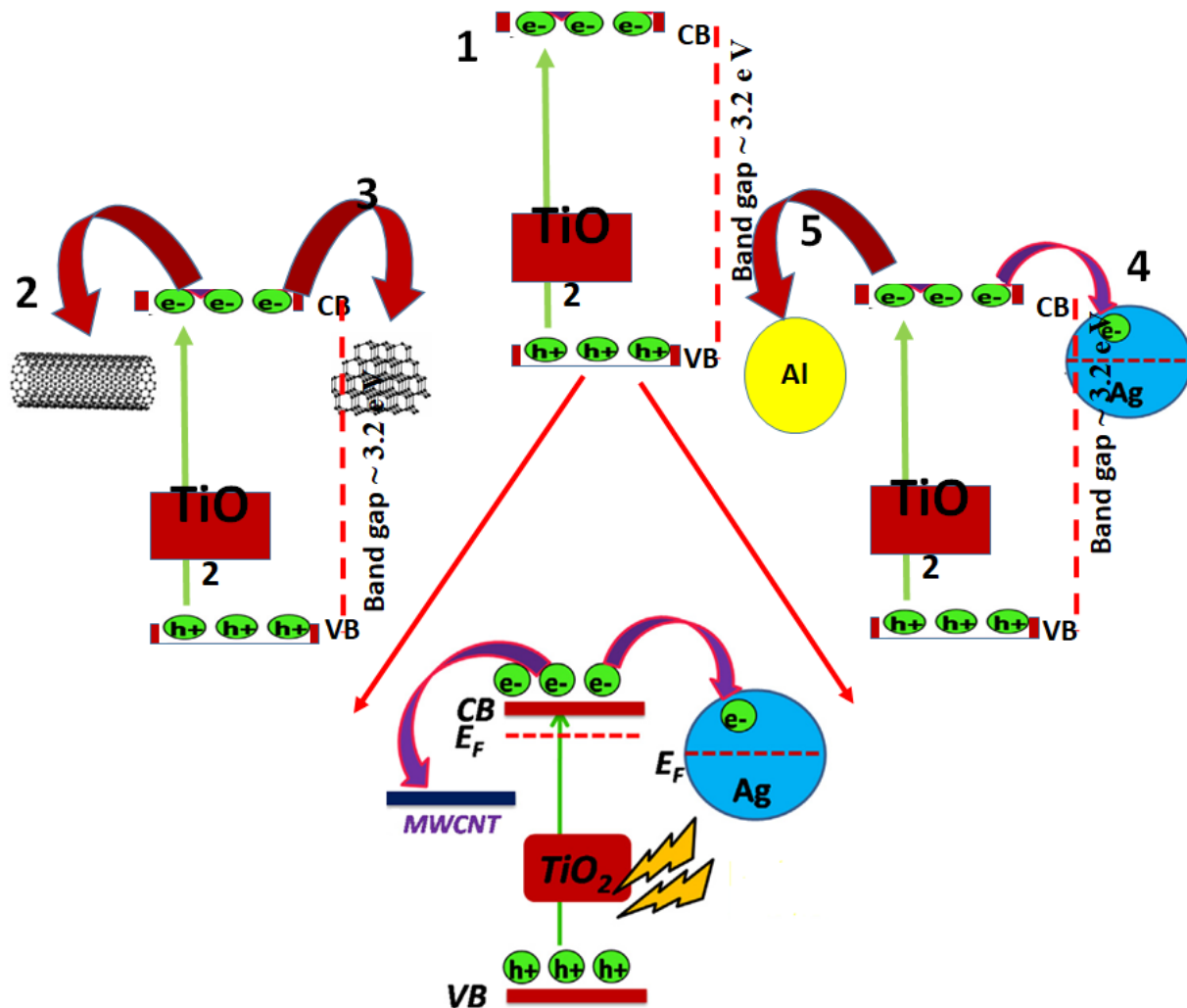
الجدول رقم (3-5) يتضمن خلاصة لقيم ثابت السرعة بدلالة معادلة سرعه التفاعل للمرتبة الاولى الكاذبة والثانية الكاذبة مع قيم R^2 ، النتائج تبين ان المتراكبات الثلاثية سلكت تفاعل من المرتبة الثانية وبفعالية اكبر من TiO₂ المحضر إذ كانت اقل فعالية مقارنة مع اقرانها من المتراكبات الثلاثية وكذلك TiO₂. على ضوء الاشكال المبينة كانت المتراكبات الثلاثية للفضة وبالحالتين الاضافة المباشرة وغير المباشرة مع GO او MWCNT-O اكثر فعالية من المتراكبات الثنائي لكن هذا السلوك انعكس بوجود Al إذ كانت المتراكبات الثلاثية اقل فعالية من المتراكبات الثنائية وخاصة عندما تقارن مع MWCNT-O/TiO₂ وكذلك GO/TiO₂.

جدول رقم (3-5): قيم ثابت سرعه التفاعل للازالة اللونية لصبغة الايوسين للمرتبتين الاول والثانية الكاذبة مع معامل الارتباط لانظمة المتراكبات الثنائية ل TiO_2 المحضر مع MWCNT-O و GO, Al و Ag.

المرتبة الثانية الكاذبة		المرتبة الاولى الكاذبة		المادة
R^2	$k \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2	$k (\text{min}^{-1})$	
0.9996	0.0037	0.9906	0.0175	TiO_2 المحضر
0.9845	0.008	0.9709	0.0249	2%GO/ TiO_2 :2%AgP
0.9998	0.0235	0.973	0.0335	2%GO/ TiO_2 :2%AgN
0.9934	0.0167	0.973	0.033	2%MWCNT-O/ TiO_2 :2%Ag
0.998	0.0043	0.9888	0.0164	2%MWCNT-O/ TiO_2 :2%AgN
0.9936	0.0043	0.9997	0.0147	2%MWCNT-O/ TiO_2 :2%AlP
0.9961	0.005	0.9986	0.0166	2%MWCNT-O/ TiO_2 :2%AlN
0.9918	0.0014	0.9609	0.007	2%GO/ TiO_2 :2%AlP
0.9978	0.0033	0.9891	0.0136	2%GO/ TiO_2 :2%AlN

6-3 ميكانيكية التفاعل :

في هذا الجزء سيتم التطرق الى الميكانيكية المحتملة لهذه المتراكبات ففي الجزء الاول حيث TiO_2 من دون تحميل حيث يكون فعالا فقط عند توفر الطاقة اللازمة لاجداث نقلة الكترونية عند توفر الطاقة اللازمة وهنا ستبدأ مشكلتين الاولى رجوع الالكترون الى حزمة التكافؤ VB والثانية محدودية النقلة بحيث لا تحصل الا بوجود طاقة المنطقة الاشعة فوق بنفسجية المكافئة الى ما يقارب 3.3 الكترون فولت (10-1). لذلك ونتيجة الذي سبق تكون هنالك محدودية في الفعالية لكن التحميل مع المادة الكربونية سواء كان انابيب الكربون النانوية المؤكسدة وكذلك الكرافيت المؤكسد فالمواصفات التي يتصف بها كل منهما ابتداءا بالتوصيلية العالية والفعالية الضوئية والكثافة الالكترونية تجعل افضل وسلة لمنع او تأخر رجوع الالكترون من حزمة التوصيل الى التكافؤ هو وجود احد هذين الاوكسيدين (38-42). لذا كما مبين في الجزء الثاني والثالث من الرسم كان هنالك سلوك تحفيزي واضح بعد التحميل . اما الجزء الرابع والخامس والعائد لعملية التحفيز الناتج ومن قبل كل من الفضة والالمنيوم علما ان عمليتي التحضير لتحميلهما على سطح TiO_2 غالبا ما تؤدي الى تكوين اكاسيد منهما بالاضافة الى الحالة الحرة للعنصر لذلك كانت الفعالية اكبر من حالة الاحادية لثاني اوكسيد لتيتانيوم علما ان عملية التكتل للدقائق النانوية تؤثر على الفعالية بشكل كبير وهو ما حصل مع الالمنيوم مقارنة مع الفضة (75-85).



شكل رقم (3-65) : الميكانيكية المفترضة لتعزيز فعالية TiO_2 المحضر من خلال التحميل مع الفضة والالمنيوم والكرافيت وانايبب الكربون النانوية متعددة الجدران

في حالة المتراكب الثلاثي كانت الحصة الاكبر لصالح المتراكبات التي رسبت الفضة على سطحي كل من الكرافيت او انايبب الكربون النانوية المؤكسدين اي المفعلين بمجاميع على السطح بحيث تهئ المساحة اللازمة لنشر ومن ثم توفير العديد من المواقع الفعالة على عكس الالمنيوم الذي اخذ التكتل الجانب الاكبر منه بحيث اختزلت الفعالية بشكل كبير (80-85).

7-3 الاستنتاجات:

1. تم تحضير ثاني اوكسيد التيتانيوم بنجاح من خال تفاعل TiOSO_4 مع H_2O_2 20% وهي النسبة المثلى عند درجة حموضة 2 التي وجدت تجريبيا .
2. التشخيص باستخدام تقنيتي حيود الاشعة السينية و مطيافية رامان تؤكدان ان المادة المحضرة TiO_2 هي مزيج من الانتيز الاكثر نسبة من الاخر وهو الروتايل.
3. عملية تحميل TiO_2 على اوكسيد انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران واوكسيد الكرافيت كانت تمثل الدور الافضل لتعزيز فعاليتها مقارنة بالمكونات الاخرى المستخدمة في العمل.
4. كانت عملية الترسيب الضوئي للفضة ذات تاثير افضل من عملية ترسيب الالمنيوم كيميائيا وهذا ما نتج عمليا من خلال التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية الذي بين عدم او اختزال كبير في التكتلات المتوقع حصولها وكذلك محافظة طور الانتيز للمادة المحضرة والتي كانت الافضل بوجود المواد المضافة الكربونية او الفضة.
5. ميل الالمنيوم للترسيب بهيئة كتل سبب اختزال كبير في فعالية المتراكبات المكونة منه سواء كانت ثنائية وثلاثية وهوما اثبت من خلال تقنية حيود الاشعة السينية.
6. كانت عملية الترسيب لا تتضمن تكوين فقط المواد النانوية بالصيغة الحرة لكن كذلك ترسبت بهيئة اكاسيد احادية وثنائية للفضة والاكاسيد الثلاثية للالمنيوم وهو الاخير من سبب التكتل والذي نتج اختزال في الفعالية بشكل كبير.
7. كانت فعالية TiO_2 حركيا بينت سلوك الاخير تفاعل من المرتبة الاولى الكاذبة والذي تغير حركيا عند التحميل على المتراكبات الثنائية والثلاثية.
8. المتراكبات المكونة من المادة الكربونية نجحت في زيادة الفعالية الامتزازية بالاضافة الى الفعالية الضوئية لازالة اللونية لصبغة الايوسين الصفراء.
9. يمكن ان يعزى فشل الالمنيوم بحالتيه في تعزيز فعالية TiO_2 مقارنة بباقي المكونات المستخدمة في هذا العمل الى طريقة الاضافة التي سببت التكتل للمكون لذا يمكن ان تكون التغيير في طريقة الاضافة هي الحل الامثل لتعزيز الفعالية.

8-3 الدراسات المستقبلية والتوصيات:

- 1- تشخيص العينات المحضرة بتقنية XPS وقياس المساحة السطحية مع دراسة طبيعة التركيب المسامي لكونها تعطي بمجموعة تصور كامل عن طبيعة التغير الحاصل على TiO_2 بعد التحميل ضمن متراكب ثنائي وثلاثي.
- 2- تجريب اضافة تراكيز مختلفة من الفضة والالمنيوم والمواد الكربونية للحصول على فعالية اكبر.
- 3- تغيير الظروف المستخدمة لتحضير TiO_2 والمتعلقة بدرجة الحرارة والاسلوب المتبع في الاضافة لبيروكسيد الهيدروجين .
- 4- دراسة تأثير درجة الحموضة في اوساط اخرى من خلال السيطرة على عملية الترسيب والتداخل مع التغير في درجة الحموضة في التوقيت المناسب.
- 5- تجريب التحميل لمختلف العناصر من خلال ترسيبها خلال مرحلة التي تسبق ترسيب TiO_2 اي الترسيب والتحميل من ضمن التركيب البلوري.
- 6- دراسة تحويل هذه المتراكبات الى الهيئة الفيزيائية الملائمة لتطبيقات اخرى تتعلق بالخلايا الشمسية والمتحسسات لمختلف انواع الغازات والاقطاب الكهربائية.



المصادر

References

References:

- 1- Reghunath, S., Pinheiro, D., & KR, S. D. (2021). A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. *Applied Surface Science Advances*, 3, 100063.
- 2- Makul, N. (2020). Modern sustainable cement and concrete composites: Review of current status, challenges and guidelines. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, e00155.
- 3- Negishi, N., Miyazaki, Y., Kato, S., & Yang, Y. (2019). Effect of HCO₃⁻ concentration in groundwater on TiO₂ photocatalytic water purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 449-459.
- 4- M. C. Park, W. H. Yoon, D. H. Lee, J. M. Myoung, S. H. Bae, S. Y. Lee and I. Yun, "Effect of Misfit Strain on Properties of TiO₂ Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 696. (2002): P. 25.
- 5- Fu, J. F., Ji, M., & An, D. N. (2005). Fulvic acid degradation using nanoparticle TiO₂ in a submerged membrane photocatalysis reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 17(6), 942-945.
- 6- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29.
- 7- Ali, I., Suhail, M., Alothman, Z. A., & Alwarthan, A. (2018). Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC advances*, 8(53), 30125-30147.
- 8- Chava, R. K., Raj, S., & Yu, Y. T. (2016). Synthesis and electrophoretic deposition of hollow-TiO₂ nanoparticles for dye sensitized solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 212-222.
- 9- Serrano, E. B., Oropeza-Guzmán, M. T., & López-Maldonado, E. A. (2018). Innovation in the Electrophoretic Deposition of TiO₂ Using Different Stabilizing Agents and Zeta Potential. *Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment*, 177.
- 10- Ismail, M. A., Hedhili, M. N., Anjum, D. H., Singaravelu, V., & Chung, S. H. (2021). Synthesis and Characterization of Iron-

References:

- Doped TiO₂ Nanoparticles Using Ferrocene from Flame Spray Pyrolysis. *Catalysts*, 11(4), 438.
- 11- Dundar, I., Krichevskaya, M., Katerski, A., & Acik, I. O. (2019). TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis as photocatalytic material for air purification. *Royal Society open science*, 6(2), 181578.
 - 12- Gao, L., Jiang, Z., & Zhou, J. (2016). Microwave catalyzed oxidative degradation of methyl orange in simulated wastewater using microwave catalytic TiO₂/AC and mechanistic studies. *Current Microwave Chemistry*, 3(1), 38-46.
 - 13- Mamaghani, A. H., Haghighat, F., & Lee, C. S. (2019). Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere*, 219, 804-825.
 - 14- Zavala, M. Á. L., Morales, S. A. L., & Ávila-Santos, M. (2017). Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. *Heliyon*, 3(11), e00456.
 - 15- Liang, Y., Sun, S., Deng, T., Ding, H., Chen, W., & Chen, Y. (2018). The preparation of TiO₂ film by the sol-gel method and evaluation of its self-cleaning property. *Materials*, 11(3), 450.
 - 16- Chandra,
 - 17- Kaygili, O., Bulut, N., Tatar, C., Tankut, A. T. E. S., & Turan, İ. N. C. E. (2017). Sol-gel synthesis and characterization of TiO₂ powder. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 1(2), 38-40.
 - 18- Gupta, S., & Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10(2), 279-294.
 - 19- Cano-Casanova, L., Amorós-Pérez, A., Lillo-Ródenas, M. Á., & Román-Martínez, M. D. C. (2018). Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO₂ properties and activity for propene oxidation. *Materials*, 11(11), 2227.

References:

- 20- Devi, R. S., Venckatesh, R., & Sivaraj, R. (2014). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by sol-gel technique. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3(8), 15206-15211.
- 21- Mahmoud, H. A., Narasimharao, K., Ali, T. T., & Khalil, K. M. (2018). Acidic peptizing agent effect on anatase-rutile ratio and photocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles. *Nanoscale research letters*, 13(1), 1-13.
- 22- DV, S., KT, R., Jayakumar, N., & E, S. (2020). pH dependent synthesis of TiO₂ nanoparticles exerts its effect on bacterial growth inhibition and osteoblasts proliferation. *AIP Advances*, 10(9), 095119.
- 23- Nguyen, T. T., & Huyen, D. N. (2016). Effect of HCl on the Formation of TiO₂ Nanocrystallites. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- 24- Elbushra, H., Ahmed, M., Wardi, H., & Eassa, N. (2018). Synthesis and characterization of TiO₂ using sol-gel method at different annealing temperatures. *MRS Advances*, 3(42-43), 2527-2535.
- 25- Singh, P. K., Mukherjee, S., Ghosh, C. K., & Maitra, S. (2017). Influence of precursor type on structural, morphological, dielectric and magnetic properties of TiO₂ nanoparticles. *Cerâmica*, 63, 549-556.
- 26- Preda, S., Teodorescu, V. S., Musuc, A. M., Andronescu, C., & Zaharescu, M. (2013). Influence of the TiO₂ precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes. *Journal of Materials Research*, 28(3), 294-303.
- 27- Vijayalakshmi, R., & Rajendran, K. V. (2011). Synthesis of Nano-TiO₂ by Sol-Gel Route: Effect of solvent and temperature on the optical properties. *International Journal of Pure and Applied Physics*, 7(1), 105-115.
- 28- Han, C., Andersen, J., Likodimos, V., Falaras, P., Linkugel, J., & Dionysiou, D. D. (2014). The effect of solvent in the sol-gel synthesis of visible light-activated, sulfur-doped TiO₂ nanostructured porous films for water treatment. *Catalysis Today*, 224, 132-139.

References:

- 29- Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical reviews*, 117(17), 11302-11336.
- 30- Pawar, M., Topcu Sendoğdular, S., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- 31- Irshad, M. A., Nawaz, R., ur Rehman, M. Z., Adrees, M., Rizwan, M., Ali, S., ... & Tasleem, S. (2021). Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 212, 111978.
- 32- Nam, Y., Lim, J. H., Ko, K. C., & Lee, J. Y. (2019). Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: a theoretical aspect. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(23), 13833-13859.
- 33- Akinawo, S. (2019). Synthesis, Modification, Applications and Challenges of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Research Journal of Nanoscience and Engineering*, 3(4), 10-22.
- 34- Park, C. Y., Kefayat, U., Vikram, N., Ghosh, T., Oh, W. C., & Cho, K. Y. (2013). Preparation of novel CdS-graphene/TiO₂ composites with high photocatalytic activity for methylene blue dye under visible light. *Bulletin of Materials Science*, 36(5), 869-876.
- 35- Chen, M. L., Zhang, F. J., & Oh, W. C. (2010). Preparation and Catalytic Properties of Pt/CNT/TiO₂ Composite. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 47(4), 269-275.
- 36- Albiter, E., Valenzuela, M. A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G., & Martínez-Pallares, F. M. (2015). Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 563-573.
- 37- Marques, J. O., Bellato, C. R., de Souza, C. H., Silva, R. C. D., & Rocha, P. A. (2017). Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity of iron oxide/carbon nanotube/Ag-doped TiO₂ nanocomposites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 2301-2312.

References:

- 38- Bazli, L., Siavashi, M., & Shiravi, A. (2019). A review of carbon nanotube/TiO₂ composite prepared via sol-gel method. *Journal of Composites and Compounds*, 1(1), 1-9.
- 39- Ali, R., Radhi, I. M., Ismail, A. A., & Abdulrazzak, F. H. (2009). Modified ZnO for Efficient Photo-Catalysis by Silver/Graphite oxide Nanoparticles.
- 40- Abdulrazzak, F. H., Alkiam, A. F., & Hussein, F. H. (2019). Behavior of X-ray analysis of carbon nanotubes. In *Perspective of Carbon Nanotubes*. IntechOpen.
- 41- Khurshid, A. N., Mourad, S. H., Ismail, A. A., Abbas, A. M., & Abdulrazzak, F. H. (2017). Influence of Acid and Base Piranha Oxidation Reagent on Adsorption Activity of Graphite. *International Journal of Innovations in Engineering and Science*, 2(3), 30-34.
- 42- Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes-properties and applications: a review, *Carbon Lett.* 14, 131–144.
- 43- Khare, T., Dange, D., Jadhav, A., Shriram, V., Gosavi, S., & Kumar, V. (2021). Nano-Boehmite Induced Oxidative and Nitrosative Stress Responses in *Vigna radiata* L. *Journal of Plant Growth Regulation*, 1-17.
- 44- Nyapete, C. O., Benziger, A. H., Buckner, S. W., & Jelliss, P. A. (2018). Fabrication and characterization of aluminum nanoparticles entrapped in hollow polymer capsules. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 16, 282-287.
- 45- Singh, P., Shandilya, P., Raizada, P., Sudhaik, A., Rahmani-Sani, A., & Hosseini-Bandegharai, A. (2020). Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3498-3520.
- 46- Abdulrazzak, F. H., Hussein, F. H., Alkaim, A. F., Ivanova, I., Emeline, A. V., & Bahnemann, D. W. (2016). Sonochemical/hydration–dehydration synthesis of Pt–TiO₂ NPs/decorated carbon nanotubes with enhanced photocatalytic

References:

- hydrogen production activity. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15(11), 1347-1357.
- 47- Geldof, M., de Keijzer, M., van Bommel, M., Pilz, K., Salvant, J., van Keulen, H., & Megens, L. L. (2013). Van Gogh's studio practice.
 - 48- Mittal, A., Jhare, D., & Mittal, J. (2013). Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *Journal of Molecular Liquids*, 179, 133-140.
 - 49- Oyelude, E. O., Awudza, J. A., & Twumasi, S. K. (2017). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of eosin yellow from aqueous solution using teak leaf litter powder. *Scientific reports*, 7(1), 1-10.
 - 50- Štengl, V. Á. C. L. A. V., Houšková, V. E. N. D. U. L. A., Murafa, N., & Bakardjieva, S. N. E. J. A. N. A. (2010). Synthesis of mesoporous titania by homogeneous hydrolysis of titania oxo-sulfate in the presence of cationic and anionic surfactants. *Ceramics Silikáty*, 54, 368-378.
 - 51- Elfanaoui, A., Ihlal, A., Taleb, A., Boulkaddat, L., Elhamri, E., Meddah, M., ... & Portier, X. (2011). The synthesis of TiO₂ thin film by chemical bath deposition (CBD) method. *Moroccan Journal of Condensed Matter*, 13(3).
 - 52- Di Paola, A., Bellardita, M., Palmisano, L., Amadelli, R., & Samiolo, L. (2013). Preparation and photoactivity of nanocrystalline TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiOSO₄. *Catalysis letters*, 143(8), 844-852.
 - 53- Wang, B., Lu, X. Y., Lawrence, K. Y., Xuan, J., Leung, M. K., & Guo, H. (2014). Facile synthesis of TiO₂ hollow spheres composed of high percentage of reactive facets for enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 16(43), 10046-10055.
 - 54- Gao, X., Zhou, B., & Yuan, R. (2015). Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO₂ nanotubes and its effect on Rhodamine B photocatalytic oxidation. *Environmental Engineering Research*, 20(4), 329-335.

References:

- 55- Tian, C. (2020). Effects of Structural Factors of Hydrated TiO₂ on Rutile TiO₂ Pigment Preparation via Short Sulfate Process. *Scientific reports*, 10(1), 1-9.
- 56- Sofronov, D., Rucki, M., Demidov, O., Doroshenko, A., Sofronova, E., Shaposhnyk, A., ... & Kucharczyk, W. (2020). Formation of TiO₂ particles during thermal decomposition of Ti(NO₃)₄, TiOF₂ and TiOSO₄. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 12201-12212.
- 57- Montanhera, M. A., Venancio, R. H., Pereira, É. A., Freitas, R. G., & Paula, F. R. D. (2021). Synthesis of TiO₂ Tubes Via Dissolution of TiOSO₄ Rod Using H₂O₂. *Materials Research*, 24.
- 58- Liu, B., Xu, Y., Cui, J., Wang, S., & Wang, T. (2014). Carbon nanotubes-dispersed TiO₂ nanoparticles with their enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 59, 278-282.
- 59- Cambrussi, A. N. C. O., Morais, A. Í. S., Neris, A. D. M., Osajima, J. A., Silva, E. C. D., & Ribeiro, A. B. (2019). Photodegradation study of TiO₂ and ZnO in suspension using miniaturized tests. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 24.
- 60- Radhika, S., & Thomas, J. (2017). Solar light driven photocatalytic degradation of organic pollutants using ZnO nanorods coupled with photosensitive molecules. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(5), 4239-4250.
- 61- Murashkevich, A. N., Alisienok, O. A., Zharskii, I. M., Korobko, E. V., & Novikova, Z. A. (2017). The effect of the synthesis conditions of aluminum-modified nanosized titanium dioxide on the efficiency of its use in electrorheological dispersions. *Colloid Journal*, 79(1), 87-93.
- 62- Zhou, R., Lin, S., Zong, H., Huang, T., Li, F., Pan, J., & Cui, J. (2017). Continuous synthesis of Ag/TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity by pulsed laser ablation. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- 63- Zhang, Y., Fu, F., Li, Y., Zhang, D., & Chen, Y. (2018). One-step synthesis of Ag@ TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance. *Nanomaterials*, 8(12), 1032.

References:

- 64- Liu, G., Lu, Z., Zhu, X., Du, X., Hu, J., Chang, S., ... & Liu, Y. (2019). Facile in-situ growth of Ag/TiO₂ nanoparticles on polydopamine modified bamboo with excellent mildew-proofing. *Scientific reports*, 9(1), 1-10.
- 65- Silvana Da Dalt , Annelise Kopp Alves and Carlos Pérez Bergmann, '' Preparation and Performance of TiO₂ -ZnO/CNT Hetero-Nanostructures Applied to Photodegradation of Organic Dye, '' Materials Research . 2016; 19(6): 1372-1375
- 66- Lima, F. M., Martins, F. M., Maia, P. H. F., Almeida, A. F. L., & Freire, F. N. A. (2018). Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's Equation. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23.
- 67- Bokuniaeva, A. O., & Vorokh, A. S. (2019, December). Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1410, No. 1, p. 012057). IOP Publishing.
- 68- Hargreaves, J. S. J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2(1-4), 33-37.
- 69- Marien, C. B., Marchal, C., Koch, A., Robert, D., & Drogui, P. (2017). Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12582-12588.
- 70- Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2014). Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid–solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chemical reviews*, 114(19), 9754-9823.
- 71- Chaudhary, D., Khare, N., & Vankar, V. D. (2016). Ag nanoparticles loaded TiO₂/MWCNT ternary nanocomposite: a visible-light-driven photocatalyst with enhanced photocatalytic performance and stability. *Ceramics International*, 42(14), 15861-15867.

References:

- 72- Ekoi, E. J., Gowen, A., Dorrepaal, R., & Dowling, D. P. (2019). Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. *Results in Physics*, 12, 1574-1585.
- 73- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Abramović, B., & Golubović, A. (2017). Structural, morphological, and optical study of titania-based nanopowders suitable for photocatalytic applications. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 794, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.
- 74- Zhang, Y., Harris, C. X., Wallenmeyer, P., Murowchick, J., & Chen, X. (2013). Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile TiO₂ as revealed by laser power dependent Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(45), 24015-24022.
- 75- Tian, F., Zhang, Y., Zhang, J., & Pan, C. (2012). Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13), 7515-7519.
- 76- Zhang, Y., Harris, C. X., Wallenmeyer, P., Murowchick, J., & Chen, X. (2013). Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile TiO₂ as revealed by laser power dependent Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(45), 24015-24022.
- 77- Castrejón-Sánchez, V. H., López, R., Ramón-González, M., Enríquez-Pérez, Á., Camacho-López, M., & Villa-Sánchez, G. (2019). Annealing control on the anatase/rutile ratio of nanostructured titanium dioxide obtained by sol-gel. *Crystals*, 9(1), 22.
- 78- Venkatasubbu, G. D., Ramakrishnan, V., Sasirekha, V., Ramasamy, S., & Kumar, J. (2014). Influence of particle size on the phonon confinement of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 9(7), 661-668.
- 79- Allodi, V., Brutti, S., Giarola, M., Sgambetterra, M., Navarra, M. A., Panero, S., & Mariotto, G. (2016). Structural and spectroscopic characterization of a nanosized sulfated TiO₂ filler and of nanocomposite nafion membranes. *Polymers*, 8(3), 68.

References:

- 80- Hardcastle, F. D. (2011). Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts. *Journal of the Arkansas academy of science*, 65(1), 43-48.
- 81- Abdulrazzak, F. H., & Hussein, F. H. (2018, May). Photocatalytic hydrogen production on nanocomposite of carbon nanotubes and TiO₂. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1032, No. 1, p. 012056). IOP Publishing.
- 82- Abdulrazzak, F. H., & Hussein, F. H. (2018). Enhance the Activities of Hydrogen Production by Changing the Sequence of Preparation the Ternary Composite Pt-TiO₂/MWNT". *Journal of Garmian University*, 5(2), 90-103.
- 83- Forato, F., Talebzadeh, S., Rousseau, N., Mevellec, J. Y., Bujoli, B., Knight, D. A., ... & Humbert, B. (2019). Functionalized core–shell Ag@ TiO₂ nanoparticles for enhanced Raman spectroscopy: a sensitive detection method for Cu (ii) ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6), 3066-3072.
- 84- Wei, W., Yu, D., & Huang, Q. (2020). Preparation of Ag/TiO₂ nanocomposites with controlled crystallization and properties as a multifunctional material for SERS and photocatalytic applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243, 118793.
- 85- Lim, S. P., Shahid, M. M., Rameshkumar, P., Huang, N. M., & Che, L. (2020). Amperometric detection of hydrogen peroxide and its density functional theory for adsorption on Ag/TiO₂ nanohybrid. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(8), 6017-6026.

Abstract:

The work in this project includes several stages, which are as shown in the following brief detail: The first stage was the reaction of titanium thiosulfate with different volume percentages of hydrogen peroxide (10%, 20%, 30%, 40% and 50%), then heated treatments for drying and calcination at a temperature 400 °C for three hours. The sample was taken that showed the largest percentage of the product and the best activities, which was 20% hydrogen peroxide. The effect of pH was studied by changing it for (2, 4, 7, 10, 12 and 14) and it was found that the sample prepared at pH = 2 which was the best. These samples were characterized by X-ray diffraction technique and Raman spectroscopy and compared with each of the substrate that was used in the preparation TiOSO₄ and the Anatase and Rutile phases. The prepared samples were compared with each other to select the best sample through the eosin yellow decolorization reaction with a constant concentration and volume of the reaction solution. It was found that the best sample was TiO₂ sample that was prepared with 20% hydrogen peroxide and at pH 2.

The second stage included loading the prepared TiO₂ from the first stage onto multi-walled carbon nanotubes pre-activated with a mixture of H₂O₂/H₂SO₄ as well as graphite. The percentages used were (2%, 2.5% and 3%) and the results showed that the sample loaded with 2% of MWCNT-O as well as GO were the more active in the reaction of adsorption and photocatalytic decolorization of yellow eosin cast. The order of priority in effectiveness was as follows:

$$2\% \text{MWCNT-O/TiO}_2 > 2\% \text{GO/TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 (\text{Anatase}) > \text{TiO}_2 (\text{Rutile})$$

The third stage included two parts, the first loading TiO₂ with nano-silver and nano-aluminium, with the same percentage that saw the preference for the second stage, which was 2%. The second part included indirect addition of the nanomaterial through the reaction of photodeposition of silver from silver nitrate and the reaction of chemical precipitation of aluminum from aluminum chloride. The binary composites were characterized by the same two techniques, and the

activities was tested by cooler removal of eosin yellow by photocatalytic reaction. The preference was: -

$\text{TiO}_2:2\%\text{AgP} > \text{TiO}_2:2\%\text{AgN} > \text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2:2\%\text{AlP} > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2/2\%\text{AlN}$

In the two possibilities, the photocatalytic efficiency of oxidized graphite and carbon nanotubes was better than the composites with Ag or Al. The fourth stage included the preparation of the triple composites, which were also examined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, as well as some of the compounds were analyzed by scanning electron microscopy. The analysis showed details related to the nature of the presence of minimum value of particle size, thus it ranged from preserving the volumes with the least crystal agglomeration to the structures of large agglomerates, especially the composites in binary and ternary with aluminum in its two cases, which did not observe with silver. The activities to remove the yellow eosin dye was studied, where it also showed the following arrangement:

$2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2:2\%\text{AgP} > 2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2:2\%\text{AgP} > \text{TiO}_2$

$2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2/2\%\text{AgN} > 2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2/2\%\text{AgN} > \text{TiO}_2$

$2\%\text{GO}/\text{TiO}_2:2\%\text{AgP} > 2\%\text{GO}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2:2\%\text{AgP} > \text{TiO}_2$

$2\%\text{GO}/\text{TiO}_2/2\%\text{AgN} > 2\%\text{GO}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2/2\%\text{AgN} > \text{TiO}_2$

As for the composites with aluminum, in both cases, the arrangement was as shown in the following:

$2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2 > 2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2:2\%\text{AlP} > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2:2\%\text{AlP}$

$2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2 > 2\%\text{MWCNT-O}/\text{TiO}_2/2\%\text{AlN} > \text{TiO}_2/2\%\text{AlN} > \text{TiO}_2$

$2\%\text{GO}/\text{TiO}_2 > 2\%\text{GO}/\text{TiO}_2:2\%\text{AlP} > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2:2\%\text{AlP}$

$2\%\text{GO}/\text{TiO}_2 > 2\%\text{GO}/\text{TiO}_2/2\%\text{AlN} > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2/2\%\text{AlN}$

The results showed the succeeded of all adding materials to TiO_2 in increasing the efficiency, except for aluminum in the cases of deposition and addition with the binary composites, where a decrease in effectiveness was observed. This behavior may have related to the weak bonding with TiO_2 in the composites, while the presence of the carbon material, whether it was graphite or carbon nanotubes, it stimulated Triple compound in the presence of aluminum for more activities.

The kinetic studies of the photocatalytic degradation showed that all the prepared TiO_2 samples, whether by changing the added hydrogen peroxide ratios or by changing pH, exhibited a pseudo first order reaction, but after loading within the binary and ternary composites were shown variable between the first and the second pseudo, with priority remaining for the pseudo second order.

**Ministry of Higher education
and scientific research**

University of Diyala

**College of education for pure
science**

Department of Chemistry



Synthesis of Binary and Ternary Nano Composites for TiO_2 with Organic and Inorganic Oxide with Application

A thesis Submitted to the College of Education for Pure Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
of Master of Science in Chemistry

By

Hind I. Hussein

B.S.C. Chemistry, College of Education for Pure Science

Diyala University (2016 - 2017)

Supervised by

Prof . Dr . Firas Habeb Abdulrazzak