جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية العلوم التطبيقية - هيت
قسم الكيمياء التطبيقية

تحضير جسميات اوكسيد التيتانيوم النانوية باستخدام الكيمياء الخضراء ودراسة بعض تطبيقاتها

بحث مقدم

الى مجلس كلية العلوم التطبيقية - هيت وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في قسم الكيمياء التطبيقية

من قبل

حذيفة عبدالعزيز محمد نجيب

زبيدة نوفل عدنان

سارية عدي عبد الملك

بإشراف

ا.م.د. مناف عبد الرحمن جمعة

م.م. ليث صالح محمد

الآية الكريمة

﴿شَهِدَ اللَّهُ أَنَّهُ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ وَالْمَلَائِكَةُ وَأُولُوا الْعِلْمِ قَائِمًا بِالْقِسْطِ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ الْعَزِيزُ الْحَكِيمُ﴾

سورة آل عمران: الآية 18

الاهداء

إلى نبي الرحمة محمد (عليه الصلاة و السلام)

وآل بيته الأطهار وصحبه الاطهار (رضي الله عنهم جميعا)

إلى معلمي الأول وقدوتي والدي.

إلى من سهرت الليالي وكانت رمزا للحنان والمحبة والدتي.

إلى من أرشدني فأجاد وكان في مسيرتي خير عماد رئيس قسم الكيمياء الفاضل د.مروان محمد فرحان

إلي من أضاء بعلمه عقل غيره

و هدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه

فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين

الى استاذي و مشرف بحثي الدكتور مناف عبد الرحمن جمعة المحترم

إلى من كانوا عونا وسندا لنا في هذا البحث

الدكاترة المحترمين

د.مولود معجل و د.برهان ماجد و د.علا جميل

إلى من ساندنا في كتابة بحثنا أ.ليث صالح

إلى من تحملوا الصعاب لأجل انجاز هذا البحث الاخوة و الأصدقاء

إلى من دافعو عن الوطن و ارضه و شعبه شهدائنا رحمهم الله

و إلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا و في أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى.

الباحثون

شكر و عرفان

الحمد لله والحمد حقه كما يستحقه

حمداً كثيرا وصلى الله على سيد الكونين وخاتم الأنبياء والمرسلين أبي القاسم محمد

وعلى أهل بيته الطيبين الطاهرين .

أما بعد :-

فلا يسعني إلا أن أتقدم بعظيم الشكر والإمتنان إلى أستاذي الفاضل د. مناف عبد الرحمن جمعة

لاقتراحه موضوع البحث والإشراف عليه،

كذلك أتقدم بخالص شكري و امتناني إلى

جميع زملائي في كلية العلوم التطبيقية قسم الكيمياء التطبيقية

وكذلك أشكر جميع الأساتذة الافاضل الذين سبق ذكرهم لتعاونهم معنا لأجل انجاز هذا البحث بأفضل صورة.

وتقديري الخالص لكل من ساهم في إنجاز البحث.

حذيفة ، زبيدة ، سارية

المحتويات

الآية الكريمة I

الاهداء II

شكر و عرفان III

المحتويات IV

جدول الجداول VI

قائمة الاشكال VI

الخلاصة VII

المبحث الأول

Table of Contents

1. المبحث الاول I

1.1 المقدمة 1

1.2 تقنية النانو 1

1.3 المواد النانوية 2

1.3.1. اشكال المواد النانوية 3

1.3.2. أهم أشكال المواد النانوية 3

1.4 طرق تصنيع المواد النانوية 5

1.4.1. الطريقة الفيزيائية 5

1.4.2. الطريقة الكيميائية 5

1.4.3. الطريقة البايولوجية 5

1.4.4. الطريقة الهجينة 5

1.5 اوكسيد التيتانيوم TiO_2 5

1.6 الدراسات السابقة 6

2. المبحث الثاني 1

2.1 المقدمة 8

2.2 طرق تحضير المواد النانوية 8

2.2.1. الطريقة الفيزيائية 8

2.2.2. الطريقة الكيميائية 8

2.2.3. الطريقة الهجينة 9

2.2.4. الطريقة البيولوجية 9

2.3 تشخيص وتوصيف المواد النانوية 9

2.4 التحليل الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) 10
2.5 مطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورير Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 11
2.6 المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM) 13
2.7 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية والتي يرمز لها EDX و EDS..... 14
2.8 حيود الاشعة السينية X-ray diffraction (XRD) 16
2.9 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin layer chromatography [TLC]..... 16
3. المبحث الثالث 8
3.1 المقدمة 17
3.2 المواد المستخدمة في البحث 17
3.3 الاجهزة والادوات المستخدمة في البحث..... 17
3.4 طريقة تحضير الجسيمات النانوية..... 18
4. المبحث الرابع 16
4.1 المقدمة 21
4.2 التحليل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis..... 22
4.3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) 23
4.4 التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء FT.IR..... 23
4.5 دراسة سلوك المستخلص النانوي بصفته مادة مضادة للأكسدة..... 24
4.6 الاستنتاجات 25

قائمة الجداول

الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الجدول أ	قائمة الجداول	VI
الجدول ب	قائمة الاشكال	VI
جدول 3-1	المواد المستخدمة في البحث	12
جدول 3-2	الاجهزة والادوات المستخدمة في البحث	12

جدول أ

قائمة الاشكال

الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
شكل 1 – 1	جزء الفولورين	4
شكل 1 – 2	اشكال التركيب لثنائي اوكسيد التيتانيوم	5
شكل 2 – 1	ادوات تشخيص وتوصيف المواد النانوية	9
شكل 2 – 2	طيف الضوء المرئي	10
شكل 2 – 3	طيف الاشعة الكهرومغناطيسية	11
شكل 2 – 4	المجهر الالكتروني SEM	12
شكل 2 – 5	ترطيب المجهر الالكتروني الماسح SEM set – up	13
شكل 2 – 6	طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة لعينة من قشرة معدنية لاحد انواع الجمبري	13
شكل 2 – 7	مطيافية تشتت الطاقة بالاشعة السينية EDX	14
شكل 2 – 8	حيود الاشعة السينية XRD	14
شكل 2 – 9	آلية استخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC	16
شكل 3 – 1	جهاز السكسوليت	18
شكل 4 – 1	نمط حيود الاشعة السينية لجسيمات TiO_2 النانوية النقية ومع المستخلص النباتي	21
شكل 4 – 2	نتائج تحليل مطيافية UV-ViS	22
شكل 4 – 3	صور SEM لـ TiO_2 nanoparticle	23
شكل 4 – 4	نتائج تحليل مطيافية FT.IR	24

جدول ب

الخلاصة

باستخدام الطريقة الصديقة للبيئة تم تحضير جسيمات اوكسيد التيتانيوم النانوية TiO_2 وتحضير جسيمات اوكسيد التيتانيوم النانوية TiO_2 مع مستخلص زيت الكزبرة المستخلص من نبات الكزبرة المستخلص باستخدام جهاز السكسوليت عند الظرف الاس الهيدروجيني PH = 8 ، وتم تحليلها وتشخيصها باستخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-ViS و باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT.IR وباستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM و باستخدام حيود الاشعة السينية XRD ، وتم دراسة تطبيقات النانو المحضر كمضاد اكسدة ومقارنته بفيتامين C باستخدام طريقة DDPH وكانت النتائج تشير الى كونه جيد واظهر فعالية .

المبحث الاول

1.1 المقدمة

لم تعد النانوتكنولوجي (التقنيات المتناهية في الصغر) Nanotechnology تدخل ضمن باب الخيال العلمي، بل أصبحت حقيقة واقعة تحظى باهتمام كبير في كل أنحاء العالم، وخاصة دول العالم المتقدمة، حيث تعد الآن إحدى أبرز اتجاهات وأولويات البحث العلمي، وقد ساعدت التطورات الفعلية والاكتشافات الجادة في هذا المجال الجديد والواعد على تقوية صورتها وزيادة الاستثمارات للعديد من المختبرات في الجامعات والمؤسسات البحثية والتجارية، حيث يشهد العالم الآن سباقاً محموماً بين مراكز الأبحاث والصناعة من أجل توظيف النانوتكنولوجي في صناعات ومنتجات جديدة. ويؤكد العديد من العلماء على أن النانوتكنولوجيا سوف تشكل عالم المستقبل ضمن إطار ثورة صناعية جديدة..[1] .

وتعتبر النانوتكنولوجيا من العلوم المستقبلية التي تحظى بطلب متزايد في الصناعة والطب وقطاع النقل والمواصلات وكذلك في مجال طيران والفضاء والاتصالات، وذلك لما لها من تطبيقات غير مسبوقة جميع الأحيان، فخلال المجالات، تفوق الخيال العلمي في كثير من في جميع فترة قصيرة استطاعت هذه التكنولوجيا أن تقفز قفزات علمية هائلة في مجالات العلم، تفوقت على ما تحقق خلال المئة عام الماضية، كما أن سرعة التقدم العلمي لهذه التكنولوجيا تفوقت بكثير على أي تكنولوجيات أخرى عرفها الإنسان في العصر الحديث، حيث يتم حالياً تطوير تطبيقات لتكنولوجيا النانو في جميع مجالات الصناعة تقريباً، بما فيها صناعة الإلكترونيات والأجهزة المغناطيسية، وإنتاج وخزن الطاقة، وتكنولوجيا المعلومات وتطوير المواد، والنقل والمواصلات، هذا فضلاً عن تطبيقاتها الواعدة في مجال الطب والصحة كما يذكر أن هناك الآن منتجات استهلاكية تستخدم تكنولوجيا النانو في صنعها، من بينها مستحضرات التجميل ومستحضرات وقاية الجلد من الأشعة الشمسية والملابس المقاومة للتبقع والمعدات الرياضية والمواد التي تطلى بها النظارات، بالإضافة إلى أن تكنولوجيا النانو ستستخدم كأساس عند أنظمة جديدة من الأسلحة والتقنيات العسكرية تصميم وتصنيع الحديثة, ولهذا، فإن هذه التكنولوجيا تشغل اهتمام الأوساط العلمية والصناعية وحتى عامة الجمهور، وذلك يرجع إلى الخواص والصفات الجيدة المتميزة التي تكتسبها المواد النانوية عندما تكون صغيرة جداً، فعندما تكون المواد بحجم النانو، تختلف خصائصها المادية والكيميائية والبيولوجية بأشكال أساسية مهمة عن خصائص كل ذرة أو جزيء أو كتلة مادة بمفردها. ولهذا فإن دولاً عديدة تنفق وترصد ميزانيات ضخمة لدعم الأبحاث الخاصة بتكنولوجيا النانو[2].

1.2 تقنية النانو

تعتبر تقنية النانو (Nanotechnology) أو التقنية متناهية الصغر من التقنيات الوليدة ، التي أخذت لنفسها مكاناً تحت ضوء الشمس، وأصبحت في طليعة العلوم الأكبر أهمية والأكثر إثارة؛ لما تحمله من آمال كبيرة، وما تعد به من ثورات علمية سوف تغير وجه العلم في المستقبل القريب واهتمت بها معظم

دول العالم الأبحاث الخاصة وخصصت مبالغ طائلة لدعم الابحاث الخاصة بها، فقد أنفق العالم في عام ٢٠٠٤م حوالي ١٠ بلايين دولار على أبحاث هذه التقنية [3] فهي تمتد إلى الكثير من أفرع العلم المختلفة، وتدخل تطبيقاتها في جميع المجالات الحيوية المتعلقة بمعيشة الإنسان وحياته واتسعت تطبيقاتها وتنوعت لتشمل العلوم الطبية والصيدلية والعسكرية والإلكترونية والمعلوماتية والكيميائية والروبوتات النانوية وغيرها، وهو ما يجعلنا نصف عصرنا القادم بأنه «عصر النانو». والملاحظ أن علم «تقنية النانو » يشهد تسارعاً ملحوظاً وكبيراً في جميع مجالاته، ويطلع علينا كل يوم بتطور جديد في أحد المجالات، حتى أنك لا تستطيع ملاحقة التطورات الحاصلة، أو متابعة الابتكارات المتتالية أو الأبحاث الجارية وحتى تذهلك التقارير العلمية التي تنشرها الصحف حول تطور علم تقنية النانو نقلاً عن المعامل الجامعية والمعاهد [4] . بل لقد أصبحت كلمة «النانو» من الكلمات الرائجة والشائعة في وسائل الإعلام، وأضحى العلماء يعتبرون التقانة النانوية من أهم وأكبر الفتوحات العلمية التي أحرزها الإنسان في العصر الحاضر؛ حيث تعقد عليها الآمال في تطوير مناحي الحياة، ومساعدة البشرية على العيش بصورة أفضل، وتحقيق حياة أجمل، وهى في سبيل ذلك تسير في خطوات متسارعة نحو آفاق واعدة، وغد مشرق. واذا القينا نظرة سريعة على تشعب هذه التقنية ، وما تقدمه كل يوم من ابتكارات استطعنا أن نرصد في قراءة مستقبلية . أن هذه التقنية تستطيع أن تغير وجه العالم، وتصنع ما يكون أشبه بالمعجزات، فقد استطاع الباحثون تصنيع مفاتيح كهربائية بالغة الصغر من مادة السليكون، تستطيع الفتح والإقفال ملايين المرات في ثانية واحدة باستخدام طاقة كهربائية بالغة الضالة [4]. ، وهذا الاكتشاف سوف يكون مصدر اهتمام كبير لمصنعي ذاكرة الحاسوب . كذلك قاموا بتطوير آلية نانوية تمكننا من بناء سلسلة من المادة الوراثية المكونة للـ DNA يستطيع العلماء من خلالها وعن طريق استخدام جديلة DNA تحريك جزء صغير بالغ الصغر من مكان إلى مكان آخر في البناء النانوي في المادة لتحديد طريقة عمله مسبقا [4] . وبذلك يكون بالإمكان صنع آلة تستطيع وضع الجزيء في المكان الذي نريده، ومن ثم ندع البناء يكتمل أوتوماتيكياً بدلاً من تبديل قطعة بقطعة أخرى واحدة بواحدة. ومن قدرة العلماء على استخدام الأسلاك النانوية كمجسمات حيوية في التشخيص واكتشاف العديد من الأمراض في مراحلها الأولية واستخدامها كذلك كحامل للدواء أو كأداة للتصوير داخل الجسم.. إلى الانخراط في عالم الإلكترونيات والاتصالات، وتصنيع رقائق لتخزين كم كبير من المعلومات، والاتجاه نحو تصنيع كمبيوتر كمي أسرع في تنفيذ العمليات واستخدام كمية أقل من الطاقة.

1.3 المواد النانوية

هي المواد التي يمكن انتاجها بحيث يكون مقاييس احد ابعادها او ابعاد حبيباتها الداخلية (1-100) nm وبسبب صغر حجمها يكون لها سلوكا مختلفا عن سلوك المواد التقليدية ذات الاحجام الكبيرة التي تكون ابعادها أكبر من (100) nm اذ تتوفر فيها خصائص من المستحيل ان تتوفر مجتمعة في المواد التقليدية

وتتنوع المواد النانوية حيث تختلف باختلاف نسبها كأن تكون مواد عضوية او غير عضوية او مواد طبيعية أو مصنعة وفكرة استخدام الية النانو تلخص في إعادة ترتيب الذرات التي تتكون منها المواد ، حيث ان تغير الترتيب الذري للمادة يؤدي الى تغير الناتج منها الى مقدار كبير وحلت الية النانو في الوقت الحاضر لتحل بديلا عن المايكرو اذ يمكن تشكيل الاجهزة الالكترونية والكهروميكانيكية النانوية وتقليل حجم كل الاجهزة التي يتم استخدامها بما يعادل الف مرة عن حجم اجهزة المايكرو مما يقود الى تغيير صفات هذه الاجهزة [5] .

1.3.1. اشكال المواد النانوية

تصنع المواد النانوية على عدة أشكال يمكن تصنيفها إلى ثلاث مجموعات رئيسة [6]:

المواد النانوية أحادية الأبعاد :

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

المواد الثانوية ثنائية الأبعاد :

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

المواد النانوية ثلاثية الأبعاد :

وهي المواد التي تقل مقاييس أبعادها الثلاثة عن (100) نانومتر ، ويطلق عليها الكريات النانوية Nano Sphere كالمساحيق فائقة النعومة Ultra Nano Powders ، والحبيبات النانوية Nano Particles .

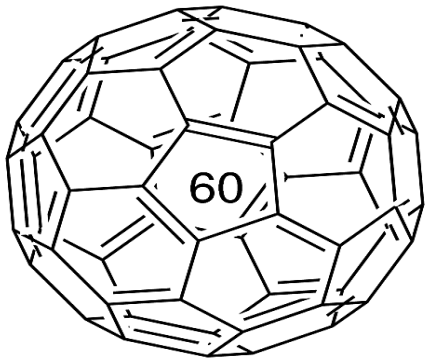
1.3.2. أهم أشكال المواد النانوية

1- النقاط الكمية Quantum Dots :

عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل تسمى بالنقاط لأن أبعادها محصورة في مكان ثلاثي الأبعاد يسمى " نقطة " ، وتعتمد خصائصها الالكترونية والضوئية على حجمها نتيجة لتأثير الحصر الكمي الخاضع لميكانيك الكم ، وتقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ أو الاكسبتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من الكترونات التوصيل و ثقوب التكافؤ .) وعندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي (10) نانومتر ، فإنه يمكن رصف (3) ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض الإبهام [7] .

2- الفولورين Fullerene :

تركيب نانوي غريب آخر للكربون عبارة عن جزيء مكون من (60) ذرة من ذرات الكربون ، ويرمز له بالرمز C60 ، وهو كروي المظهر يشبه تماما كرة القدم شكل رقم (1-1) ، ويوجد العديد من مركبات الفولورين مثل RbCS2C60 و و C60-CHBr3، والتي أبدت توصيلية فائقة (superconductivity) ، ويوجد للفولورين أشكال مختلفة منها المخروطي ، والكروي ، و الأنبوبي [7] .



الشكل (1-1) جزء الفولورين [7] .

3- الكرات النانوية Nano Balls :

من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتهي إلى فئة الفولورينات من مادة C60 ، لكنها تختلف في أنها متعددة القشرة، كما أنها خاوية المركز ، على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا يوجد على السطح فجوات كما هي الحال في الأنابيب الثانوية متعددة الغلاف ويطلق عليها كرات البوكي Bucky Balls ، وقد يصل قطر الكرات إلى (500) نانومتر أو أكثر . ومن أهم القطاعات الانتاجية المستفيدة من كريات البوكي ، الصناعات الخاصة بإنتاج الحواسيب ، الأجهزة الالكترونية ، خلايا الوقود، المجسات [7] .

1.4 طرق تصنيع المواد النانوية

1.4.1. الطريقة الفيزيائية

وفيها يتم تصنيع المواد النانوية بأستخدام تقنية الهبوط من أعلى إلى أسفل Top - Down Approach وذلك من خلال تصغير أحجام الأجسام الكبيرة ومساحيقها حيث تبدأ بتقطيع المواد (Bulk) والتي قد تصل أحجامها إلى عدة ملليمترات أو بضعة سنتيمترات ، حتى تصل إلى مقاييس أبعادها عدة نانومترات لا تتجاوز (100) نانومتر ، وهي التقنية الأكثر شيوعا واستخداما وذلك لقدرتها على إنتاج كميات كبيرة من مساحيق وحبيبات المواد النانوية على مختلف أنواعها وفئاتها ، وهناك عدة طرق فيزيائية لتحظير المواد النانوية منها : الطحن الميكانيكي Mechanical Milling الحفر أو الحك Etching ، التذرية أو الاستئصال الليزري Laser Ablation ، التنفيل أو البعثرة Sputtering ، الطباعة الحجرية الليثوغرافي Lithography و ترسيب البخار الفيزيائي Physical vapour deposition [7] .

1.4.2. الطريقة الكيميائية

وفيها يتم تصنيع المواد النانوية بأستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom - Up Approach، حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي ، ومن الطرق الكيميائية المستخدمة في تحضير المواد النانوية طريقة السول - جل (sol - gel) ، طريق Aerosol [7][8] .

1.4.3. الطريقة البايولوجية

وفيها يتم تصنيع المواد النانوية أيضاً بأستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom - Up Approach، حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي. و هذه الطريقة تتم باستخدام الكائنات الحية الدقيقة أو المستخلصات النباتية [7][8] .

1.4.4. الطريقة الهجينة

وفيها يتم تصنيع المواد النانوية بأستخدام تقنية الصعود من أسفل إلى أعلى Bottom - Up Approach، حيث يتم تحضير المواد النانوية من خلال بنائها حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي [7][8] .

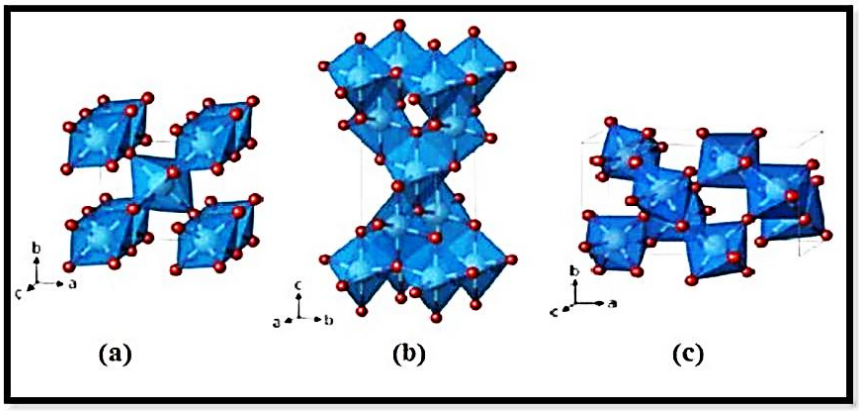
1.5 اوكسيد التيتانيوم TiO_2

ثنائي اكسيد التيتانيوم او تيتانيا هو اكسيد يتكون طبيعيا للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية TiO_2 عندما يستخدم كخضاب فإنه يسمى التيتانيوم الابيض ويستعمل في مدى واسع من التطبيقات مثل الخلايا

الشمسية [9] . وهناك عدة طرق لتحضير اوكسيد التيتانيوم النانوي منها طريقة تصنيع المواد النانوية باستخدام الموائع (Sol-gel) وطريقة الحفر بالليزر (Laser ablation in liquid) [10].

والتركيب البلوري لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي يكون على ثلاثة اشكال هي:

1- Rutile
2- Anatase
3- Brookite



الشكل (1-2) اشكال التركيب لثنائي اوكسيد التيتانيوم [11]

ان ثنائي اوكسيد التيتانيوم موجود بالطبيعة بطورين رئيسين هما TiO_2-Rutile ذو الطور Rutile و TiO_2-Anatase يكونان اكثر استقرارا من باقي الاطوار واكثر شيوعا اما ال Brookite فهو نادر الوجود في الطبيعة ، ثاني اوكسيد التيتانيوم هو مادة شبه موصلة من نوع (n- type) اي ان حاملات الشحنة الاغلبية هي الالكترونات ، ويمتلك TiO_2 فجوة طاقة واسعة تتراوح بين eV (3.04-346) وله مقاومة نوعية تقدر 10^{12} Ω .cm عند درجة حرارة (25) درجة مئوية كما له شفافية عالية في الطيف المرئي[12]

.

1.6 الدراسات السابقة

- قام (هلور سارة) 15 سنة (2013) بتحضير الأنابيب النانومترية ل (TiO_2) باستخدام طريقة (الترسيب الكهروكيميائي) و توظيفها بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي. وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (XRD MEB، مطياف Raman) . أثبتت التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الأولى من العمل وجود أكسيد التيتانيوم نوع اناتاز هذا ما أكدته تحليل مطيافية Raman .أما المرحلة الثانية من العمل بين تحليل الأشعة السينية وجود مزيج بين طور الاناتاز و الروتيل وكذلك كاربونات الباريوم BaCO3

موجودة بكمية قليلة و بالتحديد عند التطعيم بتركيز M0.008 قبل المعالجة الحرارية و هذه النتائج توافق التحليل بمطيافية Raman . التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الثانية من العمل أثبتت وجود طور تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ وهذا بعد المعالجة الحرارية عند °850C لمدة 30 دقيقة، وهذا ما أكده التحليل بمطيافية Raman. التحليل بالمجهر الالكتروني الماسح الظاهر لنا صور الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بحيث هناك بعض الأنابيب غطيت بالباريوم و البعض الأخر لا و هذا عند التطعيم بتركيز ضئيل يقدر بـM 0.008

- قام (رياض سامي عنتر) وجماعته 17 سنة (2016) بتحضير الجسيمات النانوية ل(TiO_2) باستخدام طريقة (Sol-Gel) حيث تم دراسة التاثير المولاري على الخصائص التركيبية لثاني اوكسيد التيتانيوم وتم دراسة الخصائص التركيبية من خلال فحوصات (XRD,SEM,AFM) حيث تبين من نتائج (XRD) ان طور الأناتاز هو الطور السائد عند تركيز (0.05,0.1) وبعد زيادة التركيز يبدأ التجول التدرجي بالطور حيث يتجول من الأناتاز الى الروتيل عند تركيز M (0.2) وبينت فحوصات (SEM) ان الغشاء ذو طبوغرافية جيدة وان شكل الحبيبات يكون معيني ثم يتحول الى عناقيد زهرية الشكل ومن خلال فحص (AFM) تبين ان الاغشية ذات سمك نانوي وناعمة وذات اكساء جيد .ويمكن الاستفادة منها في تصنيع الخلايا الشمسية.
- قامت (فيانا) وجماعتها 18 سنة (2010) بتشخيص الجسيمات النانوية ل (TiO_2) بطريقة التحلل الحراري وتم توصيف الجسيمات المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (SEM,XRD,UV) حيث أظهرت صورة SEM الجسيمات غير المتجانسة من 690 الى 900 نانو متر . تظهر عينة TiO_2 التي تم تشخيصها عند $300C^0$ افضل النتائج التي يمكن تطبيقها كمانع في واقي الجلد الشمسي.
- قام (قاسم محمد صحن) وجماعته 19 سنة (2013) بتحضير مادة نانومترية من (TiO_2) بطريقة (SOL-GEL) وغشاء رقيق نانومتري من مادة اوكسيد التيتانيوم بطريقة الترسيب في المحاليل المائية بدرجة حرارة الغرفة . وتم فحص خصائص الغشاء باستخدام مجهر القوة الذرية(AFM) وجهاز (XRD) ومطياف (UV-Vis) . يظهر الغشاء المرسب نقاوة عالية من مادة TiO_2. الغشاء المرسب تم تلدينه الى درجة حرارة C0550 في الهواء ، عملية التلدين سببت حالة بلورية لمادة الغشاء TiO2 في الطور البلوري الرباعي . الغشاء المرسب يظهر نقاوة عالية وتجانس حُبَيبي عالي من خلال فحص جهاز القوة الذرية والاشعة السينية .
- قام (Nehru) وجماعته 23 سنة (2017) بتحضير الجسيمات النانوية ل (TiO_2) باستخدام طريقة (green synthesis) وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات

(XRD,FE-SEM,TEM) في تحليل SEM وجد أن الجسيمات غير منتظمة الشكل. واظهر تحليل TEM ان شكل الجسيمات النانوية سداسية وغير منتظمة الشكل مع اختلاف معتدل في الحجم. كان الحجم في حدود 13 - 34 نانومتر . تم العثور على متوسط حجم الجسيمات النانوية ليكون 16 نانومتر. بينما اظهر تحليل FE-SEM ان الجزيئات تتكتل مع بعضها البعض . تظهر النتائج أن جزيئات نانو ثاني أكسيد التيتانيوم لها التأثير المثبط على نمو بكتريا قولونية وتعزيز النشاط المضاد للسرطان ضد A549 (سرطان الرئة).

- قامت (عدوية جمعة حيدر) وجماعتها 24 سنة (2016) بالعمل على تحسين وتعديل مواصفات الاصباغ المحلية بإضافة مواد نانوية وتم تحضير الجسيمات النانوية ل (TiO_2) بطورين الاناتاز و الروتيل باستخدام طريقة (Sol-Gel) وتم توصيف الجسيمات النانوية المتشكلة باستخدام عدة تقنيات (TEM,SEM,UV-Vis,XRD) وتم باستخدام (SEM,TEM) تحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية المضافة للاصباغ المحلية . ومن خلال فحص UV-Vis تم معرفة الخصائص البصرية المهمة كفجوة الطاقة لأطوار ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي التي تم خلطها والتي تكون بطورين وكذلك تم استخدام جهاز جهد زيتا لتحديد شحنة السطح ومن ثم استقرارية للجسيمات النانوية واخيرا تم دراسة التأثير الفعال لجسيمات التيتانيوم النانوية على الاصباغ المحلية وذلك من خلال تحسين المواصفات القياسية للأصباغ المحلية من خلال اهم الفحوصات المتعلقة بالأصباغ وهي فحوصات قابلية الغسل اي مقاومة الفرك وفحص التباين .

المبحث الثاني

2.1 المقدمة

نتطرق في هذا الفصل الى الدراسة النظرية لطرق تحضير الجسيمات النانوية وكذلك التشخيص والتوصيف للمواد النانوية ومن ثم نتطرق الى التحليل الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) ، مطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورير (FTIR) ، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية والتي يرمز لها EDX و EDS ومبدأ حيود الاشعة السينية (XRD) وكذلك كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة [TLC] .

2.2 طرق تحضير المواد النانوية

2.2.1. الطريقة الفيزيائية

في هذه الطريقة يتم تصنيع المواد النانوية من خلال تقنية تدعى بالتقنية الهدمية أي من الأعلى إلى الاسفل Top –Down و ذلك عن طريق تحطيم أو تصغير الجسيمات الكبيرة حيث تبدأ اولا بمرحلة القطع Bulk حتى أن تصل احجامها إلى عدة ملليمترات أو بضعه سنتمترات حتى الوصول إلى الحجم النانوي و الذي أبعاده تصل إلى عدة نانومترات لا تتجاوز nm100 تعد هذه التقنية اكثر التقنيات استخداما و شيوعا و ذلك لكونها قادرة على أن تنتج كميات كبيرة من مساحيق و حبيبات المواد النانوية بمختلف أنواعها و فئاتها.

اما الطرق الفيزيائية الاخرى لإنتاج المواد النانوية فإنها تتضمن :

1- طرق الحفر أو الحك Etching
2- التذرية أو الاستئصال الليزري Laser Ablation
3- البعثرة أو التنفيل Sputtering
4- الطباعة الحجرية الليثوغرافي lithography
5- الطحن الميكانيكي Michanical Milling
6- ترسيب البخار الفيزيائي Physical Vapour deposition [13]

2.2.2. الطريقة الكيميائية

يتم في هذه الطريقة تصنيع المواد النانوية باستخدام تقنية البناء (الصعود من الأسفل إلى الأعلى) Bottom-Up تبدأ هذه التقنية بعملية فصل الذرات أو الجزيئات من ثم تجميعها حتى وصولها إلى الحجم النانوي و من هذه الطرق المستخدمه هي طريقة السول- جل (sol-gel) [13][14] .

2.2.3. الطريقة الهجينة

يتم فيها تصنيع المواد النانوية بأستخدام باستخدام البناء أو الصعود من الأسفل الى الأعلى حيث يتم تصنيع المواد النانوية من خلال بنائها Bottom _Up حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات من ثم تجميعها لتصل إلى المقياس النانوي[13][14].

2.2.4. الطريقة البيولوجية

و فيها يتم تصنيع المواد النانوية أيضا من خلال تقنية البناء Bottom _Up حيث تبدأ بفصل الذرات أو الجزيئات ثم تجميعها لتصل إلى الحجم النانوي و تتم باستخدام الكائنات الحية الدقيقة أو المستخلصات النباتية [13][14].

2.3 تشخيص وتوصيف المواد النانوية

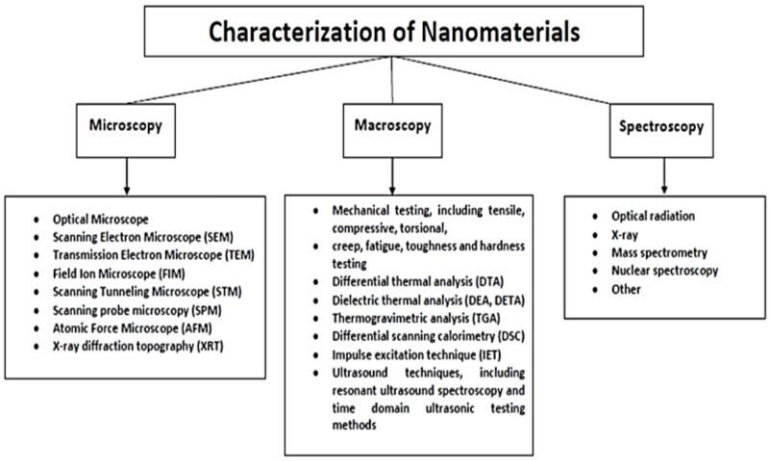
إن عملية تشخيص و توصيف التراكيب الصغيرة Small Structure Characterization أو المواد ذات الحجم الصغير Small-sized Materials عند المقياس النانومتري Nanometric Scale تتطلب عادةً إستخدام أدوات تشخيص متقدمة Sophisticated Characterization Tools. و تتطلب عملية تشخيص المواد النانوية Nanomaterials Characterization و التراكيب النانوية Nanostructures تطوير وترقية معينة لطرق التشخيص التقليديةConventional Characterization Tools المستخدمة لتشخيص المواد التقليدية ذات الحجم الكبير الغير نانوي Bulk Materials .

ولا تتطلب عملية التشخيص و التوصيف للتراكيب النانوية و القائمة بذاتها (على حدة) Individual Nanostructure فقط حساسية Sensitivity و دقة عالية Accuracy بل درجة وضوح أيضاً عند المستوى الذري Atomic-level Resolution و هنالك العديد من التقنيات المايكروسكوبية Microscpic Techniques التي تلعب دوراً أساسياً في عملية تشخيص و توصيف المواد ذات التركيب النانوي Nanostructured Materialsو التراكيب النانوية النانوي Nanostructures .

وبشكل عام ، يمكن تصنيف أدوات تشخيص و توصيف المواد النانوية Nanomaterials Characterization Tools الى ثلاثة أصناف تتضمن :

1- التشخيص المجهري Microscopy Characterization
2- التشخيص المطيافي Spectroscopy Characterization
3- التشخيص العياني Macroscopic Characterization

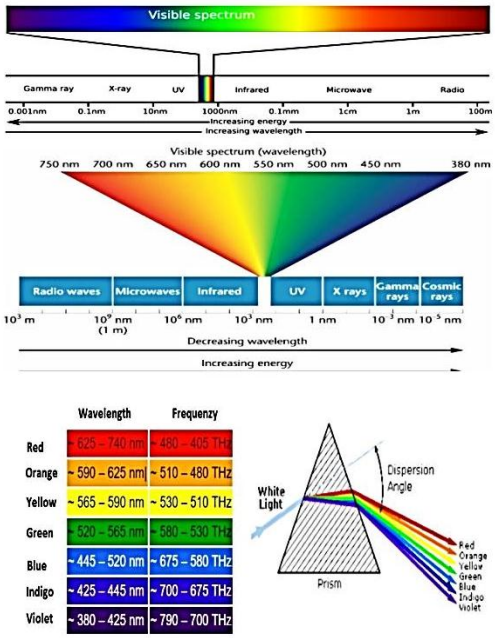
كما مبين في الشكل (2-1) و كل صنف من هذه الأصناف يمكن أن يُقسم الى أقسام فرعية ، على سبيل المثال، يمكن تصنيف التشخيص المطيافي Spectroscopy Characterization الى الإشعاع الضوئي Optical Radiation ، الأشعة السينية X-rays ، المطياف الكتلي Mass Spectroscopy ...



الشكل (2-1) ادوات تشخيص وتوصيف المواد النانوية Nanomaterials Characterization Tools

2.4 التحليل الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis)

يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية-الضوء المرئي على نفاذ انتقال الضوء المرئي و/أو الأشعة فوق البنفسجية خلال العينة لتحديد وجود كمية المادة التي تمتص الضوء داخل العينة . إن عملية إمتصاص الفوتون ضمن مدى الطول الموجي الذي يتراوح مابين (200 nm to 800 nm) Range (انظر الشكل 2-2) تؤدي عادةً الى حدوث التحول الإلكتروني داخل جزيئة الإمتصاص .



الشكل (2-2) طيف الضوء المرئي Visible Spectrum

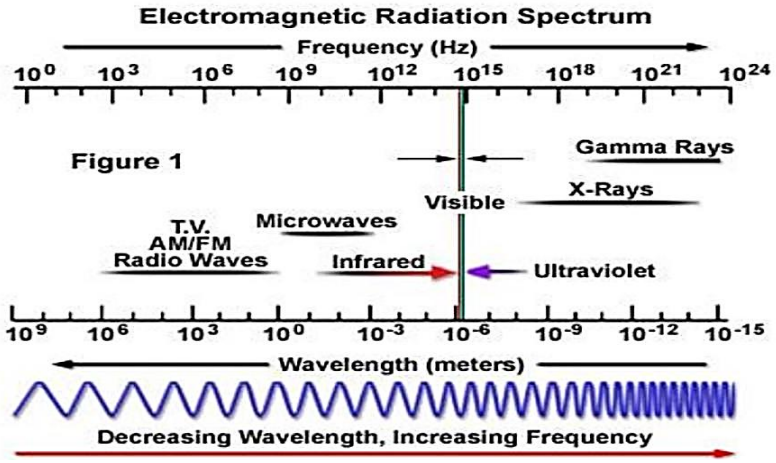
إن عملية إمتصاص الفوتون تؤدي الى زيادة طاقة الجزيئة لأن المنطقة المرئية من الطيف تحوي على طاقة فوتون (36 to 72 Kcal/mole) . أما بالنسبة الى المنطقة القريبة من منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، فإن مدى الطاقة يمتد الى 143 Kcal/mole و نتيجةً لذلك فإن هذه الطاقات تكون كافية لرفع أو إثارة إلكترون الجزيئة من حالة الطاقة الدنيا الى المدار العالي الطاقة (حالة الطاقة المثارة). و بالتالي مطياف الإمتصاص الذي يُنفّذ في هذه الحالة يسمى المطياف الإلكتروني .

من مزايا و أهمية مطياف UV-vis في تشخيص المواد النانوية:

1- تحديد وجود كمية المادة التي تمتص الضوء داخل العينة من خلال قمم المنحنيات الناتجة من العلاقة ما بين الطول الموجي و الإمتصاصية .
2- تحديد المركبات الموجودة في العينة من خلال تحديد ألوانها لأن أحد أهم الفروقات الواضحة ما بين المركبات هي ألوانها .
3- تحديد المركبات الملونة و العديمة اللون من خلال أطوالها الموجية و علاقتها مع الإمتصاص .
4- الدقائق النانوية لها خواص بصرية تكون حسّاسة للحجم ، الشكل ، التركيز . و لها دليل حالة التكتل و إنكسار قريب من سطح الدقيقة النانوية و هذا يجعل طريقة UV-vis أداة مهمة لتحديد و تشخيص هذه المواد.
5- الإمتصاص و التشتّت : كقاعدة عامة، الدقائق النانوية الأصغر لها نسبة إمتصاصية أعلى ، على سبيل المثال، تشتّت الضوء يكون مهملاً في حالة دقائق الذهب الصغيرة

2.5 مطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورير Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

عندما تمتص الجزيئة الأشعة تحت الحمراء Infrared (IR) Radiation فإنها تتهيج و تثار الى حالة الطاقة العليا Higher Energy State . و كما هو الحال بالنسبة لإمتصاص الأنواع الأخرى من الأشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation المبينة في الشكل (2-3) فإن عملية إمتصاص الأشعة تحت الحمراء IR Absorption تكون من النوع المكمم و أن الجزيئة يمكن أن تمتص فقط ترددات معينة من الأشعة تحت الحمراء Frequency of Infrared [4] .



الشكل (2-3) طيف الاشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation Spectrum

إن عملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء تُعادل بشكل تقريبي التغير في الطاقة الذي يُقدّر بحدود 20KJ/mol ، و هذا المقدار من الطاقة يمثل كمية الطاقة اللازمة لخضوع الأواصر التساهمية Covalent Bonds الى عمليات :

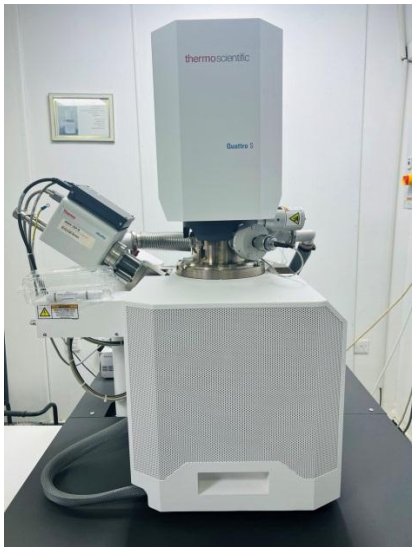
1- التمدد Stretch
2- لحني أو الثني Bend
3- الالتواء Twist

ويُطلق على المزيج المعين من هذه العمليات اسم الأنماط الاهتزازية للجزيئة Vibrational Modes of Molecule . ولابد من الإشارة إلى أنه فقط ترددات الأشعة تحت الحمراء IR Radiation التي تطابق أو تماثل ترددات الاهتزاز الطبيعية للأواصر Natural Vibrational Frequancies of Covalent التساهمية Bonds للجزيئة تؤدي الى حدوث عملية امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR Absorption بواسطة الجزيئة . و تؤدي الطاقة الممتصة الى الزيادة في سعة الحركة الاهتزازية للأواصر في الجزيئة بالإضافة الى ذلك ، فإنه حتى تمتص الجزيئة الأشعة تحت الحمراء IR فإنها يجب أن يكون لها عزم الازدواج القطبي أو عزم ثنائي القطب (حاصل ضرب شحنة أحد القطبين في المسافة الفاصلة بينهما) و الذي يتغير خلال دورة الاهتزاز. و يُشير عزم الازدواج القطبي المتغير مع الزمن الى أن كثافة الإلكترون بين الأصرة التساهمية سوف تتغير . إن طاقة الأشعة تحت الحمراء IR Energy سوف تنتقل الى الجزيئة عندما يكون تردد هذا التذبذب الكهربائي Electrical Oscillation هو نفس تردد ضوء الأشعة تحت الحمراء القادم Incoming IR Light [15] .

2.6 المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM)

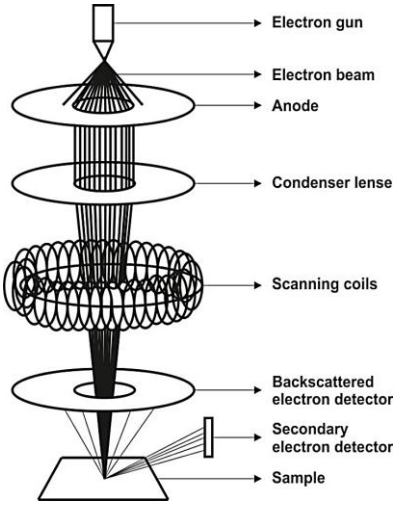
يُعتبر (SEM) واحداً من أكثر التقنيات شيوعاً والمستخدمة بشكل واسع في تشخيص التراكيب الثانوية Nanostructures و المواد النانوية Nanomaterial's . ويمكن استخدام SEM بفعالية لتشخيص العينات و بدرجة وضوح (دقة) Resolution تصل الى بضع نانومترات Few Nanometers يتراوح ما بين تقريباً 10 مرات الى 300000 مرة. وبالإضافة الى المعلومات التي يمكن الحصول عليها حول السمات السطحية ، كما في شكل (2-4). يمكن الاستفادة من SEM في الحصول على معلومات حول :

- الكيمياء chemistry
- اتجاه البلورة Orientation
- توزيع الإجهادات الداخلية Internal Stress Distribution



الشكل (2-4) المجهر الإلكتروني SEM الموجود في مركز البحوث الكيمياوية (بغداد)

و يتكون SEM من مسدس الإلكترون Electron Gun لإطلاق الإلكترونات Emit Electrons (انظر الشكل 2-4) التي يتم تركيزها بشكل حزمة Beam لها حجم دقيق جداً بحدود تقريباً 5nm ~ . ويتم تعجيل الإلكترونات عند قيم طاقة Electron Energy تتراوح ما بين بضع مئات من eV الى 50KeV. ومن ثم يتم توجيهها على سطح العينة Specimen Surface بواسطة ملفات الانحراف Deflection Coils وعندما تضرب الإلكترونات وتخترق السطح فإن ذلك يؤدي الى حدوث عدداً من التفاعلات Interactions التي تؤدي بدورها إلى انبعاث الإلكترونات Electrons Emission و الفوتونات Photons من العينة Sample . و يتم توليد صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM Images من خلال جمع الإلكترونات المنبعثة الصادرة من العينة بواسطة أنبوب الأشعة الكاثودية .

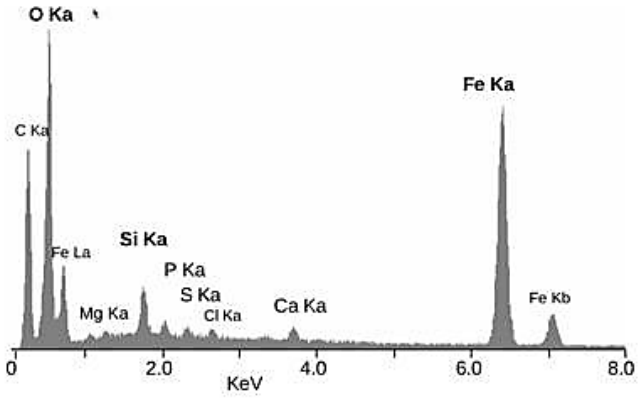


الشكل (2-5) ترطيب المجهر الإلكتروني الماسح SEM set –up

2.7 مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية والتي يرمز لها EDX و EDS

هي تقنيه تحليليه تستخدم من اجل تحليل العناصر لمعرفه الخصائص الكيميائية للعينات وهي احد انواع مطيافيه الاشعة السينية [16] . يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الاشعة السينية والتي تنتج عن تأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمه من الالكترونات مع ماده العينة بذلك يمكن معرفه التركيب ، بما ان لكل عنصر بنية ذرية مميزة ، فان له مجموعه قمم مميزه في طيف الاشعة السينية للحصول على الاشعة السينية المميزة للمادة ينبغي تهييج الذرات في الأول ، يحدث ذلك بقذف المادة بحزمه من الالكترونات كما في المجهر الالكتروني الماسح او بحزمة من الاشعة السينية نتيجة لذلك يصدر الكترون من المدارات الذرية الداخلية ،وتحدث عمليه تهييج وحاله عدم استقرار نتيجة حدوث شاغر الكتروني ، والتي تملا مدارات ذرية اعلى . عندما تنتقل الالكترونات من المدارات الذرية الاعلى الى الاقل ، فأنها تصدر بذلك اشعة سينية لها طاقه موافقه لفرق الطاقة بين المدارات الذرية . هذا الفرق في الطاقة هو مميز لكل عنصر كيميائي [17]

.



شكل (2-6) طيف الاشعة السينية المشتتة للطاقة لعينة من قشرة معدنية لاحد انواع الجمبري [17]

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

الشكل (2-7) : مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) الموجود في جامعة طهران

2.8 حيود الاشعة السينية X-ray diffraction (XRD)

هي تقنية فعالة وغير متلفة لتحليل المواد البلورية، حيث انها توفر معلومات حول التراكيب البلورية والاطوار والاتجاهية المفضلة للبلورات وبقية المعاملات التركيبية للمواد مثل الحجم البلوري crystallite size للمواد النانومترية Nanomaterials والمواد الاعتيادية وثوابت الشبيكة البلورية. ان نمط حيود الاشعة السينية يعتبر كبصمة اصبع الابهام لتشخيص المادة من خلال مقارنة مخطط مادة العينة مع قاعدة المعلومات العالمية القياسية مثل International Center of Diffraction Data (ICDD) والذي يعطي التفاصيل التركيبية للمادة ، كما في شكل (2- 8) .

الشكل (2-8) : حيود الاشعة السينية (XRD) الموجودة في مركز البحوث الكيمياوية (بغداد)

حيود الأشعة السينية تعتبر مجموعة فرعية من تشتت الأشعة السينية، حيث التشتت مرن والمادة التي سببت التشتت بلورية، بحيث ينتج عن ذلك نمط يحتوي على بقع حادة يتم تحليلها بواسطة الصورة الناتجة عن الأشعة السينية .غير أن كلا من التشتت والحيود ظاهرتان عامتان ومرتبطتان والتمييز بينهما لم يكن موجود دائما. والدليل نص جوينير الكلاسيكي[18] من عام 1963 بعنوان (حيود الأشعة السينية في البلورات، البلورات المشوهة والأجسام ذات الأشكال غير المنتظمة) بالتالي 'الحيود' من الواضح لم يكن يقتصر على البلورات في ذلك الوقت.

2.9 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin layer chromatography [TLC]

هي طريقة لفصل وتنقية المواد الكيميائية المختلطة باستعمال لوح من الزجاج او البلاستيك او المعدن وتغطى بمادة ممتزة تساعد على الفصل. وعملية الفصل تتم على طبقة رقيقة من مادة الوسط الثابت المفروشة على الواح تصنع من الالمنيوم غالبا. وهي مشابهة لكروماتوغرافيا الورق مع ميزة السرعة

وغالبا ماتستخدم لرصد التفاعل الكيميائي والتحليل النو. لمنتجات التفاعل. وتشبه هذه الطريقة كثيرا كروموتوغرافيا الورقة ماعدا كون الطور الساكن في كروموتوغرافيا TLC عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز ناعمة ومثبتة على صفيحة من الزجاج او الالمنيوم او شريحة بلاستيكية. بصورة عامة يمكن استخدام عدد كبير من المواد الطلائية والمذيبات في حالة كروموتوغرافيا TLC .

فعند اختيار جيد للمذيب والطور السائل نحصل على فصل جيد ان المواد الامتزازية (الطلائية) الاكثر استعمالا هي:

1- الألومينا (Alumina) - وتستخدم بشكل كبير لفصل الخلائط القاعدية.
2- مسحوق السليلوز (cellulose powder) يوصى باستخدامه في فصل المواد القابلة للذوبان في الماء ويستخدم كبديل للـ PC.
3- السليكاجل (Silica gel) وتستخدم بكثرة وخصوصا لفصل المواد الحامضية والمتعادلة وتكون قطبيتها واطئة وتستخدم لفصل المواد القليلة الذوبان في الماء.

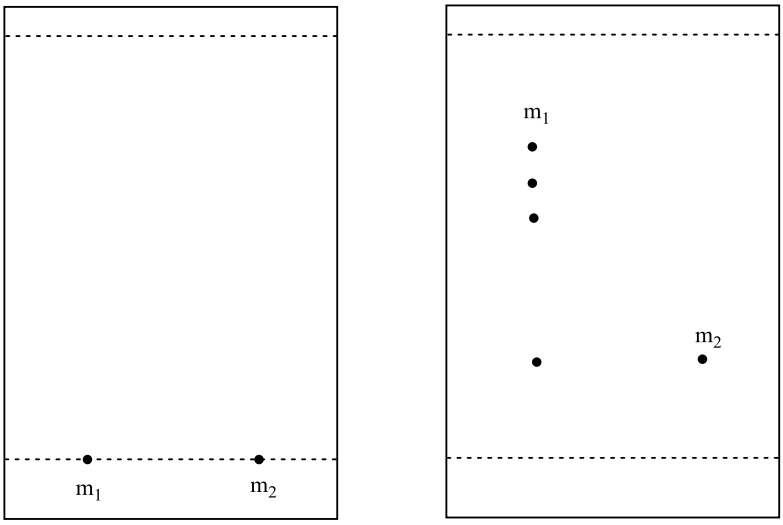
بشكل عام يتم طلاء المادة المازة حيث يتم تحضيرها بشكل معلق ملاط Slurry رقيق من مسحوق المادة وينشر على صفيحة اما بواسطة صفيحة او اداة خاصة وتتراوح سمك الطبقة بين 1-2 ملم. لأجل تنشيط المادة المازة هذه بعد تجفيفها في فرن عند درجة حرارة 115م لفترة زمنية مناسبة. وبعض المواد يمكن تجفيفها في درجة حرارة الفرن لمدة ليلة كاملة. ان تظهير الكروموتوغرام Development of chromalegrem باستخدام التقنية الصاعدة Ascending Tech الى ارتفاع 15 - 18 سم وفي درجة حرارة الفرن ليجعل جو الخزان مشبعا بالمذيب وتتم تشخيص العينات غير الملونة بعدة طرق منها رش الطبقة بعد تجفيفها في دولاب الغازات بكواشف تعيين البقع وهذه الطريقة تستخدم بكثرة locating reagent في مجال تحديد النقاوة والتحليل النوعي يمكن في التحليل كشط البقع من على الصفيحة ثم اذابتها في مذيب معين لغرض التقدير الكمي كما في شكل (2- 9) .

لهذه الطريقة فوائد هي :

1- تحتاج الطريقة الى كميات قليلة من العينة.
2- مفيدة في التحليل الكمي لعدد كبير من العينات.
3- تستخدم لتتبع بعض التفاعلات الكيميائية.

4- تستخدم لتشخيص المركبات على اساس المجاميع الفعالة فيها.

5- هذه الطريقة سريعة تستخدم 5 دقائق الى ساعة واحدة ويكون الفصل أكثر وضوح من كروموتوغرافيا الورقة PC .



الشكل (2-9) : آلية استخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)

المبحث الثالث

3.1 المقدمة

في هذا الفصل سيتم تناول الجانب العملي من البحث و الذي يتضمن المواد و الأدوات و الأجهزة التي تم استخدامها في هذا البحث كذلك خطوات تحضير الجسيمات النانوية لمادة ثاني اوكسيد التيتانيوم المحملة على مستخلص بذور الكزبرة .

3.2 المواد المستخدمة في البحث

3-2 المواد المستخدمة في البحث	CAN
بذور الكزبرة	-
ايثانول	64-17-5
ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2	13463-67-7
هيدروكسيد الصوديوم NaOH	1310-73-2
ماء مقطر	7723-18-5

جدول 3-1 المواد المستخدمة في البحث

3.3 الاجهزة والادوات المستخدمة في البحث

الأجهزة والادوات المستخدمة في البحث	الشركة او المنشأ
جهاز السوكسليت	-
ميزان حساس	BEL engineering (Italy)
UV-Vis spectrometer	SHIMADZU (Japan)
FT.IR spectrometer	Pg. instruments (UK)
جهاز الطرد المركزي centrifuge	
فرن التجفيف	
بيكرات سعة100 مل	-
انابيب اختبار Test tube	-
زجاجة ساعة	-
أوراق قياس درجة الحموضةPH	-

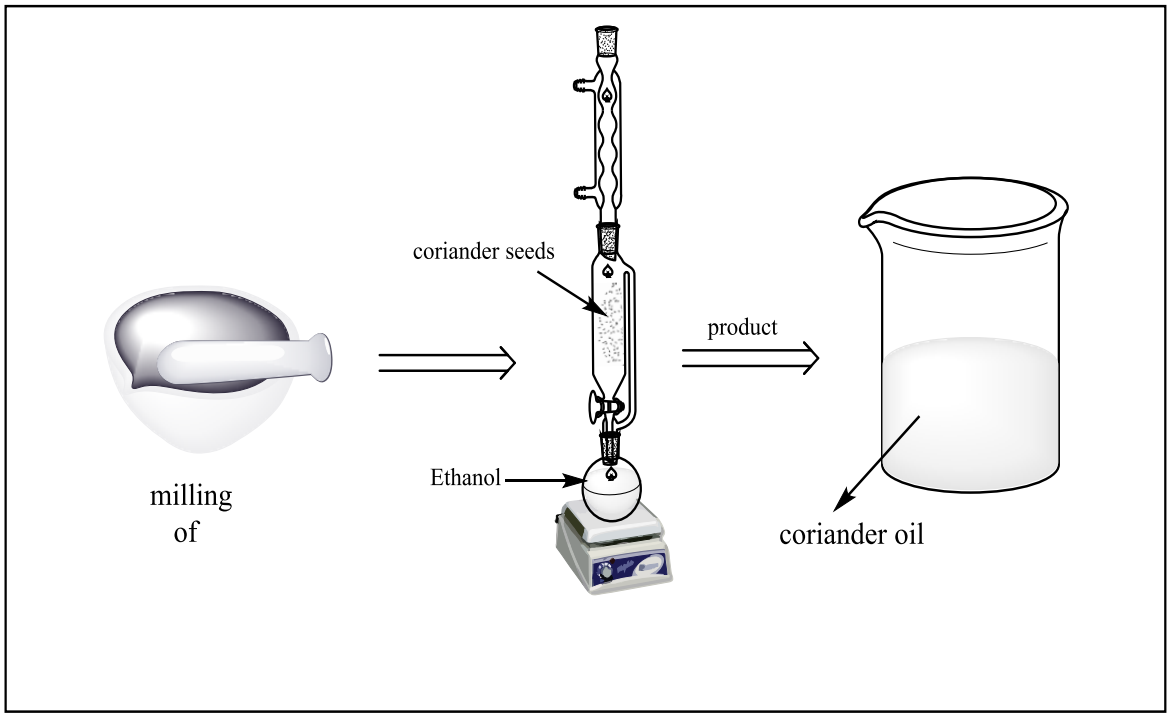
جدول 3-2 الاجهزة والادوات المستخدمة فى البحث

3.4 طريقة تحضير الجسيمات النانوية

المرحلة الأولى:

تم تحضير مستخلص حبوب الكزبرة (زيت الكزبرة) حيث تم أخذ (50 غرام) من حبوب الكزبرة و بعد ذلك قمنا بطحنها ، و باستعمال جهاز الاستخلاص (السوكسليت) الشكل (3-1) وباستخدام الايثانول كمذيب تم إجراء عملية الاستخلاص لحين التوصل الى مستخلص حبوب الكزبرة أو زيت الكزبرة.

الشكل (3-1) جهاز السكسوليت

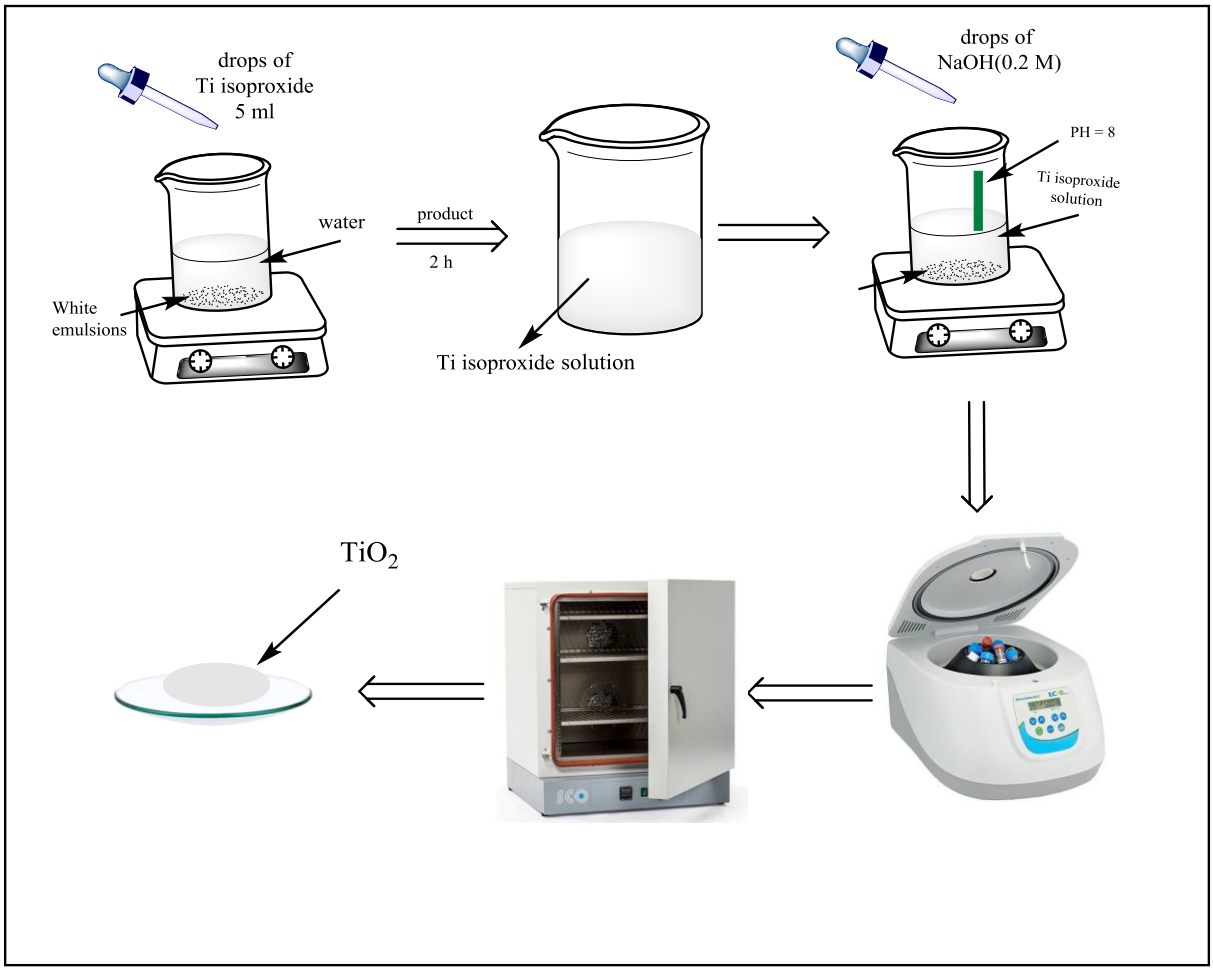


مخطط استخلاص زيت الكزبرة

المرحلة الثانية :

تم تحضير محلول ثاني أكسيد التيتانيوم ، حيث نحضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.2 مولاري) و بحجم (50 مل) و بإجراء الحسابات اللازمة لإيجاد الوزن اللازم لتحضيره تم أخذ (0.4 غرام) من هيدروكسيد الصوديوم و إذابته في 50 مل من الماء المقطر و نضعه على جهاز magnetic sterrier حتى يذوب تماما. و في بيكر زجاجي سعة (100مل) نضع (100 مل) من الماء و نضعه على جهاز magnetic sterrier و بوجود magnetic par في البيكر نقوم عندها بإضافة (5 مل) من Ti isoproxide إلى الماء تدريجيا و بشكل قطرات قطرة بعد قطرة بشكل بطيء لكي لا يحصل تكتل للمادة في الماء . بعد مرور ساعتين نلاحظ تحوله إلى محلول أشبه (بالمستحلب الابيض) . و بعد مرور هذه الساعتين وعند اختفاء الحبيبات و التكتلات نقوم عندها بتقطير محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تم تحضير مسبقا بشكل قطرات على المستحلب أو محلول التيتانيوم ايزو بيروكساید مع الاستمرار في قياس الاس الهيدروجيني للمحلول اثناء تقطير محلول NaOH لحين وصوله إلى PH=8 , نلاحظ عندها تكون راسب غروي أو هلامي في قعر البيكر . قمنا بفصل الراسب الهلامي باستخدام جهاز centrifugeمن خلال صب المحلول في تيوبات ووضعها في جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق حتى ينفصل الراسب و بعدها يتم غسله بالماء المقطر لغرض معادلة ال PH يلي ذلك صب الراسب في زجاجة

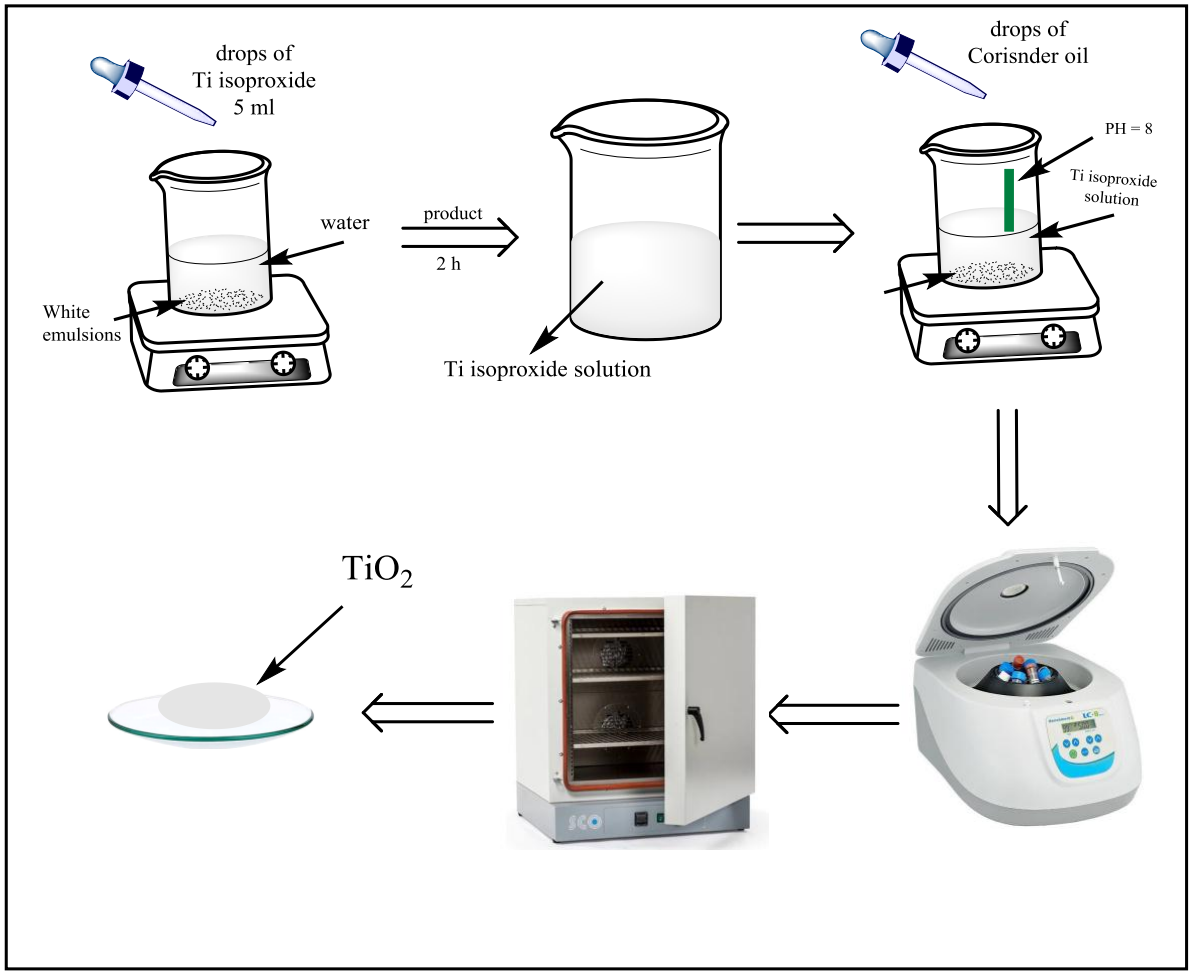
ساعة و تم تجفيفه بأستخدام فرن التجفيف على درجة حرارة 65 . بذلك تم الحصول على مادة بشكل باودر ابيض لمادة التيتانيوم .



مخطط تحضير اوكسيد التيتانيوم باستخدام هيدروكسيد الصوديوم

المرحلة الثالثة :

نعيد الخطوة السابقة لتحضير محلول تيتانيوم ايزو بروكساید بنفس الطريقة و بنفس الكمية ولكن في هذه المرة سيتم تقطير مستخلص الكزبرة عليها بشكل قطرات حتى يتكون راسب غروي بنفس لون مستخلص الكزبرة يتم فصله أيضاً بنفس الطريقة أعلاه بأستخدام جهاز الطرد المركزي وكذلك يتم تجفيف الراسب لحين الحصول على باودر من مادة التيتانيوم النانوية المحملة على مستخلص الكزبرة.



مخطط تحضير اوكسيد التيتانيوم باستخدام مستخلص الكزبرة

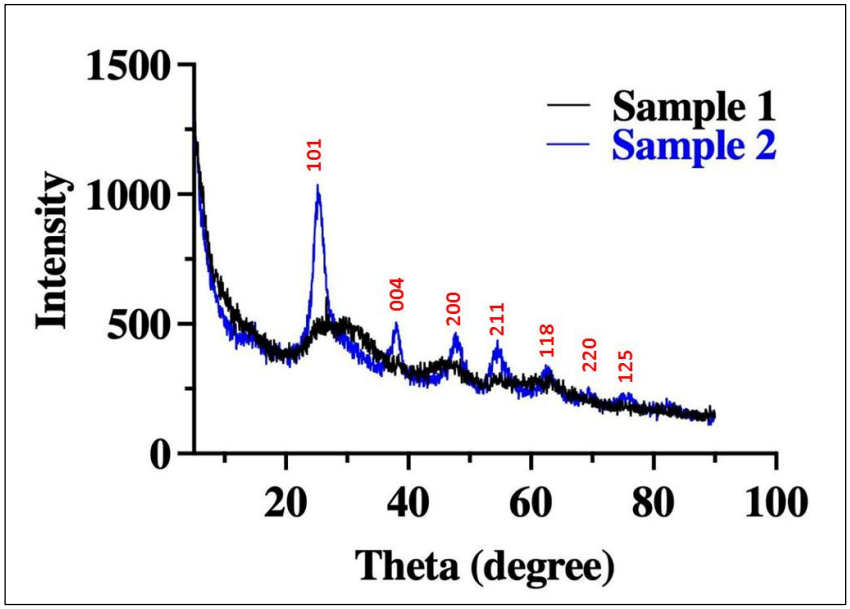
المبحث الرابع

3.5 المقدمة

في هذا المبحث يتم تشخيص وتحليل نتائج TiO_2 النانوية المحضرة تحت ظرف الاس الهيدروجيني (PH=8) ، من خلال عدة تقنيات منها حيود الاشعة السينية XRD التي تعطي معلومات حول البنية البلورية والتركيب الكيميائي ، وتقنية مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis ، والمجهر الالكتروني الماسح SEM ، وكذلك مطيافية تشتت الطاقة بالاشعة السينية EDX .

4 – 2 تحليل حيود الاشعة السينية X-ray diffraction

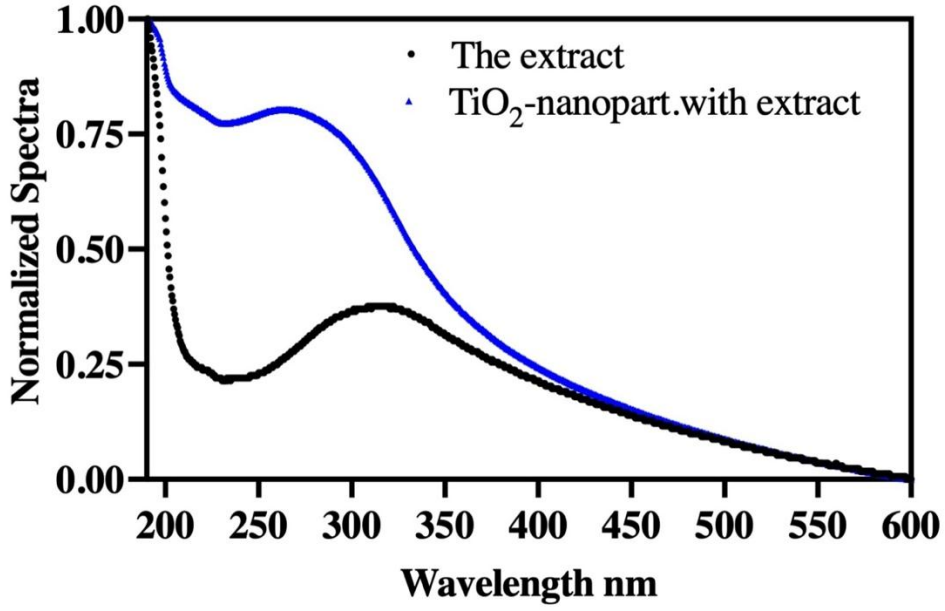
يعد استخدام حيود الأشعة السينية لتحديد التركيب البلوري أمرا بالغ الأهمية. يوضح الشكل (1-4) نمط حيود الأشعة السينية لجسيمات TiO_2 النانوية المحضرة بطريقة صديقة للبيئة بأستخدام المستخلص النباتي لبذور الكزبرة. تم الحصول على القمم عند قيم 25.3، 37.4، 48.5، 55.8، 63.1، 71.1، 76.2 المناظرة للمستويات البلورية (101)، (004)، (200)، (211)، (118)، (220)، (125) والمشيرة إلى تكوين جسيمات TiO2 النانوية والطور anatase. تتوافق هذه النتائج التي تم التوصل إليها بصورة كبيرة مع البطاقة القياسية JCPDS رقم 21-1271. ولك يتم الكشف من خلال هذه النتائج على قمم لحيود ناجمة عن وجود شوائب أخرى مع الجسيمات النانوية مما يعني ان درجة النقاوة تكون عالية جدا للعينات المحضرة [19].



شكل (4-1): نمط حيود الاشعة السينية لجسمات TiO_2 النانوية النقية والممزوجة مع المستخلص النباتي.

3.6 التحليل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis

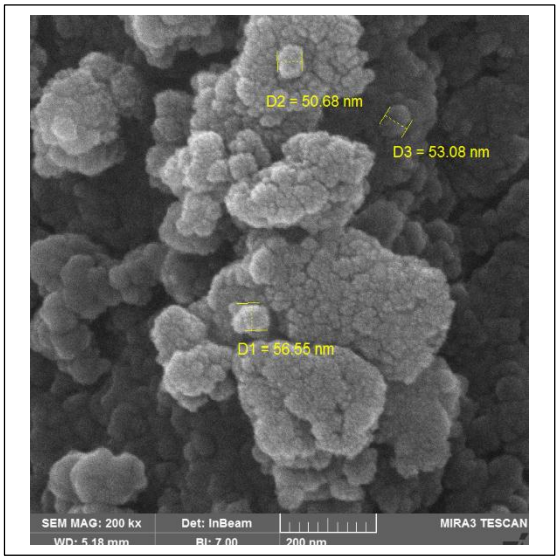
بناء على الدراسات السابقه والتي اظهرت نتائجها وجود مركبات الكورياندول (Coriandol) الليناالول والبورنيول والبارا سايمن، والكافور،والجيرانيول والليمونين والفاباينين، كما تحتوي على زيوت دهنية وكومارينات وفلافونيدات وفثاليدات وبوتاسيوم وكالسيوم ومغنسيوم وحديد وفيتامين سي . والتي تكون مركبات كحوليه اوليه وثانويه فان المستخلص قد اظهر وجود قمتين عريضة λmax لها قمتين احدهما حادة 200 نانومتر تقريبا والاخرى عريضه واضحه في المستخلص ومتحوله في مركب النانو على 325 نانومتر . والتي تعود الى وجود التربينات ولكورياندول والليمونين وغيرها حيث تعود الاولى الى 200 نانومتر الى انتقالات $\alpha^* \leftarrow n$ و$\pi^* \leftarrow n$ لجزيئتي البنزين في اغلب مركبات الكورياندول ومشتقاتها. واما الثانية فانها تمثل الفينولات والتي تكون بين 270 – 280 نانومتر و 305 – 330 نانومتر . وكذلك للفلوفيدات الموجوده في المركبات ولتي تكون من 270 – 280 نانومتر و 310 – 350 نانومتر وهي غالبيه مركبات الكزبره [20] . ان التحول الواضح في قمتي المستخلص العريضه تمثل تغير في الارتباط والتي ادى الى تغيير شكل القمه مع ثبات موقعها ، وكما في شكل (4 – 2) .



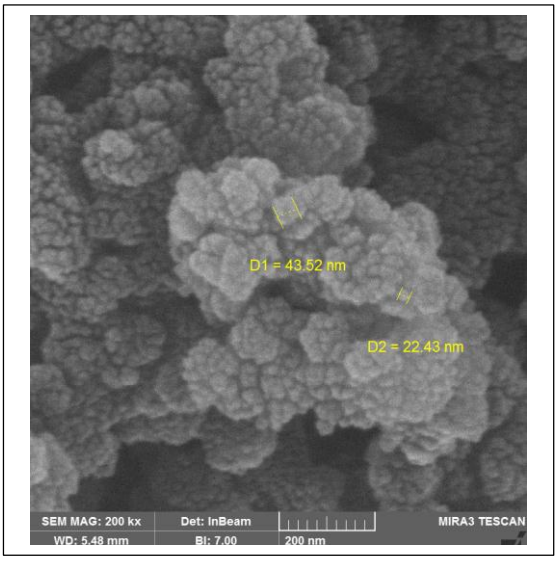
الشكل (4-2): نتائج تحليل مطيافية uv-vis

3.7 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تم في هذا الفحص قياس وتحليل طوبوغرافية سطح المادة النانوية من خلال التقاط صورة نقطة على سطح عينه ثم الانتقال إلى نقطة أخرى والتقاط صورتها وهكذا بالتتابع. بين الشكل A(3-4) صور SEM لجسيمات الفضة النانوية TiO_2 Nanoparticles قبل وبعد إضافة المستخلص النباتي من بذور الكزبرة وكيفية تأثير المستخلص على النتائج التي تم التوصل إليها. كشف نتائج صور المجهر الإلكتروني الماسح ان الجسيمات النانوية التي تم تحضيرها قد تكتلت بنجاح بأشكال متجانسة واحجام مختلفة. نلاحظ من الصور ان الجسيمات المحضرة قد امتلكت شكل Nanoparticles حيث أظهرت الجسيمات لدقائق ثنائي اوكسيد التيتانيوم الموجودة في الشكل ان معدل قطر الجسيمات النانوية المحضرة هو بحدود (32.98) نانو، بيننا أظهر الشكل B(3-4) معدل قطر الحبيبي لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم مع المستخلص (53.43).



الشكل A(3-4): صور SEM لـ TiO_2 Nanoparticles.

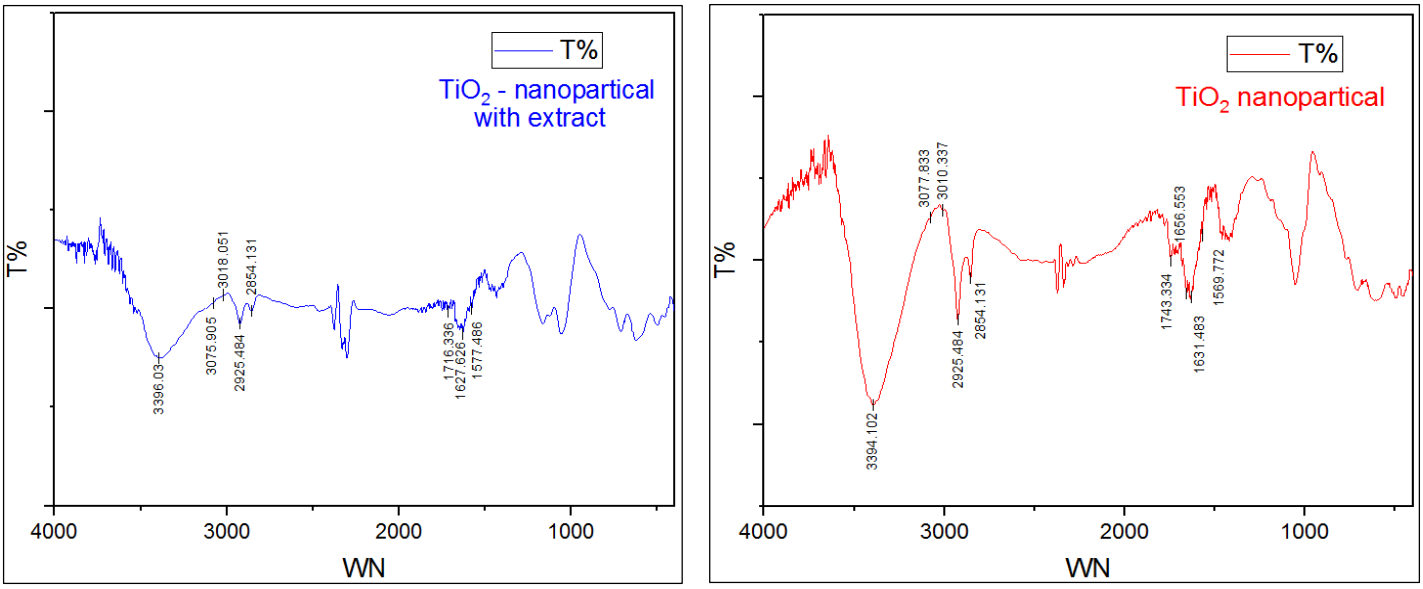


الشكل B(3-4): صور SEM لـ TiO_2 Nanoparticles.

3.8 التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء FT.IR

اظهرت نتائج تحاليل الاشعة فوق البنفسجية FT.IR لعينة اوكسيد التيتانيوم النانوية وعينة اوكسيد التيتانيوم النانوية بوجود المستخلص وجود حزم تعود الى مجاميع N – H عند المدى cm^{-} (3394 و 3396) وكذلك وجود حزم مطية عريضة تعود الى مجموعة O – H بين المدى cm^{-} (3300 و 3600) و كذلك وجود حزم تعود الى مجموعة CH= الالكينية عند المدى cm^{-} (3077 و 3075) وكذلك وجود

حزم تعود الى مجموعة CH= الاروماتية عند المدى cm^{-} (3010 و 3018) وكذلك وجود الحزم المطية المتناظرة وغير المتناظرة لمط مجموعة CH_3 عند المدى cm^{-} (2854 - 2925) وكذلك وجود حزم تعود الى مجموعة الكاربونيل C = O عند المدى cm^{-} (1743 و 1716) وكذلك وجود حزم مجاميع C = C الالكينية والاروماتية بين المدى cm^{-} (1640 - 1400) ، وكما في شكل (4 – 4) .



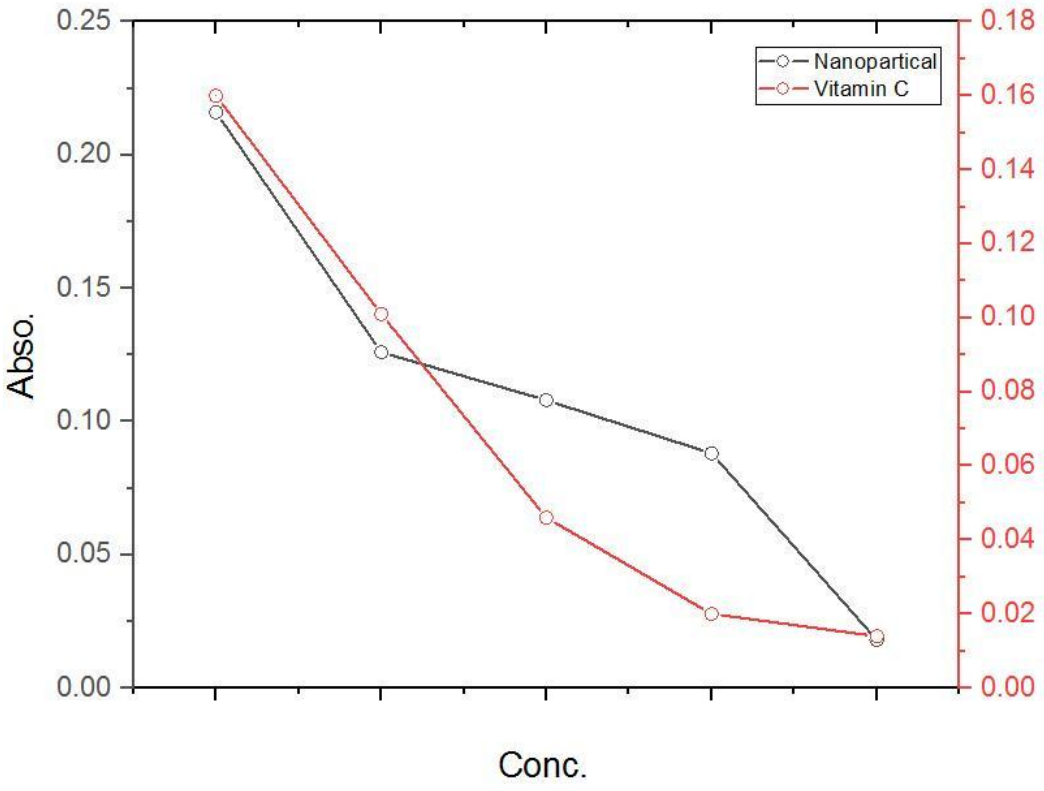
الشكل (4-4): نتائج تحليل مطيافية FT.IR

3.9 دراسة سلوك المستخلص النانوي بصفته مادة مضادة للأكسدة

تم في هذا البحث دراسة المستخلص نانوني المحضر بصفته مادة مضادة للاكسدة، ومن النتائج التي تم الحصول عليها يمكن للجسيمات النانوية (TiO_2) ثاني أكسيد التيتانيوم أن تظهر خصائص مضادة للأكسدة

في ظل ظروف معينة. يُعزى التأثير المضاد للأكسدة للجسيمات النانوية TiO_2 إلى حد كبير إلى قدرتها على التخلص من الجذور الحرة وتقليل الإجهاد التأكسدي. وهذا مهم بشكل خاص في ظل التعرض للأشعة فوق البنفسجية، حيث يمكن لجسيمات TiO_2 النانوية توليد أزواج من الثقوب الإلكترونية التي يمكن أن تتفاعل مع الماء والأكسجين لإنتاج جذور الهيدروكسيل وأنيونات الأكسيد الفائق، وهي مواد مؤكسدة قوية. ومع ذلك، في ظل ظروف خاضعة للرقابة، يمكن تسخير هذا الجيل من الأنواع التفاعلية لتحييد الجذور الحرة الضارة، وبالتالي العمل كمضادات للأكسدة.

تعتمد فعالية جزيئات TiO_2 النانوية كمضادات للأكسدة على عدة عوامل، بما في ذلك حجمها وشكلها وبنيتها البلورية وتعديل سطحها والبيئة التي تستخدم فيها. على سبيل المثال، تحتوي الجسيمات النانوية الأصغر حجمًا على نسبة مساحة سطحية أكبر إلى الحجم، مما قد يؤدي إلى تعزيز نشاطها في التخلص من الجذور الحرة.



3.10 الاستنتاجات

تسهم هذه الدراسة في تعزيز الوعي بأهمية الاستدامة في مجال التصنيع النانوي وتطبيقاته البيولوجية، وتقدم إطارًا لتطوير تقنيات جديدة تسهم في تحسين الأداء والسلامة في هذه الصناعة المتنامية.

تبينت النتائج الحصول على جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بنجاح باستخدام طرق خضراء، مما يعزز الاستدامة والبيئة. كما أظهرت الدراسة أيضًا فعالية هذه الجسيمات في التطبيقات البيولوجية، مثل العلاج الدوائي وتشخيص الأمراض. من خلال النتائج التي تم الحصول عليها ان الجسيمات النانوية التي تم تحضيرها هي ذات شكل nanoparticles ويزداد حجمها بأضافة المستخلص النباتي الا انها تبقى ضمن المدى النانوية بالاضافة الى زيادة شدتها.

Reference

1- البروفيسور منير نايفة ، مقدمة في علم النانوتكنولوجي صفحة 13

2- البروفيسور منير نايفة ، مقدمة في علم النانوتكنولوجي صفحة 14

3- دكتور منير محمد سالم كتاب طب النانو – الافاق والمخاطر صفحة 76

4- توبى شيللى : تقنية النانو آمال ومخاطر جديدة ، ترجمة : د.عقلا الحريص ، ودز عبدالله الحاج ، كتاب العربية ، الرياض ، المملكة العربية السعودية ، 1430 هـ / 2009 م.

5- P. Mills, J.L .Sullivan. J. Phys. D. 16 (1983) 723-732.

6- الاسكندراني ، محمد، "تكنولوجيا النانو من اجل غد أفضل" ، عالم المعرفة ، الكويت، (2010).

7- أمل إبراهيم لبد ، إثراء بعض مموضوعات منهاج العلوم بتطبيقات النانوتكنولوجي و أثره على مستوى الثقافة العلمية "، كلية التربية ، جامعة الأزهر، أطروحة ماجستير، (2013).

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

9- A. N. Banerjee," The design, Fabrication, and photo catalytic Utility of Nano structured Semiconductors: Focus on TiO2 – based Nano structures",
Dove Press Journal : Nano technology, Science and Applications,Vol.4,No.218,
PP. 35-65, 2011.

10- Y. Huang, C. Min Lin, C. Chen and H. Encheng," The heterojunction effects of TiO2 nano tubes fabricated by atomic layer desposition on photo
carrier transportation direction", Nano scale Research letters, Vol. 7, No.1, PP. 1-7 , 2012.

11- V. Caratto, M. Ferretti, L. Setti," Synthesis of TiO2 rutile nano particles by P L A in solution", Applied surface science , Vol. 258,Issue 7 , PP. 2393-23988 ,2012 .

12- M. Ladmann, E.Rauls and W. Schmidt, " The Electronic structure and optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO2 ", Journal of physics:condensed Matter, Vol. 24, No. 195503,pp. 1-6, 2012

13- أمل إبراهيم لبد ، إثراء بعض مموضوعات منهاج العلوم بتطبيقات النانوتكنولوجي و أثره على مستوى الثقافة العلمية كلية التربية ، جامعة الأزهر، أطروحة ماجستير. (2013).

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

15- كتاب النانو تكنولوجي تأليف أ.د عباس خماس الساعدي (2020) الفصل السابع (تشخيص و توصيف المواد النانوية) ، الصفحه(552-555) .

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

17- Joseph Goldstein.," Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Springer. ISBN 978-0-306-47292-3,(2003).

18- Guinier ،A. (1963). *X-ray diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. San Francisco: W.H. Freeman & Co

19- Al-Maliki, F. J., Hammadi, O. A., & Al-Oubidy, E. A. (2019). Optimization of rutile/anatase ratio in titanium dioxide nanostructures prepared by DC magnetron sputtering technique. Iraqi J. Sci, 60, 91-98.

20- Jun Liu, Huimin Yong, Xiyu Yao, Huixia Hu, Dawei Yun and Lixia Xiao ; Recent advances in phenolic–protein conjugates: synthesis, characterization, biological activities and potential applications, RSC Adv., 2019, 9, 35825–35840 | 35831

The Republic of Iraq
Ministry Higher Education and
Scientific Research
Al-Anbar University
College of Applied Science – Heet
Applied Chemistry

Synthesis of TiO2 nanoparticles by Green chemistry study some of their applications

Research Submitted

To

The Council of the College of Applied Science – Heet University of Anbar as Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Bachelors in Applied Chemistry

BY

Huthifa Abd-Alazez Mohamed Najeb

Zubaida Nawfal Adnan

Sarya Euday Abd Al-malik

Supervised

BY

Assist. Prof. Dr. Manaf A Guma

Assist. Instructor. Laith S. Mohammed

2024 A. D. **1445 A. H.**