

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة الاخوة منتوري - قسنطينة

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم التسجيل:

السلسلة:

مذكرة

مقدم مؤلفي لشهادته الدكتور ابي الخوفيل فيزياء

تخصص فيوم المواد

شعبة خفيات

العنوان

دراسة البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم:

تطبيق الكهروكيميائية الضوئية

من طرف

صبيتي نجاج

تاريخ المناقشة 5102/ 06 / 07

أمام لجنة التقييم:

| | | | |
|-------------------------------|-------|-------------|-----------------|
| جامعة الاخوة منتوري | رئيس | أستاذ | عبد حمص الح |
| المدرسة لعلي السعددة التوريات | قررا | أستاذ | سليمان عشور |
| جامعة سلكة | مترجم | أستاذ | زق و طص الح |
| جامعة سلكة | مترجم | أستاذ محاضر | نجير عبد النور |
| جامعة الاخوة منتوري | مترجم | أستاذ | بوجع دار لم عمل |

شكر وعرفان

أشكر الله عز وجل الذي أمانني على إتمام هذا العمل.

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ سليمان
مأهور - أستاذ بالمدرسة العليا المتعددة التقنيات - على إشرافه على هذا البحث ومتابعته
المستمرة لي و نضائه القيمة في سبيل إنجاز هذا البحث، كما و أشكره لأنه عندما طلبت منه
العلم أعطاني العلم و الأخلاق معا و علمني كيف أبنى الإرادة بداخلي و تحدي الصعاب . و أتقدم
بالشكر والتقدير إلى الأستاذ زرقوط صالح -أستاذ بجامعة سكيكدة - على نضائه وتوجيهاته
القيمة لي و مساهمته في رفع معنوياتي، و تقبله المشاركة في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر و التقدير بكل ما تحمله هذه الكلمة إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة

وهم:

الأستاذ محيطة محمد صالح-أستاذ بجامعة الاخوة منتوري، و قبوله ترأس لجنة المناقشة.

الأستاذ كبير محمد النور -أستاذ بجامعة سكيكدة، و قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

الأستاذ بوجدار اسماعيل-أستاذ بجامعة الاخوة منتوري، و قبوله المشاركة في لجنة المناقشة.

و أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمله هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام الى الاستاذة ع.

بن سويسي، الأستاذ ر. بوزرارة. وأتقدم بالشكر والعرفان إلى صديقتي سميرة، سعاد و كل من

ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى كل الزملاء و الزميلات بوحدة بحث فيزياء

المواد بجامعة الاخوة منتوري.

الفهرس

| | |
|---|--|
| 0 | مدخل عام |
| الفصل الأول: عموميات حول البنى النانومترية | |
| 3 | I مقدمة |
| 3 | 0.I المواد النانومترية |
| 3 | 2.I تصنيف المواد النانومترية و تطبيقاتها |
| 3 | 1.5.I المواد النانومترية أحادية الأبعاد |
| 4 | 2.5.I المواد النانومترية ثنائية الأبعاد |
| 4 | 5.3.I المواد النانومترية ثلاثية الأبعاد |
| 4 | 3.I أشكال البنى النانومترية |
| 4 | 0.3.I النقاط الكمية |
| 2 | 5.3.I الجسيمات النانومترية |
| 6 | 3.3.I الأنايب النانومترية |
| 6 | 4.3.I الألياف النانومترية |
| 7 | 2.3.I الأسلاك النانومترية |
| 8 | 6.3.I المركبات النانومترية |
| 9 | 4.I أهمية المواد النانومترية |
| 01 | 2.I آلية تشكيل البنى النانومترية ونموها |
| 01 | 0.2.I آلية تشكيل الأنايب النانومترية |
| 03 | 5.2.I آلية تشكيل الألياف النانومترية |
| 04 | 3.2.I آلية تشكيل الأوراق النانومترية |
| 02 | 4.2.I آلية تشكيل الأسلاك النانومترية |
| 15 | 6.I أكسيد التيتانيوم |
| 07 | 7.I بنية الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم |
| 08 | 8.I طرق تحضير البنى النانومترية |

| | | |
|----|-------|--------------------------------------|
| 08 | 0.8.I | تقنية الأكسدة المصعدية..... |
| 09 | 5.8.I | تقنية المعالجة الحرارية المائية..... |
| 51 | 3.8.I | تقنية التغطية بالغمر و اللف |

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

| | | |
|----|----------|---|
| 55 | 1.II | مقدمة..... |
| 55 | 5.II | دراسة المواد الأولية المستعملة..... |
| 55 | 1.2.II | المواد الأولية المستعملة في تحضير الأنابيب النانومترية..... |
| 53 | 5.5.II | المواد المستعملة في توظيف أو ترصيع الأنابيب النانومترية..... |
| 53 | 2.II | 3المواد الأولية المستعملة في تحضير الألياف النانومترية..... |
| 54 | 2.II | 4المواد الأولية المستعملة في توظيف الألياف النانومترية..... |
| 54 | 2.5.II | المواد المستعملة في توظيف الأسلاك و الأوراق النانومترية..... |
| 52 | 3.II | الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الأنابيب، الألياف ، الأوراق و الأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم..... |
| 52 | 0.3.II | الطريقة المتبعة في تحضير الأنابيب النانومترية..... |
| 56 | 5.3.II | الطريقة المتبعة في تحضير الألياف النانومترية..... |
| 57 | 3.3.II | الطريقة المتبعة في تحضير الأسلاك و الأوراق النانومترية..... |
| 57 | 4.II | مرحلة توظيف الأنابيب النانومترية..... |
| 37 | 2.II | الأجهزة المستعملة..... |
| 37 | 0.2.II | تقنيات القياس و التحليل..... |
| 38 | 2.5.II | التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه..... |
| 39 | 3.2.II | المجهر الإلكترونيالماسح..... |
| 45 | 4.2.II | تقنية تحليل بمطيافية الالكترونات المضاءة بالأشعة السينية..... |
| 44 | 5.2.II | مطيافية Raman..... |
| 42 | 6.5.II | مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية..... |
| 42 | 7.5.II | جهاز Potentiostat/ Galvanostat..... |
| 42 | 1.7.5.II | اختبار الكهروكيميائية الضوئية..... |
| 46 | 2.7.5.II | اختبار التيار بدلالة الزمن..... |
| 46 | 3.7.5.II | اختبار شحن-تفريغ..... |
| 46 | 4.7.5.II | مطيافية الممانعة الكهروكيميائية..... |
| 47 | 8.5.II | جهاز الإضاءة الشمسية..... |

| | |
|----|--|
| 47 | 9.2.II الميزان |
| 47 | 01.2. II الفرن الكهربائي |
| 48 | 00.2. II جهاز الأمواج فوق الصوتية. |
| 48 | 05.2. II جهاز الخلط المغناطيسي |

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

| | |
|----|--|
| 49 | 0.III التحليل بالأشعة السينية. |
| 21 | 5.III التحليل بالأشعة تحت الحمراء |
| 21 | 3.III البنية المجهرية |
| 20 | 4 . III التحليل بمطيافية Raman |
| 25 | III . 2 الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة بالحديد |
| 25 | III . 0.2 الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة بالحديد المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية |
| 25 | III . 0.0.2 التحليل بالأشعة السينية |
| 23 | III . 5.0.2 التحليل بواسطة Raman |
| 24 | III . 3.0.2 التحليل بمطيافية الالكترونات المضاءة بالأشعة السينية (XPS) |
| 22 | III . 5.2.3 ترصيع الأنابيب النانومترية بأكسيد الحديد باستخدام الغمر |
| 22 | III . 0.5.2 التحليل بالأشعة السينية |
| 26 | III . 5.5.2 البنية المجهرية |
| 27 | III . 3.5.2 التحليل بواسطة Raman |
| 28 | III . 4.5.2 التحليل بتقنية XPS |
| 29 | III . 3.2 الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم والمرصعة بالحديد بطريقة الغمر و الملدنة عند 700°C |
| 29 | III . 0.3.2 التحليل بالأشعة السينية |
| 61 | III . 5.3.2 التحليل بمطيافية Raman |
| 65 | III . 3.3.2 التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية |
| 63 | III . 4.3.2 التحليل بالأشعة تحت الحمراء |
| 63 | III . 2.3.2 التحليل بمطيافية Raman |
| 64 | III . 6.3.2 الكهروكيميائية الضوئية |
| 68 | III . 6 الأنابيب النانومترية لثينانات الباريوم المطعمة بالحديد |
| 68 | III . 0.6 التحليل بانعراج الأشعة السينية |
| 71 | III . 5.6 البنية المجهرية |

| | |
|-----|--|
| 73 |Raman 3.6. III التحليل بمطيافية |
| 74 |اختبار الفولطا موغرامية الدورية. 4.6.III |
| 77 |المركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{NTs}$. 7. III |
| 77 |التحليل بانعراج الأشعة السينية. 1.7. III |
| 78 |تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه. 5.7. III |
| 79 |Raman 3.7. III التحليل بمطيافية |
| 81 |البنية المجهرية. 4.7. III |
| 81 |التحليل بتقنية EPMA للمركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$. 2.7. III |
| 80 |التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية. 6.7. III |
| 85 |التحليل بتقنية XPS. 7.7. III |
| 83 |اختبار الكهروكيميائية الضوئية. 8.7. III |
| 82 |الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بأكسيد الحديد. 8.III |
| 82 |التحليل بانعراج الأشعة السينية. 0.8. III |
| 86 |البنية المجهرية. 5.8.III |
| 88 |Raman 3.8. III التحليل بواسطة |
| 89 |التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية. 4.8. III |
| 89 |التحليل بتقنية XPS. 2.8. III |
| 93 |اختبار الكهروكيميائية الضوئية. 6.8. III |
| 92 |اختبار الممانعة. 7.8.III |
| 98 |البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و تطبيقاتها. 9.III |
| 98 |تحليل انعراج الأشعة السينية. 0.9.III |
| 99 |Raman 5.9.III تحليل مطيافية |
| 010 |البنية المجهرية. 3.9. III |
| 014 |مقارنة بين مختلف البنى النانومترية عند معالجتها في الفرن في الهواء و في الفراغ. 01. III |
| 014 |Raman 0.01.III التحليل بمطيافية |
| 016 |التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمختلف البنى النانومترية المعالجة حراريا في الفراغ و في الهواء. 5.01. III |
| 016 |التحليل بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمختلف البنى المعالجة حراريا في الهواء. 0.5.01.III |
| 017 |التحليل بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمختلف البنى المعالجة حراريا في الفراغ. 5.5.01.III |
| 017 |التحليل بتقنية XPS لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم. 3.01. III |

| | |
|-----|--|
| 017 | طيف الكربون 0.3.01.III |
| 018 | طيف الأوكسجين 5.3.01.III |
| 019 | طيف التيتانيوم 3.3.01.III |
| 001 | 4.01. III اختبار الكهروكيميائية الضوئية لمختلف بنى أكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ..... |
| 004 | 2.01.III اختبار ممانعة مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم بعد المعالجة في الفراغ و في الهواء..... |
| 004 | 0.2.01 .III مقارنة بين اختبار الممانعة للعينات المعالجة حراريا في الهواء وفي الفراغ (في الظلام)..... |
| 002 | 5.2.01.III اختبار الممانعة لمختلف البنفسفي الظلام و أثناء الإضاءة..... |
| 051 | الخلاصة..... |
| 053 | قائمة المراجع..... |
| 058 | قائمة المصطلحات..... |

اهتم الباحثون في السنوات الاخيرة بتحضير مختلف المواد على المستوى النانومتري، الذي غالبا ما يؤدي إلى تغير الخصائص الجوهرية للمادة و لقد شهدت أيضا البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) بالتحديد الكثير من جهود الباحثين لما تتميز به هذه الأخيرة من خصائص فريدة و مجالات تطبيقية متعددة ، إذا تكمن أهميتها أساسا في كونها مواد ذات حزمة طاقة ممنوعة كبيرة مكنتها من أن تستعمل في مختلف التطبيقات مثل: الخلايا الشمسية، المتحسسات الكيميائية، الكواشف الضوئية و منها الكواشف فوق البنفسجية، المحفزات. المادة المستعملة على نحو واسع في المحفزات هي مادة أكسيد التيتانيوم كونه غير مكلف و مقاوم للتآكل و مستقر.

استقطبت الأنابيب و الألياف النانومترية الكثير من جهود الباحثين لما تتميز به من خصائص فريدة و مجالات تطبيقية متعددة و خاصة الأنابيب و الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم بحيث يوجد تنافس شديد بين الباحثين للوصول إلى أفضل الخصائص و هذا بسبب التأثير التكنولوجي الفريد المتوقع على تركيب المادة و أحسن الخواص مثل تأثيرات أبعاد الحجم .

توجد عدة طرق لتحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و هي طريقة الأكسدة المصعدية، Sol-Gel، المعالجة الحرارية المائية، حيث توجد أبحاث عديدة استعملت هذه الطرق لتحضير الأنابيب النانومترية. أبحاث عديدة أجريت كان هدفها الحصول على أحسن الشروط و أحسن الأنابيب النانومترية باستعمال الطرق السالفة الذكر و تطعيم هذه الأنابيب لاستعمالها في مختلف المجالات التطبيقية، أما بالنسبة للألياف، الأسلاك و الأوراق النانومترية فهي تحضر غالبا بطريقة المعالجة الحرارية المائية و التي أصبحت مؤخرا محط أنظار الباحثين. هذه المذكرة هي أحد تلك الأبحاث التي تصب في نفس القالب بحيث تركز على تحضير مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و توظيفها أو ترصيعها بأحد الأكاسيد المعدنية و هو أكسيد الحديد و هذا بالنسبة للأنابيب و الألياف النانومترية ، حيث المرحلة الأولى من العمل حضرت بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية المائية أما المرحلة الثانية فهي مرحلة التوظيف أو الترصيع باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية، الرش المهبطي و الغمر. كما سوف نقوم بدراسة مختلف البنى النانومترية المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ بهدف دراسة التغييرات الناتجة عن هذه العملية.

تتضمن هذه المذكرة ثلاث فصول حيث:

الفصل الأول يتضمن نظرة عامة عن المواد النانومترية، آليات تشكيل البنى النانومترية و مختلف الطرق المستعملة في تحضير هذه البنى النانومترية .

الفصل الثاني يتطرق إلى المواد الأولية المستعملة و طرق تحضير البنى النانومترية المحضرة في هذه الدراسة بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية المائية و توظيفها أو ترصيعها و ذلك باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية، الرش المهبطي و

مذخل عام

الغمر، وكذلك التطرق إلى الأجهزة و تقنيات التحليل المستعملة في تحضير البنى النانومترية و دراسة الخصائص البنيوية و البصرية وغيرها .

الفصل الثالث خصص لدراسة و مناقشة النتائج المتحصل عليها و الذي ينقسم إلى ثلاثة أجزاء:

الجزء الأول يتضمن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة أو المرصعة بأكسيد الحديد و ثم بالباريوم و الحديد معاً، و أخيراً المرصعة بالكالسيوم.

الجزء الثاني يتضمن الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بأكسيد الحديد.

الجزء الثالث يتضمن مقارنة بين مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم عند المعالجة الحرارية في الهواء و في الفراغ .

الفصل الأول

عموميات حول البنى النانومترية

المدخل

ينقسم هذا الفصل إلى قسمين :

القسم الأول يتضمن مختلف البنى النانومترية و آليات

تشكيل هذه البنى.

القسم الثاني يتضمن الطرق المتبعة في تحضير البنى

النانومترية.

I. مقدمة

خلافاً لما يحدث عند تحضير وتصنيع المواد على المستوى المرئي ، فإن الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة الخام المستخدمة في تحضير المواد النانومترية، تلعب دوراً هاماً للغاية في خصائص المادة النانومترية الناتجة. تتركب المواد عادة من مجموعة من الجزيئات و التي تحتوي على عدد من الذرات و قد تكون هذه الجزيئات مرئية أو غير مرئية للعين المجردة بناء على حجمها، و يمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب. فقد اكتشف العلماء أن بعض المركبات عندما تصنع بأحجام نانومترية فإنها تكتسب خواص فريدة لا تتوفر لها عندما تكون في الحجم الملموس، فعلى الرغم من تطابق التكوين الكيميائي في الحالتين إلا أن المادة النانومترية المتناهية في الصغر تكتسب صفات وخواص كهربائية و ضوئية و مغناطيسية استثنائية نتيجة للترتيب الجديد الذي تأخذه الذرات.

I. 0 المواد النانومترية (Nanomaterials)

تهتم حقول تقنية النانو القائمة على مدخل علم المواد، و تهتم كذلك بدراسة المواد و السمات الشكلية (المورفولوجيا) على مستوى نانومتري، وخصوصاً تلك التي لها سمات خاصة نابعة من أبعادها النانومترية الحجم. ويعرف عادة "نطاق النانو" بأنه أصغر من (واحد من عشرة) من الميكرومتر في بعد واحدٍ على الأقل [1]، و إن كان هذا المصطلح أحياناً يستخدم أيضاً لمواد أصغر من واحد ميكرومتر. يمكننا تعريف المواد النانومترية بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر و 100 نانومتر وقد أدى صغر أحجام و مقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على 100 نانومتر و أن تتوفر بها صفات و خصائص شديدة التمييز لا يمكن أن تكون موجودة في المواد التقليدية .

I. 5 تصنيف المواد النانومترية و تطبيقاتها

I. 1.5 المواد النانومترية أحادية الأبعاد

المواد النانومترية أحادية الأبعاد هي المواد التي يقل أحد مقاييس أبعادها عن 100 نانومتر (أي التي لها بعد نانومتري واحد فقط) مثل الأنابيب النانومترية كأنايب الكربون النانومترية (Carbon Nanotubes)، الأسلاك النانومترية (Nanowires) و الألياف النانومترية (Nanofibers). و تستخدم أنابيب الكربون النانومترية كمواد داعمة ومقوية لقوالب الفلزات لرفع قيم صلابتها وتحسين خواصها الميكانيكية، كما أنها تجمع خواص فريدة أخرى مثل القدرة الفائقة على التوصيل الحراري والكهربائي. و علاوة على خواصها الكيميائية المتميزة. و تستخدم الأنابيب و الأسلاك النانومترية في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية و الشرائح الإلكترونية و أجهزة الاستشعار و الأجهزة الإلكترونية الدقيقة [2-4].

2.5. I المواد النانومترية ثنائية الأبعاد

و هي المواد التي يقل فيها مقياس بعدين من أبعادها عن 100 نانومتر ومن أمثلة هذه المواد الأوراق النانومترية (nanosheets)، الجدران النانومترية (nanowalls)، الصفائح النانومترية (nanoplates)، الأفراس النانومترية (nanodisks) و الرقائق أ و الأغشية (Layers Thin) المستخدمة في طلاء أسطح (Surface Nanocoating)، المنتجات الفلزية بطبقة نانومترية بغرض حمايتها من الصدأ أو تلك الأفلام رقيقة السمك (Thin Films) المستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية بهدف وقايتها من التلوث (حمايتها من الميكروبات) و التلف، كذلك تصنع مواد أشباه الموصلات المختلفة مثل رقائق السيليكون لتوظيفها في صناعة الخلايا الشمسية [2-4].

I . 5.3 المواد النانومترية ثلاثية الأبعاد

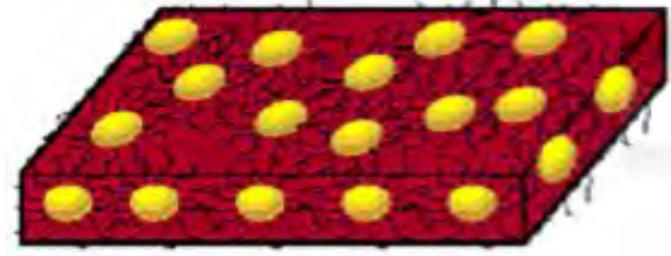
و هي المواد التي يكون أبعادها الثلاثة لا تزيد عن 100 نانومتر و تكون في صورة لفائف نانومترية (nanocoils)، مخروط نانومري (nanocoils)، كريات نانومترية (Nano Spheres) أو حبيبات نانومترية و في صورة مساحيق فائقة النعومة و تتعدد استخداماتها في المجالات و التطبيقات التكنولوجية الحديثة. فعلى سبيل المثال تتوافر الآن في الأسواق مساحيق حبيبات نانومترية لأكاسيد الفلزات ذات أهمية اقتصادية كبيرة حيث تدخل أكاسيد الفلزات مثل أكسيد السيليكون (SiO_2)، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الألمنيوم وكذلك أكسيد الحديد في قطاع صناعة الإلكترونيات و مواد البناء و الطلاء. تلعب حبيبات الذهب النانومترية دورا هاما في القضاء على الأورام الخبيثة في جسم الانسان من خلال محاصرة سلاسل الأحماض النووية للأورام و الفيروسات التي تهدد جسم الإنسان [2-4].

I . 3 أشكال البنى النانومترية

و يمكن تصنيع البنى النانومترية على عدة أشكال وذلك بناء على الاستخدام المقرر لهذه المواد، توجد عدة بني وهي:

I . 0.3 النقاط الكمية (Quantum dots)

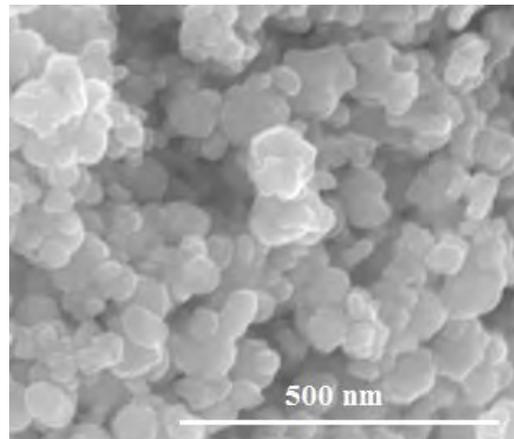
عبارة عن تركيب نانومري شبه موصل، يتراوح إبعاده ما بين 2 إلى 10 نانومتر، و هذا يقابل 10 إلى 100 ذرة في القطر الواحد أو تقريبا 100 إلى 100000 ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة. وتقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ أو الأكسبتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من الكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ). و عندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي 10 نانومتر فإنه يمكن رصف 3 ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض إصبع إبهام الإنسان كما مبين في الشكل 1.I [6،0].



الشكل 0.1: نقاط كمية متحدة مكونة شريحة من البوليمر

5.3.1 الجسيمات النانومترية (Nanoparticles)

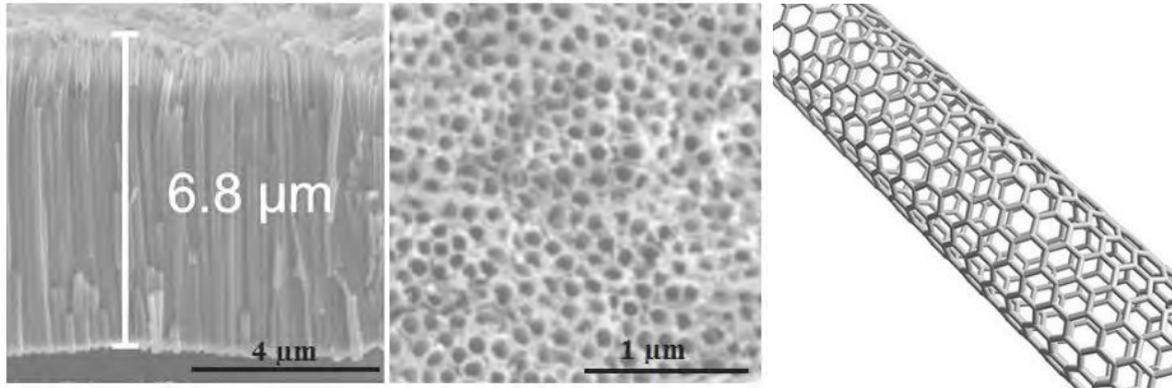
على الرغم من أن كلمة الجسيمات النانومترية حديثة الاستخدام إلا أن هذه الجسيمات كانت موجودة في المواد المصنعة أو الطبيعية منذ زمن قديم. يمكن تعريف الجسيمات النانومترية على أنها عبارة عن تجمع ذري أو جزئي ميكروسكوبي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزئي) إلى مليون ذرة، مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريباً بنصف قطر أقل من 100 نانومتر (كما مبين في الشكل 2-1). عندما يصل حجم الجسيمات النانومترية إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي (quantum well)، أما عندما يكون حجمها النانومتري في بعدين فتسمى السلك الكمي (quantum wire)، و عندما تكون هذه الجسيمات بحجم النانو في ثلاثة أبعاد فإنها تعرف بالنقاط الكمية (quantum dots). ولابد من الإشارة هنا إلى أن التغير في الأبعاد النانومترية في التركيبات الثلاثة السالفة الذكر سوف يؤثر على الخصائص الإلكترونية لها، مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانومترية. تكتسب الجسيمات النانومترية أهمية علمية حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري و الجزئي، حيث تحتوي هذه الجسيمات في العادة على 106 ذرة أو أقل، أما الجزئي فإنه يمكن أن يحتوي على 100 ذرة أو أقل وقد يصل نصف قطرة إلى أكثر من نانو متر واحد. ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة للجسيمات النانومترية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة [16,0,1].



الشكل 5-1: جزيئات نانومترية لأكسيد الزنك [7].

3.3.I الأنابيب النانومترية (Nanotubes)

تصنع الأنابيب النانومترية، أحياناً، من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الفاناديوم، أكسيد التيتانيوم. وتعد أنابيب الكربون النانومترية التي اكتشفت عام 1991م أكثر أهمية نظراً لتكبيها المتماثل وخصائصها المثيرة و استخدامها الواسعة في التطبيقات الصناعية و العلمية، و في الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، و الأجهزة الطبية الحيوية. يمكن وصف أنابيب الكربون على أنها عبارة عن شرائح من الجرافيت يتم طيها حول محور ما لتأخذ الشكل الأسطواني حيث ترتبط ذرات نهايتي الشريحة مع بعضها لتغلق الأنبوب. تكون إحدى نهايتي الأنبوب في الغالب مفتوحة والأخرى مغلقة على شكل نصف كرة، كما قد يكون جدار الأنبوب فردي الذرات وتسمى في هذه الحالة بالأنابيب النانومترية وحيدة الجدار (singl wall nanotube)، أو ثنائي أو أكثر وتسمى الأنابيب المتعددة الجدار (multi wall nanotube) و يتراوح قطر الأنبوب بين أقل من نانومتر واحد إلى 100 نانومتر (أصغر من عرض شعرة رأس بمقدار 00000 مرة)، أما طوله فقد يصل إلى 100 ميكرومتر ليشكل سلكاً نانومترياً. للأنابيب النانومترية عدة أشكال فقد تكون مستقيمة، لولبية، متعرجة، مخروطة وغير ذلك. كما أن لهذه الأنابيب خصائص غير اعتيادية من حيث القوة، الصلابة و التوصيلية الكهربائية وغيرها [8،6،0]. و الشكل 3-I يمثل الأنابيب الكربون النانومترية و الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم.

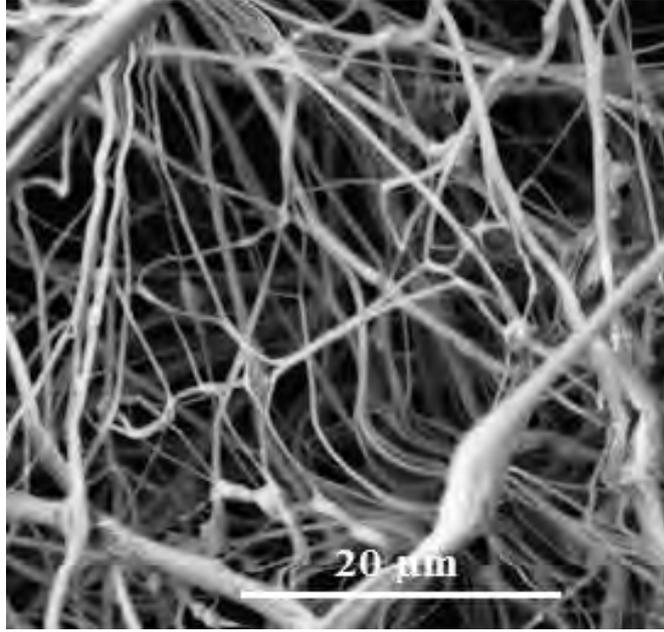


الشكل 3-I: (أ) صورة بالمجهر المساح للأنابيب الكربون النانومترية، (ب) الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و (ج) مقطع جانبي للأنابيب النانومترية [9].

4.3.I الألياف النانومترية (Nanofibres)

لاقت الألياف النانومترية اهتماماً كبيراً مؤخراً لتطبيقاتها الصناعية. وقد اكتشف العديد من أشكالها كالألياف السداسية و الحلزونية و الألياف الشبيهة بحبة القمح. إن الجزء الجانبي للألياف النانومترية اللولبية أو الأنبوبي له شكل سداسي، ومن أشهر الألياف النانومترية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات. إن نسبة مساحة السطح كبيرة في حالة الألياف النانومترية و نفس الشيء للأنابيب النانومترية، حيث أن عدد ذرات السطح كبير مقارنةً بالعدد الكلي، وهذا يكسب الألياف خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة و قوة

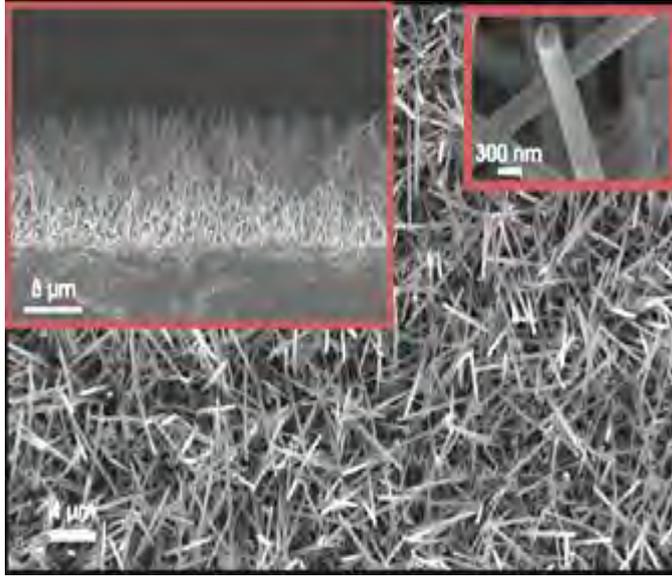
الشد وغيرها مما يؤهلها بلا منافس لاستخدامها كمرشحات في تنقية السوائل أو الغازات، و في الطب الحيوي و زراعة الأعضاء كالمفاصل ونقل الأدوية في الجسم و لاسيما بعد تطوير طرق التحضير. هناك أكثر من طريقة لتحضير الألياف البوليمرية (كما في الشكل I-4)، من أشهرها التدوير الكهربائي (electrospinning) ولا زالت تواجه العديد من الصعوبات للتحكم بخصائص الألياف الناتجة كاستقامتها و تراصفها [6،0]، كما توجد ألياف للأكاسيد (أكسيد التيتانيوم) التي تحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية [10].



الشكل I-4: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للألياف النانومترية [11].

2.3.I الأسلاك النانومترية (Nanowires)

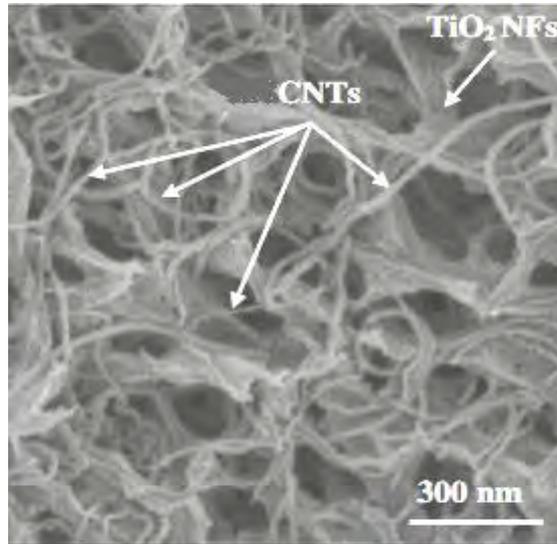
هي أسلاك بقطر قد يقل عن نانومتر واحد وبأطوال مختلفة أي بنسبة طول إلى عرض يزيد عن 1000 مرة. لذا فهي تلحق بالمواد ذات البعد الواحد (الشكل I-0)، وكما هو متوقع فهي تفوق على الأسلاك التقليدية، وذلك بسبب أن الإلكترونات تكون محصورة كميًا باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المادة الحجمية [6،0].



الشكل I-2: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأسلاك النانومترية [12].

6.3.I المركبات النانومترية (Nanocomposites)

هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانومترية خلال تصنيع تلك المواد و نتيجة لذلك فإن المادة النانومترية تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها. فعلى سبيل المثال، يؤدي إضافة أنابيب الكربون النانومترية (CNTs) إلى تغيير خصائص التوصيلية الكهربائية و الحرارية للمادة. و قد يؤدي إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانومترية إلى تحسين الخصائص الضوئية وخصائص العزل الكهربائي و كذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة و القوة [6،13] (الشكل I-6).



الشكل I-6: مركب نانومتري للأنابيب الكربون النانومترية على الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO₂NFs) [14]

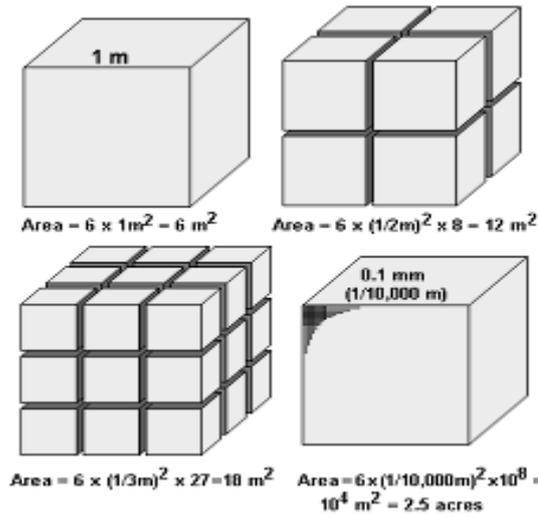
4.I أهمية المواد النانومترية

يزداد الاهتمام بالمواد النانومترية لخواصها المميزة و الجديدة حيث عندما يكون حجم المادة أقل من 100 نانومتر تظهر لها خواص جديدة و مختلفة في الكثير من الأحيان لخواصها المعروفة في صورتها الكبيرة. و يعود هذا الاختلاف في الخواص إلى سببين أساسيين هما:

1. مساحة السطح النوعي

2. تأثير الكم

لتوضيح أهمية مساحة السطح في المواد النانومترية نتخيل مكعب طول ضلعه 1 cm، فيكون حجم المكعب هو 1 cm^3 و المساحة الكلية لأوجه المكعب هي 6 cm^2 و عند تقسيم هذا المكعب لجزئين فإن مساحة أسطحه سوف تساوي 8 cm^2 مع بقاء حجمه ثابتا و تخيل ماذا يحدث لو تم تقسيم المكعب لمليون جزء فإن مساحة أسطح جميع المكعبات الصغيرة سوف تكون هائلة بالنسبة لحجمه و هذا يعني أن الذرات تصبح أكثر على سطح المادة كلما قسمت المادة لأجزاء أدق كما هو مبين في الشكل I-7.



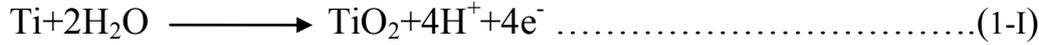
الشكل I-7: زيادة المساحة السطحية مع تقسيم المكعب لعدة أجزاء [10].

و بالنسبة لتأثير الكم يظهر بوضوح أن هذه المواد لم تعد تخضع لقوانين الفيزياء الكلاسيكية لأبعادها الصغيرة التي تقترب من الأعداد الذرية لذا فأتمها تخضع لقوانين فيزياء الكم و الذي ينعكس على خواصها. عندما تزداد مساحة سطح المادة فإن عدد الذرات الموجودة على السطح تزداد، و هذا يعمل على زيادة تفاعل المادة و تصبح ذات نشاط كيميائي أعلى. فذرات سطح أي مادة هي المسؤولة عن التفاعلات الكيميائية مع الذرات الأخرى لامتلاكها إلكترونات غير مقيدة داخل المادة. و هذا ما يفسر فعالية و نشاط أي مادة نانومترية عن حالتها العادية و كذلك تغير خواصها الكهربائية و المغناطيسية و الحرارية و الميكانيكية [10].

2.I آلية تشكيل البنى النانومترية ونموها

0.2.I آلية تشكيل الأنابيب النانومترية

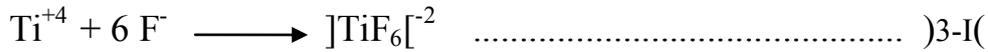
ينمو على سطح المعدن (المصعد) طبقة كثيفة من الأكسيد، و هذه الأخيرة هي عبارة عن الأنابيب النانومترية التي تشكلت بمنهجية بسيطة، بحيث تشكيل الأكسيد يوافق معادلة التفاعل (1-I):



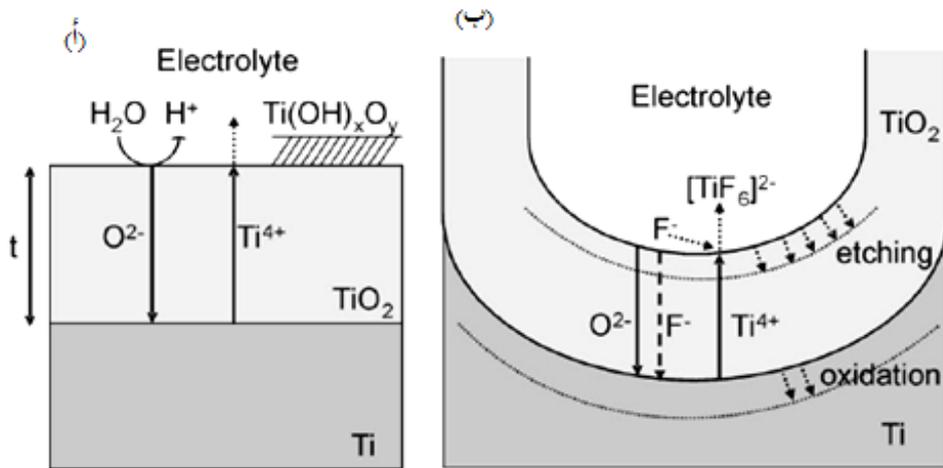
و الانحلال الكيميائي لأكسيد يليه إذابة الفلوريد و بالتالي يعطي المركب المعقد $[\text{TiF}_6]^{-2}$ المبين في المعادلة التالية:



عند الحصول على المركب المعقد يليه مباشرة حدوث تدفق عالي في انتقال الكاتيونات نحو المحلول الكهربائي إلى السطح البيني للأكسيد :



يصف التفاعل (1-I) نمو الأكسيد على سطح المعدن و ذلك بطريقة الأكسدة المصعدية، و التفسير موجود في الشكل 8-I أ (المحلول خالي من الفلوريد). نوع الأكسدة التي تتفاعل مع المعدن هي أيونات O^{2-} (انطلاقاً من H_2O) لتكوين طبقة الأكسيد. أيضا نمو الأكسيد يكون بواسطة سيطرة الحقل المساعد لانتقال الايونات (O^{2-} و أيونات Ti^{4+}) وهذا من خلال تزايد الأكسيد بحيث هذه العملية تحدث تحت جهد مستمر. الحقل داخل الأكسيد ينقص تدريجيا مع زيادة سمك هذا الأخير، هذه العملية محددة ذاتيا (self-limiting).



الشكل 8-I: التمثيل التخطيطي لتأين التيتانيوم (أ) في غياب الفلوريد (يؤدي إلى نمو الطبقات المستوية (الأفقية)) و (ب) في وجود الفلوريد (يؤدي إلى نمو الأنابيب) [16].

يبين الشكل I-8 أ منحنى التيار بدلالة زمن تأين التيتانيوم (Ti) في المحلول الكهربائي الخالي من الفلوريد . يؤدي الانخفاض الشديد في التيار الكهربائي إلى اضمحلال تيار أسي وبالتالي نمو طبقة أكسيد مكدسة مع سمك دقيق، تصل أيونات Ti^{4+} إلى سطح الأكسيد/ المحلول الكهربائي، وتترسب طبقة الهيدروكسيد في أغلب المحلول الكهربائي [17]، و عادة هذه الطبقة تكون مهلهلة النسيج "رخوة" (loose) و يسهل احتراقها وبالتالي لا تساهم في تأثير الحقل، لكن تؤدي إلى تأخير انتشار التأثيرات في وجود أيونات الفلوريد، كما هو مبين في الشكل I-8 ب .

يرجع هذا للدرجة الأولى إلى تأثيرين سلبيين لأيونات الفلوريد:

(أ) القدرة على إذابة TiF_6^{-2} في الماء، الموافق للمعادلة (I-2).

(ب) نصف قطر الأيونات صغير .

قدرة تكوين TiF_6^{-2} تؤدي إلى هجوم كيميائي مستمر (الإذابة) لأجل تشكيل TiO_2 و يمنع ترسيب $Ti(OH)_xO_y$. أثناء

قدوم أيونات Ti^{4+} إلى واجهة الأكسيد، يمكن تذويب TiF_6^{-2} حسب التفاعل (I-3)، قبل التفاعل تترسب طبقة

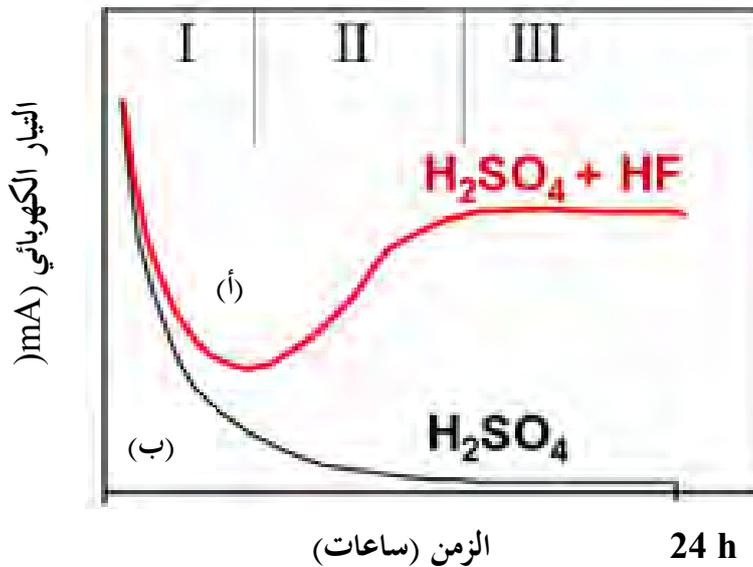
$Ti(OH)_xO_y$ ، و نتيجة لذلك منحنى التيار الكهربائي بدلالة الزمن للمحلول الكهربائي الذي يحتوي على الفلوريد (شكل I-9 أ)

ينحرف بسبب الحقل العالي، هذا هو بعد الاضمحلال الأسي الابتدائي (المرحلة I) يزداد من جديد (المرحلة II)، مع العلم أن هناك

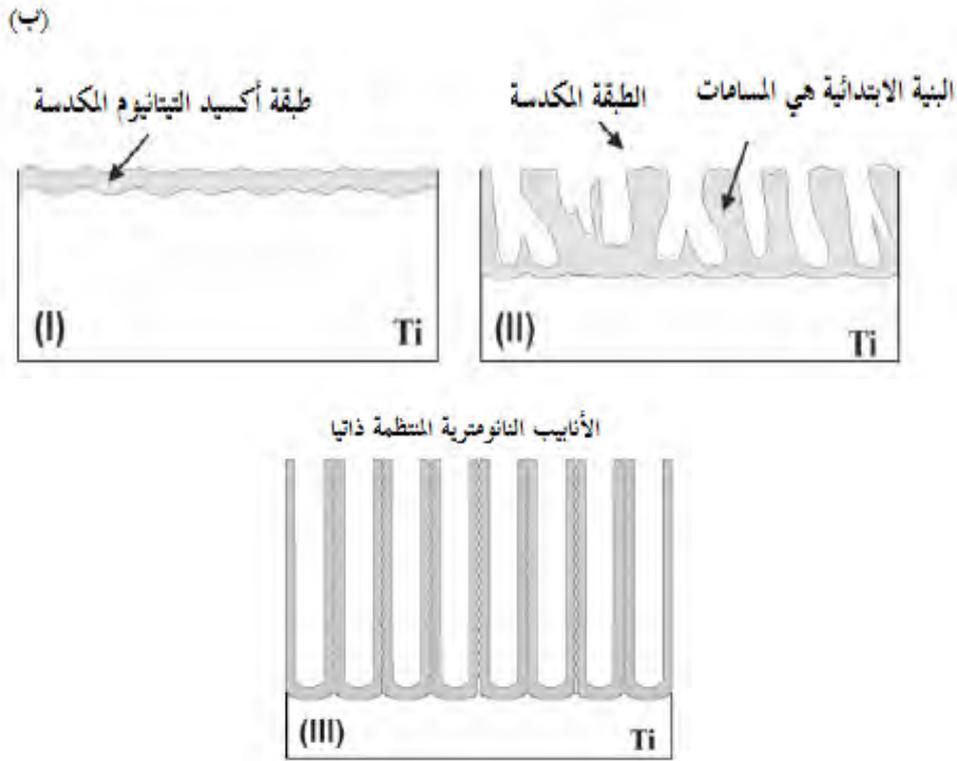
فترة زمنية أخيرة، و هي قصيرة و هذا ناتج عن ارتفاع تركيز الفلوريد. و من ثم يبقى التيار الكهربائي في حالة شبه مستقرة (المرحلة

III) بحيث في هذه المرحلة الثابتة، يزداد التيار الكهربائي مع زيادة تركيز الفلوريد [18]. و عادة، هذا السلوك ينسب إلى مختلف

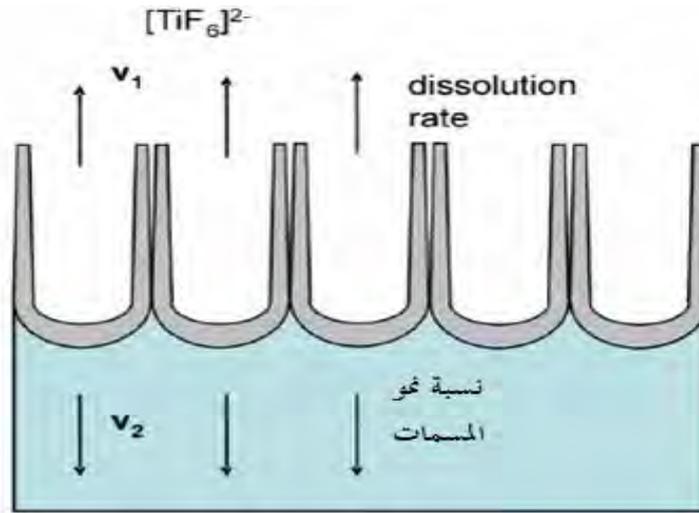
مراحل عملية تشكيل المسامات (porous)، كما هو مبين في الشكل I-9 ب.



الشكل I-9: (أ) وصف انتقال التيار الكهربائي أثناء تأين التيتانيوم بوجود فلوريدات في المحلول (أ) و بدون فلوريد في المحلول (ب) [19].



الشكل I-9 (ب): يوافق تطور مورفولوجيا (علم التشكيل) لأنابيب أكسيد التيتانيوم [19].



الشكل I-9 (ج): الحالة المستقرة متممة بنمو المواضع بنسب متساوية بين سرعة الإذابة (V_1) و سرعة تشكيل أكسيد التيتانيوم

[19] (V_2).

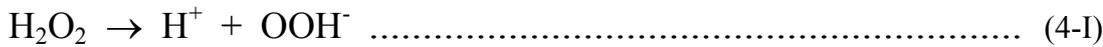
في المرحلة الأولى، يؤدي حاجز الأكسيد المشكل إلى اضمحلال التيار الكهربائي (I) و في المرحلة التالية تبدأ المسامات بالنمو بشكل عشوائي (II) على سطح العينة. تزداد عملية نمو المسامات على العينة و التيار الكهربائي كذلك يزداد بعد القليل من

الوقت. ولذلك، تبدأ المسامات الفردية تتداخل مع بعضها البعض، و تبدأ المنافسة على التيار الكهربائي المتاح فيما بينها و هذا يؤدي إلى أحسن الشروط لتموضع المسامات بالتساوي مع التيار الكهربائي المتاح، و التنظيم الذي يكون تحت ظل ظروف ثابتة التأسيس (المنشأ) (III). المرحلة الابتدائية للمسامات و بالتحديد كما هو مبين في الشكل I-9 ب التي يمكن ملاحظتها [16]. حقيقة إن سمك الطبقة و كثافة التيار الكهربائي يمتد "ينتشر" بقيمة محددة بعد مرور وقت قصير من الاستقطاب و يمكن تفسير مرحلة استقرار التموضع الموصوف في الشكل I-9 ج.

ينمو الأكسيد أثناء عملية الأكسدة (تأين المصعد) المتواصلة و يأخذ الأماكن الداخلية في السطح و الانحلال الكيميائي لطبقات الأكسيد يحدث في نفس الوقت. و تنشأ المرحلة الثابتة عندما تكون نسبة نمو المسامات على سطح المعدني (الأكسيد) مطابقة لنسبة تفاعل انحلال سمك الشريحة (التفاعل مع السطح الخارجي)، هذا التموضع لطبقة الأكسيد (أي طبقة الأنابيب النانومترية) تؤدي إلى تآكل مستمر من سمك عينة التيتانيوم (Ti) أي سمك طبقة الأكسيد تنمو على حساب سمك طبقة Ti. ينبغي أن نلاحظ أن الانحلال الكيميائي لأكسيد التيتانيوم يحدث بالطبع على كامل طول العينة، و بالتالي امتداد الأنابيب (طول الأنابيب) مع الوقت يزداد وكذلك زيادة تشكل الأنابيب (البنية المجهرية)، أي سمك جدران الأنابيب في الأعلى أرق من الأسفل [18،20].

5.2.I آلية تشكيل الألياف النانومترية

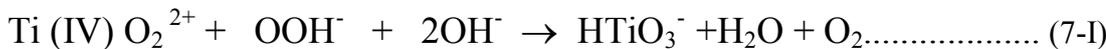
تنمو طبقة كثيفة من الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم على سطح معدن التيتانيوم، التي تتشكل بمنهجية بسيطة التي تتمثل في طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي في محلول يتكون من NaOH و H₂O₂، تتشكل أكسدة OOH⁻ حسب معادلة التفاعل (I-4) [21]:



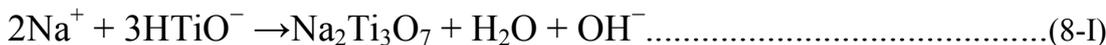
أكسدة التيتانيوم بواسطة OOH⁻ حسب المعادلة (I-0):

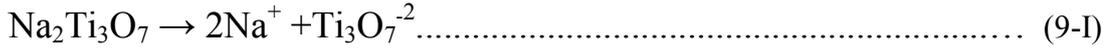


عند إضافة الأساس (NaOH)، التفاعل (I-7) يسرع و يتكون HTiO₃⁻ [22]:

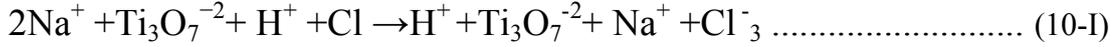


تتشكل تيتانات الصويوم (Na₂Ti₃O₇) وفق المعادلة التالية:





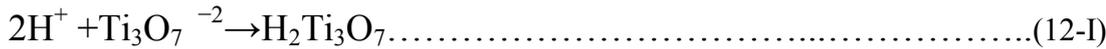
يحدث تبادل أيون أثناء عملية المعالجة بكلور الهيدروجين



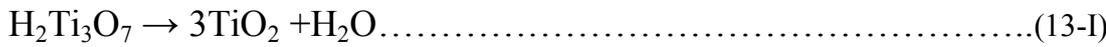
ينتج عن هذه العملية تشكل الملح الذي يذوب في الماء



و في الأخير يتشكل $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



بعد عملية المعالجة الحرارية في الفرن العادي فإن المركب المتشكل يتفكك وفق المعادلة الموالية و يتشكل أكسيد التيتانيوم:

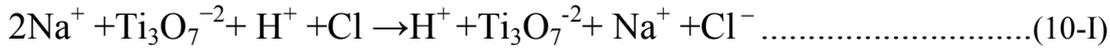


3.2.I آلية تشكيل الأوراق النانومترية

تنمو طبقة كثيفة من الأوراق النانومترية لتيتانات الصوديوم على سطح معدن التيتانيوم، التي تشكلت بمنهجية بسيطة التي تتمثل في طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند 140°C ، بحيث تشكل تيتانات الصوديوم يوافق معادلة التفاعل (14-I) [23]:



يحدث تبادل أيون أثناء عملية المعالجة بكلور الهيدروجين



ينتج عن هذه العملية تشكل الملح الذي يذوب في الماء



و في الأخير يتشكل $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



بعد عملية المعالجة الحرارية في الفرن العادي فان المركب المتشكل يتفكك وفق المعادلة الموالية:



4.2.I آلية تشكيل الأسلاك النانومترية

تنمو طبقة كثيفة من الأسلاك النانومترية لتيتانات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) على سطح معدن التيتانيوم، التي تشكل بمنهجية بسيطة التي تتمثل في طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند 200°C باستعمال NaOH ، و تتحول تيتانات الصوديوم إلى $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ و هذا عند غمر الأسلاك النانومترية بكلور الهيدروجين (HCl) المخفف فيحدث استبدال أيونات Na^+ بأيونات H^+ ، يوافق معادلة التفاعل (19-I) [24]، و بعد عملية المعالجة الحرارية يظهر أكسيد التيتانيوم نوع اناتاز حسب المعادلة (20-I).



6.I أكسيد التيتانيوم

شهد أكسيد التيتانيوم (TiO_2) اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص متميزة و التي يمكن إنجازها فيما يلي:

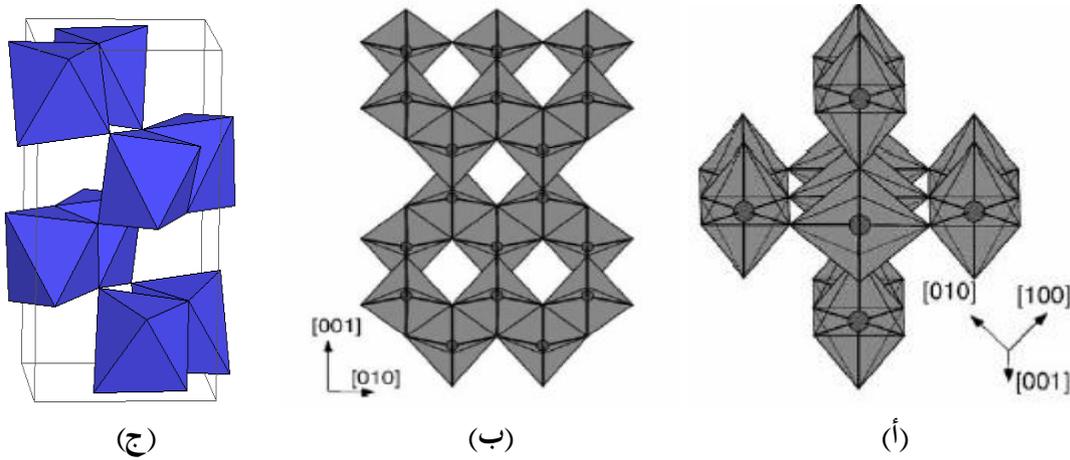
- ❖ يتميز بثابت عازلية مرتفع.
- ❖ يتميز بخصائص ميكانيكية قوية [20].
- ❖ يتميز باستقرار كيميائي [26].

هذا الأخير هو نصف ناقل من النوع n و يتميز بنطاق ممنوع يتراوح بين 3.46 eV و 3.04 eV ، كما لديه مقاومة نوعية عالية تقدر بـ $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ عند درجة الحرارة 25°C ، كما له شفافية عالية في المجال المرئي و انعكاس جيد في مجال الأشعة تحت الحمراء.

أكسيد التيتانيوم هو عبارة عن نصف ناقل، الذي يمكن أن يوجد تحت أشكال بلورية مختلفة: الأناتاز، البروكيت، الروتيل [27،28] في الشروط النظامية درجة حرارة المحيط و الضغط.

يعد تركيب أكسيد التيتانيوم من النوع الروتيل (Rutile) أكثر التراكيب تواجدا و استقرارا حيث يمكن الحصول عليه في جميع درجات الحرارة الأقل من 1870°C و التي تعتبر درجة ذوبان أكسيد التيتانيوم. يتميز طور الروتيل ببنية رباعية الأضلاع (انظر الشكل I-10 أ)، و قد بينت التجارب أن المستوي (110) لطور الروتيل و هو الوجه البلوري البسيط و الأكثر استقرارا، أما طور الأناتاز (anatase) فيتميز ببنية رباعية الأضلاع طويلة في المحور C (انظر الشكل I-10 ب) و الخصائص الميكانيكية لطور البروكيت

(brookite) جد مشابهة لخصائص الروتيل، يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم (Orthorhombique) (انظر الشكل 10-I ج). يكون معدل التحول من طور البروكيت إلى طور الروتيل أسرع بكثير مقارنة بالتحول من طور الأناز إلى طور الروتيل و هذا يفسر ارتفاع حجم مواقع التنوي في طور البروكيت [29]، أما الشروط التي يتم فيها الحصول على طور البروكيت تتمثل في عامل مهم و هو قيمة pH، حيث توصل Hu و آخرون إلى أن الحصول على طور البروكيت يكون عند قيمة pH تتراوح بين 2 و 4، انطلاقا من TiCl_3 و HCl باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند 50°C و المعالج حراريا عند 450°C لمدة ساعتين [29]. كما توصل Deng و آخرون إلى تحضير طور البروكيت بطريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة 24 ساعة انطلاقا من أكسيد التيتانيوم نوع أناتاز و 10 M من NaOH و المعالج حراريا عند 600°C لمدة 4 ساعات [30]. و الجدول 1-I يمثل ملخص معلومات التراكيب البنيوية الثلاث.



الشكل 1-I-01 : البنية البلورية (أ) لطور الروتيل، (ب) الاناتاز و (ج) البروكيت [28].

جدول 1-I-0. ملخص عن معلومات التراكيب البنيوية الثلاث [31].

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

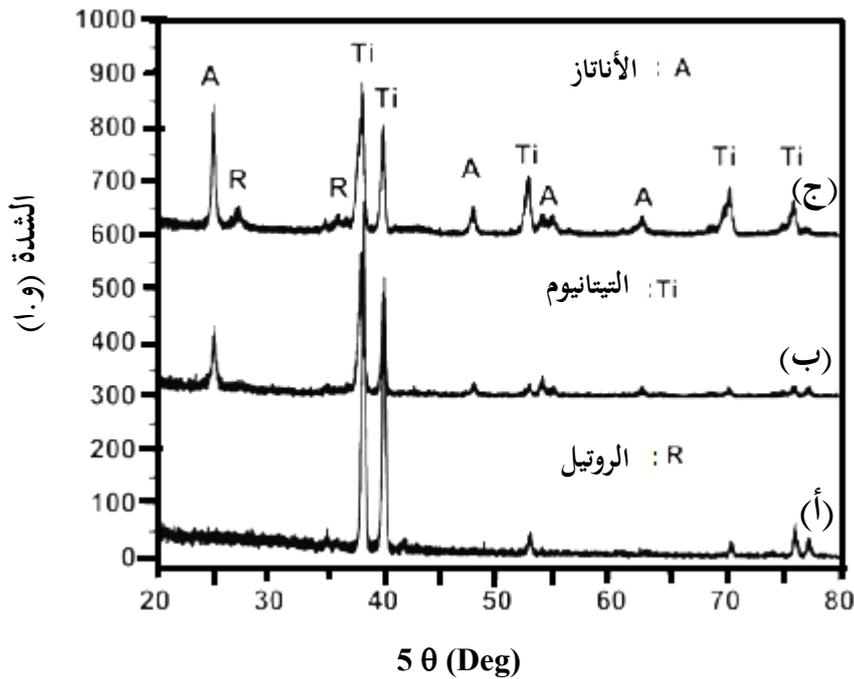
Z: عدد التناسق (la coordinance)

كل التراكيب السالفة الذكر يمكن تحضيرها كشرائح رقيقة، حاليا التراكيب الأكثر تحضيرا للأنايب النانومترية هي الأنازاز و الروتيل، فقد تم تحضيرها بطرق مختلفة (طريقة المعالجة الحرارية المائية [32،33]، الأكسدة المصعدية [34،35]، sol-gel [36-38]، و أما بالنسبة لمركب البروكيت فنحصل عليه بطريقة sol-gel.

7.I بنية الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

عادة عندما تتشكل الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون على شكل بنية غير بلورية (غير متبلورة)، بحيث بينت عدة دراسات بأن بنية الأنايب الغير بلورية يمكن أن تتحول إلى بنية الاناتاز في درجة حرارة أكبر من 280°C تقريبا [39-42] أو نتحصل على تركيب مكون من مزيج بين الروتيل و الاناتاز بالتقريب عند درجة حرارة أكبر من 400°C [40،39].

يبين الشكل 11-I المقارنة بنمط الأشعة السينية (DRX) بين العينة التي حدث عليها تشكيل الأنايب النانومترية دون تعريضها لعملية التلدين (الابلورية) و عينة أخرى تخضع لتلدين تحت درجة حرارة 450°C (اناتاز) و تحت درجة حرارة 550°C (خليط بين طور الاناتاز و الروتيل).



الشكل 00-I: طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المشكلة (أ) الغير بلورية، (ب) المعالجة حراريا عند درجة حرارة 400°C (بلورية) و (ج) المعالجة حراريا عند درجة حرارة 550°C [19].

باستعمال جهاز الأشعة السينية (DRX)، يمكن الحصول على أغلبية الطور اناتاز ذو اتجاه وحيد الذي يتميز بالمستوي (101)، و كذلك توجد مستويات أخرى موجودة فقط بكميات بسيطة مثل (200) و (100). يبدأ النمو البلوري للأنايب عادة

من الأسفل (أسفل الأنبوب) و هذا عن طريق الفاصل البيني (الحد الحبيبي) بين الذرات، و هذا بسبب المنطقة العريضة المتاحة من أجل نمو البلورات بجانب جدار. بعض الأنابيب تنشأ فقط في الأساس على كامل طول المستوي (101) الموجود على طول الجدران ، هذه النقطة تشير إلى إمكانية نمو أنابيب بلورية وحيدة [42،41]. عند زيادة درجة حرارة التلدين لاحظوا بشكل واضح تحول الطور إلى مزيج بين الروتيل و الأناتاز. عند التلدين في درجة حرارة 400 °C تحصلوا على أكسيد التيتانيوم نوع الاناتاز و ذلك عن طريق استعمال تحليل الأشعة السينية، أما عند التلدين عند 000 °C تحصلوا على قمة إضافية جديدة و هي قمة الروتيل، مع العلم أن أغلبية المركب هو مركب الأناتاز، أما بالنسبة لروتيل فكميته قليلة و الحصول عليه يكون عند درجة حرارة عالية انطلاقاً من 000 °C.

8.I طرق تحضير البنى النانومترية

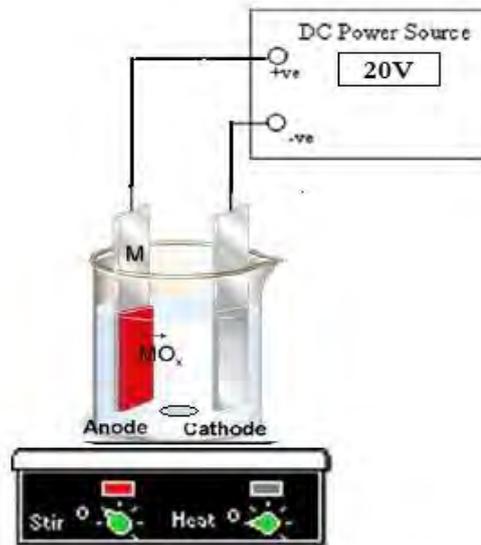
توجد عدة تقنيات لتحضير البنى النانومترية و هي:

0.8.I تقنية الأكسدة المصعدية

هو ترسب مادة (أكسيد) على قطب كهربائي موجب، و ذلك من خلال وضع القطب الموجب (معدن ما) مقابل القطب السالب (جرافيت، بلاتين،...) في محلول مائي تحت توتر مستمر، لكن هذه الأخيرة بدورها تنقسم إلى طريقتين:

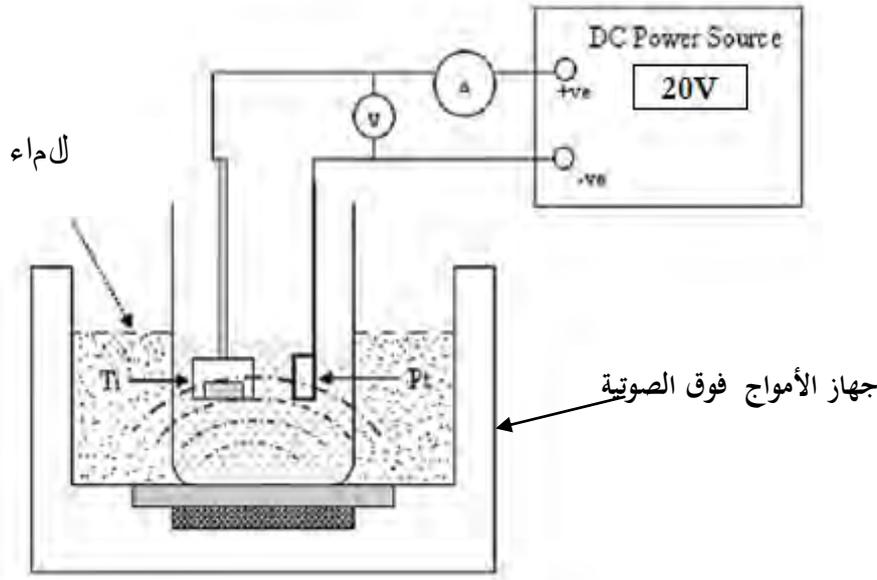
◀ الطريقة الأولى: باستعمال الخلط المغناطيسي (شكل I-12)

◀ الطريقة الثانية: باستعمال جهاز الأمواج فوق الصوتية (شكل I-13)



الشكل I-05: الطريقة الأولى باستعمال الخلط المغناطيسي.

استعملت الأنابيب النانومترية المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال جهاز الأمواج فوق الصوتية في اختبار التحفيز الكهروضوئي، بحيث استعملت لتوليد H_2 الذي نتحصل عليه عن طريق تفكيك الماء. و لقد ثبت أن استخدام الأمواج فوق الصوتية ينتج أنابيب أكثر نقاوة من تلك المحضرة باستخدام الخلط المغناطيسي [43].



الشكل I-03: الطريقة الثانية باستعمال جهاز الأمواج فوق الصوتية [43].

5.8. I تقنية المعالجة الحرارية المائية

تقنية المعالجة الحرارية المائية هي مهمة في تحضير المواد النانومترية (المواد المتناهية الصغر)، لقد أصبحت تقنية المعالجة الحرارية المائية من أهم التقنيات اللازمة لمعالجة المواد، وخاصة بسبب أهمية هذه الطريقة من ناحية البنية النانومترية للمواد، و من أجل تطبيقات التكنولوجيات المختلفة مثل: التحفيز، الخزفيات، الإلكترونيات الممغنطة، الإلكترونيات الضوئية، الطب الحيوي، الفتونات الحيوية..... الخ.

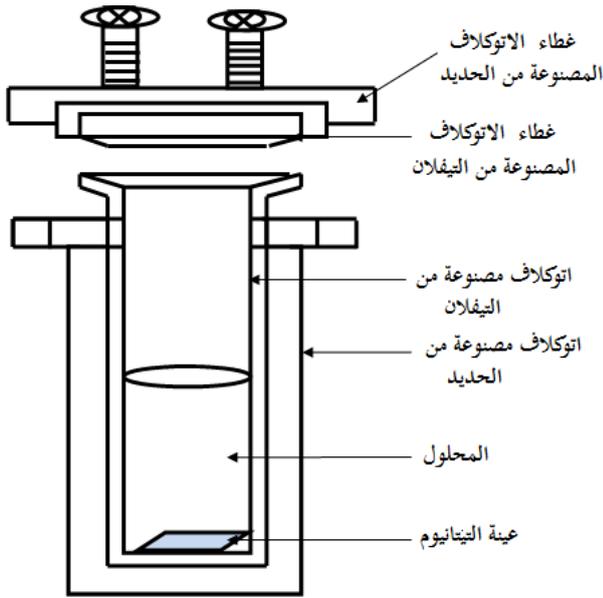
أصل مصطلح تقنية المعالجة الحرارية المائية هو جيولوجي [44]، كان أول من استخدم مصطلح تقنية المعالجة الحرارية المائية هو الجيولوجي البريطاني السيد Roderick Murchison (1871-1792). الماء، درجة الحرارة و الضغط بحيث هذه العوامل تحدث تغيرات معينة تحت شروط محددة، مما يؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة. يمكن تعريف تقنية المعالجة الحرارية المائية بتفاعل غير متجانس في وجود محلول معدن أو mineralizers تحت شروط ضغط عالي و درجة حرارة وذلك بغمر العينة، فتتصل على بلورة المادة، عرف Yashimura و Byrappa المعالجة الحرارية المائية بتفاعل كيميائي غير متجانس في وجود المذيب (سواء مائي أو غير مائي) فوق درجة حرارة الغرفة و ضغط أكبر من 1 atm في نظام مغلق [40]. تستعمل تقنية المعالجة

المائية الحرارية في تحضير أفلام البروفسكيت ذو الصيغة الكيميائية $A^{II}B^{IV}O_3$ وذلك منذ [1989، 47، 46]، و الشكل I-14 يمثل الاوتوكلاف التي تستعمل في طريقة المعالجة الحرارية المائية.

إن طريقة المعالجة الحرارية المائية هي عملية بسيطة و قوية للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة التيتانيوم بحيث تتراوح من المئات النانومترية إلى الميكرومترات [49، 47].

تتميز هذه الطريقة ببعض الايجابيات [100] و هي :

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



الشكل I-04: طريقة المعالجة الحرارية المائية [48].

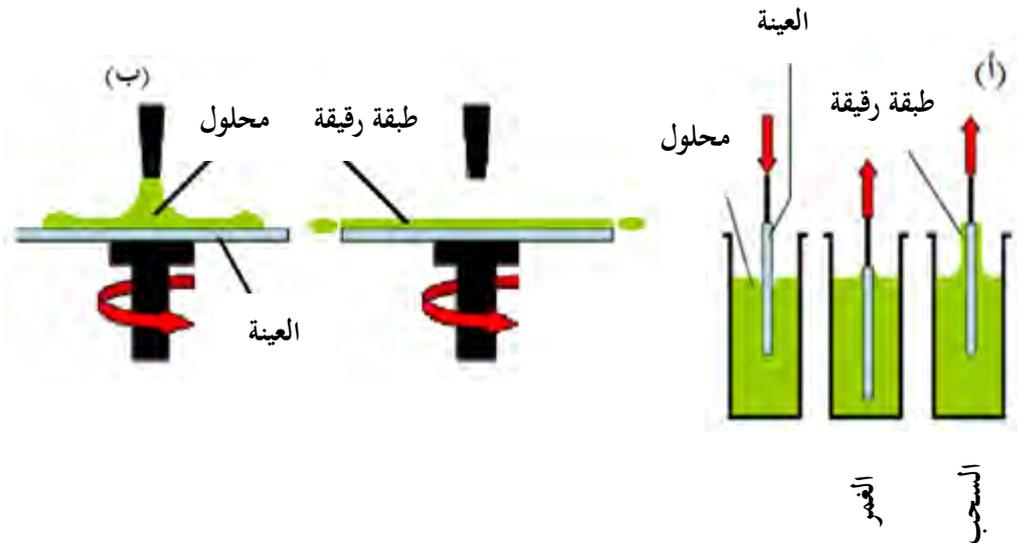
3.8.I تقنية التغطية بالغمر و اللف

هي طريقة مثالية لتحضير الأنابيب النانومترية، المساحيق، الألياف، الشرائح الرقيقة أو لتوظيف، تستخدم هذه الطريقة السوائل أثناء التحضير حيث هذه الطريقة تعتمد على إنشاء شبكة من الأكاسيد بواسطة بلورة (polymérisation) المواد الأولية الجزئية مثل الأملاح المعدنية، تتحول المركبات المعدنية إلى أكاسيد بعد عملية المعالجة الحرارية. الأملاح المعدنية هي أقل تكلفة و سهل جدا التعامل معها مقارنة بأكاسيد المعادن و بالتالي هي بدائل جيدة، إذ يمكن تحويلها بسهولة بواسطة المعالجة الحرارية ، و يمكن تذويبها في أنواع كثيرة من المذيبات العضوية التي تشكل المركبات المعدنية، ومن جهة أخرى الكلوريدات و النترات و أملاح كبريتيد المعادن لها قابلية عالية في الماء أو المذيبات العضوية. يتم الحصول على الطبقات الرقيقة المرسبة بأحد الطريقتين

(شكل I-10)، يتمثل مبدأ عمل طريقة التغطية (الترسيب) بغمر المسند في المحلول حيث الغمر و السحب يكون بسرعة ثابتة بدون اهتزاز في المحيط و في درجة حرارة الغرفة ، كما تسمح هذه الطريقة بالحصول على طبقات عالية الجودة. يتحدد سمك و تجانس الطبقة المرسبة بسرعة السحب.

و تعتبر هذه الطريقة صديقة البيئة، حيث لا ينتج عنها أية منتجات ضارة بالبيئية و تتميز هذه الطريقة ببعض الايجابيات تكمن في [03-01]:

- مرونتها و سهولة خطواتها في إنتاج أنواع مختلفة من المواد النانومترية.
- قدرتها على إنتاج كميات صناعية ضخمة من حبيبات المواد النانومترية متجانسة التركيب و البنية تتمتع بنقاوة عالية تصل إلى 99.99 %.
- تعد الطريقة الأقل تكلفة و الأسرع في عمليات التحضير.
- تنتج من خلالها مواد نانومترية لمعظم السبائك و المواد السيراميكية و المواد المترابطة، عند درجات حرارة منخفضة.
- توظيف مواد أولية سابقة التحضير و منخفضة التكلفة.
- الحصول على طبقة رقيقة متجانسة و ذات نقاوة عالية.
- تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة.
- إمكانية السيطرة على ستوكيومترية الطبقة الرقيقة.
- إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم .



الشكل I-02: أ- طريقة التغطية بالغمر (Dip coating)

ب- طريقة التغطية باللف (spin coating)

الفصل الثاني

الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

المدخل

يتضمن هذا الفصل التطرق إلى:

المواد الأولية المستعملة في هذا العمل لتحضير البنى

النانومترية

مختلف الأجهزة المستعملة في تحضير البنى النانومترية و

أجهزة التحليل المستعملة لدراسة خصائص العينات

المحضرة.

1.II مقدمة

نتطرق في هذا الفصل الى المواد الأولية المستخدمة في هذا البحث و دراسة خصائص المركبات المتحصل عليها من خلال تحليلها بواسطة الأشعة السينية، التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء، التحليل بمطيافية Raman و تحليل العينات بتقنية XPS، كما نتطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة في تحضير البنى النانومترية، وأخيرا التعرف على الأجهزة المستخدمة في التحليل.

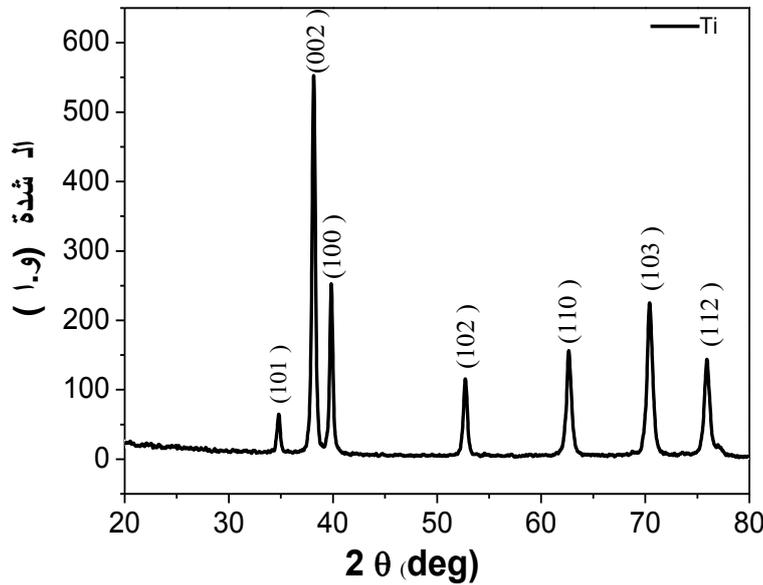
5.II دراسة المواد الأولية المستخدمة

II. 2. 1 المواد الأولية المستخدمة في تحضير الأنابيب النانومترية

0. المادة الأولية (التيتانيوم Ti)

هو عبارة عن صفيحة معدنية نقاوة هذه الأخيرة هي بالتقريب 99%، طيف الأشعة السينية لمعدن التيتانيوم ممثل في الشكل

.1-II



الشكل 1-II: طيف انعراج الأشعة السينية لمعدن التيتانيوم النقي (99%)

5. حمض الهيدروفلوريك (Hydrofluoric acid) هو عبارة عن محلول فلوريد الهيدروجين في الماء، هذا الأخير خطير جدا وشديد

التآكل صيغته الكيميائية هي HF و درجة الانصهار هي 83.55° و درجة الغليان هي 19.5° .

3. فلوريد الصوديوم هو مركب كيميائي له الصيغة NaF، يكون على شكل بلورات مكعبة بيضاء ودرجة الانصهار هي 993° و

درجة الغليان هي 1695° .

4. حمض الفوسفوريك (Phosphoric acid) يسمى أيضاً أورثو حمض الفوسفوريك وهو بالصيغة الكيميائية H_3PO_4 ودرجة الانصهار هي $42.35^{\circ}C$ ودرجة الغليان هي $158^{\circ}C$.

2. الجرافيت (Graphite).

6. الأسيتون (Acetone, 99.97 %, Sigma-Aldrich) يعرف أيضاً بالبروبانول أو كيتون ثنائي الميثيل أو 2-بروبانول أو بيتا كيتو بروبانول أما بالنسبة لصيغته الكيميائية فهي $COCH_3 CH_3$ ، بحيث هذا الأخير هو عبارة عن مركب كيميائي عضوي ينتمي لعائلة الكيتونات ويعتبر أبسط ممثل لهذه العائلة. و الأسيتون هو سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة انصهاره هي $90.4^{\circ}C$ - ودرجة غليانه هي $56.53^{\circ}C$.

7. حمض النيتريك أو حمض الازوت هو حمض معدني قوي صيغته الكيميائية HNO_3 ، شديد التآكل، سام، له القدرة على إحداث حروق خطيرة عديمة اللون في حالة نقاوته، يميل لون العينة إلى الأصفر نتيجة تراكم أكسيد النتروجين و درجة الانصهار هي $^{\circ}C$ و درجة الغليان هي $83^{\circ}C$.

II.5.5 المواد المستخدمة في توظيف أو ترصيع الأنابيب النانومترية

للـ كلورات الحديد الثلاثي (Bioghem Chemopharama Chemicals) ، 99 % (هو مركب كيميائيه الصيغة $FeCl_3$ ، ويكون على شكل بلورات صفراء (سداسي هيدرات) و درجة انصهاره هي $304^{\circ}C$ ودرجة غليانه هي $319^{\circ}C$.

للـ هيدروكسيد الصوديوم (Bioghem Chemopharama Chemicals) ، 97 % (هو مركب قاعدي قوي له الصيغة الكيميائية $Na OH$ و نقطة الانصهار هي $318^{\circ}C$ و الغليان هي $1388^{\circ}C$.

للـ هيدروكسيد الباريوم (Emerck pro analysi) ، 98 % (هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية $Ba(OH)_2$ ، ويكون الشكل التجاري منه على شكل ثنائي هيدرات $BaCl_2 \cdot 8 HO_2$ ، الذي يكون عبارة عن مسحوق بلوري أبيض و درجة الانصهار هي $78^{\circ}C$.

للـ نترات الحديد الثلاثي (Bioghem Chemopharama Chemicals) ، 98.5 % (هو عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة $Fe(NO_3)_9 \cdot 3H_2O$ ، ويكون على شكل بلورات بنفسجية فاتحة و نقطة الانصهار هي $47.2^{\circ}C$.

للـ هيدروكسيد الكالسيوم هو عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة $Ca(OH)_2$ ، ويكون على شكل مسحوق أبيض ناعم و يتفكك عند $512^{\circ}C$.

II.3.2 المواد الأولية المستخدمة في تحضير الألياف النانومترية

* التيتانيوم

- * الإيثانول (Sigma-Aldrich) 99.9 %، هو مركب كيميائي عضوي ينتمي إلى فصيلة الكحوليات له الصيغة الكيميائية C_2H_6O و نقطة الانصهار هي $114.3^{\circ}C$ - و الغليان هي $78.4^{\circ}C$.
- * حمض الأوكزاليك (Laboratory reagents, $C_2H_2O_4$) 99.5 %، هو حمض عضوي قوي وهو عبارة عن بلورات صلبة تذوب في الماء لإعطاء محلول عديم اللون ونقطة الانصهار هي ما بين $101^{\circ}C$ و $102^{\circ}C$.
- * هيدروكسيد الصوديوم
- * الماء الأوكسجيني (ProLabo) 30%، هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية H_2O_2 وهو ذو لون أزرق باهت والذي يبدو عديم اللون في المحاليل الممددة، وهو بشكل طفيف أكثر لزوجة من الماء، نقطة الانصهار هي $27.32^{\circ}C$ - و نقطة الغليان هي $110^{\circ}C$.
- * الماء المقطر
- * كلور الهيدروجين (Carlo Erba) 30 %، و يسمى أيضا محلول مائي لغاز كلوريد الهيدروجين HCl وهو حمض معدني قوي و نقطة الانصهار هي $11^{\circ}C$ - و نقطة الغليان هي $150.2^{\circ}C$.

II.4.5 المواد الأولية المستخدمة في توظيف الألياف النانومترية

- للـ كلورات الحديد (Bioghem Chemopharama Chemicals) 99%
- للـ حمض الخل (Organics Chemicals) 99.7% المعروف أيضا باسم حمض الإيثانويك، وصيغته CH_3COOH ، وهو مركب كيميائي عضوي، درجة انصهاره هي $16.5^{\circ}C$ و درجة الغليان هي $118.1^{\circ}C$.

II.2.5 المواد الأولية المستخدمة في تحضير الأسلاك و الأوراق النانومترية

- * التيتانيوم
- * الاسيتون
- * هيدروكسيد الصوديوم
- * كلور الهيدروجين أو حمض كلور الماء (HCl).
- * الماء المقطر

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم على صفيحة التيتانيوم بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية المائية في الفرن و توظيفها (functionalisation) .
ينقسم هذا العمل إلى مرحلتين :

☞ المرحلة الأولى: تحضير مختلف البنى النانومترية (الأنابيب (Tubes)، الألياف (Fibers)، الأسلاك (Wires) و الأوراق (leafs)) لأكسيد التيتانيوم.

☞ المرحلة الثانية: توظيف أو ترصيع الأنابيب و الألياف النانومترية.

3.II الطرق التجريبية المتبعة في تحضير الأنابيب، الألياف، الأوراق والأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم

3.II.03 الطريقة المتبعة في تحضير الأنابيب النانومترية

لتحضير الأنابيب النانومترية تتبع ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: تتمثل في عملية الصقل الميكانيكي

نقوم بصقل العينة بمختلف أحجام الورق الكاشط (320، 400، 600، 800، 1000) ثم نقوم بتنظيف العينة وذلك بالماء المقطر

لمدة 10 دقائق في جهاز الأمواج فوق الصوتية.

المرحلة الثانية: تتمثل في عملية الصقل الكيميائي

تتم هذه العملية بتحضير محلول يتكون من حمض HF و حمض HNO₃ و الماء المقطر توافقها على التوالي 1:4:0، ذلك

بوضع العينة في المحلول الحمضي المحضر سابقا لمدة دقيقة واحدة. بعد هذه العملية نقوم بوضع العينة في الأسيتون لمدة 10 دقائق، ثم

غسل العينة بالماء المقطر و تجفيفها في درجة حرارة الغرفة.

المرحلة الثالثة: تتمثل في عملية الأكسدة المصعدية (Anodization)

استعملنا طريقتين لتحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

☞ الطريقة الأولى

نقوم بتحضير المحلول الحمضي الذي يتكون من 2 wt% من حمض الهيدروفلوريك و 100 ml من الماء المقطر، ثم نقوم

بغمر صفيحة التيتانيوم (القطب الموجب) و الجرافيت (القطب السالب) في المحلول الحمضي المحضر بحيث البعد بين المهبطو المصعد

هو 4.0 cm، و تحت توتر مستمر يقدر بـ 20 V، و نقوم بإضافة ضخ الأوكسجين وهذه العملية لمدة 0 ساعات، عند الانتهاء

من تشكيل الأنابيب النانومترية نقوم بالمعالجة الحرارية عند 400 °C لمدة ساعة. و الشكل II-2 يبين التركيب الموافق لطريقة الأكسدة

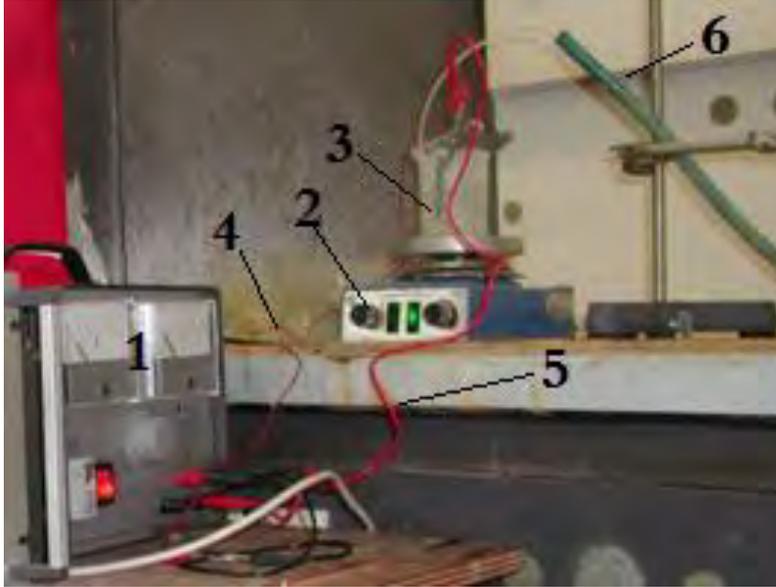
المصعدية.

☞ الطريقة الثانية

نقوم بتحضير المحلول الذي يحتوي على حمض الفوسفوريك، 0.0wt% من فلوريد الصوديوم و 99.5 ml من الماء المقطر، ثم

نقوم بغمر صفيحة التيتانيوم (القطب الموجب) و الجرافيت (القطب السالب) في المحلول المحضر بحيث البعد بين المهبط و المصعد هو

4.5 cm، و تحت توتر مستمر يقدر بـ 20 V وهذه العملية لمدة 40 دقيقة، عند الانتهاء من تشكيل الأنابيب النانومترية نقوم بالمعالجة الحرارية عند 450 °C لمدة ساعة.



الشكل II-5: يمثل تركيب طريقة الأكسدة المصعدية حيث 1: يمثل مولد كهربائي، 2: جهاز الخلط المغناطيسي، 3: المحلول الحمضي، 4: المصعد، 0: المهبط و 6: يمثل الأوكسجين

II. 5.3 الطريقة المتبعة في تحضير الألياف النانومترية

لتحضير الألياف النانومترية تتبع أربع مراحل:

المرحلة الأولى: تتمثل في عملية الصقل الكيميائي

أول عمل نقوم به هو تنظيف عينات التيتانيوم بالايثانول و الماء المقطر لمدة 10 ثانية باستعمال جهاز الأمواج فوق الصوتية، عند الانتهاء من هذه العملية نقوم بوضع العينات في محلول يتكون من حمض الاوكزاليك (5%) لمدة ساعتين تحت درجة حرارة 100 °C ، ثم نقوم بغسل العينات بالماء المقطر و تجفيفهم في درجة حرارة الغرفة.

المرحلة الثانية: تتمثل في عملية تشكيل الألياف النانومترية

نقوم بوضع عينة التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف المصنوع من مادة التيفلان الذي يحتوي على محلول يتكون من H₂O₂ و 10M من NaOH ثم نقوم بغلق الاوتوكلاف جيدا و وضعها في الفرن لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 80 °C ، عند الانتهاء من هذه الأخيرة نقوم بغسل العينة برفق شديد.

المرحلة الثالثة: تتمثل في عملية المعالجة بكلور الهيدروجين

في هذه المرحلة نقوم بوضع العينة في محلول يتكون من 50 ml من ماء مقطر و 0.1M من HCl لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة تتكرر هذه العملية مرتين، ثم نقوم بغسل العينة بالماء المقطر و تخفيفها لمدة ساعة عند 80°C .

المرحلة الرابعة: تتمثل في عملية المعالجة الحرارية للألياف النانومترية

آخر عملية نقوم بها هي معالجة العينة في الفرن العادي عند درجة حرارة 400°C لمدة ساعة.

3.3.II الطريقة المتبعة في تحضير الأسلاك و الأوراق النانومترية

لتحضير الأسلاك و الأوراق النانومترية اتبعنا نفس مراحل التحضير ماعدا درجة حرارة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي.

المرحلة الأولى: تتمثل في عملية الصقل الميكانيكي

نقوم بصقل العينة بمختلف أحجام الورق الكاشط (320، 800، 1000) ثم نقوم بتنظيف العينة وذلك بالماء المقطر لمدة 10 دقائق في جهاز الأمواج فوق الصوتية.

المرحلة الثانية: تتمثل في عملية المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي

وتتم هذه العملية بوضع الأنوكلاف التي تحتوي على 1M من هيدروكسيد الصوديوم و 20 ml من الماء المقطر في الفرن العادي لمدة 24 ساعة وبعد ذلك نقوم بغسل العينة بالماء المقطر، ثم نقوم بوضع العينة في محلول يتكون من 1 M من كلور الهيدروجين لمدة ربع ساعة، ثم نقوم بغسل العينة وتخفيفها تحت درجة حرارة الغرفة ثم تليها عملية المعالجة الحرارية لمدة 3 ساعات عند 450°C . درجة حرارة المعالجة الحرارية المائية للأسلاك هي 200°C ، أما درجة حرارة المعالجة الحرارية المائية للأوراق هي 140°C .

II. 4 مرحلة توظيف الأنابيب النانومترية

في هذه المرحلة نقوم بتوظيف أو ترصيع هذه الأنابيب النانومترية لتصبح لها دوراً أكبر في التطبيقات المختلفة :

كأنابيب نانومترية باستعمال نترات الحديد، NaOH و FeCl_3 معا و هيدروكسيد الكالسيوم، و ذلك للحصول على الأنابيب

النانومترية $\text{TiO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، Fe-BaTiO_3 و المركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$.

كألياف نانومترية باستعمال كلورات الحديد وحمض الخل، و ذلك للحصول على الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم

المرصعة بأكسيد الحديد ($\text{TiO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$).

والطرق المتبعة في تحضير المرحلة الثانية من العمل هي:

➤ طريقة الغمر (المعالجة الحرارية باستعمال لهب النار (flame) و الفرن العادي).

➤ طريقة الرش المهبطي.

➤ طريقة المعالجة الحرارية المائية (كما هو مبين في الشكل II-3):

- ❖ باستعمال الفرن العادي
- ❖ باستعمال الفرن الميكروموجي



الشكل II-3: يمثل طريقة المعالجة الحرارية المائية (أ) في الفرن العادي و (ب) في الفرن الميكروموجي

نستعمل هذه الأخيرة في تحضير الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO_3 ، $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ و المركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ وذلك تحت شروط معينة سوف نتطرق لها لاحقاً. أما الطريقة الثانية فهي ترسيب طور باستعمال سائل (محلول) وذلك بغطس العينة في المحلول بالتعاقب (تكرار) لمدة 0 دقائق والتكرار 4 مرات بالنسبة للأنابيب النانومترية و المعالجة الحرارية في الفرن (انظر الشكل II-4)، أما بالنسبة للألياف النانومترية فوقت الغمر باستعمال تقنية التغطية بالغمر يكون لمدة 1 دقيقة و التكرار ل 3 مرات بسرعة 10 mm/min ثم عملية المعالجة الحرارية باستعمال لهب النار .



الشكل II-4: يمثل طريقة الغمر (الغطس)

و الجدول II-1 التالي يبين ملخصاً لجميع العينات و طرق تحضيرها

| البنية | نتيجة التوظيف أو الترسيع | المعالجة الحرارية بعد التوظيف أو الترسيع | شروط التوظيف أو الترسيع | طريقة التوظيف أو الترسيع (decoration) | المعالجة الحرارية بعد عملية الأكسدة المصعدية أو المعالجة الحرارية المائية | شروط مرحلة الأكسدة المصعدية أو المعالجة الحرارية المائية | رقم العينة |
|------------------------------------|--------------------------|--|-------------------------|---------------------------------------|---|--|------------|
| أنابيب نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | T= 400 °C t= 1h | 2 ml من HF 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 1 |
| أنابيب نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | T= 400 °C t= 1h | 0.5 wt% من NaF 3.0 ml من H ₃ PO ₄ 90.0 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 40 دقيقة | 2 |

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------------------------|--|---|
| ألياف نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | T= 300 °C (في الفراغ) | NaOH من 10 M H ₂ O ₂ من 16 ml T= 80 °C t = 24 h | 3 |
| ألياف نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | T= 400 °C (في الهواء) | NaOH من 10 M H ₂ O ₂ من 16 ml T= 80 °C t = 24 h | 4 |
| أسلاك نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | في الهواء عند 400 °C | NaOH من 1 M H ₂ O ₂ من 20 ml T= 200 °C t = 24 h | 0 |
| أسلاك نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | في الفراغ عند 300 °C | NaOH من 1 M H ₂ O ₂ من 20 ml T= 200 °C t = 24 h | 6 |

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|--------------------|---|--|-------------------------|--|----|
| أوراق نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | في الهواء عند 400 °C | NaOH من 1 M H ₂ O ₂ من 20 ml T= 140 °C t = 24 h | 7 |
| أوراق نانومترية لأكسيد التيتانيوم | لا توجد | لا توجد | لا توجد | لا توجد | في الفراغ عند 300 °C | NaOH من 1 M H ₂ O ₂ من 20 ml T= 140 °C t = 24 h | 8 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | لا توجد | 0.0001M من نترات الحديد 50 ml من الماء المقطر T= 200 °C T= 2 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي | T= 400 °C t= 1h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 9 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T=550 °C t= 4 h | 0.05 M ، 0.02 M ، 0.01M و 0.1 M من NaOH و FeCl ₃ | الغمر (Immersion) | T= 400 °C t= 1h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 10 |

| | | | | | | | |
|---------------|--|---------------------|--|------------------------------|--------------------|--|----|
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T= 700 °C t= 4 h | 0.05 M ،0.02 M ،0.01 M و FeCl ₃ و NaOH من 0.1 M | الغمر | T= 400 °C t= 1h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 11 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T= 550 °C t= 4 h | الاستطاعة = 100 w t = 20 min | الرش المهبطي (sputtering) | T= 400 °C t= 1h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 12 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T= 550 °C t= 4 h | 0.05 M ،0.02 M ،0.01 M و FeCl ₃ و NaOH من 0.1 M | الغمر (Immersion) | T= 400 °C t= 1h | NaF من 0.5 wt% H ₃ PO ₄ من 3.0 ml 90.0 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 40 دقيقة | 13 |

| | | | | | | | |
|---------------|--|-----------------------|---|------------------|----------------------|--|----|
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T = 700 °C t = 4 h | 0.05 M ، 0.02 M ، 0.01 M FeCl ₃ و NaOH من 0.1 M و | الغمر | T = 400 °C t = 1h | NaF من 0.5 wt% H ₃ PO ₄ من 3.0 ml 90.0 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 40 دقيقة | 14 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T = 550 °C t = 4 h | الاستطاعة = 100 w t = 20 min | الرش المهبطي | T = 400 °C t = 1h | NaF من 0.5 wt% H ₃ PO ₄ من 3.0 ml 90.0 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 40 دقيقة | 10 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | T = 550 °C t = 4 h | NaF من 5 mM NaCl من 0.1 M FeCl ₃ من 5 mM التوتر بين -0.02 و 0.41 فولط سرعة المسح = 0.1 V/s | الأكسدة المصعدية | T = 400 °C t = 1h | NaF من 0.5 wt% H ₃ PO ₄ من 3.0 ml 90.0 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 40 دقيقة | 16 |

| | | | | | | | |
|------------------|------------------------|---------|--|---|---------------------|--|----|
| مركب نانومتري | Fe -BaTiO ₃ | لا توجد | 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم و 0.005 M من نترات الحديد 50 ml من الماء المقطر T= 100 °C t=1 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 17 |
| مركب نانومتري | Fe-BaTiO ₃ | لا توجد | 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم و 0.01 M من نترات الحديد 50 ml من الماء المقطر T= 100 °C t= 1 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 18 |
| مركب نانومتري | Fe-BaTiO ₃ | لا توجد | 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم و 0.02 M من نترات الحديد 50 ml من الماء المقطر T= 100 °C t= 1 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 19 |
| أنابيب نانومترية | BaTiO ₃ | لا توجد | 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم 50 ml من الماء المقطر T= 120 °C t= 1 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 20 |

| | | | | | | | |
|---------------|--|---------------------------|---|---|---------------------|--|----|
| مركب نانومتري | Fe-BaTiO ₃ | لا توجد | 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم 0.001 M من نترات الحديد 50 ml من الماء المقطر T= 200 °C T= 2 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 21 |
| مركب نانومتري | CaTiO ₃ -TiO ₂ | لا توجد | 0.0 غ من هيدروكسيد الكالسيوم 50 ml من الماء المقطر T= 100 °C t= 1 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي | T= 400 °C t= 1 h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 22 |
| مركب نانومتري | CaTiO ₃ -TiO ₂ | لا توجد | 0.0 غ من هيدروكسيد الكالسيوم 50 ml من الماء المقطر T= 200 °C t= 2 h | المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي | T= 400 °C t= 1h | HF من 2 ml 100 ml من الماء التوتر 20 فولط الوقت 0 ساعات | 23 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | معالجة باللهب لمدة 15s | 0.1 M من كلورات الحديد 30 ml من حمض الخل T= 100 °C t = 15 min | الغمر | T= 400 °C t= 1 h | NaOH من 10 M H ₂ O ₂ من 16 ml T= 80 °C t = 24 h | 24 |

| | | | | | | | |
|---------------|--|-----------------------------|---|-------|---------------------|--|----|
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | معالجة باللهب لمدة 1 min | 0.1 M من كلورات الحديد 30 ml من حمض الخل T= 100 °C t = 15 min | الغمر | T= 400 °C t= 1 h | NaOH من 10 M H ₂ O ₂ من 16 ml T= 80 °C t = 24 h | 20 |
| مركب نانومتري | Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ | معالجة باللهب لمدة 2 min | 0.1 M من كلورات الحديد 30 ml من حمض الخل T= 100 °C t = 15 min | الغمر | T= 400 °C t= 1 h | NaOH من 10 M H ₂ O ₂ من 16 ml T= 80 °C t = 24 h | 26 |

الآن نتطرق إلى الأجهزة المستعملة

II. 5 الأجهزة المستعملة

II. 0.5 تقنيات القياس و التحليل

تعتمد الطرق الفيزيائية المستعملة في تحليل المادة و معرفة مكوناتها أي أطوارها، وذلك بعد استحابة هذه الأخيرة بعد عملية الإثارة بواسطة منابع الإثارة، وهي عبارة عن حزمة من جسيمات مشحونة مثل: الإلكترونات، الأيونات، الأشعة الكهرومغناطيسية مثل أشعة γ و أشعة X، إذن هذه الأخيرة اتاحت لنا منذ اكتشافها فرصة اكتساب وجمع معلومات دقيقة لمعرفة بنية المادة المدروسة . طرق التحليل باستعمال أشعة X كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق والتي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون.

توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج

الأولى: تعرف بآلية ديبيي شرر و مبدأ عمل هذه الأخيرة هو تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي.

الثانية: تعرف بآلية انعراج الأشعة السينية

تستعمل هذه التقنية في دراسة بنى المواد البلورية و طبيعتها وهي دقيقة في معلوماتها، و يرتكز مبدؤها على قذف سطح العينة بحزمة من الأشعة أحادية الموجة فتتحصل على مخطط طيف العينة المدروسة أي شدة كمية الإشعاع I بدلالة زاوية براغ θ . و من خلال علاقة براغ نحصل على المسافة بين المستويات البلورية:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

حيث:

λ : طول موجة الأشعة السينية

n: رتبة الانعراج.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية

θ : زاوية براغ لانعراج الأشعة السينية .

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار والمركبات المتشكلة، جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8-Advanced من إنتاج شركة Beuker-Siemant (الشكل II-5) الموجود في مختبر التحولات الطورية بجامعة قسنطينة 1 والذي يعمل وفق هندسة براغ و منبع الأشعة ينتج من ضد المهبط من النحاس $K\alpha Cu$ والمغذى بمنبع توتر مستقر تحت جهد قدره 40 kV و 10 mA.



الشكل II-5: يمثل جهاز انعراج الأشعة السينية نوع D8- Advanced

تسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين هما I و d_{hkl} ومنه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (d_{hkl}, I) أو ($2\theta, I$) انطلاقاً من طيف العينة المدروسة، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر، مثل هذه القوائم تكون مبرجحة في أقراص مضغوطة لتسهيل عملية استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب، تعرف هذه الأخيرة ببطاقات A.S.T.M وللقام بعملية التحليل الكيفي للمادة يكفي تأشير خطوط الانعراج وترتيبها حسب تزايد شدتها (الخطوط الثلاثة الأولى الأكثر شدة) ثم العودة إلى بطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

II.5.2 التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخبر، وهذا فيما يتعلق بالتحليل الفيزيائي-الكيميائي للمواد، حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة ممانلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين.

ترتكز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى 400 cm^{-1} (أي أنما ذات طول موجة من 2 إلى $24 \mu\text{m}$) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع

الوارد(المناسب). نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الامتصاص) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد ماهية الكيميائية للمادة المدروسة. اسم الجهاز هو Bruker الموجود في مختبر التحولات الطورية بجامعة قسنطينة 1.

II. 3.5 المجهر الإلكتروني الماسح

المجهر الإلكتروني الماسح والذي يشار له اختصاراً (SEM) وهو من أهم أجهزة التصوير المجهرية و الذي له الكثير من التطبيقات الرئيسية و المهمة في مجال علوم المواد و العلوم الطبية، و كلمحة تاريخية عن هذا المجهر فقد تم وضع تصور نظرية عمله بشكل كامل في أربعينات القرن الماضي، و لم يتم تسويق أول نموذج من هذا الجهاز إلا بعد مرور حوالي عشرين سنة أي في ستينات القرن الماضي.

يتميز هذا المجهر بقدرته التكبيرية و التي تصل إلى أكثر من نصف مليون مرة، و عليه فقد وجد هذا المجهر طريقه إلى جميع التطبيقات العلمية و في شتى مجالات العلوم، فبواسطة المجاهر الإلكترونية الماسحة الحديثة نستطيع دراسة أسطح العينات و تركيباتها الدقيقة و مكوناتها الكيميائية و سماكتها، و كذلك دراسة أحجام الجسيمات و الجزيئات و الميكروبات، و الكثير من التطبيقات الأخرى. المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل هو من نوع JEOL JSM-7600 و FEI-Versa 3D الموجود في مختبر LT-Nano بجامعة Alicante في اسبانيا.

المبادئ الأساسية للمجهر الإلكتروني الماسح

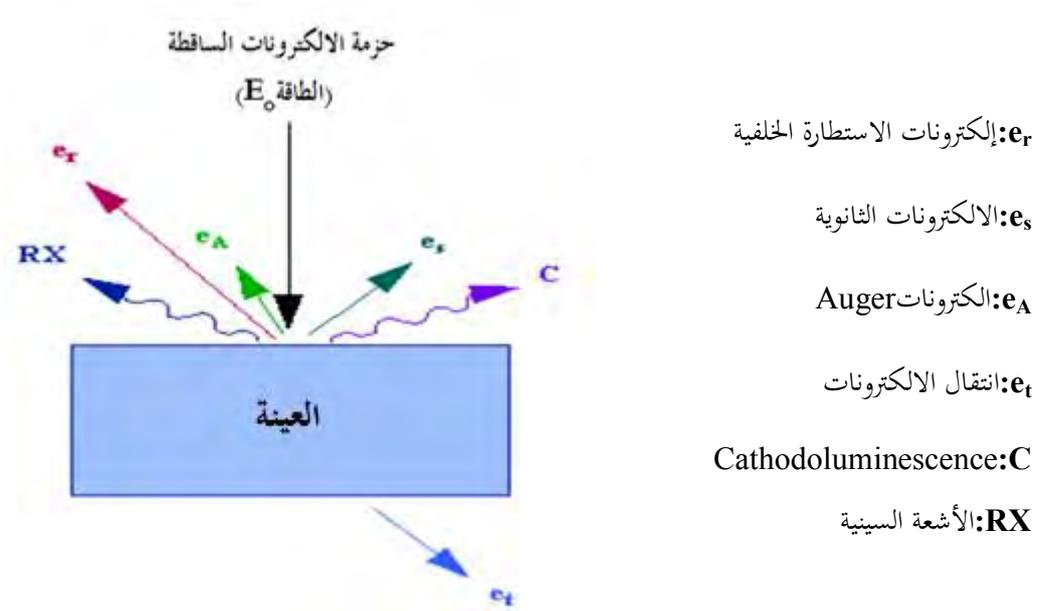
تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عمودياً حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، و من ثم تجمع الإشارات المنعكسة و الصادرة من العينة (شكل II-6) باستخدام الكواشف المختلفة.

و فيما يلي سنقدم شرحاً مبسطاً لكيفية عمل هذا المجهر:

أولاً: يتم إنتاج الإلكترونات عن طريق الانبعاث الحراري وذلك عن طريق تسخين فتيلة (Filament) تصنع عادة من التنغستن، و يطبق على هذه الفتيلة جهد تعجيل متفاوت قيمته ما بين 0.1 V إلى 30 V.

ثانياً: تمر حزمة الإلكترونات من خلال عمود المجهر المفرغ و يتم تركيز هذه الحزمة بواسطة مجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية على طول هذا العمود.

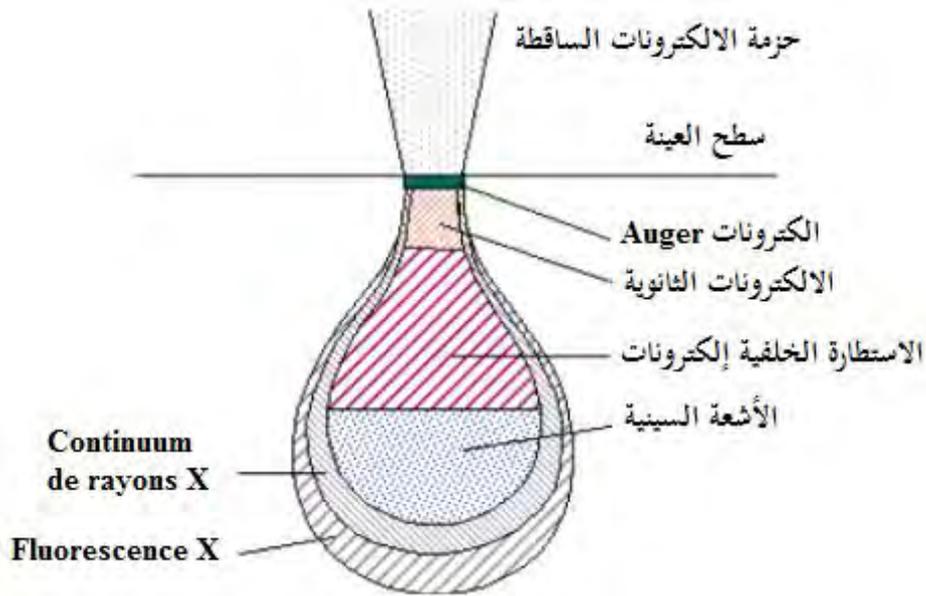
ثالثاً: تعمل فتحات التحكم الموجودة على طول عمود المجهر على التحكم في عرض حزمة الإلكترونات و ذلك بحجز الالكترونات المشتتة و المنحرفة عن مسار الحزمة.



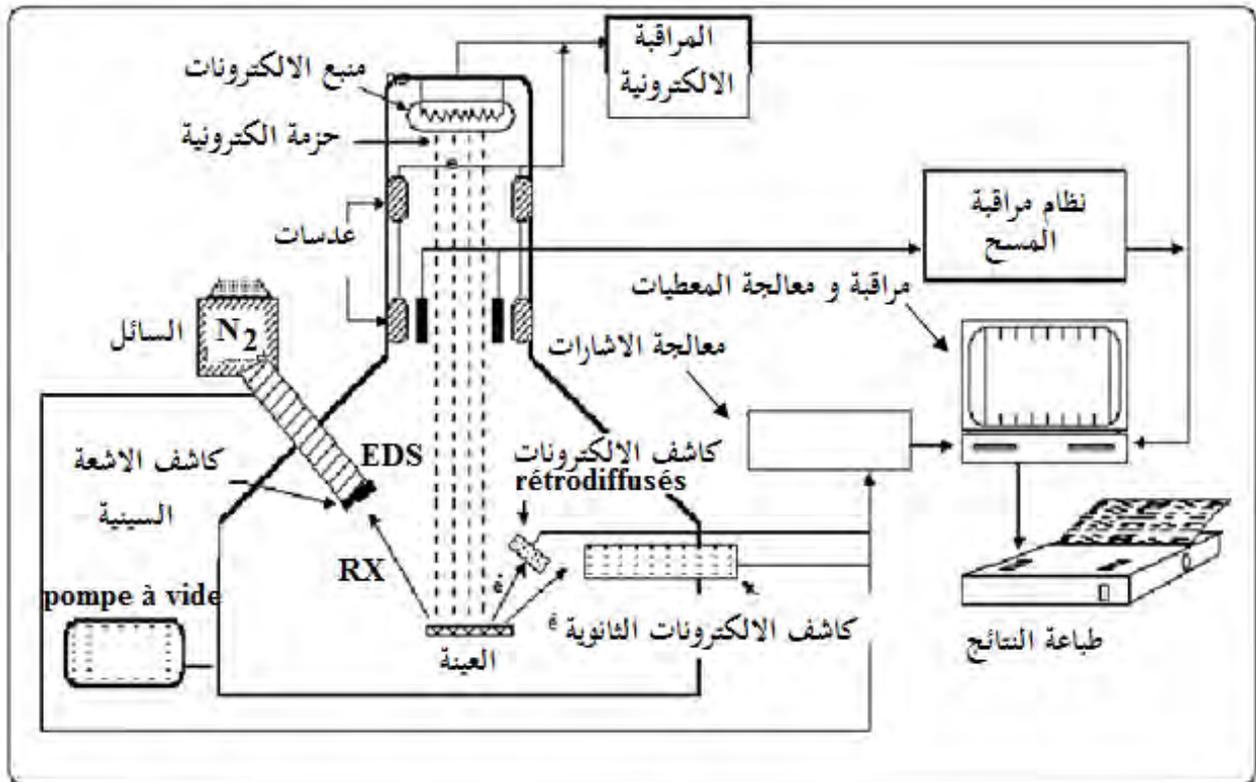
الشكل II-6: مختلف الإشارات الصادرة و المنعكسة من سطح العينة

رابعاً: تصطدم الحزمة الإلكترونية بسطح العينة و التي تكون داخل حيز مغلق و مفرغ تماما يسمى غرفة المجهر الإلكتروني المساح (SEM) حيث تتفاعل هذه الحزمة مع سطح العينة، و ينتج عن هذا التفاعل عدد من الإنبعاثات " الإشارات " من أهم هذه الإنبعاثات أو الإشارات التي تستخدم في إنتاج صور أسطح العينات، إشارتان هما انبعاث الإلكترونات الثانوية و يرمز لها اختصارا SE و انبعاث إلكترونات الاستطارة الخلفية (Backscattered Electron) و يرمز لها اختصار BSE، و أيضا هناك الأشعة السينية X-rays المنبعثة من العينة و لها أهمية كبيرة في دراسة ماهية عناصر العينة و كذلك نسبتها، مما يعطي معلومات وافية عن العينة المدروسة، و يجدر الإشارة هنا إلى أن كل إشارة من هذه الإشارات تنبعث من مستوى معين بالنسبة لسطح العينة و تشكل نسبة معينة من عملية التفاعل بين الحزمة الإلكترونية الساقطة و سطح العينة و تسمى عملية التفاعل هذه باسم حجم التفاعل و الذي يبين الحيز ثلاثي الأبعاد لمدى التفاعل بين الحزمة الإلكترونية و العينة و كذلك مستوى و حجم كل إشارة من إشارات الانبعاث كما هو موضح في الشكل أدناه (الشكل II-7).

خامساً: يتم تجميع كل إشارة بواسطة الكاشف الخاص به، حيث يتم بعد ذلك تحليل هذه الإشارات و معالجتها و من ثم يتم إظهارها كصور بالنسبة للإشارتين SE و BSE أو كطيف تحليلي للأشعة السينية. و يبين الشكل II-8 شكل توضيحي مبسط للأقسام الرئيسية للمجهر الإلكتروني المساح (SEM).



الشكل II-7: حجم التفاعل هو الفراغ الثلاثي الأبعاد الذي يوضح عمق و حجم الإنبعاثات الحاصلة عن عملية التفاعل بين الحزمة الإلكترونية الساقطة و سطح العينة المدروسة.



الشكل II-8: الأقسام الرئيسية للمجهر الإلكتروني المسح (SEM)

II .5. 4 تقنية التحليل بمطيافية الالكترونات المضاء بالأشعة السينية(XPS)

❖ مبدأ عمل هذه التقنية

تستعمل تقنية المطيافية الإلكترونية (XPS، AES، UPS) لدراسة سطح المواد و الخصائص الإلكترونية. تطبق مطيافية الأشعة السينية على وجه الخصوص لدراسة المواد الصلبة، حيث أن أساس ال XPS هو تأثير كهروضوئي، معنى أنه يلعب دور إعطاء نوع فريد من الكترونات المادة.

مبدأ العمل يتكون عند تحليل الطاقة الحركية للفوتوالكترونات المنبعثة عبر العينة التي بدورها لا تقبل الإشعاعات من منبع الأشعة السينية

❖ ظاهرة انبعث الالكترونات ليست ممكنة من القلب أو مستوى (سوي) التكافؤ إلا إذا كانت طاقة الفوتون الساقط أكبر من طاقة العتبة عند الإثارة.

❖ يكون إيراد انبعث الفوتونات أعظمى عندما تكون تقريبا طاقة الفوتون أكبر من طاقة ربط الإلكترون المنزوعة .

نعلم أن الطاقة الحركية للفوتوالكترون يمكن أن تزود بطاقة ربط هذا الأخير بواسطة قانون انخفاض الطاقة :

$$E_c = hv - E_1 - \Phi_s$$

حيث:

E_c : الطاقة الحركية للفوتوالكترون

hv : الطاقة المحرصة

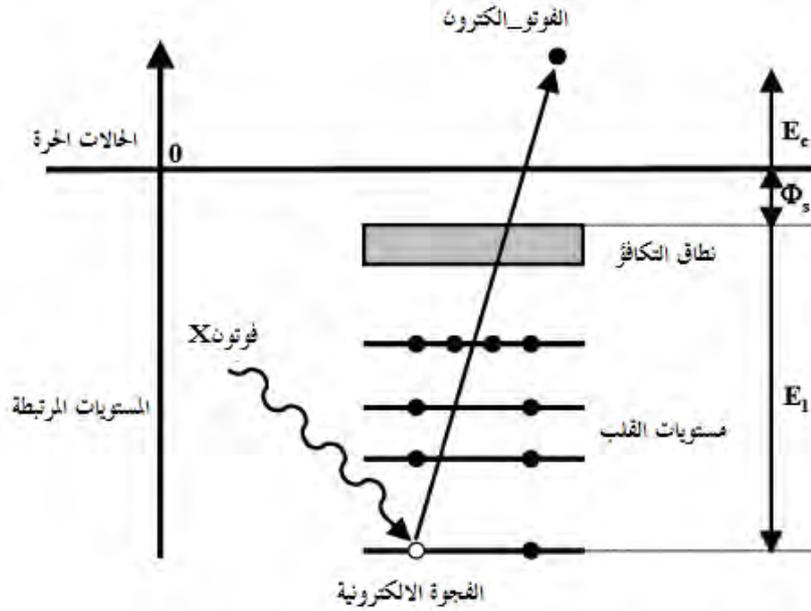
E : طاقة ربط الالكترون في المدار الذري (مستوي فارمي يأخذ كمرجع)

Φ_s : عمل الخروج (انظر الشكل II-9)

بالنسبة للمادة المعطاة، عمل الخروج Φ_s و هو ثابت بحيث إذا أضفنا بين مستوي فارمي و هذا الأخير المعبر عنه في تبسيط العلاقة السابقة تصبح:

$$E_c = hv - E_1$$

المعلومات المستخرجة من القمم الفوتوكهربائية تكون متعددة و من الممكن تحليل عنصري للسطح ذلك تعريف قمم الفوتوالكترونات و بالتالي نستنتج الأطوار الموجودة على السطح، يتم التحليل الكيميائي بدراسة التغير الطاقى لخطوط الفوتوالكترونات بسبب تعديلات محيط الذرة، و في النهاية يعرض معايرة شبه كمية لتركيب السطح بواسطة كثافة التقارير بين مختلف الخطوط.



الشكل 9-II: يمثل مبدأ عمل تقنية XPS

مصادر الأشعة السينية :

مصدر الأشعة السينية المستخدم هو أنبوب ذو مهبطين (الألمنيوم و المغنيزيم)، المهبط المستخدم أثناء التحليل في هذا العمل هو الألمنيوم من منطلق المعادن الجذ قوي . غير أن، مهبط المغنيزيوم يسمح بتفادي تغطية بعض قمم فوتوالكترونات و انتقالات Auger أثناء تحليل الطبقات الرقيقة المترسبة على العينة. الزاوية بين تدفق الأشعة السينية الساقطة و سطح العينة هي 45° . الطاقة المعطاة من طرف هذه المهابط توافق الخطوط الرئيسية $Mg K\alpha_{1,2}$ و $Al K\alpha_{1,2}$ (جدول 2-II). إذن تكون الطاقة الحركية لفوتو-الالكترون أقل من 1486.6 eV و 1203.6 eV على التوالي، التي توافق المسار الحر المتوسط الغير مرئي من الرتبة 3 nm. نوع الجهاز المستخدم هو Thermo Scientific XPS، الموجود في مختبر LT--Nano بجامعة Alicante في إسبانيا.

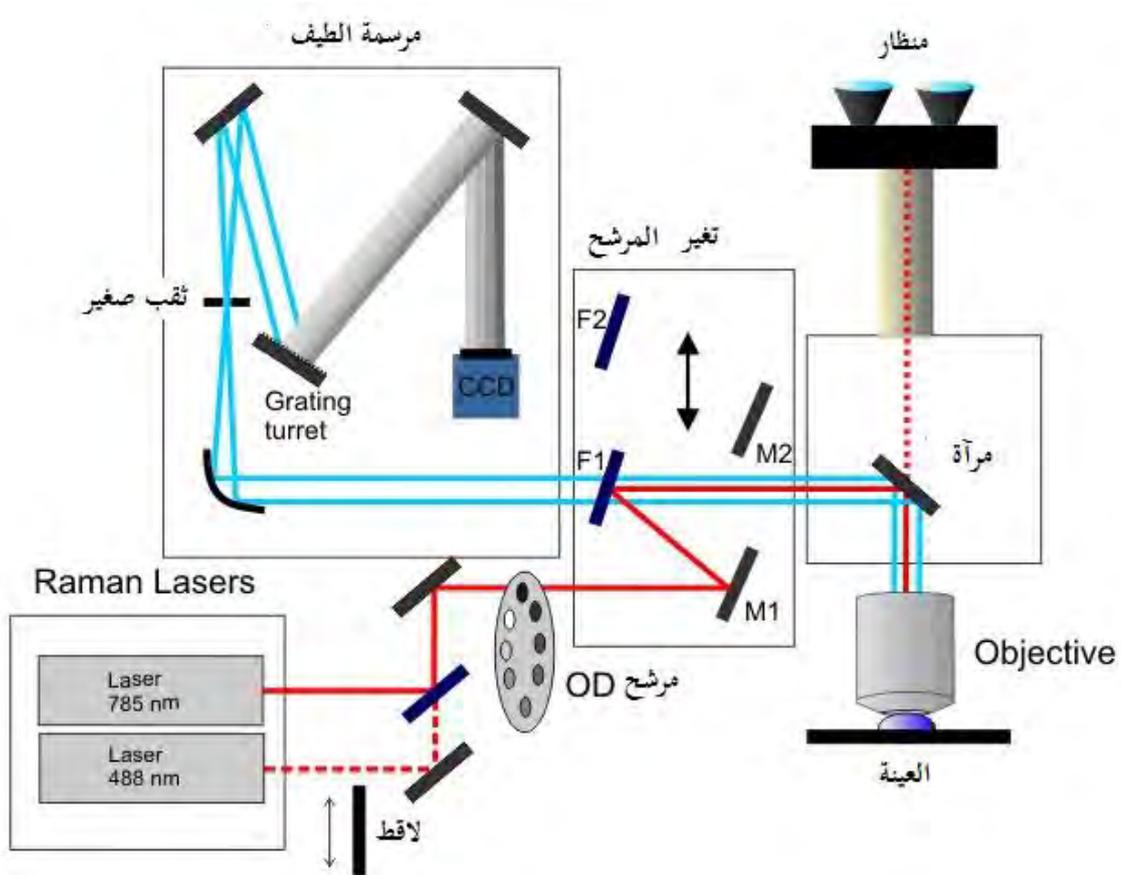
جدول 5-II: يمثل المميزات الرئيسية و شروط استعمال مصادر الأشعة السينية

| الإشعاع | طاقة الخط الرئيسي (eV) | طول الخط مقاس عند نصف الشدة العظمى | توتر التسريع (KV) | تيار الانبعاث (mA) | القدرة (W) |
|--------------|------------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|------------|
| Al $K\alpha$ | 6. 61.1 | 0,85 | 12 | 22 | 300 |
| Mg $K\alpha$ | 1253,6 | 7.0 | 62 | 27 | 2.7 |

5.2.II مطيافية Raman

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء، لأن الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية و تماثل الجزيئات، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي و بنية المواد. هذه الطريقة هي مكملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، مما ينتج لنا فرصة دراسة أوضاع الترددات للمادة المدروسة.

مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و إرسالها من خلال monochromator و تقاس بواسطة الكاشف (monocanal type photomulticateur ou CPM, multicanal type CCD)، نوع الجهاز المستعمل هو Sentra-Bruker (انظر الشكل II-10) الموجود في مختبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1.



الشكل II-01: مبدأ عمل مطيافية Raman

الشروط المستخدمة أثناء تحليل العينات هي:

- ⌚ طول الموجة التحريض هو 032 نانومتر.
- ⌚ مجال المسح أو التحليل من 100 إلى 2000 cm^{-1} .
- ⌚ استطاعة تقدر بـ 20 ميلي واط.

II 6.5 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية

❖ مبدأ التشغيل:

تستعمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لقياس الامتصاصية أو الكثافة الضوئية لمادة كيميائية معينة، وعادة المادة المدروسة هي عبارة عن محلول. علاوة على ذلك، عندما يكون تركيز هذا النوع عالي فان هذا الأخير يمتص الضوء الذي حدده قانون بير لامبرت.

◀ نمط الانعكاس المنتشر (Mode réflexion diffuse) تسمى أيضا طريقة Kubelka-Munk، تنص نظرية Kubelka-Munk على أن العمق المتناهي الصغر لطبقات العينة، حيث يتم الحصول على ترابط بين الانعكاسية المطلقة و R_{∞} معامل الامتصاص k الطبقة عند طول موجة معين، حسب علاقة Kubelka-Munk [54].

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{c}{S} \dots \dots \dots 1- II$$

حيث S يمثل معامل الانتشار (يتعلق بالحجم و أشكال الجزيئات)، ϵ هو معامل extinction الانقراض المولي و c هو التركيز المولي. نوع الجهاز المستعمل من نوع JASCO ILN-725-V-676 الموجود في مختبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1.

II 7.5 جهاز Potentiostat/ Galvanostat

هذا الجهاز هو جهاز أساسي للدراسات الكهروكيميائية يسمح بتطبيق توتر ثابت أو تيار على العينة المدروسة و الموضوعة في منظومة تتكون من خلية و ثلاث أقطاب (إلكترود) المصعد، المهبط و المرجع (reference) التي تستعمل في تجارب عدة منها التحليل الكهربائي، التيار الكهربائي بدلالة التوتر، التيار الكهربائي بدلالة الزمن، الممانعة، الخ.

II 1.7.5 اختبار الكهروكيميائية الضوئية (photoelectrochemical)

لإجراء هذا الاختبار نستعمل جهاز Potentiostat/ Galvanostat نوع Solartron analytical SI 1287 الموجود في مختبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1. المحلول المستعمل في الاختبار هو 1.0 M من NaOH، القطب السالب هو البلاتين، القطب الموجب هو العينة المراد دراستها و القطب المرجعي هو Ag/AgCl، نقوم بإجراء هذا الاختبار في الظلام و في وجود الضوء وذلك باستعمال جهاز إضاءة شمسية نوع AM 1.5 G شدة الضوء تقدر بـ 100 mW/cm^2 .

2.7.5.II اختبار التيار بدلالة الزمن (current-Time)

شروط هذا الاختبار هي:

- للـ محلول يتكون من 1.0 M NaOH .
- للـ تطبيق توتر عند صفر فولط .
- للـ فتح أو غلق الإضاءة لمدة 20 ثانية باستعمال نفس جهاز الإضاءة و شدة الإضاءة.
- للـ زمن الاختبار هو 160 ثانية.

3.7.5.II اختبار شحن-تفريغ (charge-discharge)

شروط هذا الاختبار هي:

- للـ محلول يتكون من 0.5 M K₂SO₄ .
- للـ زمن الاختبار هو 10 ثواني.

4.7.5.II مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

هي تقنية مشتركة من أجل تحقيق الخصائص الكهروكيميائية و استخدامها على نطاق واسع لدراسة مختلف المواد في تطبيقات مختلفة مثل: البطاريات، خلايا الوقود و ظاهرة التآكل. نموذجيا تجربة (EIS) تشتمل على تطبيق إشارة جيبية سعتها صغيرة و تحليل الاستجابة. السطح البيني بين أشباه النواقل / المحلول الكهربائي عند تطبيق حقل كهربائي جيبى، المعادلة معبر عنها في المعادلة (II-2):

$$U(t) = U_m \sin wt = U_m \exp(iwt) \dots \dots \dots (2-II)$$

عادة التيار الموافق يسلك إزاحة الطور (ϕ)

$$J(t) = j_m \sin (wt+\phi) = j_k \exp(iwt) \dots \dots \dots (3-II)$$

يتم تعريف العلاقة بين قيم التوتر والتيار في المعادلة (II-5) حيث يسمى Z الممانعة:

$$J_k = \exp(i\phi) \dots \dots \dots (4-II)$$

$$Z(w) = \frac{U_m}{j_m} \exp(i\phi) \dots \dots \dots (0-II)$$

الممانعة هي القيمة المعقدة التي تتكون من الجزء الحقيقي (Z') و الجزء الوهمي (Z'') كما هو مبين في المعادلة (II-6):

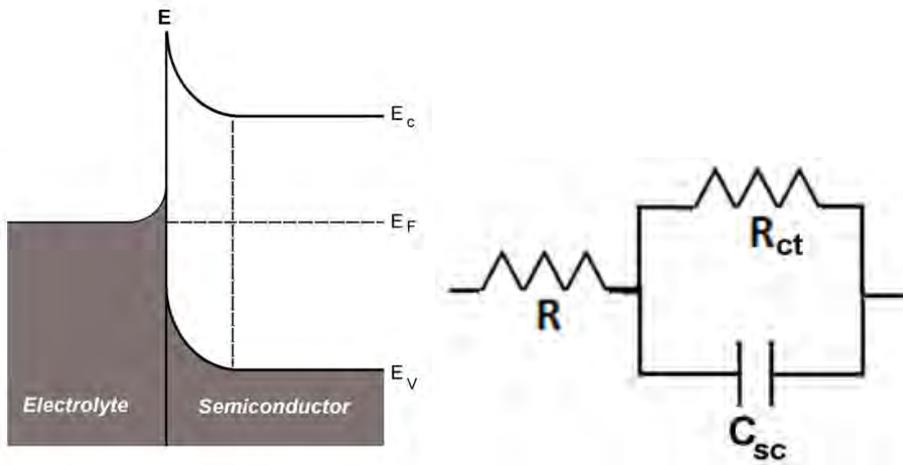
$$Z(w) = Z'(w) + i Z''(w) \dots \dots \dots (6-II)$$

الفاصل البيني بين الجسم الصلب/ السائل (كما هو مبين في الشكل II-11) يمكن تبسيطه باعتباره دائرة كهربائية تتكون من مقاومة نقل الشحن R_{CT} ، و سعة الشحن لقطب كهربائي نصف ناقل C_{SC} و المقاومة المتسلسلة المقابلة لنظام الكهروكيميائية [00].

الشروط المستخدمة أثناء إجراء قياسات الممانعات:

↳ التواتر من 100 كيلو هرتز الى 0.1 هرتز

↳ التوتر هو صفر فولط



الشكل II-00: مخطط الفاصل البيني لأشباه الموصلات / المحلول الكهربائي و الدارة المكافئة للسطح الكهربائي.

8.5.II جهاز الإضاءة الشمسية (Solar light)

نوع الجهاز المستعمل في الإضاءة هو Xenon lamp power supply XPS-300TM

II 9.5. الميزان

لقياس كتلة المساحيق تم استعمال ميزان حساس من نوع KERN ARS 220-4 والذي تصل كل من قيمته القصوى إلى 220 غ و دقته إلى 10^{-4} غ

II 10.5. الفرن الكهربائي

تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع Fimanferedi ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي $1100^{\circ}C$ مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة الحرارية.

11.5.II جهاز الأمواج فوق الصوتية

تمت عملية التنظيف بجهاز الأمواج فوق الصوتية من نوع Sonics Vibra cell Model :VCX1500 ذو تواتر 20 kHz واستطاعته القصوى قدرها 1000 واط.

12.5.II جهاز الخلط المغناطيسي

تمت عملية الخلط المغناطيسي بجهاز من نوع IKA-Combimagret ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 350°C وتواتر قدره 00/60 HZ.

الفصل الثالث

النتائج و مناقشتها

المدخل

الهدف من هذا الفصل هو مناقشة النتائج المتحصل عليها (الألياف، الأسلاك، الأوراق و الأنابيب النانومترية المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية و الأكسدة المصعدية على التوالي و الموظفة أو المرصعة لتحسين دورها في الاستعمالات المختلفة، حيث قمنا بتطعيم و ترصيع الأنابيب النانومترية بالحديد، الكالسيوم، الباريوم و الحديد معا، أما الألياف النانومترية فرصعت بالحديد و ينقسم هذا الفصل إلى ثلاث أجزاء:

☞ **الجزء الأول** يتضمن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم.

☞ **الجزء الثاني** يتضمن الألياف النانومترية.

☞ **الجزء الثالث** يتضمن دراسة البنى النانومترية من حيث:

مقارنة بين البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و ذلك باختبار الكهروكيميائية.

مقارنة بين البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة في الهواء و الفراغ و ذلك باختبار الكهروكيميائية.

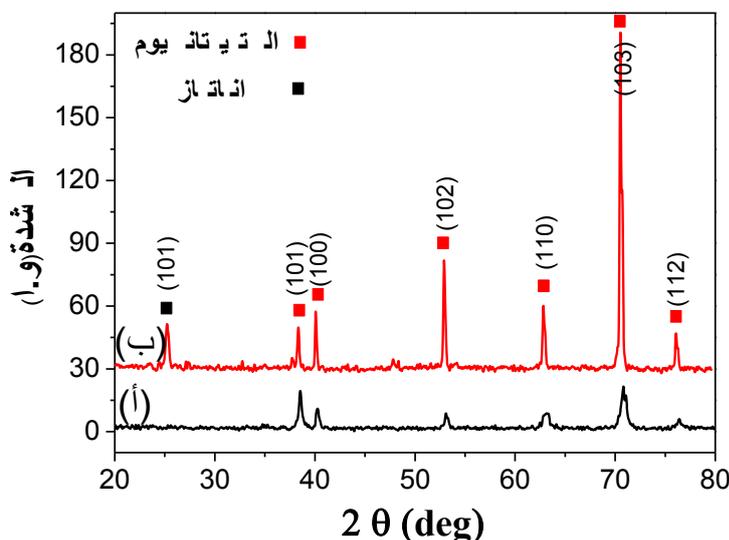
الفصل الثالث

الجزء الأول

الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

المرحلة الأولى من هذا العمل تكمن في تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم باستعمال محلولين مختلفين يتمثل في محلول يتكون من HF و المحلول الآخر يتكون من NaF أثناء عملية الأكسدة المصعدية، بعد الانتهاء من التحضير قمنا بدراسة هذه الأخيرة بالأشعة السينية و تحليل بالأشعة تحت الحمراء و المجهر الإلكتروني الماسح .

0.III التحليل بالأشعة السينية

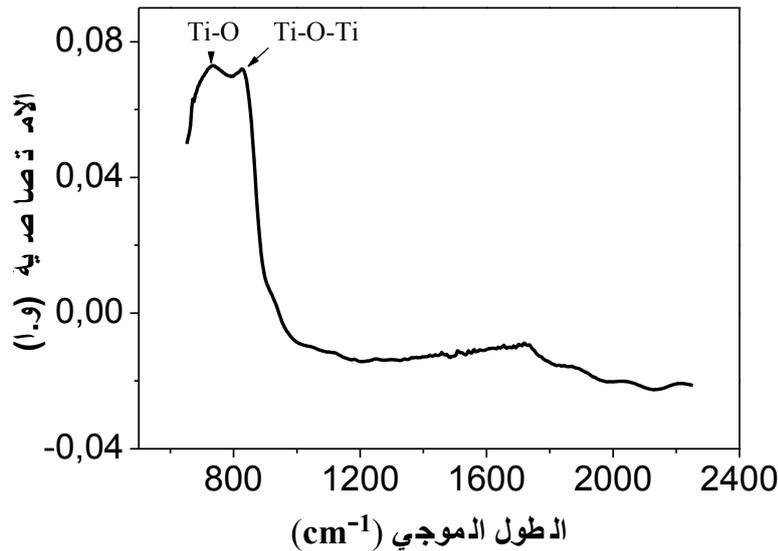


الشكل 1-III: طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) المحضرة باستعمال محلول يحتوي على 2ml من HF (أ) الأنابيب النانومترية لا بلورية (بدون معالجة حرارية) و (ب) الأنابيب النانومترية البلورية الممدنة عند $400\text{ }^\circ\text{C}$.

يبين الشكل 1-III مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF تحت توتر يقدر بـ 20 فولط لمدة 0 ساعات قبل و بعد المعالجة الحرارية، حيث نجد قبل عملية المعالجة الحرارية أن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون غير بلورية (شكل 1-III أ)، أما بعد عملية المعالجة الحرارية عند $400\text{ }^\circ\text{C}$ فنجد أن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم أصبحت بلورية من النوع الأنازاز (شكل 1-III ب)، إذا أن المقارنة بين الطيفين تبين أن هناك قمة إضافية عند $2\theta = 20.3\text{ }^\circ$ و التي تمثل قمة الأنازاز (بطاقة A.S.T.M رقم 21-1272)، حيث هذه الأخيرة تتميز بمستوي (101). و نلاحظ أن هذه القمة ليست موجودة قبل المعالجة الحرارية، أما بقية القمم فتتمثل قمم التيتانيوم القاعدي (بطاقة A.S.T.M رقم 44-1294)، هذه النتائج توافق النتائج التي تحصل عليها الباحثون الآخرون في تحضير هذه الأنابيب و الحصول على طور الأنازاز [7].

III.5 التحليل بالأشعة تحت الحمراء

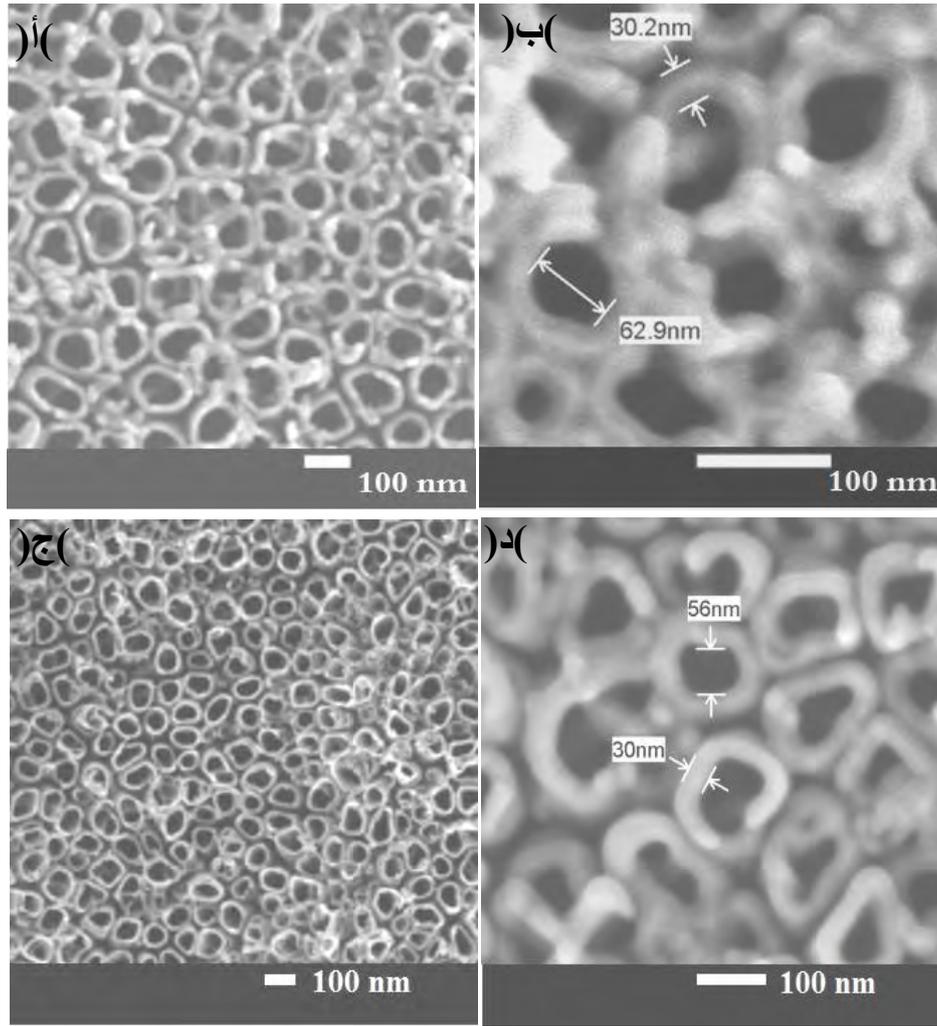
يبين الشكل III-2 طيف الأشعة تحت الحمراء للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة الأكسدة المصعدية عند 20 فولط لمدة 0 ساعات باستعمال HF و المعالجة حراريا عند $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة، حيث نلاحظ وجود قمتين عند 732.4 و 828.6 cm^{-1} التي توافق Ti-O و Ti-O-Ti [09-06]، على التوالي و التي تنتسب إلى طور الأناز، إذن تحليل الأشعة تحت الحمراء يؤكد المعلومات التي تحصلنا عليها من تحليل الأشعة السينية الذي يبين وجود أكسيد التيتانيوم نوع أناتاز.



الشكل III-5: طيف الأشعة تحت الحمراء للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة الأكسدة المصعدية في محلول يحتوي على 2 ml من HF عند 20 فولط لمدة 0 ساعات (بدون إضافات) و المعالجة حراريا عند $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة.

III.3 البنية المجهرية

يبين جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) صورة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المشكلة على عينة التيتانيوم بواسطة طريقة الأكسدة المصعدية باستعمال محلول يحتوي على 2 ml من HF و المبيئة في الشكل III-3 (أ-ب)، بحيث يبين كثافة عالية للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرتبة و المنتظمة التشكيل. يقدر قطر الأنايب النانومترية ب 63 nm و سمك هذه الأنايب يقدر ب 30 nm ، و هذا حسب الشكل III-3 ب (المحضرة باستعمال HF) أما قطر الأنايب النانومترية المحضرة باستعمال NaF فيقدر ب 06 nm مع سمك قدره 30 nm (كما هو مبين في الشكل III-3 د). أما الشكل III-3 ج فيمثل صورة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المشكلة على عينة التيتانيوم باستخدام محلول يحتوي على $0.5\text{ wt}\%$ NaF حيث نلاحظ أيضا كثافة عالية لصفوف الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرتبة و المنتظمة التشكيل.



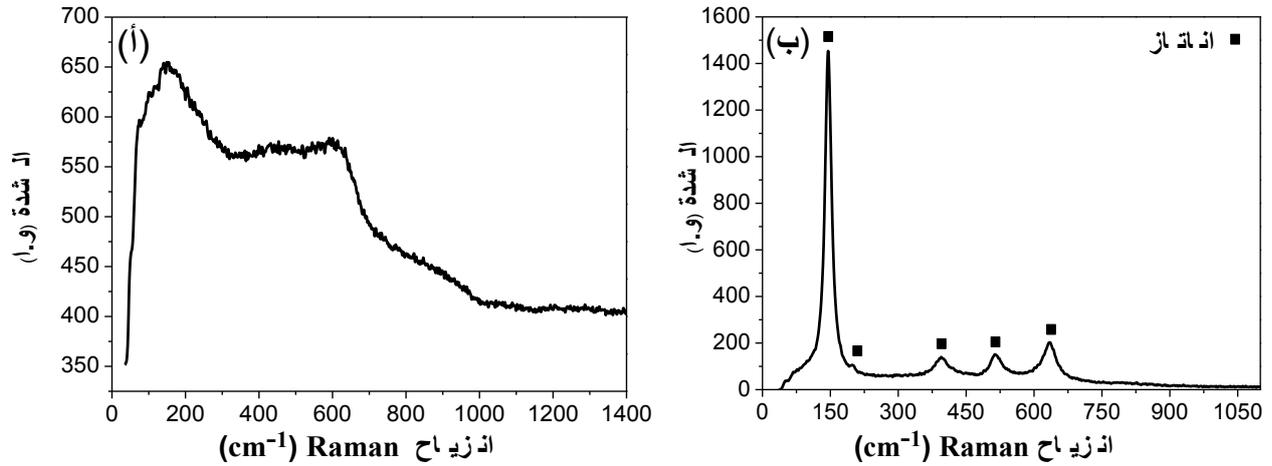
الشكل 3-III: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ- ب) و المحضرة باستعمال HF المعالجة حرارياً عند درجة حرارة 400 °C و (ج- د) باستعمال NaF المعالجة حرارياً عند درجة حرارة 400 °C .

III.4 التحليل بمطيافية Raman

إن الشكل 4-III أ يمثل طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF عند توتر 20 فولط و لمدة 5 ساعات حيث تحصلنا على أكسيد التيتانيوم غير البلوري، هذا ما أكدته النتائج المتحصل عليها بتحليل انعراج الأشعة السينية (DRX).

يبين الشكل 4-III ب طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF عند توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات و المعالجة حرارياً عند 450 °C لمدة ساعة، حيث تحصلنا على طور الأنايب عند القمم

(الأنماط) $E_g(140)$ ، $E_g(198)$ ، $B_{1g}(390)$ ، $A_{1g}(031.0)$ و $E_g(630.0 \text{ cm}^{-1})$. هذه النتائج توافق النتائج المتحصل عليها من طرف عدة باحثين [61،60].



الشكل 4-III: طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF عند توتر 20 فولت و لمدة 0 ساعات، (أ) بدون معالجة حرارية عند $450 \text{ }^\circ\text{C}$ و (ب) عند المعالجة الحرارية عند $450 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة عند طول موجة 0.32 nm.

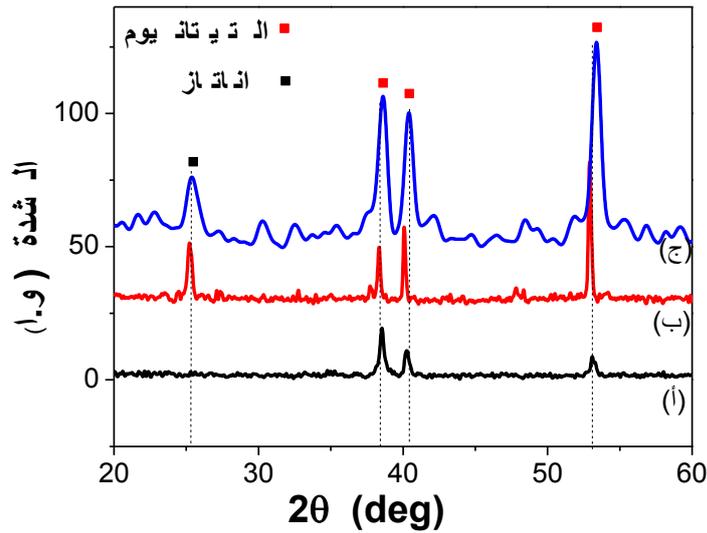
أما المرحلة الثانية من العمل فهي تتمثل في توظيف أو ترصيع هذه الأنايب النانومترية

III . 2 الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة بالحديد

III. 0.2 الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة بالحديد المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية

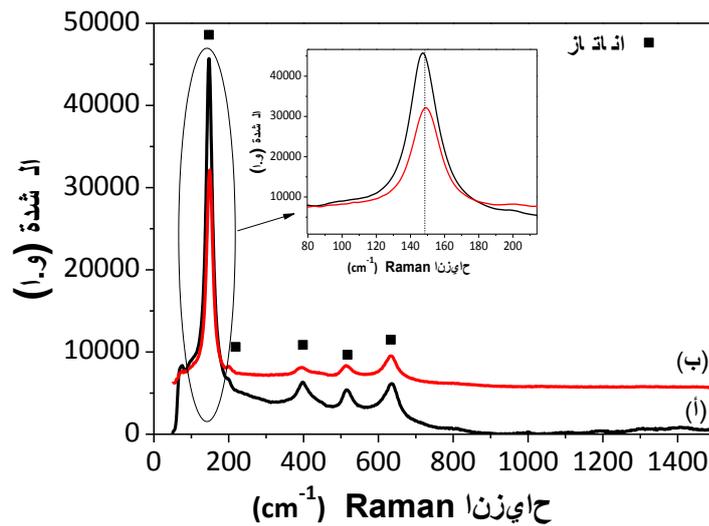
III. 0.2 التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل 0-III مقارنة بين طيف الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (المحضرة باستعمال HF) الغير الموظفة و الموظفة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ، حيث نلاحظ وجود طور الأنايب عند 2θ و التي تقدر بـ 20.3 ° المتميز بالمستوي (101)، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي، و نلاحظ كذلك عدم وجود أي قمم للحديد أو أكسيد الحديد، و هذا راجع لتركيز الحديد الضئيل عند التوظيف و جهاز انعراج الأشعة السينية لا يستطيع الكشف عن نسب التطعيم الضئيلة (الصغيرة جدا). كما نلاحظ كذلك أن عند عملية التطعيم بالحديد أدت إلى زيادة عرض قمم التيتانيوم و انزياحها نحو تزايد الزوايا.



الشكل III-2: (أ) طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية TiO_2 لا البلورية، (ب) أنابيب نانومترية بلورية، (ج) أنابيب نانومترية TiO_2 المولفة بالحديد و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند $200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

III. 5.0.2 التحليل بواسطة Raman



الشكل III-6: طيف Raman للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF عند توتر 20 فولت و لمدة 0 ساعات (أ) و الأنابيب النانومترية TiO_2 المولفة بالحديد المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند $200\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين (ب).

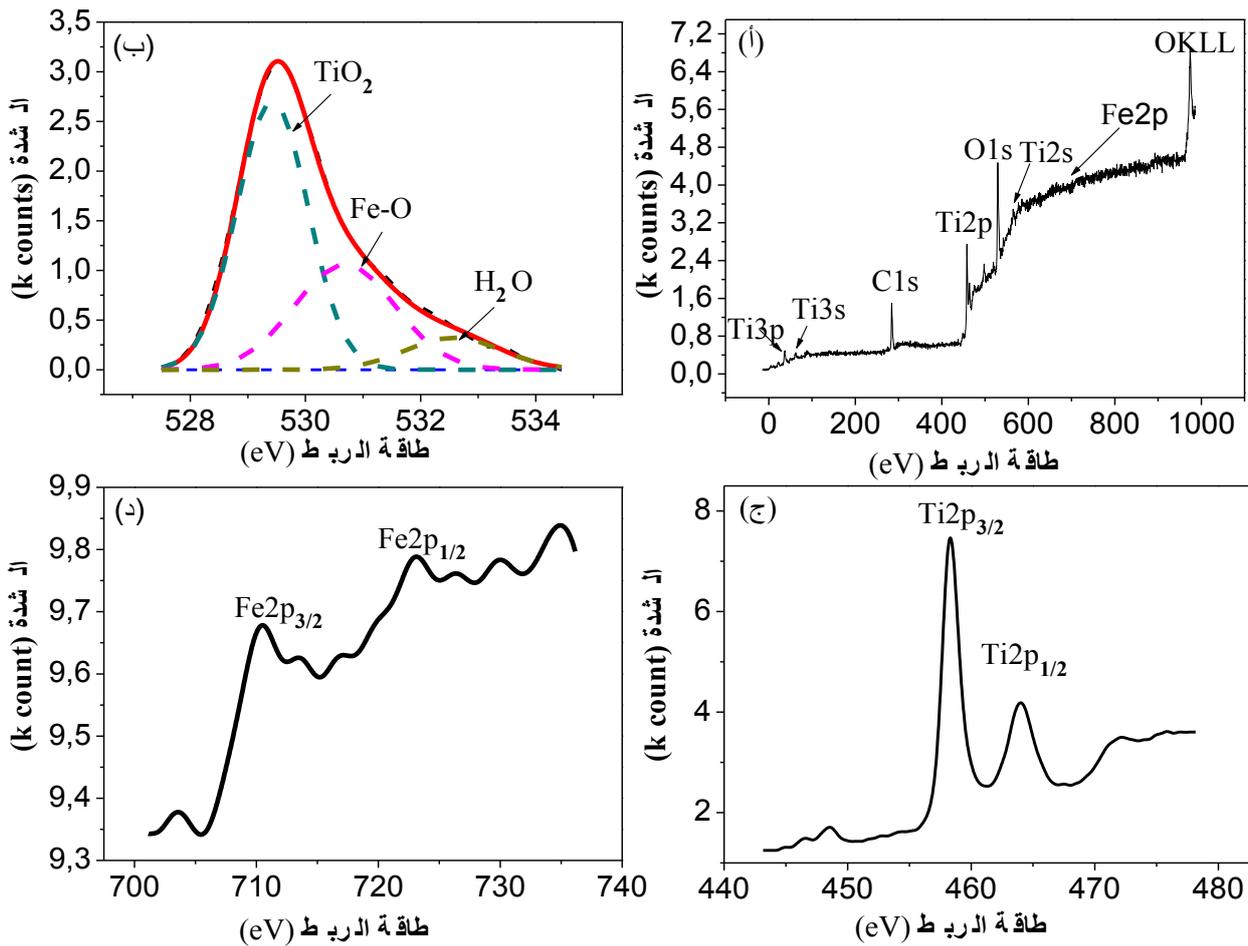
يبين الشكل III-6 أ طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية باستعمال HF عند توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة، حيث تحصلنا على طور الأناياز عند القمم 140، 198، 390، 031.0 و 630.0 cm^{-1} [61،60]، أما الشكل III-6 ب فيبين طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C ، حيث تحصلنا فقط على طور الأناياز و لا توجد أي قمة لأكسيد الحديد و هذا راجع لتركيز التطعيم الضئيل و هذه النتيجة تؤكد النتيجة المتحصل عليها عن طريق تقنية انعراج الأشعة السينية. كما نلاحظ نقصان في شدة القمم التابعة لطور الأناياز في حالة التطعيم بالحديد.

III. 3.0.2 التحليل بمطيافية الالكترونات المضاءة بالأشعة السينية (XPS)

يبين الشكل III-7 أ طيف XPS العام للأنايب النانومترية TiO_2 المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي حيث نلاحظ أن القمم الظاهرة تشير إلى وجود الأوكسجين، الكربون و التيتانيوم، أما قمة الحديد فلا تبدو بشكل واضح، فهي ضعيفة جدا لكنها موجودة عند 710 eV . الشيء الذي يؤكد وجود الحديد بكمية صغيرة جدا و قد يكون وجوده على شكل ذرات حديد تحتل مواقع ذرات التيتانيوم في شبكة أكسيد التيتانيوم أو في شكل أكسيد بكميات صغيرة، لا تستطيع تقنية انعراج الأشعة السينية كشفها.

إن الشكل III-7 ب يمثل طيف الأوكسجين O1s بحيث نلاحظ وجود 3 قمم، القمة الأولى ذات طاقة ربط 529.4 eV حيث تمثل الرابطة بين الأوكسجين و التيتانيوم في أكسيد التيتانيوم [60،62]، القمة الثانية ذات طاقة ربط 531 eV فهي تنسب إلى رابطة بين الأوكسجين و الحديد في أكسيد الحديد [63]، أما الأخيرة فهي عند طاقة ربط 532.2 eV و تنسب إلى رابطة بين الأوكسجين و الهيدروجين في الماء [64،60،07]. و الشكل III-7 ج يمثل طيف التيتانيوم بحيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 464 eV التي تنسب إلى $\text{Ti}2p_{1/2}$ ، أما القمة الثانية عند 458.3 eV فتعود إلى $2/3\text{ Ti}2p$ في أكسيد التيتانيوم [66،60]. إن فرق الطاقة بين القمتين يساوي 5.7 eV كما يجب أن يكون في حالة المركب TiO_2 .

إن الشكل III-7 د يمثل طيف الحديد بحيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 710.5 eV و تنسب إلى $\text{Fe} 2p_{3/2}$ ، أما القمة الثانية فهي ذات طاقة ربط 723.2 eV وتعود إلى $\text{Fe} 2p_{1/2}$ [70-67]. هذه القمم هي قريبة من قمم طاقة ربط أكسيد الحديد، و ليس من قمم الحديد النقي، حيث طاقة ربط هذا الأخير تتراوح ما بين $706.5 - 707.9\text{ eV}$ [72،71].



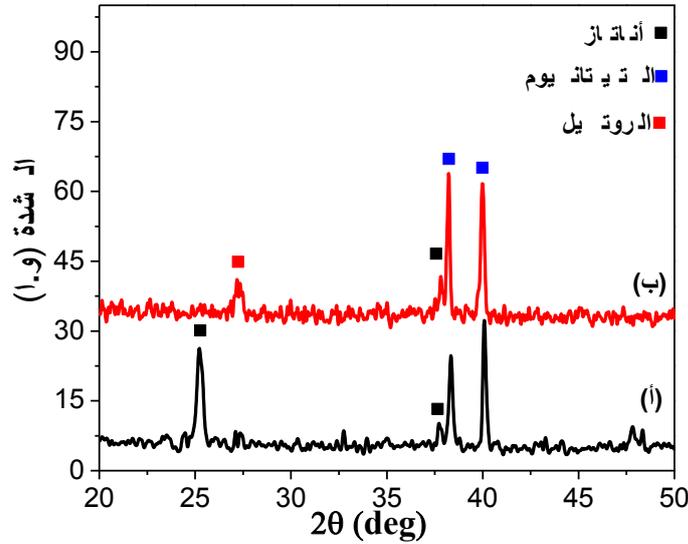
الشكل 7-III: طيف XPS للأنايب النانومترية TiO₂ المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية، (أ) طيف العام (Survey)، (ب) طيف الأوكسجين O1s، (ج) طيف التيتانيوم Ti2p و (د) طيف الحديد Fe2p.

III. 5.2 ترصيع الأنايب النانومترية بأكسيد الحديد باستخدام الغمر

III. 0.5.2 التحليل بالأشعة السينية

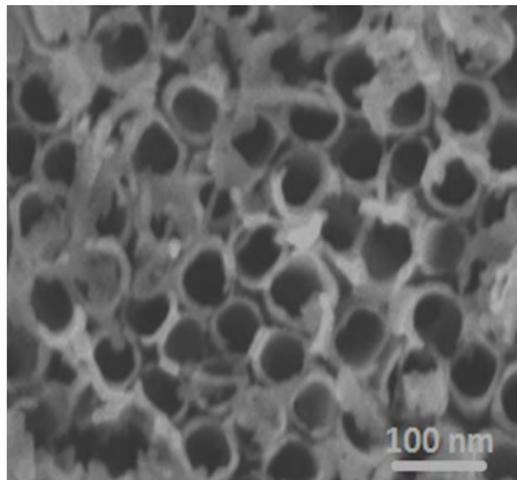
يمثل الشكل 8-III أ طيف انعراج الأشعة السينية للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (المحضرة باستعمال HF)، حيث نلاحظ وجود طور الأناياز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي. و الشكل 8-III ب يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة (Décoré) بالحديد باستعمال طريقة الغمر، حيث نلاحظ أن طور الأناياز تحول جزئياً إلى طور الروتيل بعد المعالجة حرارياً عند 550 °C (27.3 °) و هذا بسبب شائبة الحديد و درجة حرارة التلدين لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من بنية الأناياز و أكسيد التيتانيوم يحاول أن يخفض طاقته الداخلية عندما تزداد درجة الحرارة أو تركيز الشوائب و ذلك بالتحول إلى بنية الروتيل. أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي

و نلاحظ عدم وجود أي قمة لأكسيد الحديد و هذا راجع لنسبة التطعيم الضئيلة حيث لا يستطيع جهاز انعراج الأشعة السينية الكشف عن نسب التطعيم إذا كانت صغيرة جدا.



الشكل III-8: طيف DRX للأنايب النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) و الأنايب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و الملدنة عند $550\text{ }^\circ\text{C}$ (ب).

III 5.5.2. البنية المجهرية

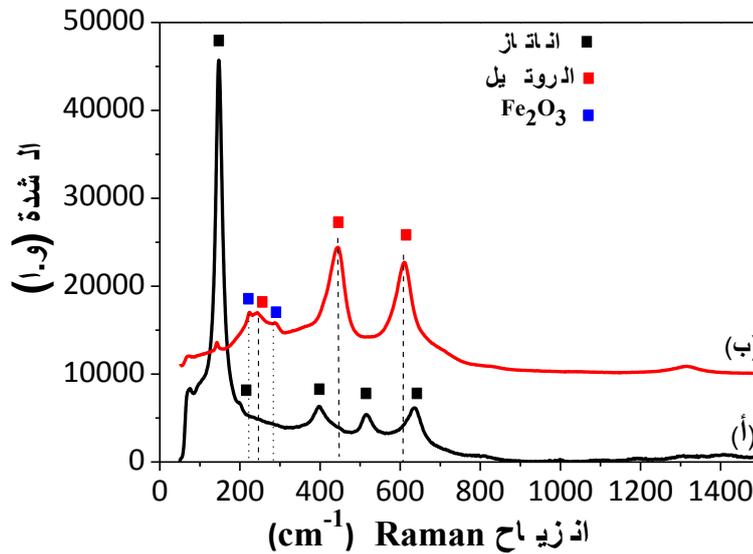


الشكل III-9: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حرارياً عند $550\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 4 ساعات.

يمثل الشكل III-9 صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 550°C ، حيث نلاحظ إن هناك بعض القطع الصغيرة فوق الأنايب النانومترية أو بداخلها و التي قد تكون عبارة عن دقائق أكسيد الحديد النانومترية.

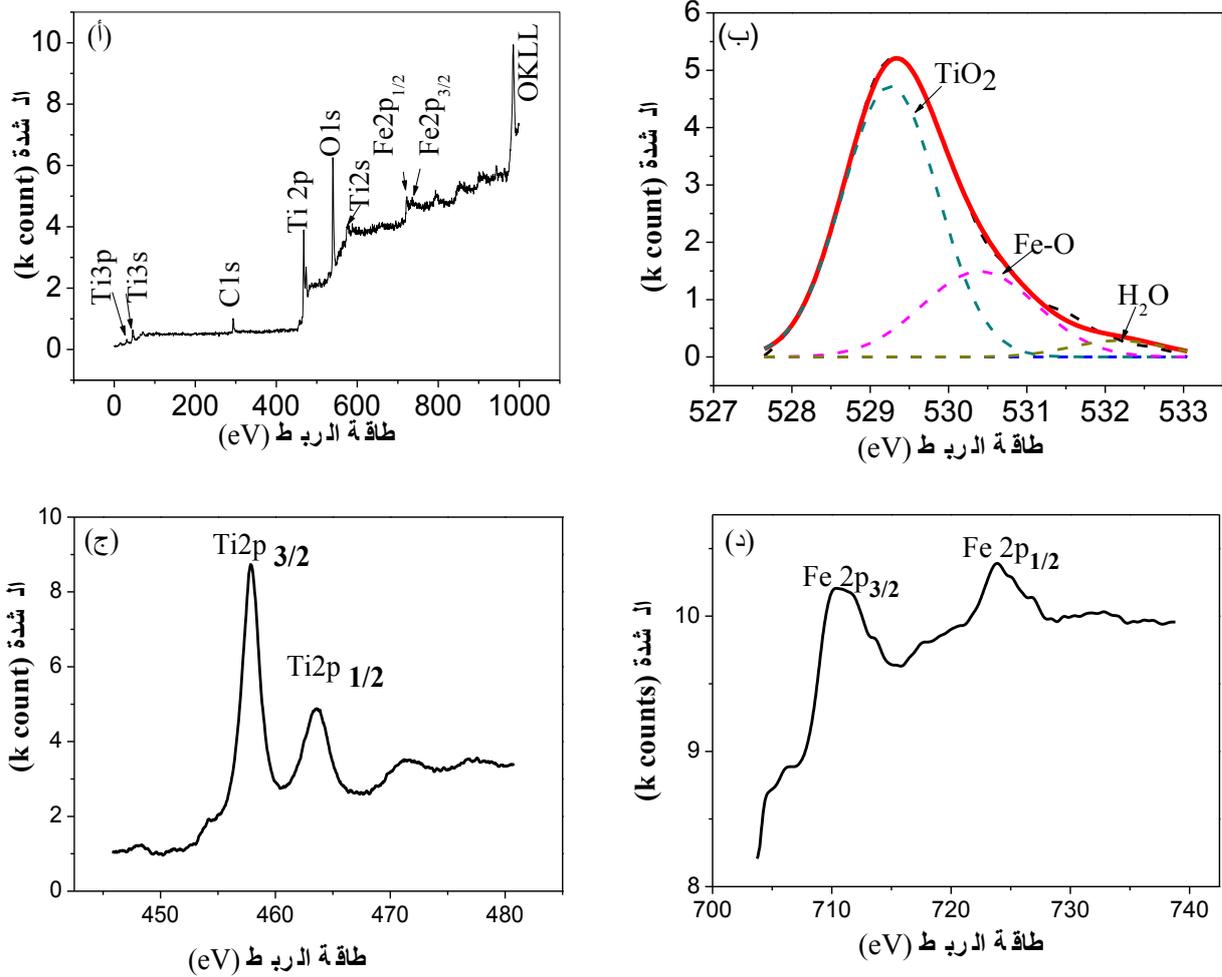
III 3.5.2 التحليل بواسطة Raman

يبين الشكل III-10 أ طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية عند توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة، حيث تحصلنا على طور الأنايب عند القمم 140، 198، 390، 630.0 cm^{-1} [61،60]، أما الشكل III-10 ب فيبين طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد بطريقة الغمر، حيث تحصلنا على طور الأنايب، الروتيل [73] و أكسيد الحديد (الهيماتيت) [74-78] و هذا عند القمم 148.4، 248.8، 444.0، 610 و 224 cm^{-1} ، على التوالي. بالمقارنة بين الطيفين نلاحظ وجود قمم إضافية عند 248.8، 444.0، 610 cm^{-1} و التي تنسب إلى طور الروتيل، أما قمم أكسيد الحديد فتوجد عند 224 و 280.6 cm^{-1} .



الشكل III-10: طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (باستعمال HF) عند توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات (أ) و الأنايب النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 550°C لمدة 4 ساعات (ب).

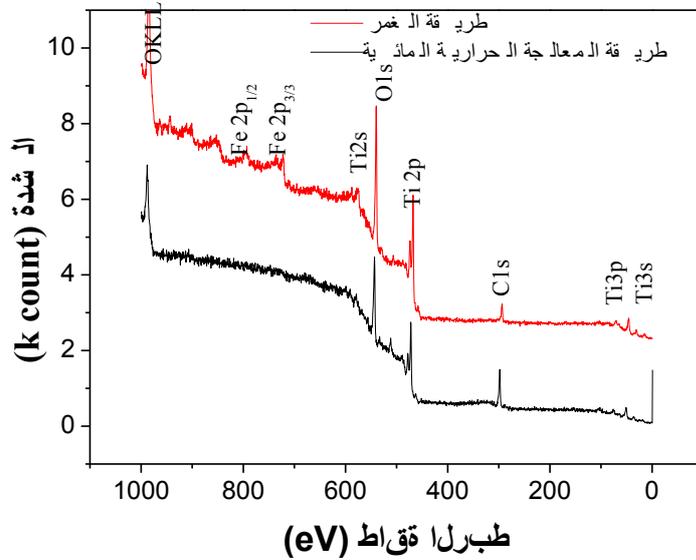
III 4.5.2 التحليل بتقنية XPS



الشكل III-00: طيف XPS للأنايب النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 000°C لمدة 4 ساعات، (أ) طيف العام (Survey)، (ب) طيف الأوكسجين O1s، (ج) طيف التيتانيوم Ti2p و (د) طيف الحديد Fe2p.

يبين الشكل III-11 أ طيف XPS العام للأنايب النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ حيث نلاحظ القمم الظاهرة الممثلة للأوكسجين و الكربون و التيتانيوم و الحديد. ففي الشكل III-11 ب نجد طيف الأوكسجين O1s الذي يحتوي على 3 قمم، القمة الأولى عند 529.3 eV التي ترجع إلى أكسيد التيتانيوم، القمة الثانية عند طاقة ربط 530.5 eV و تنسب إلى أكسيد الحديد [63]، أما القمة الأخيرة فهي عند 532.3 eV وتعود إلى جزئ الماء [60،64]. و الشكل III-11 ج يمثل طيف التيتانيوم و فيه نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 463.6 eV ($\text{Ti}2p_{1/2}$)، أما القمة الثانية عند 457.9 eV فتعود إلى $\text{Ti}2p_{3/2}$ في أكسيد التيتانيوم [62]. و هنا أيضا نجد أن فرق الطاقة بين القمتين يساوي 5.7 eV. أما الشكل

III-12 فيمثل مقارنة بين الطيف العام لكل من الأنابيب المرصعة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية و الغمر حيث نلاحظ أن هناك اختلاف بين الطيفين في المجال 007.0 و 961.4 eV، حيث تبدو قمتا الحديد بوضوح في حالة الترصيع بالغمر.

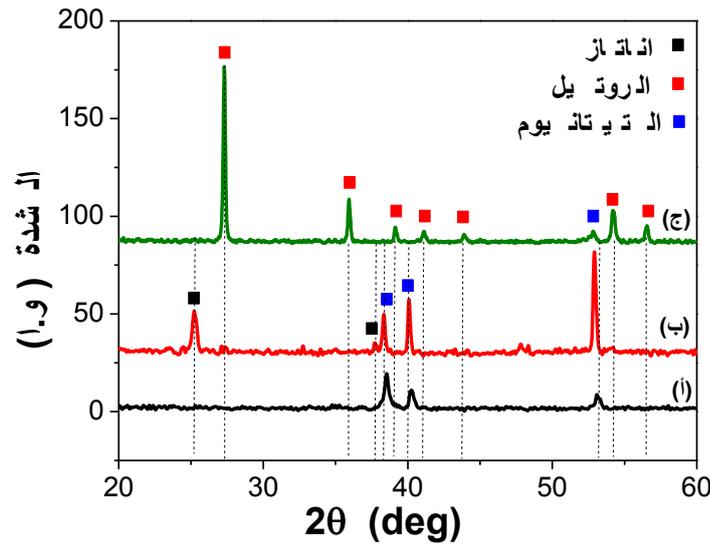


الشكل III-05: مقارنة طيف XPS للأنابيب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر وطريقة المعالجة الحرارية المائية

III 3.2. الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد بطريقة الغمر و الملدنة عند $700\text{ }^\circ\text{C}$

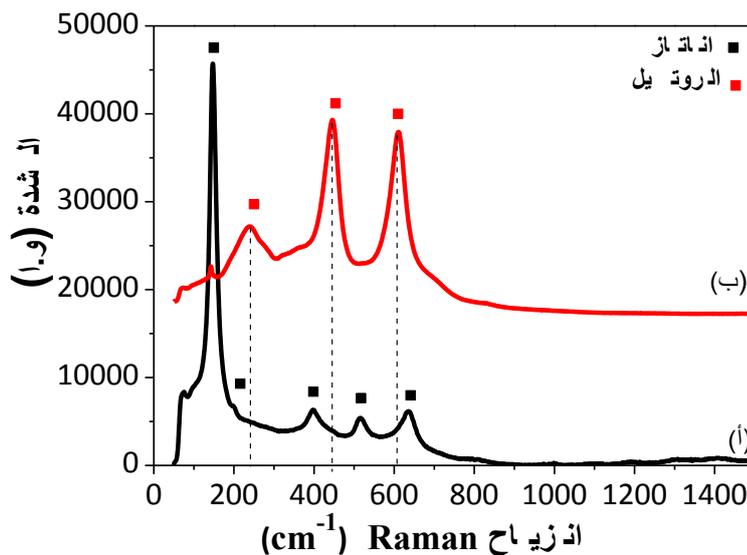
III.3.2. التحليل بالأشعة السينية

يمثل الشكل III-13 طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية TiO_2 المرصعة بالحديد و المحضرة بطريقة الغمر و الملدنة عند $700\text{ }^\circ\text{C}$ ، حيث نلاحظ أن طور الأاناتاز تحول كلياً إلى طور الروتيل (انظر الملحق بطاقة A.S.T.M رقم 1276-21) الممثل بزوايا الانعراج: 27.3، 30.9، 39.2، 41.2، 43.8، 44.3 و 06.0 ° ، أما القمة الموجودة عند الزاوية 02.8 ° فتمثل التيتانيوم القاعدي و نلاحظ عدم وجود قمم لأكسيد الحديد و هذا راجع لنسبة التطعيم الضئيلة.



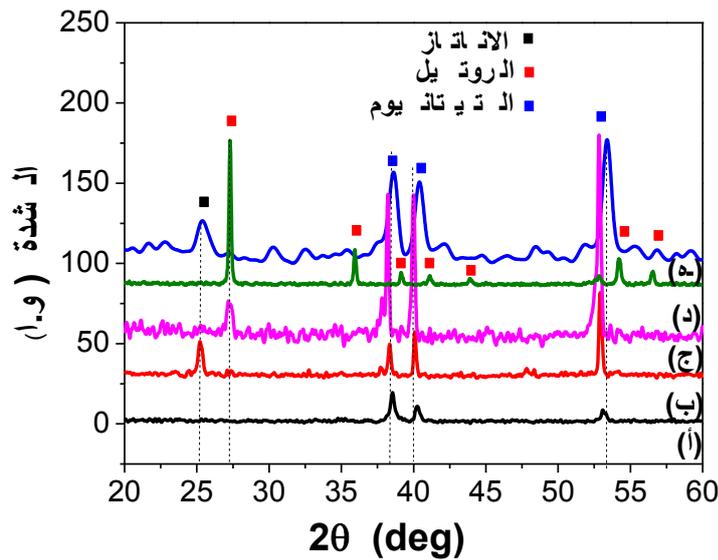
الشكل III-03: طيف DRX للأنايب النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) الأنايب النانومترية غير بلورية، (ب) الأنايب النانومترية البلورية و (ج) الأنايب النانومترية TiO_2 المرصعة بالحديد و المحضرة بطريقة الغمر و المدنة عند $700^\circ C$.

III 5.3.2 التحليل بمطيافية Raman



الشكل III-04: طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) و الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) المرصعة بالحديد و المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $700^\circ C$ (ب).

يبين الشكل III-14 أ طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية عند توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات و المعالجة حراريا عند $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة، حيث نجد طور الأناياز عند القمم 198، 390، 630.0 cm^{-1} [60، 61]، أما الشكل III-14 ب فيمثل طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد بطريقة الغمر بعد المعالجة الحرارية عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ و الذي يبين وجود طور الأناياز و الروتيل و هذا عند القمم 148.4، 248.8، 444.0، 610 و 224، $280.6\text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1}$ ، على التوالي. بالمقارنة بين الطيفين نلاحظ وجود قمم إضافية عند 610 cm^{-1} ، 444.0، 248.8 و التي تنسب إلى طور الروتيل [73].



الشكل III-02: (أ) طيف انعراج الأشعة السينية للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) لا البلورية، (ب) أنابيب نانومترية بلورية، أنابيب نانومترية TiO_2 الموظفة بالحديد و المحضرة بطريقة (ج) المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، (د) الغمر و المعالجة حراريا عند $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (هـ) عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

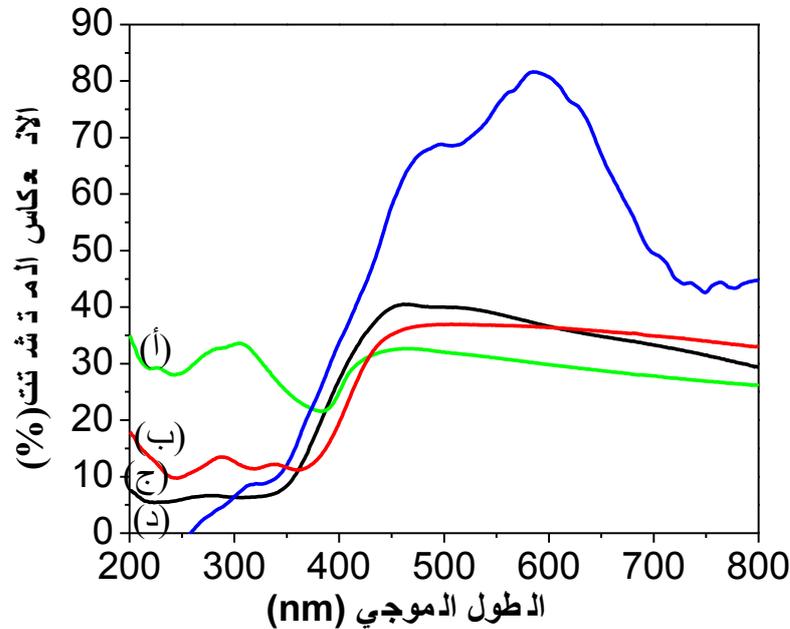
يمثل الشكل III-10 مقارنة بين طيف الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم لا البلورية و البلورية غير المرصعة و المرصعة بطريقة المعالجة الحرارية المائية و طريقة الغمر (المعالجة حراريا عند $000\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $700\text{ }^{\circ}\text{C}$). عند الترسيع بالحديد نلاحظ عدم تحصلنا على أي قمة لأكسيد الحديد أو معدن الحديد، حيث نلاحظ وجود طور الأناياز و الروتيل.

بالمقارنة بين طريقة المعالجة الحرارية المائية و الغمر نلاحظ ظهور طور الأناياز فقط (كما هو مبين III-10 ج) و هذا بالنسبة لطريقة المعالجة الحرارية المائية، على عكس طريقة الغمر نلاحظ وجود مزيج بين طور الأناياز و الروتيل و هذا عند المعالجة الحرارية عند $000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (كما هو مبين III-10 د). أما بعد المعالجة الحرارية عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ فنجد طور الروتيل فقط (كما هو

مبين في الشكل III-10 هـ) لكون الروتيل يتحمل العيوب أكثر من طور الأاناتاز. و بالتالي نستنتج أن درجة الحرارة و شائبة الحديد لعبت دورا مهما في تحول طور الاناتاز إلى طور الروتيل.

III. 3.3.2 التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية

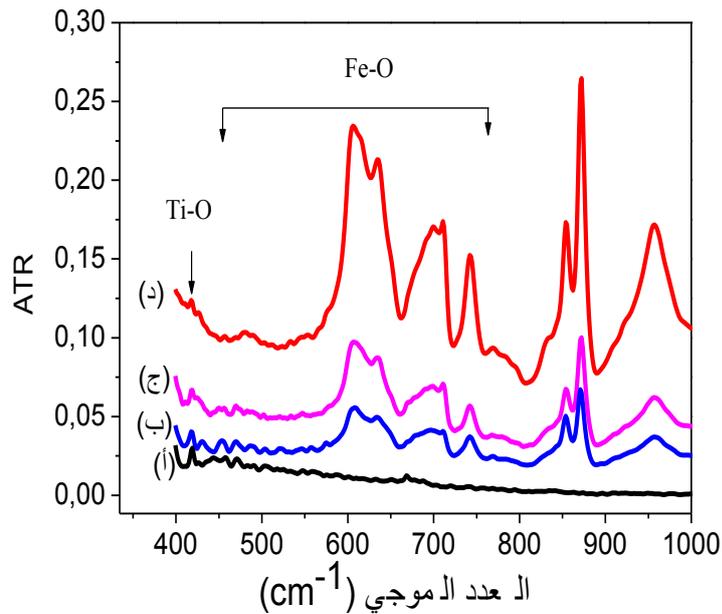
يمثل الشكل III-16 أطياف الانعكاس المشتتة في المجال المرئي و فوق البنفسجي للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و الأنايب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة الحرارية المائية، بالمقارنة بين الأطياف نلاحظ أن امتصاصية الضوء تكون عالية بالنسبة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم عند 400 نانومتر. أما الترسيع بأكسيد الحديد بواسطة طريقة الغمر فيؤدي لامتناس بمتد تقريبا على مدى الطيف كله في منطقة الضوء المرئي (الشكل III-16 أ). ومع ذلك، فإن التطعيم باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية يؤدي إلى ضعف الامتناس في المنطقة المرئية (الشكل III-16 د).



الشكل III-06: طيف الانعكاس المشتت في المجال المرئي و فوق البنفسجي (UV-vis diffuse reflectance) للأنايب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر (أ) المعالجة حراريا عند $550\text{ }^\circ\text{C}$ ، (ب) Fe_2O_3-Ti المحضرة بطريقة الغمر، (ج) الأنايب النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية و (د) الأنايب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية.

III 4.3.2. التحليل بالأشعة تحت الحمراء

يبين شكل III-17 مقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية و طريقة الغمر، حيث نلاحظ أن العصابات (الأشرطة) في المجال $400-750 \text{ cm}^{-1}$ تمثل رابطة اهتزاز بين الحديد و الأوكسجين (Fe-O) في أكسيد الحديد نوع الهيماتيت [79]، أما بقية الروابط فيحتمل أن تكون ناتجة عن الروابط بين الكربون، و الهيدروجين و مركبات الأوكسجين. نلاحظ أيضا أن شدة الروابط (النطاقات) المتعلقة بأكسيد الحديد المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $000 \text{ }^\circ\text{C}$ تكون أعلى شدة مقارنة بالعينات الأخرى، كما هو مبين في الشكل III-17 د.

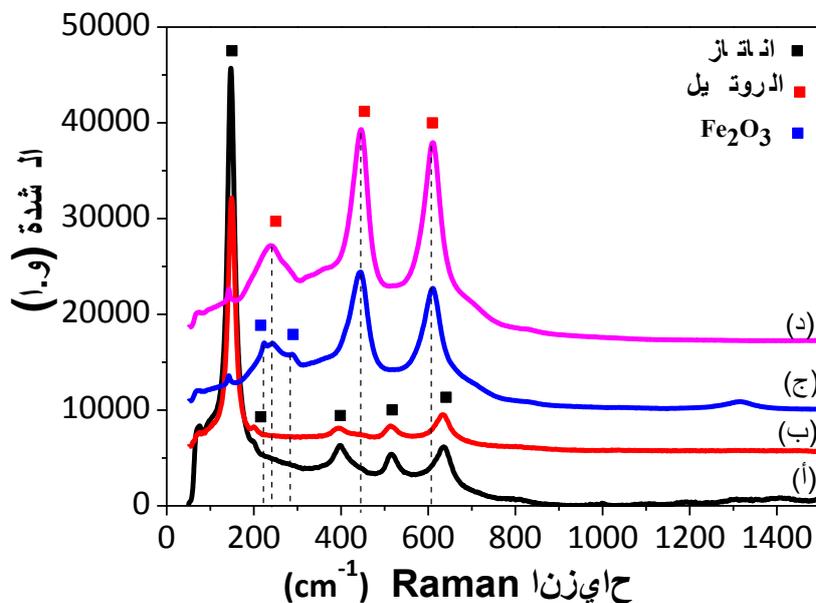


الشكل III-07: طيف الأشعة تحت الحمراء للأنابيب أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة الأوكسدة المصعدية و المعالجة حراريا عند $400 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة (أ)، الأنابيب النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية (ب)، الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد و المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (ج) و عند $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (د).

III 2.3.2. التحليل بمطيافية Raman

يمثل الشكل III-18 مقارنة بين طيف الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم لا البلورية و البلورية المتعددة الأطوار و المطعمة بطريقة المعالجة الحرارية المائية و المرصعة بالغمر (المعالجة حراريا عند $000 \text{ }^\circ\text{C}$ و $700 \text{ }^\circ\text{C}$)، حيث نلاحظ طور أكسيد الحديد فقط في حالة استخدام طريقة الغمر (بعد المعالجة الحرارية عند $000 \text{ }^\circ\text{C}$) و ذلك عند التردد 223 و 289 cm^{-1} .

أما المعالجة الحرارية لنفس العينة عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ فتعطي طور الروتيل فقط، أما طريقة المعالجة الحرارية المائية فلا تعطي تغيرا في الطيف مقارنة بطيف الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم النقي إلا في شدة القمم و هذا راجع لنسبة التطعيم الضئيلة.



الشكل III-08: طيف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ)، الأنابيب النانومترية المطعمة بالحديد و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية (ب)، الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد و المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا (ج) عند $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (د) عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

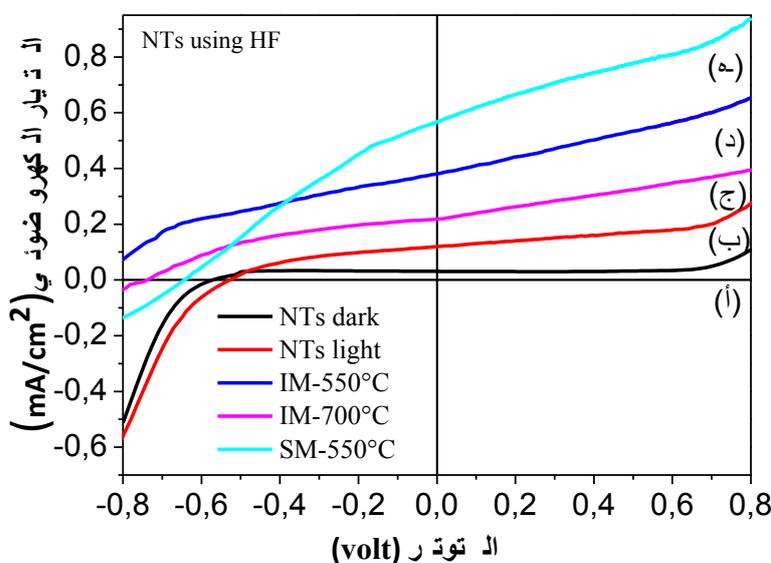
III 6.3.2. الكهروكيميائية الضوئية (Photoelectrochemical)

يبين الشكل III-19 أ منحنى التيار بدلالة التوتر للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (المحضرة باستعمال HF) غير المرصعة و المرصعة بالحديد بطرق مختلفة (الرش المهبطي، طريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $700\text{ }^{\circ}\text{C}$)، حيث نلاحظ أن التيار كهروضوئي (photocurrent) في حالة الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد المحضرة بطريقة الرش المهبطي تكون أعلى بكثير مقارنة بالتيار كهروضوئي للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم مهما كانت طرق التحضير و التزريع أو التطعيم، هذه النتيجة أظهرت دور التزريع بواسطة Fe_2O_3 و باستخدام الرش المهبطي، على الرغم من أن الأوكسجين المذاب لم تتم إزالته من المحلول.

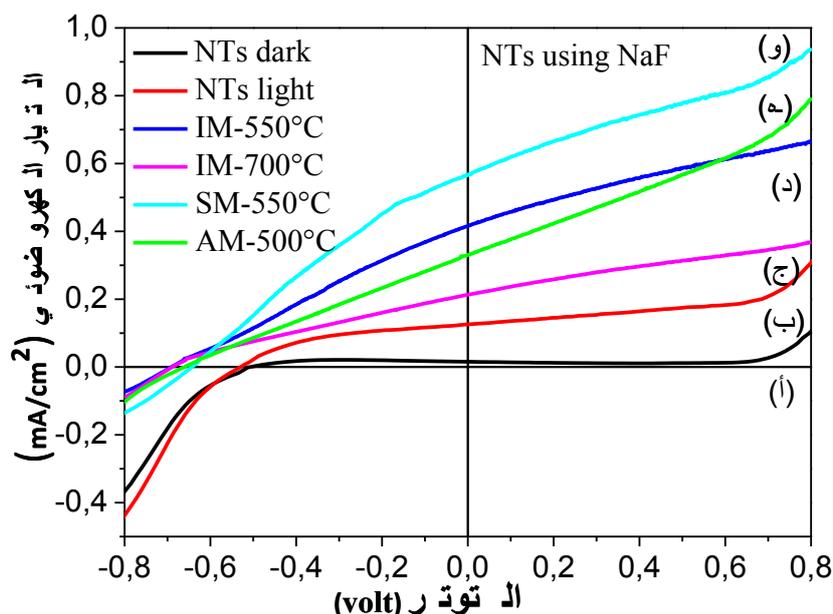
بالمقارنة بين منحنيات التيار بدلالة التوتر لأنابيب أكسيد التيتانيوم قبل الإضاءة و بعد الإضاءة حيث نلاحظ حساسية ضوئية ضعيفة نسبيا لهذه الأنابيب (0.27 mA/cm^2) كما هو مبين في الشكل III-19 أ، عند التزريع بالحديد نلاحظ أن أحسن تيار كهروضوئي (photocurrent) يظهر في حالة العينة المحضرة بطريقة الرش المهبطي و المعالجة حراريا عند $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ كما سبق وذلك في جميع الأحوال (و هو موضح في الجدول III-1).

جدول III-0 يمثل التيار الكهروضوئي للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم قبل الترسيع و بعده.

| باستعمال NaF | باستعمال HF | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| 0.098 mA/cm ² | 0.116 mA/cm ² | الأنابيب النانومترية ل TiO ₂ عند الظلام |
| 0.315 mA/cm ² | 0.285 mA/cm ² | الأنابيب النانومترية ل TiO ₂ عند الإضاءة |
| 0.671 mA/cm ² | 0.657 mA/cm ² | طريقة الغمر و المعالجة الحرارية عند 550 °C |
| 0.377 mA/cm ² | 0.402 mA/cm ² | طريقة الغمر و المعالجة الحرارية عند 700 °C |
| 0.945 mA/cm ² | 0.947 mA/cm ² | طريقة الرش المهبطي و المعالجة الحرارية عند 550 °C |
| 0.798 mA/cm ² | | طريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية عند 550 °C |

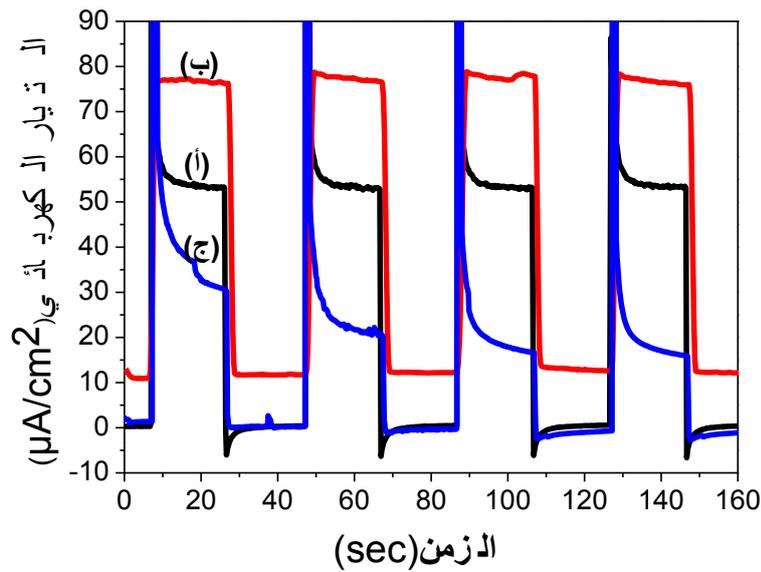


الشكل III-09 أ: منحى التيار بدلالة التوتر للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (المحضرة باستعمال HF) والمرصعة بالحديد بواسطة طريقة الغمر في محلول يتكون من 1 M NaOH بسرعة مسح 100 mV/s، الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (أ) في الظلام، (ب) الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم عند الإضاءة، (ج) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 700 °C عند الإضاءة (IM-700 °C)، (د) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة (IM-500 °C)، (هـ) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة (AM-550 °C) و (و) الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد بطريقة الرش المهبطي و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة (SM-550 °C).

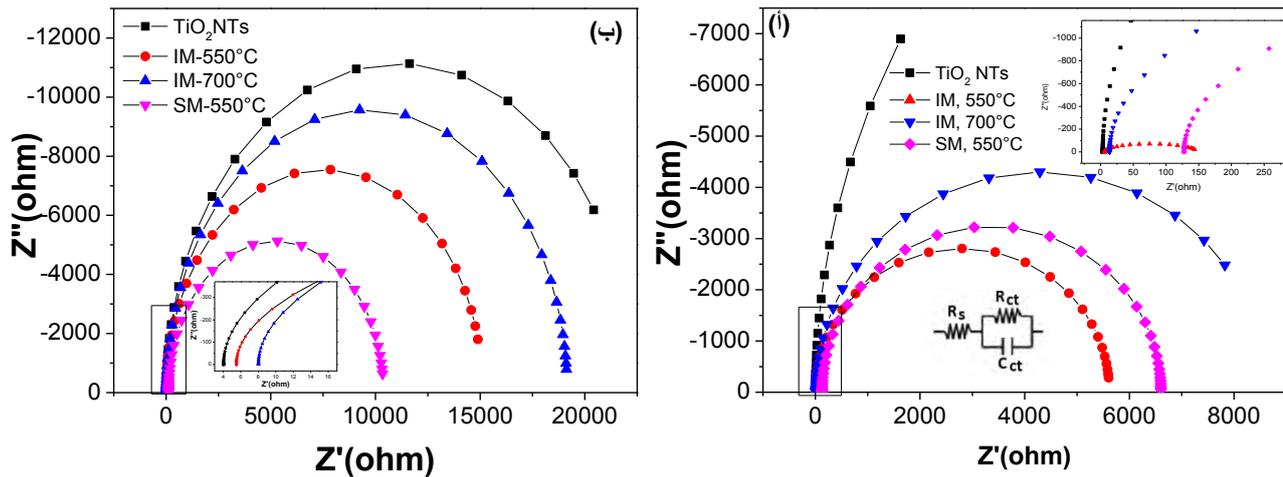


الشكل 9-III ب: منحني التيار بدلالة التوتر لأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (المحضرة باستعمال NaF) والمرصعة بالحديد بواسطة طريقة الغمر في محلول يتكون من 1 M NaOH بسرعة مسح 100 mV/s ، أنابيب نانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) في الظلام، (ب) أنابيب نانومترية لأكسيد التيتانيوم عند الإضاءة ، (ج) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 700 °C عند الإضاءة ، (د) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة ، (هـ) أنابيب نانومترية مرصعة بالحديد بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة و (و) الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد بطريقة الرش المهبطي و المعالجة حراريا عند 550 °C عند الإضاءة.

بين الشكل 20-III منحنيات التيار الكهروضوئي بدلالة الزمن (I-t) المسجل دوريا لمدة 20/20 ثانية (إضاءة/ظلام على التوالي) للأنابيب النانومترية TiO_2 و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ عند تطبيق توتر صفر فولط، حيث نلاحظ ارتفاع التيار الكهروضوئي بسرعة كبيرة و هذا عند الإضاءة لوقت من الزمن مع ارتفاع سريع جدا للتيار الكهروضوئي إلى الحد الأقصى في حالة الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و يضمحل مباشرة إلى قيمة مستقرة تشير إلى إعادة اتحاد إلكترونات مع الثقوب (electron-hole recombination) كما هو مبين في الشكل 20-III أ، أما عند انقطاع الإضاءة فنلاحظ اختفاء التيار الكهروضوئي بسرعة كبيرة جدا، على العكس ما يحدث في حالة الأنابيب النانومترية المرصعة بالحديد (Fe_2O_3)، حيث نلاحظ ارتفاع التيار الكهروضوئي بسرعة و يبقى تقريبا مستقرا، الشيء الذي يشير إلى انفصال شحني مع نقل فعال كما هو مبين في الشكل 20-III ب. يمكن تقييم نقل الشحنات (charge transfer) و فصلها و ذلك باستخدام مطيافية الكهروكيميائية للممانعات (EIS).



الشكل 51-III: التيار الكهروضوئي بدلالة الزمن تحت تأثير توتر صفر فولط مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$ و الخاص بأنابيب أكسيد التيتانيوم (أ)، و الأنابيب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $550\text{ }^\circ\text{C}$ (ب) و الأنابيب النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الرش المهبطي و المعالجة حراريا عند $550\text{ }^\circ\text{C}$ (ج) في محلول يتكون من 1 M NaOH .

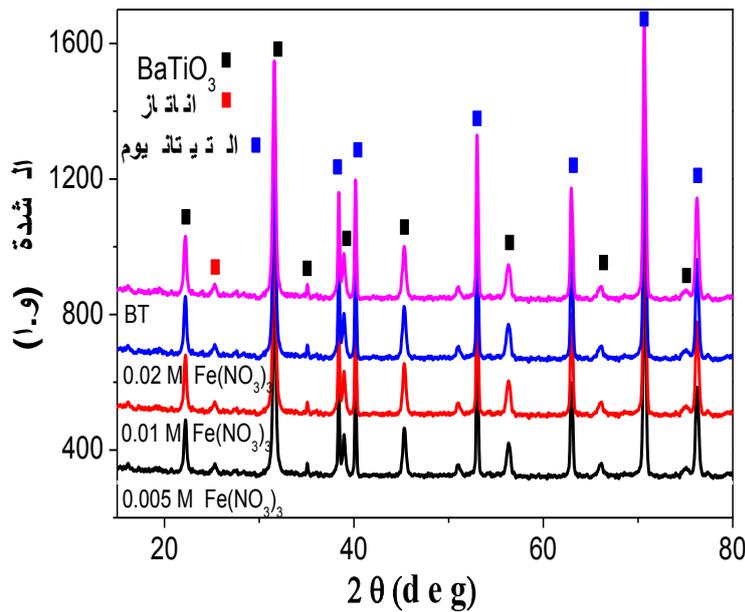


الشكل 50-III: منحني الممانعات للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة (أ) باستعمال HF و (ب) باستعمال NaF قبل التزصيع (اللون الأسود) و بعد التزصيع بالحديد باستعمال طريقة الغمر و المعالجة حراريا عند $000\text{ }^\circ\text{C}$ (اللون الأحمر)، $700\text{ }^\circ\text{C}$ (اللون الأزرق)، المرصعة بطريقة الرش المهبطي و المعالجة حراريا عند $000\text{ }^\circ\text{C}$ (اللون البنفسجي)، بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز.

يبين الشكل III-21 مقارنة بين منحنيات الممانعة للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة باستعمال HF قبل وبعد الترسيع بالحديد. إن الدارة المكافئة المبينة في الشكل III-21 أ توضح أن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 550°C هي التي تمتلك نصف دائرة (نصف القطر) صغيرة مقارنة بنصف دائرة الأنابيب النانومترية، و علاوة على ذلك، فإن تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا، كما نلاحظ أيضا أن المقاومة المتسلسلة تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين، أما الشكل III-21 ب فيبين مقارنة بين منحنيات الممانعة للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة باستعمال NaF قبل و بعد الترسيع بالحديد، حيث نلاحظ أن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بطريقة الرش المهبطي هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة مقارنة بنصف دائرة الأنابيب النانومترية. و يعني ذلك أن فصل الشحنات و سرعة انتقالها أكثر نجاعة في حالة استخدام الترسيع بالرش المهبطي، إذ إن قطر نصف الدائرة يعبر عن مقاومة انتقال الشحنات فإذا كان القطر صغيرا تكون هذه المقاومة صغيرة.

III.6 الأنابيب النانومترية لتيتانات الباريوم المطعمة بالحديد (Fe-BaTiO_3)

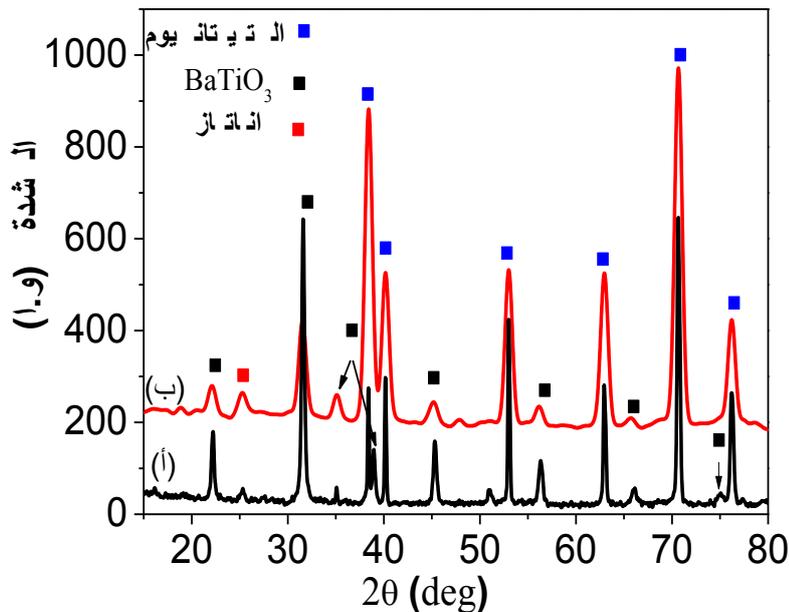
III.6.0 التحليل بانعراج الأشعة السينية



الشكل III-55: طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية Fe-BaTiO_3 لمختلف العينات المحضرة بالمعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند 100°C لمدة ساعة بتركيز 0.02 M من هيدروكسيد الباريوم و تراكيز مختلفة (من 0.000 M الى 0.02 M) من نترات الحديد مع طيف انعراج تيتانات الباريوم الغير مطعمة (BT).

إن الشكل III-22 يمثل مقارنة بين أطراف انعراج الأشعة السينية للتيتانات الباريوم المطعمة بتراكيز مختلفة من نترات الحديد (من 0.000 إلى 0.02 M) و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة، حيث تحصلنا على طور تيتانات الباريوم مع التطعيم بنسب مختلفة من نترات الحديد، أما نسبة هيدروكسيد الباريوم فهي ثابتة (M) 0.02، حيث نلاحظ نفس القمم مع وجود اختلاف ضئيل يكمن في انزياح طفيف في القمم وشدة القمم، كما نلاحظ أيضا وجود طور الأنتاز (قمة ضئيلة و هذا دليل على أن الأنابيب النانومترية قد غطيت بتيتانات الباريوم)، أما بقية القمم فتمثل التيتانيوم القاعدي. أما طيف انعراج الأشعة السينية لتيتانات الباريوم الغير مطعمة (BT) و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعة فيمكن مقارنته مع بقية عينات تيتانات الباريوم المطعمة بتراكيز مختلفة من الحديد حيث نلاحظ أن هناك تقارب في قيم القمم .

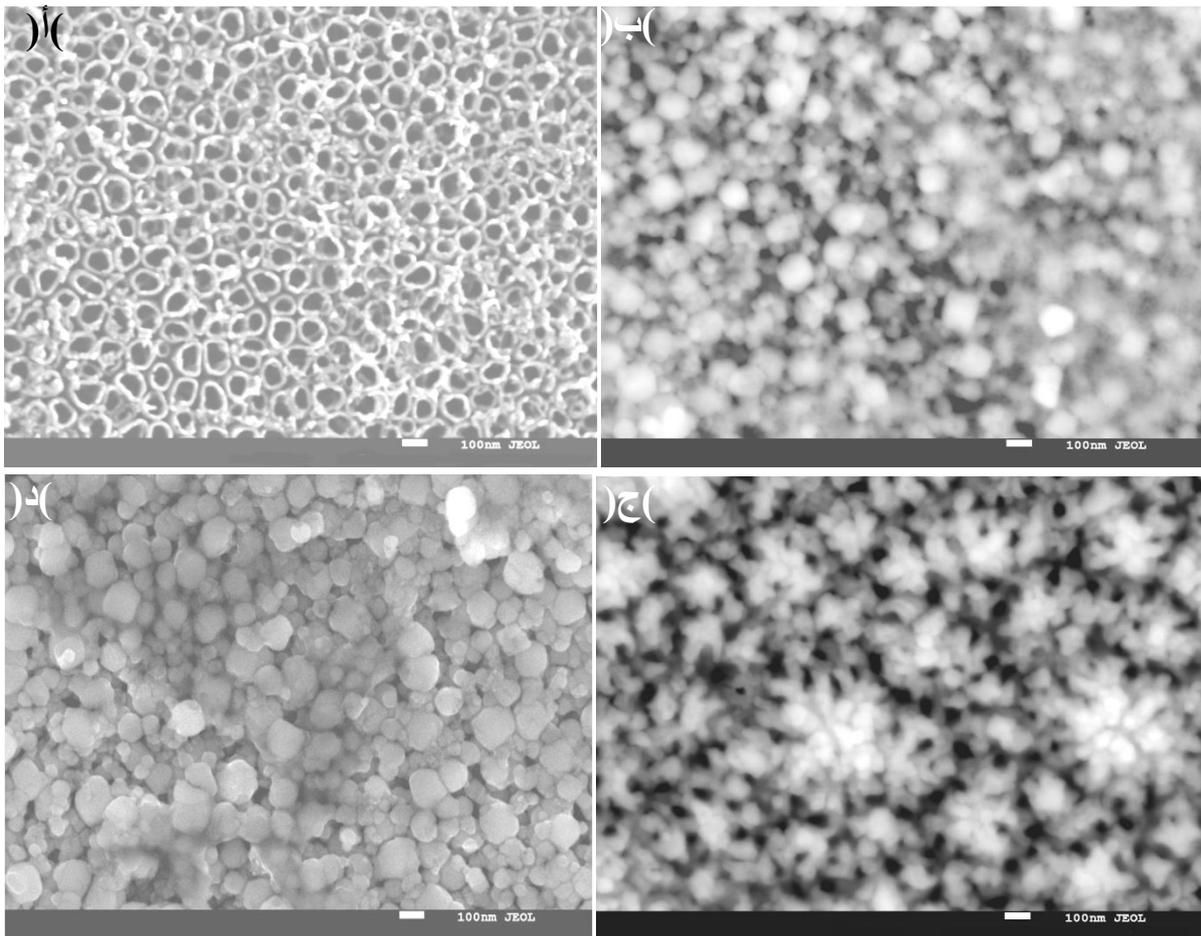
عند التركيز الصغير لنترات الحديد، تحصلنا على طور تيتانات الباريوم ذات البنية رباعية الأضلاع (tetragonal) و الذي يؤكد ذلك هو ظهور القمم عند 65.8° و 66.12° . كما نلاحظ انزياح قمم تيتانات الباريوم نحو تناقص الزوايا و هذا مع ازدياد نسبة التطعيم للحديد (شكل III-22)، اذا أخذنا بعين الاعتبار الفرق بين نصف القطر الأيوني و عدد التناسق (6) ل Fe^{3+} و Ti^{4+} ، فان حالة التكافؤ الدنيا لأيون Fe^{3+} ينتج عنها مكان شاغر للأوكسجين (oxygen vacancy). من ناحية أخرى، لا يوجد فرق كبير في نصف القطر الأيوني ل Ti^{4+} (0.68 \AA) و Fe^{3+} (0.64 \AA) و لذلك فان التطعيم بالحديد لا يؤدي إلى تشوه ملحوظ في بنية تيتانات الباريوم. نلاحظ عدم وجود قمم للحديد أو أكسيد الحديد و هذا راجع ربما لنسبة التطعيم الضئيلة.



الشكل III-53: طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية Fe-BaTiO_3 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية (أ) في الفرن الميكروموجي عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (ب) في الفرن العادي عند $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

أما الشكل III-23 فيمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية لتيتانات الباريوم المطعمة بالحديد و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية باستعمال الفرن الميكروموجي و الفرن العادي، بحيث تحصلنا على تيتانات الباريوم في كلتا الحالتين. عند المقارنة بين الطيفين نلاحظ وجود قمتين إضافيتين عند 38.9° و 50.93° تميزان البنية رباعية الأضلاع في حالة استخدام الفرن الميكروموجي أما طريقة المعالجة الحرارية في الفرن العادي فتؤدي إلى بنية مكعبة (cubic). نلاحظ كذلك أن القمم المتحصل عليها عن طريق المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي (200°C) تكون عريضة القمة على عكس طريقة الفرن الميكروموجي (100°C) ، و قد يرجع هذا إلى اختلاف في درجة التبلور أو في أبعاد البلورات.

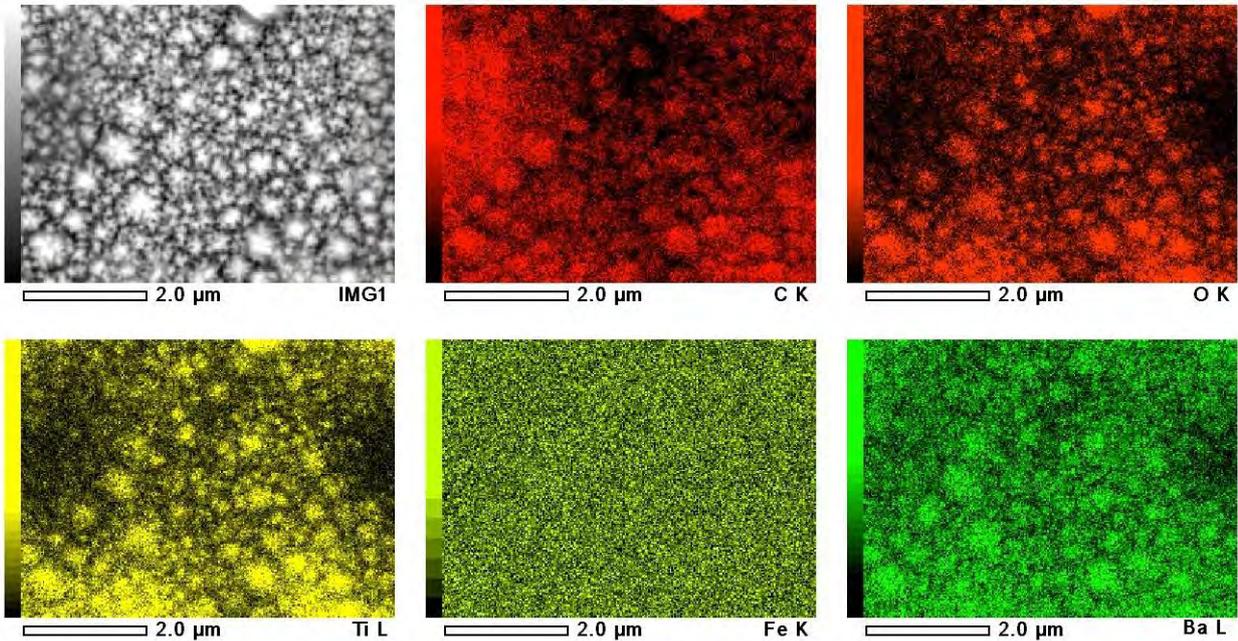
III 5.6. البنية المجهرية



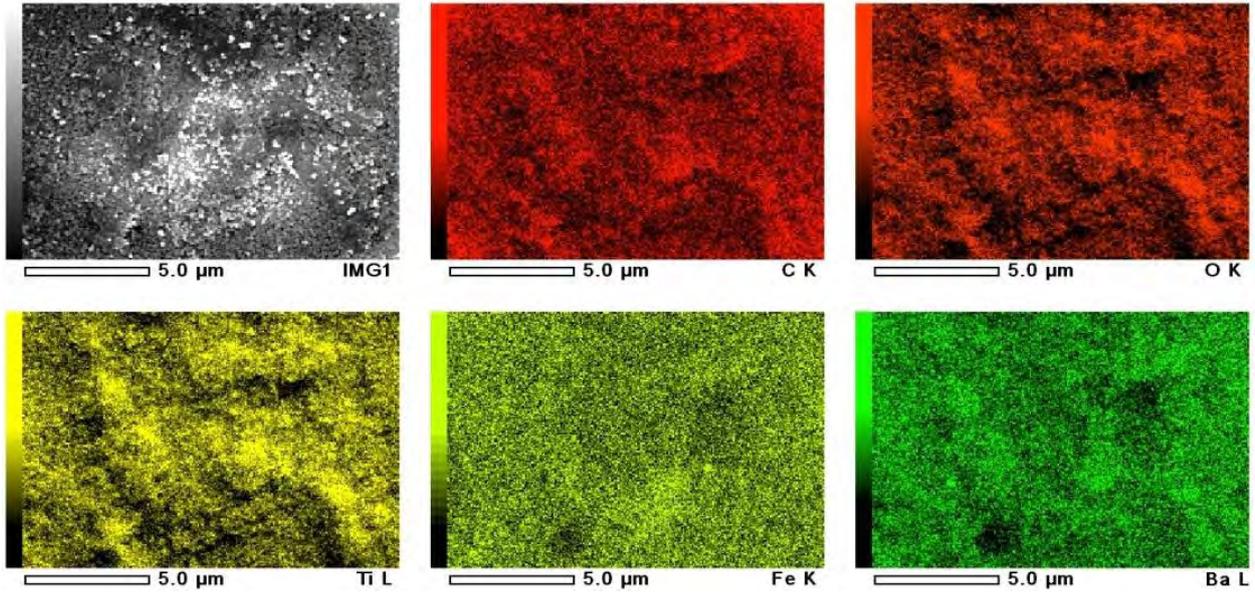
الشكل III-54: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (أ)، الأنايب النانومترية لتيتانات الباريوم المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي، (ب) 0.02 M Ba(OH)_2 ، $0.005\text{ M Fe(NO}_3)_3$ ، (ج) 0.02 M Ba(OH)_2 ، $0.01\text{ M Fe(NO}_3)_3$ و (د) 0.02 M Ba(OH)_2 ، $0.02\text{ M Fe(NO}_3)_3$.

يمثل الشكل III-24 أ صورة الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم بالمجهر الالكتروني الماسح قبل التطعيم، أما الشكل III-24 (ب-د) فيمثل صورة الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم بالمجهر الالكتروني الماسح بعد عملية التطعيم حيث نلاحظ أن أغلبية الأنابيب غطيت بالجزيئات النانومترية لتيتانات الباريوم، كما نلاحظ أيضا أنه كلما زادت نسبة التطعيم تكون هناك تغطية كاملة للأنابيب النانومترية. حسب الشكل III-20 (أ-ب) نلاحظ أن توزيع الأوكسجين يتماشى مع توزيع التيتانيوم أي أن الأوكسجين يتحد مع التيتانيوم لتكوين أكسيد التيتانيوم، كما نلاحظ أيضا أن توزيع الباريوم يتماشى أيضا مع الأوكسجين و التيتانيوم و هذا دليل على تكوين تيتانات الباريوم.

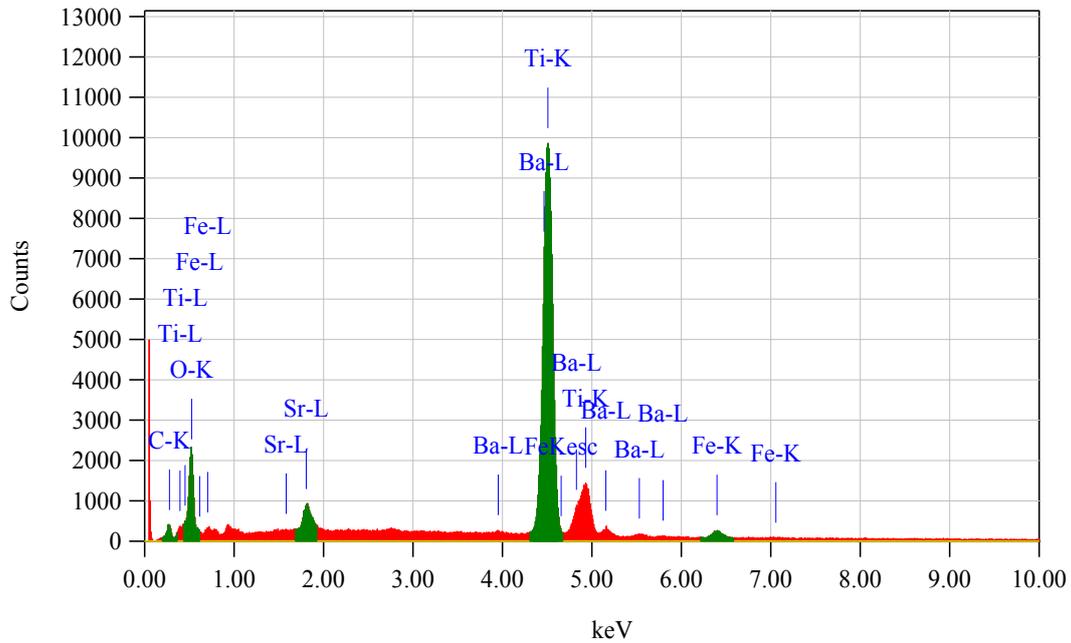
حسب الشكل III-26 نلاحظ أن نسبة الباريوم (4.83 at%)، الحديد (1.06 at%) و التيتانيوم (38.52 at%) كبيرة، أما الأوكسجين (46.68 at %) فنسبته معتبرة، كما توجد شوائب ضئيلة من الكربون. و بالتالي فإن مطيافية أثبتت وجود الحديد و الباريوم و الأوكسجين.



الشكل III-52 أ: صورة بمطيافية تفريق الطاقة (EDS) للأنابيب النانومترية $Fe-BaTiO_3$ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز $0.01 M Fe(NO_3)_3$ ، $0.02 M Ba(OH)_2$.

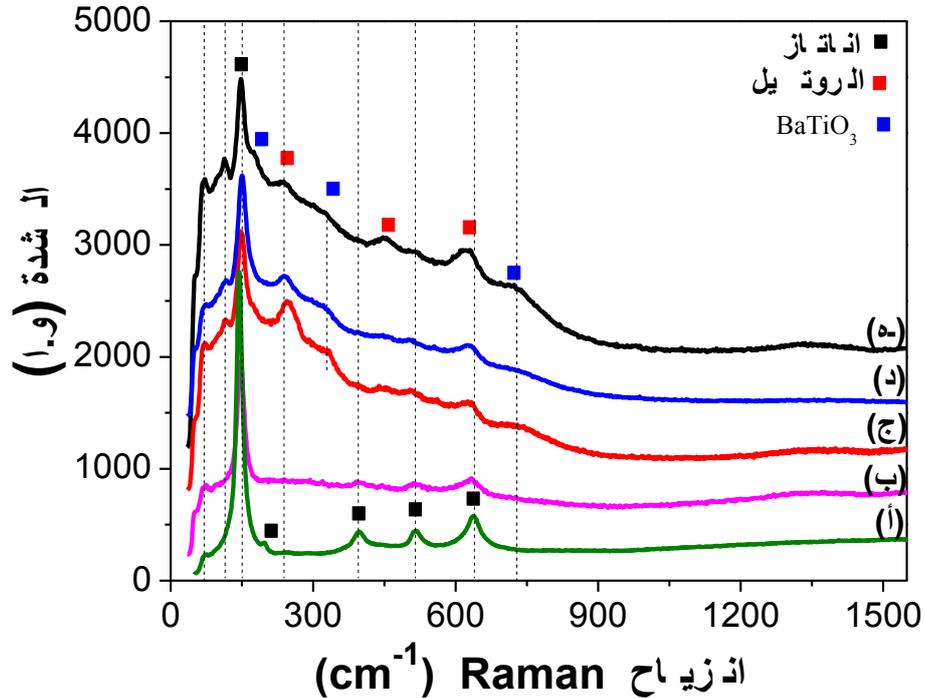


الشكل III-52 ب: صورة بمطيافية تفريق الطاقة (EDS) للأنابيب النانومترية Fe-BaTiO_3 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز 0.02 M Ba(OH)_2 ، $0.02 \text{ M Fe(NO}_3)_3$.



الشكل III-56: مخطط مطيافية تشتت الطاقة (EDS) للأنابيب النانومترية Fe-BaTiO_3 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز 0.02 M Ba(OH)_2 مع $0.01 \text{ M Fe(NO}_3)_3$.

3.6. III التحليل بمطيافية Raman

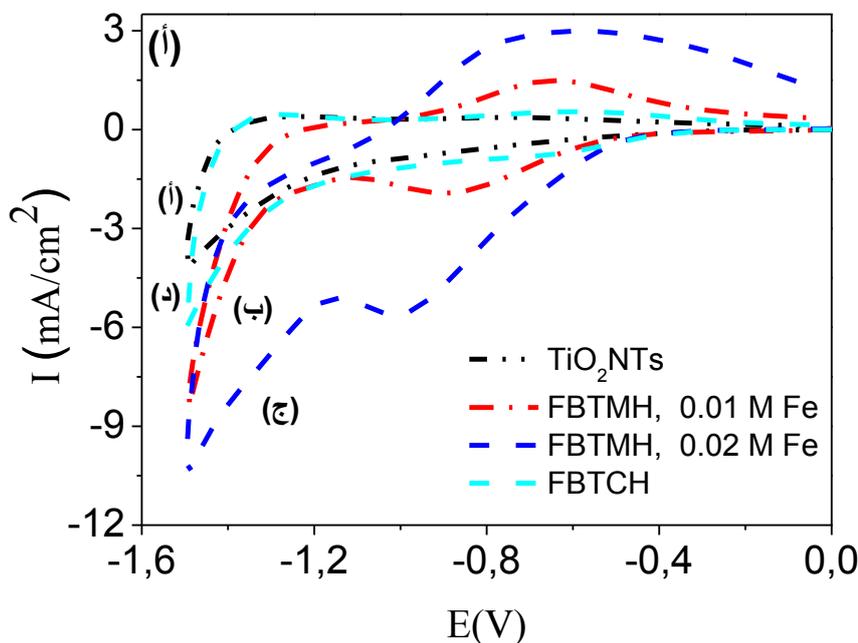


الشكل III-57: طيف Raman للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ)، الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO₃ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي (ب)، الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO₃ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز 0.02 M Ba(OH)₂، 0.005 M Fe(NO₃)₃ (ج) و الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO₃ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز 0.02 M Ba(OH)₂، 0.01 M Fe(NO₃)₃ (د) و الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO₃ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي بتركيز 0.02 M Ba(OH)₂، 0.02 M Fe(NO₃)₃ (هـ).

يمثل الشكل III-27 مقارنة بين أطياف الأنابيب قبل التطعيم و بعد التطعيم بتركيز مختلفة من نترات الحديد و ذلك باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي و الأنابيب النانومترية Fe-BaTiO₃ المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي، حيث نلاحظ أن ليس هناك تغير في البنية عند استعمال الفرن العادي إذ تحصلنا على طور الأناتاز فقط و لا يوجد أي طور آخر لتيتانات الباريوم أو أكسيد الحديد، على العكس عند استعمال الفرن الميكروموجي فنجد تغيرا واضحا حيث نلاحظ بداية تحول طور الأناتاز إلى الروتيل و تيتانات الباريوم. إن قمم تيتانات الباريوم تظهر عند 180، 200، 312 و 716 [81،80] cm⁻¹ كما هو مبين في الشكل III-27. و هذه القمم تؤكد وجود البنية رباعية الأضلاع لتيتانات الباريوم [82]. يجب أن نذكر أن نفس العينة المحضرة في الفرن العادي قد بينت وجود طور تيتانات الباريوم و لكن في شكله المكعب

(شكل III-23 ب). و بما أن مطيافية Raman لا تبين الأطوار المتماثلة المناحي (isotope) فإن عدم ظهور قمم تيتانات الباريوم في طيف Raman يؤكد وجود البنية المكعبة لتيتانات الباريوم.

4.6.III اختبار الفولطا موغرامية الدورية (Cyclic voltammograms)

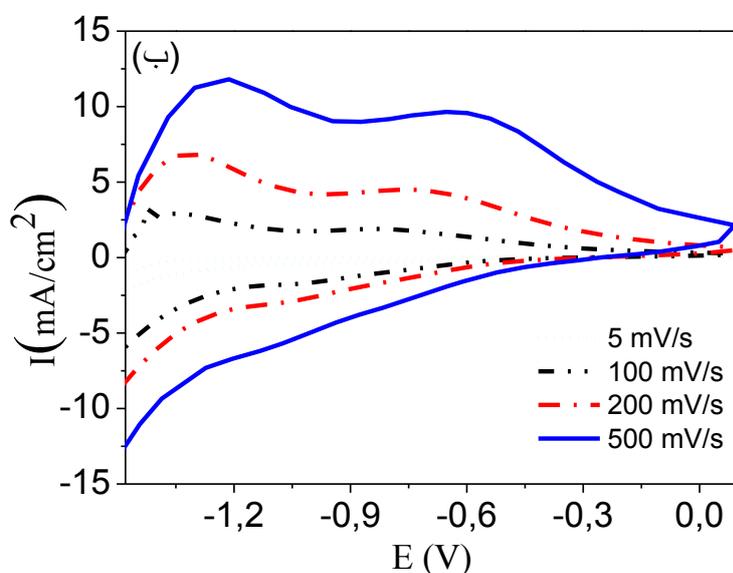


الشكل III-58 أ: منحى الفولطاموغرامية الدورية (Cyclic voltammograms) للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ)، الأنابيب النانومترية المطعمة بتركيز 0.01 M من نترات الحديد (ب)، الأنابيب النانومترية المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد (ج) باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي و (د) الأنابيب النانومترية المطعمة بتركيز 0.001 M من نترات الحديد باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي في محلول يتكون من 0.5 M K_2SO_4 بسرعة مسح تقدر بـ 100 mV.s^{-1} .

يمثل الشكل III-28 أ منحى الفولطاموغرامية الدورية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل و بعد التطعيم بالحديد في محلول يتكون من 0.5 M K_2SO_4 بسرعة مسح تقدر بـ 100 mV.s^{-1} . بالمقارنة بين منحنيات الفولطاموغرامية الدورية نلاحظ أن العينة المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد تملك أوسع نطاق و أكبر مساحة مقارنة بالأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و العينة المطعمة بتركيز 0.01 M من الحديد. و هي أكبر كذلك من المساحة المتعلقة بالعينة المحضرة بواسطة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي، هذه النتيجة هي تعاكس النتائج المتحصل عليها من طرف تشانغ و آخرون [83] و

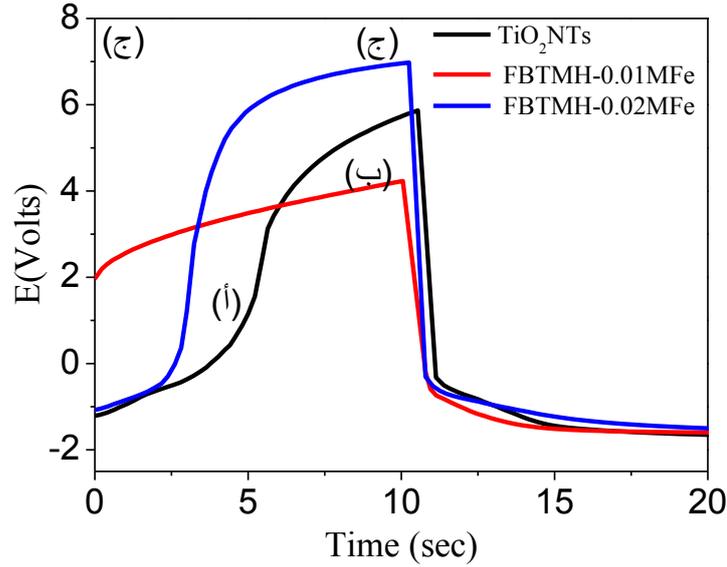
المتعلقة بتيتانات الباريوم غير المطعمة. مع ذلك، لا بد من الإشارة إلى أن خصائص السعة بالنسبة للعينة المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي (FBTCH) قد يكون راجعا إلى تركيز الحديد المنخفض (0.001M) المستخدم لتحضير العينة. و علاوة على ذلك فإن منحنيات الفولتاموغرامية الدورية للعينة المحضرة بطريقة الفرن الميكروموجي (FBTMH) تظهر شكل متناظر مما يدل على أن هذا الالكتروود يمكن استخدامه في صناعة المكثفات الفائقة (super capacites) الناتجة لتغلب آلية التخزين المسمى بالطبقة المزدوجة (double layer capacitor). إلا أن المنحنيات المتحصل عليها تظهر تشوها في شكل المستطيل الشيء الذي يدل على وجود سعة إضافية ناتجة عن تفاعل أيوني سطحي لا فرادي (non Faradaic super capacitor). و ذلك نتيجة لإضافة أكسيد الحديد الذي يسمح بزيادة تفاعلات الأكسدة و الإرجاع.

أما الشكل III-28 ب فيمثل منحنيات الفولتاموغرامية الدورية للأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد، حيث نلاحظ أن ليس هناك تغير كبير في شكل المنحنيات على الرغم من استعمال سرعات مسح مختلفة تزداد من 0 إلى 000 mV s^{-6} ، هذه النتيجة تدل على أن سلوك السعة جيد.

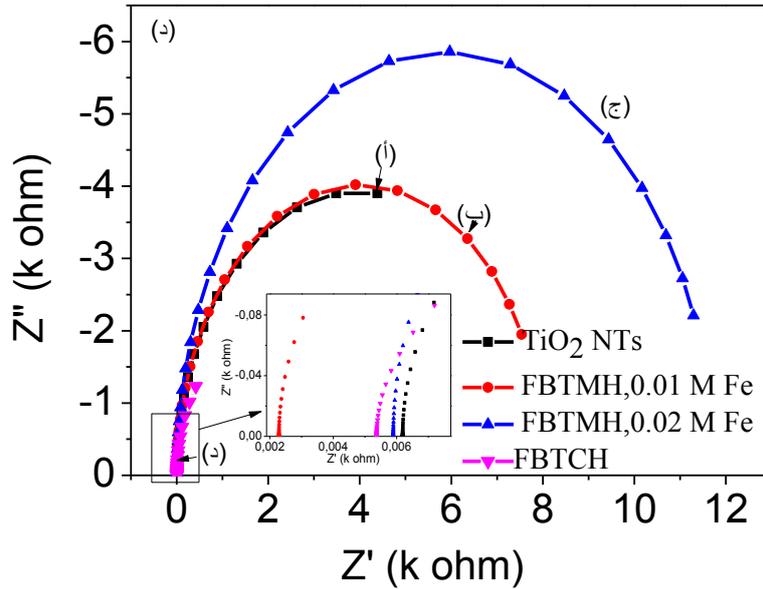


الشكل III-58 ب: منحني الفولتاموغرامية الدورية للأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد في محلول يتكون من $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ بسرعات مسح مختلفة من 0 إلى 000 mV s^{-6} .

يمثل الشكل III-28 ج منحنيات شحن-تفريغ مع ثبوت التيار (galvanostatic charge-discharge) في محلول يتكون من $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ بسرعة مسح تقدر بـ 100 mV.s^{-1} ، حيث لوحظ تباين منحدر التوتر مقابل الوقت. هذا هو سمة سلوك السعات المسماة أشباه السعة (pseudocapacitor) الناتجة عن الأكسدة أو الكهروكيميائية التي يغلب فيها الامتزاز و الانتزاز (desorption / adsorption) في واجهة القطب الموجب أو السطح البيني لمحلول كهربائي [84].



الشكل III-58 ج: منحني شحن-تفريغ (charge- discharge) لمدة 10/ 10 s للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ)، الأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.01 M من نترات الحديد (ب) و الأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد في محلول يتكون من $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

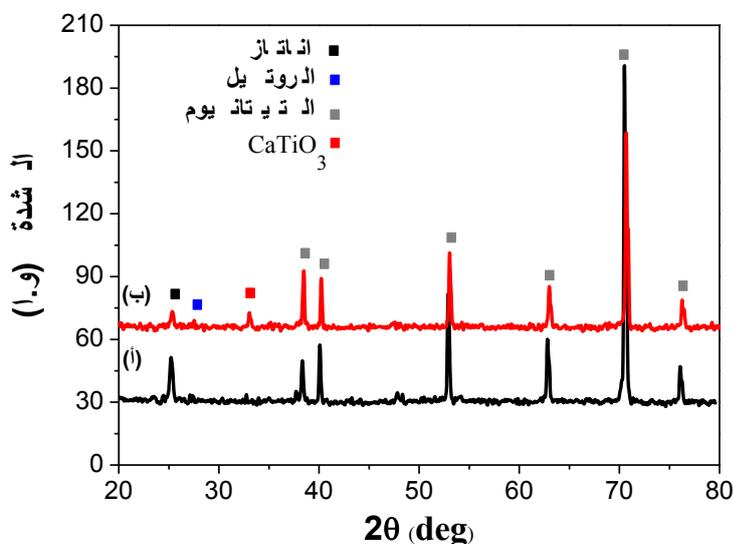


الشكل III-58 د: منحني الممانعات للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ)، الأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.01 M من نترات الحديد (ب)، الأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.02 M من نترات الحديد (ج) باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي و (د) الأنايب النانومترية المطعمة بتركيز 0.001 M من نترات الحديد باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي في محلول يتكون من $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$.

يبين الشكل III-28 د مقارنة بين منحنيات الممانعة للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل التطعيم و بعده حيث نلاحظ أنه كلما ازداد تركيز الحديد ازدادت معه الممانعة و الذي يوضح أيضا أن الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الغير المطعمة و المطعمة بتركيز ضعيف (0.001 M) بطريقة المعالجة الحرارية المائية هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة. و يعني ذلك أن المقاومة المكافئة في الشكل المكافئ و الموضوع على التوازي مع المكثف تكون كبيرة في حالة زيادة التطعيم بالحديد و تبعا لذلك تتحسن سعة تخزين الشحنات. و أن أصغر مقاومة متسلسلة هي بالنسبة للأنابيب المطعمة بـ 0.01 M من نترات الحديد الناتجة عند التقاطع مع محور الفواصل، كما نلاحظ أيضا أن المقاومة المتسلسلة تزداد مع زيادة تركيز التطعيم.

III. 7. المركب النانومري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ NTs

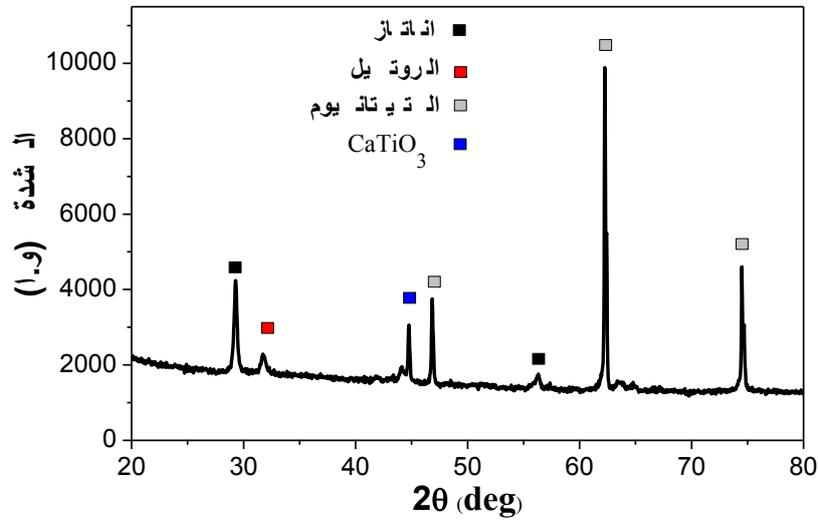
III. 1.7. التحليل بانعراج الأشعة السينية



الشكل III-59: طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) و الأنابيب النانومترية لتيتانات الكالسيوم- لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ب).

يمثل الشكل III-29 مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية و المركب النانومري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، حيث نلاحظ وجود طور الأناتاز (20.3 °)، طور الروتيل (27.3 °) و طور تيتانات الكالسيوم عند 33.1 ° ، أما بقية القمم فتتمثل قمم التيتانيوم القاعدي. حسب طيف انعراج الأشعة السينية نلاحظ أن طور الاناتاز لم يتحول كلياً إلى تيتانات

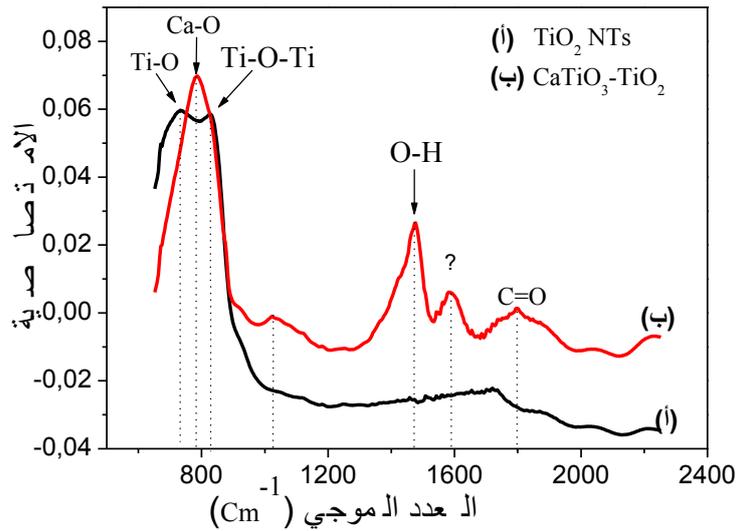
الكالسيوم و نلاحظ أيضا وجود طور الأناز، الروتيل، تيتانات الكالسيوم و التيتانيوم القاعدي بالنسبة لمركبات أكسيد التيتانيوم- تيتانات الكالسيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن العادي (كما هو مبين في الشكل III-30).



الشكل III-31: طيف انعراج الأشعة السينية للمركب النانومتري تيتانات الكالسيوم- أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200 °C (باستعمال anticathode Cobalt).

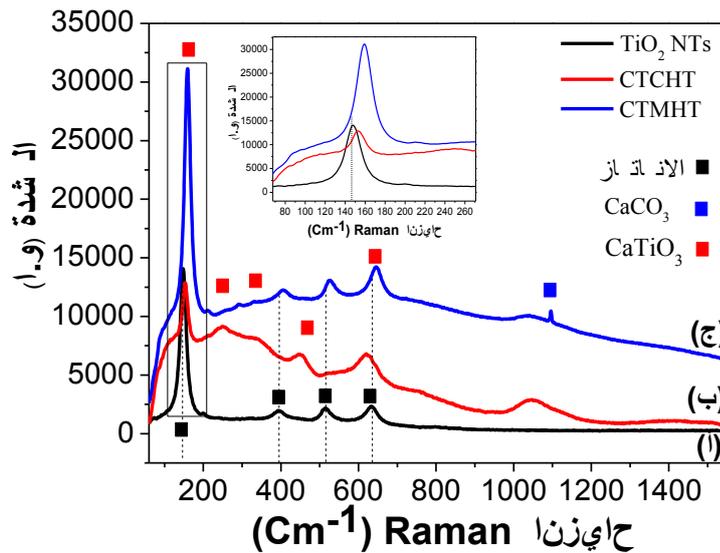
III. 2.7 تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه

يبين الشكل III-31 مقارنة بين أطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم-أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن الميكروموجي. يمثل الشكل III-31 أ طيف الأشعة تحت الحمراء للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بين 600 و 2400 cm^{-1} حيث نلاحظ وجود رابطة اهتزاز عند 738.0 و 828.0 cm^{-1} توافقان على التوالي رابطة Ti-O-Ti و Ti-O [56-59]، أما الشكل III-31 ب فهو يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب النانومتري لأكسيد التيتانيوم- لتيتانات الكالسيوم بين 000 و 4000 cm^{-1} ، حيث نلاحظ وجود روابط اهتزاز عند 817.7 cm^{-1} ، 1030 cm^{-1} ، 1477.2 cm^{-1} و 1798 cm^{-1} تنتسب على التوالي إلى رابطة Ca-O [58]، Ca-TiO₃، O-H [80] و C=O [86]. إن المجال بين 600 و 800 cm^{-1} يمثل وجود رابطة اهتزاز من النوع Ti-O-Ti و يدل ذلك على وجود طور أكسيد التيتانيوم، و نلاحظ أيضا عند المقارنة بين الطيفين أن شدة رابطة الاهتزاز Ti-O تنزاح نحو تناقص العدد الموجي و ذلك نتيجة لتشكيل رابطة اهتزاز جديدة عند إدخال Ca إلا وهي Ca-O.



الشكل III-30: طيف الأشعة تحت الحمراء للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم - أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي (ب).

III 3.7 التحليل بمطيافية Raman

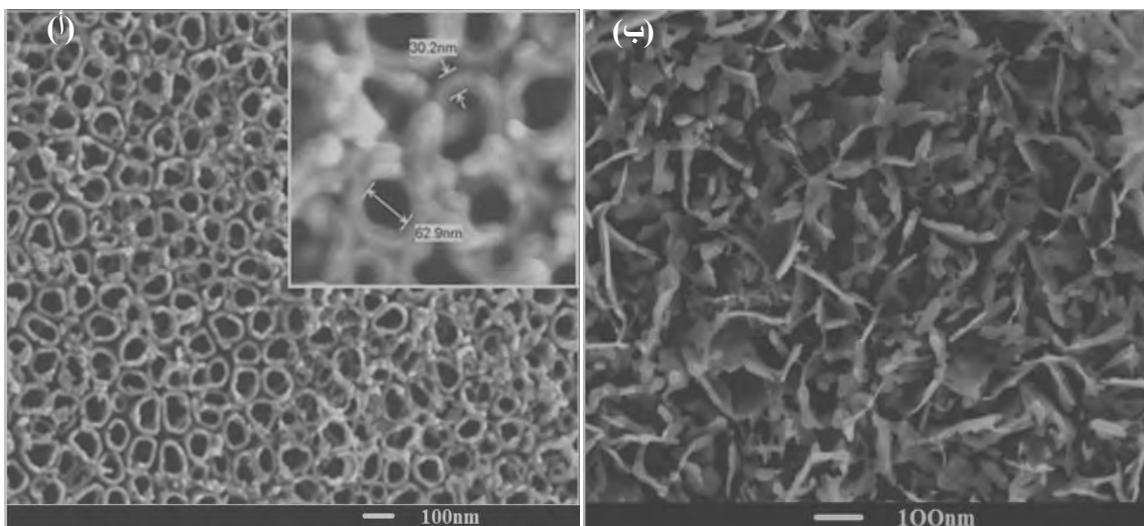


الشكل III-35: طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ) المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية (ب) في الفرن العادي (CTCHT) و (ج) في الميكروموجي (CTMHT).

يبين الشكل III-32 مقارنة بين أطياف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم- أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي و في الفرن الميكروموجي حيث نلاحظ وجود تيتانات الكالسيوم [87] و كربونات الكالسيوم [88] التي توافق القمم عند 157.9، 250.4، 333، 400، 644 و 1085 cm^{-1} ، على التوالي. أما بقية القمم فتتنسب إلى طور الأناياز.

III 4.7. البنية المجهرية

يمثل الشكل III-33 صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل التوظيف و بعد التوظيف بهيدوكسيد الكالسيوم بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ، حيث نلاحظ أن الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم غطيت تماما بطبقة كثيفة تتمثل في بنية جديدة هي على شكل أوراق نانومترية من تيتانات الكالسيوم كما بينت ذلك مختلف التحاليل.

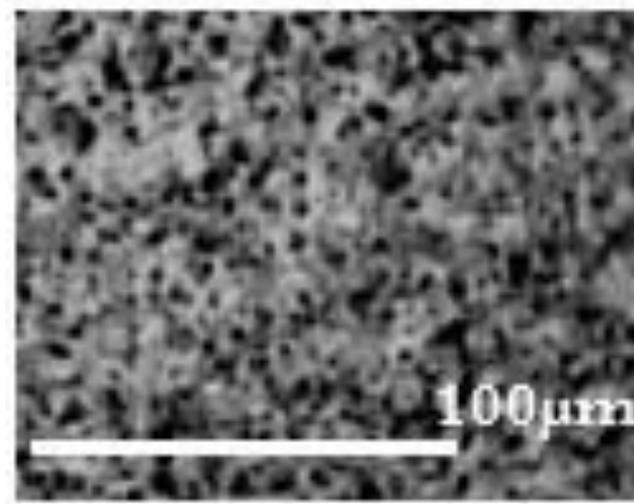


الشكل III-33: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية (أ)، المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم - أكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (ب).

III 2.7. التحليل بتقنية EPMA للمركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$

يبين الشكل III-34 صورة مجهرية للأنايب النانومترية المطعمة بالكالسيوم و المحضرة باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $100 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة، حيث يظهر بشكل واضح أن الأنايب لم تغطى كليا بجزيئات الكالسيوم و هذا راجع الى تموضع جزيئات الكالسيوم على حافة الأنايب أو فيما بينها أو بداخلها. أما التحليل EPMA فيبين وجود

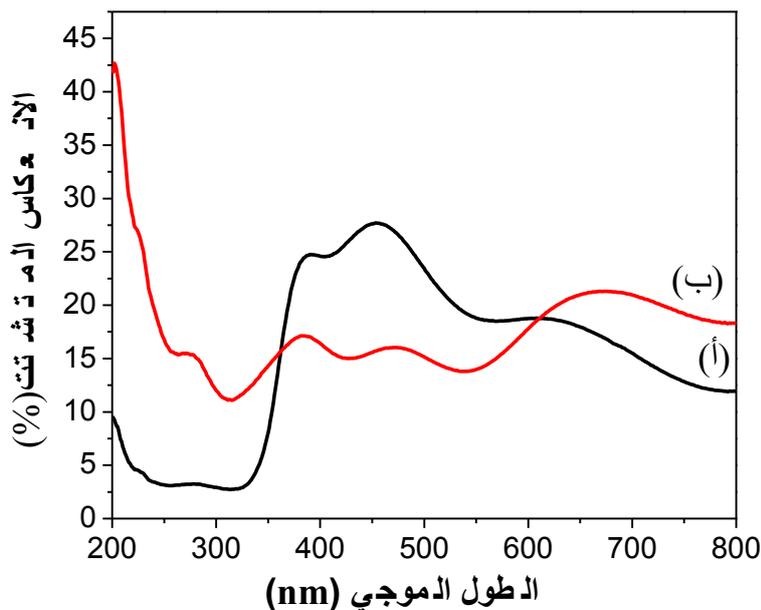
الأوكسجين (64.3 at%)، التيتانيوم (32.2 at%) و الكالسيوم (3.3 at %). هذا يدل على أن أغلبية الطور هو أكسيد التيتانيوم أما الكالسيوم فيوجد بكميات صغيرة.



الشكل III-34: صورة مجهرية للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المطعمة بالكالسيوم و المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III 6.7 التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية

يمثل الشكل III-30 أطيايف الانعكاس المتشتت في المجال المرئي و فوق البنفسجي للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي. بالمقارنة بين الطيفين نلاحظ أن امتصاصية الضوء تكون عالية بالنسبة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم عند 400 نانومتر، بينما يمتص المركب $\text{TiO}_2\text{-CaTiO}_3$ أحسن في المنطقة 380-600 نانومتر.

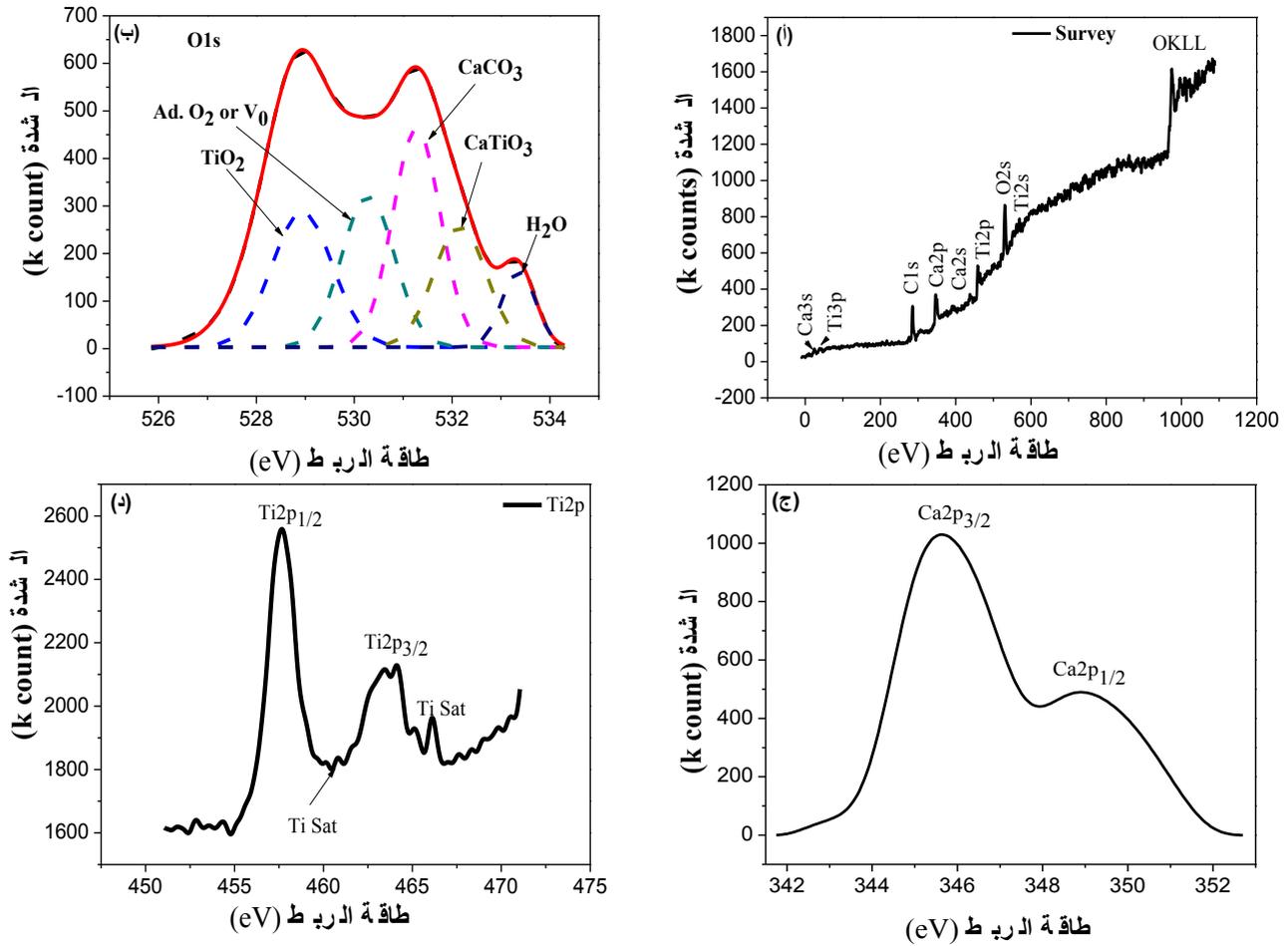


الشكل 32-III: طيف الانعكاس المشتت في المجال المرئي و فوق البنفسجي (UV-vis diffuse reflectance) للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) و المركب النانومتري لتيتانات الكالسيوم - أكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي (ب).

III 7.7 التحليل بتقنية XPS

يبين الشكل 36-III أ طيف XPS العام للمركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي عند 100°C حيث نلاحظ أن القمم الظاهرة تشير إلى وجود الأوكسجين، الكربون، التيتانيوم و الكالسيوم. إن الشكل 36-III ب يمثل طيف الأوكسجين O1s حيث نلاحظ وجود 0 قمم، القمة الأولى ذات طاقة ربط 529.4 eV و تمثل الرابطة بين الأوكسجين و التيتانيوم في أكسيد التيتانيوم [62،60] و القمة الثانية ذات طاقة ربط 531.3 eV فقد تعود إلى كربونات الكالسيوم [91]، و القمة الرابعة عند 532.2 eV تعود إلى تيتانات الكالسيوم [92]، أما القمة الأخيرة فهي عند طاقة ربط 533.4 eV و تنسب إلى رابطة بين الأوكسجين و الهيدروجين في الماء [63-60]. إن الشكل 36-III ج يمثل طيف الكالسيوم حيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 345.7 eV و تنسب إلى Ca $2p_{3/2}$ ، أما القمة الثانية فهي ذات طاقة ربط 349.1 eV و تنسب إلى Ca $2p_{1/2}$. هذه القمم هي قريبة من قمم طاقة ربط تيتانات الكالسيوم [93]، و ليس من قمم الكالسيوم النقي، حيث طاقة ربط هذا الأخير تتراوح ما بين 344.7 eV و

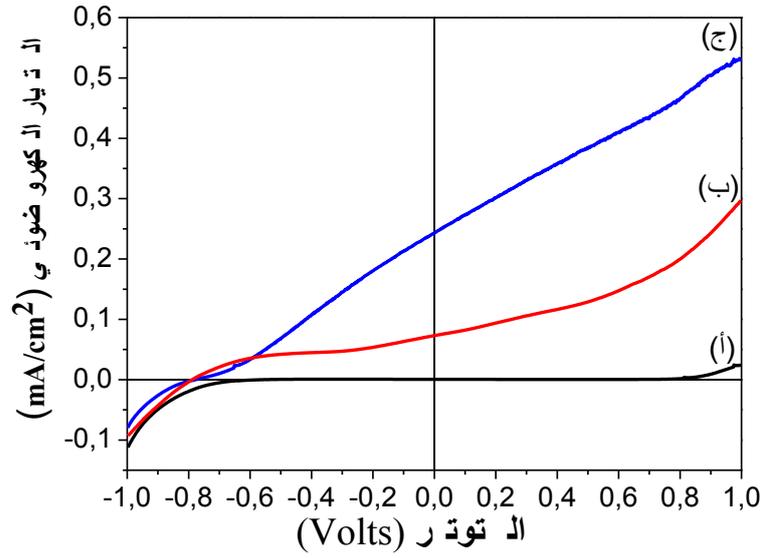
464 eV [348.4, 91]. إن الشكل III-36 د يمثل طيف التيتانيوم حيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 464 eV ($Ti2p_{1/2}$)، إما القمة الثانية عند 458.3 eV ($Ti2p_{2/3}$) في أكسيد التيتانيوم [60, 66].



الشكل III-36: طيف XPS للمركب النانومتري $CaTiO_3-TiO_2$ (أ) الطيف العام (Survey)، (ب) طيف الأوكسجين O1s، (ج) طيف الكالسيوم Ca2p و (د) طيف التيتانيوم Ti2p.

III. 8.7 اختبار الكهروكيميائية الضوئية

بين الشكل III-37 منحني التيار الكهربائي بدلالة التوتر في الظلام و عند الإضاءة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل و بعد التوظيف بالكالسيوم حيث نلاحظ أن أحسن تيار كهروضوئي هو بالنسبة للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموظفة بالكالسيوم و بالتالي نلاحظ أن الكالسيوم أدى إلى تحسين التيار كهروضوئي للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم.



الشكل III-37: التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) للأنابيب النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة الأكسدة المصعدية الغير الموظفة (أ) في الظلام، أثناء الإضاءة (ب) و الموظفة بالكالسيوم بطريقة المعالجة الحرارية المائية عند 100°C 200 أثناء الإضاءة (ج).

الفصل الثالث

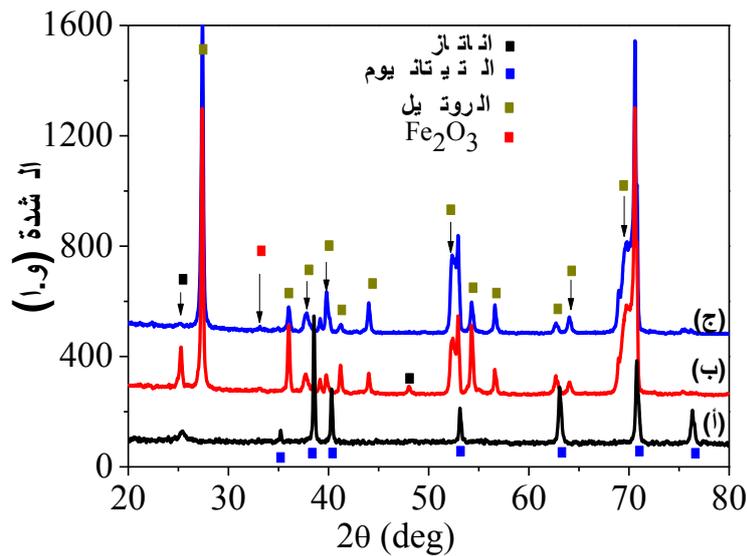
الجزء الثاني

الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم

8.III الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بأكسيد الحديد ($Fe_2O_3-TiO_2$)

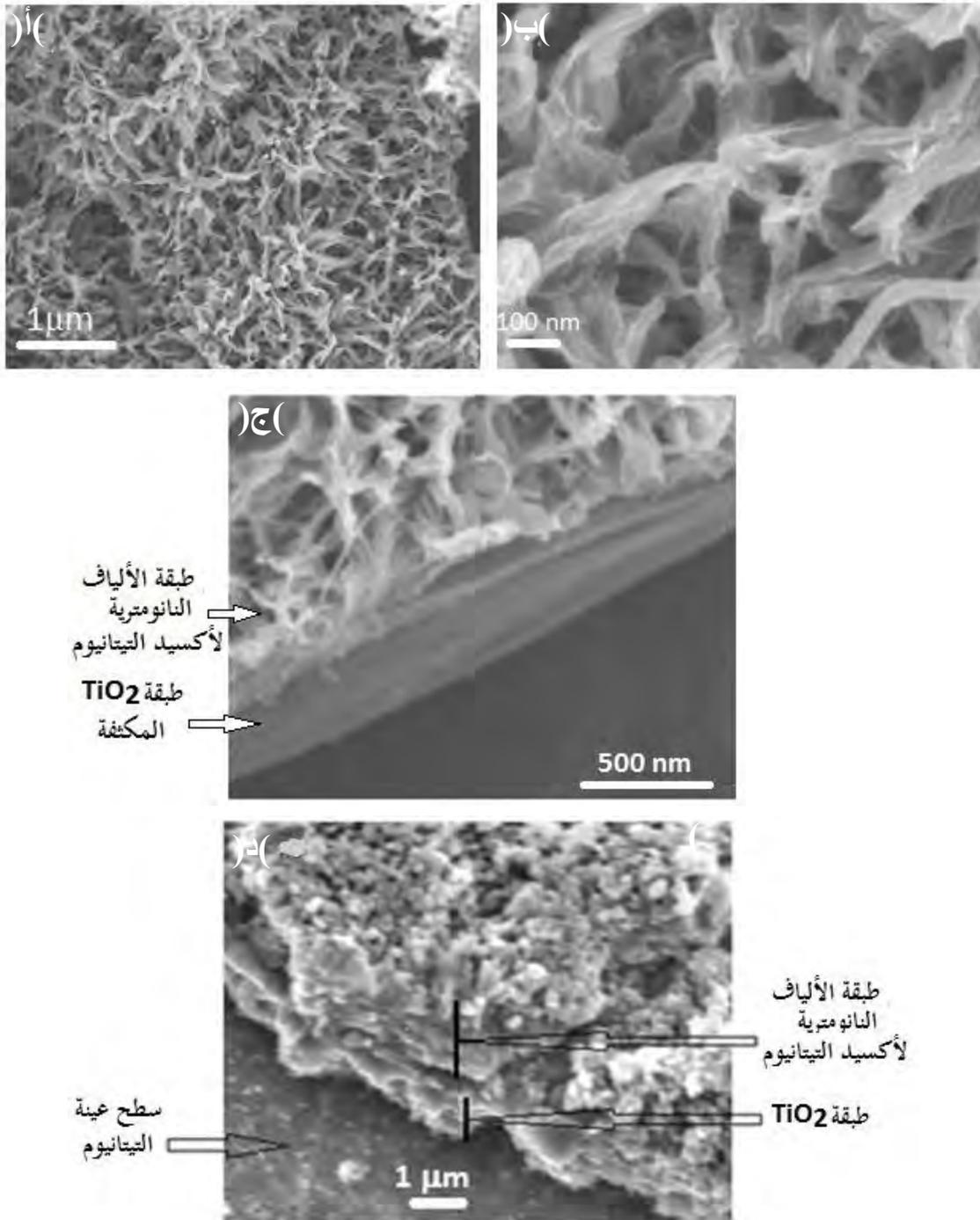
0.8. III التحليل بانعراج الأشعة السينية

يمثل الشكل III-38 أ طيف انعراج الأشعة السينية للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي، حيث نلاحظ وجود طور الأاناتاز عند 25.3° المتميز بالمستوي (101)، أما بقية القمم فتمثل قمم التيتانيوم القاعدي. و الشكل III-38 ب يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة (المزينة) بالحديد باستعمال طريقة الغمر، حيث نلاحظ أن طور الأاناتاز تحول إلى طور الروتيل بعد المعالجة حراريا باستعمال اللهب (flame) لمدة دقيقة، أما الشكل III-38 ج فيمثل طيف انعراج الأشعة السينية للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بالحديد باستعمال طريقة الغمر، حيث نلاحظ أن طور الأاناتاز تحول كلياً إلى طور الروتيل بعد المعالجة الحرارية في اللهب لمدة دقيقتين. و هذا بسبب شائبة الحديد و درجة حرارة التلدين لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من بنية الأاناتاز و أكسيد التيتانيوم يحاول أن يخفض طاقته الداخلية عندما تزداد درجة الحرارة أو تركيز الشوائب و ذلك بالتحول إلى بنية الروتيل. كما نلاحظ وجود قمة ضعيفة لأكسيد الحديد عند 2θ تساوي 33.1° كما هو مبين في الشكل III-38 ج.



الشكل III-38: طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) للألياف النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند $80^\circ C$ لمدة 24 ساعة (أ) و الألياف النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة الحرارية باستعمال لهب النار (sol-flame) عند $900^\circ C$ (ب) لمدة دقيقة و (ج) لمدة دقيقتين.

III 5.8. البنية المجهرية



الشكل III-39: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للألياف النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند 80 °C لمدة 24 ساعة (أ) بتكبير مصغر واحد ميكرومتر، (ب) بتكبير عالي يقدر بمئة نانومتر، صورة جانبية (ج) للألياف النانومترية TiO₂ و(د) الألياف النانومترية المطعمة بالحديد بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 900 °C لمدة دقيقتين.

البنية المجهرية لسطح التيتانيوم بعد نقعته في الأوتوكلاف في محلول يتكون من H_2O_2 و هيدروكسيد الصوديوم لمدة 24 ساعة في درجة حرارة $80\text{ }^\circ\text{C}$ و المعالجة حراريا في $400\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 1 ساعة مبينة في الشكل III-39 (أ- ب) الذي يمثل صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

يظهر لنا الشكل III-39 أ أن سطح التيتانيوم غُطي جيدا بطبقة واضحة تتمثل في ألياف نانومترية لأكسيد التيتانيوم، حيث نلاحظ أن متوسط قطرها يتراوح ما بين 30 و 70 نانومتر. نسيج الألياف (الحبال) المتشكلة ذات بنية هرمية و مسامية عالية على سطح التيتانيوم حيث متوسط قطر الحبل النانومتري الفردي لا يتجاوز 10 نانومتر.

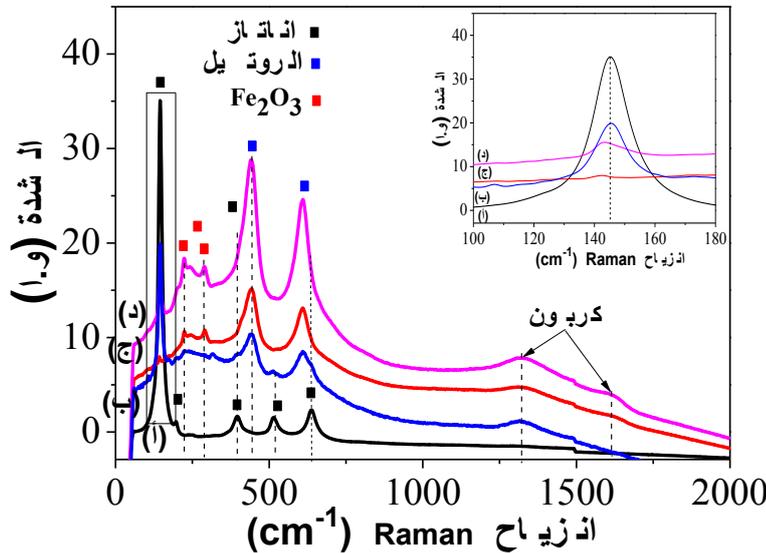
بين الشكل III-39 (ج ود) صورة مقطع جانبي (عرضي) لطبقات المختلفة التي تشكلت قبل و بعد عملية المعالجة الحرارية بلهب النار عند $900\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة دقيقتين. نتيجة لغمر الألياف النانومترية بمحلول يتكون من مادة أولية تحتوي على معدن ملحي (كلورات الحديد) الذي يرصع الألياف النانومترية بواسطة جزيئات نانومترية لأكسيد الحديد (Fe_2O_3). يمكن أن تتحول كلورات الحديد إلى أكسيد الحديد و هذا عند درجة حرارة عالية ($900\text{ }^\circ\text{C}$)، و علاوة على ذلك، فإن ارتفاع درجة حرارة اللهب و قصر وقت المعالجة يؤدي إلى ارتفاع معدل التنوي و يمنع نمو الذرة (الحبيبات)، وبالتالي يضمن تكتل صغير و قليل للجزيئات النانومترية حول الألياف النانومترية [94]. تركيب المركب النانومتري $Fe_2O_3-TiO_2$ يمكن تحديده بواسطة تحليل العناصر انطلاقا من طيف الأشعة السينية لتشتيت الطاقة (EDS) ونتائج العينات المعالجة حراريا خلال دقيقة و دقيقتين معطاة في الجدول III-2. تركيز الحديد المقاس منخفض للغاية بسبب المسامية العالية لبنية الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم. كما نلاحظ أن تركيز الحديد يتناقص في حالة العينة المعالجة لمدة دقيقتين، ربما راجع لتراكم الكربون على السطح أو التوزيع الغير المتجانس لأكسيد الحديد. ينشأ الكربون من اللهب نفسه (احتراق غاز C_4H_{10}). و بالتالي، فمن الطبيعي أن نرى زيادة تركيز الكربون مع وقت المعالجة الحرارية باللهب (انظر الجدول III-2).

جدول III-5 يمثل التحليل بـ EDS للألياف النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المعالجة باللهب لمدة 1 دقيقة و دقيقتين.

| العناصر | التركيز الذري (at.%) لمدة 0 دقيقة | التركيز الذري (at.%) لمدة دقيقتين |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| الكربون | 20.6 | 23.1 |
| الأوكسجين | 00.0 | 03.0 |
| التيتانيوم | 23.6 | 23.6 |
| الحديد | 0.4 | 0.2 |

III. 3.8 التحليل بواسطة Raman

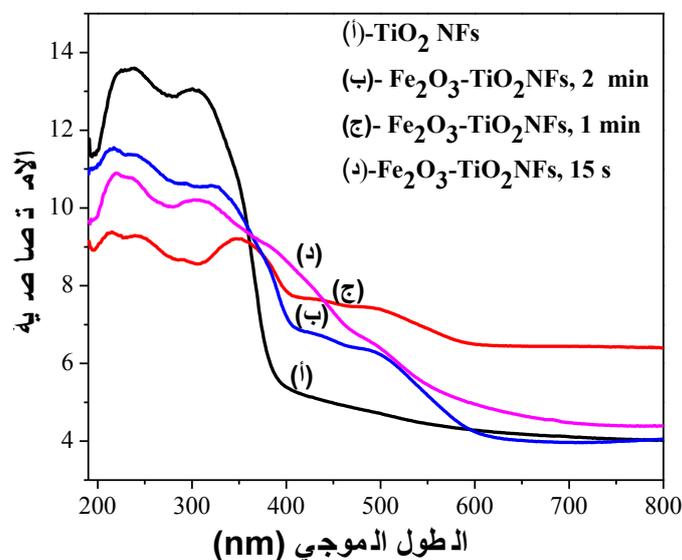
بين الشكل III-40 أ طيف Raman للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن حيث نلاحظ وجود 0 قمم عند 147.2، 198.8، 398.6، 019 و 641.8 cm^{-1} و التي تنتسب إلى طور الأاناتاز [70،74]، أما الشكل III-40 (ب-د) يمثل طيف Raman للألياف النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 900°C لمدة 10 ثانية، دقيقة و دقيقتين حيث نلاحظ وجود طور الأاناتاز، أكسيد الحديد و الروتيل التي توافق القمم 143، 222، 243، 290، 440 و 610 cm^{-1} ، كما نلاحظ وجود قمتين إضافيتين عند 1329 و 1098 cm^{-1} اللتان تنتسبان إلى الكربون [96،90،78]، و نلاحظ أيضا أن شدة قمم الكربون (زيادة تركيز الكربون) تزداد مع ازدياد وقت المعالجة الحرارية السريعة بلهب النار، بينما توجد قمم شدتها ضعيفة عند 222، 243 و 290 cm^{-1} التي تنسب إلى أكسيد الحديد (Fe_2O_3) [78-74]. و نلاحظ أن شدة قمة الاناتاز تتناقص (عند حوالي 143 cm^{-1}) و تنزاح نحو الترددات المنخفضة مع زيادة وقت المعالجة الحرارية باللمب، على الأرجح تشير إلى إدماج العيوب مثل مواقع الأوكسجين الشاغرة أو تحول طور الأاناتاز إلى الروتيل بفضل أيونات الحديد.



الشكل III-41: طيف Raman للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية (أ) و الألياف النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا عند 900°C لمدة 10 ثانية (ب)، لمدة دقيقة (ج) و لمدة دقيقتين (د).

III. 4.8 التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية

يبين الشكل III-41 (أ-د) طيف الانعكاس المتشتت في المجال المرئي و فوق البنفسجي للألياف النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن و الألياف النانومترية $Fe_2O_3 - TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا بلهب لمدة 10 ثانية، دقيقة و دقيقتين، حيث نلاحظ أن امتصاصية الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية و تكون قيمة الامتصاص عند 400 نانومتر (كما هو مبين في الشكل III-41 أ). أما أطيايف الألياف النانومترية $Fe_2O_3 - TiO_2$ فهي تظهر زيادة كبيرة في امتصاص الضوء في مجال الطول الموجي 400-700 نانومتر مقارنة بطيف الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم الذي انزاح نحو منطقة الأطوال الموجية العالية، ربما قد يكون أصل امتصاص الضوء المرئي راجعا إلى مساهمة Fe_2O_3 أو مستويات الشوائب تكون داخل النطاق الممنوع للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم. إذن الشكل III-41 يظهر بوضوح مدى أهمية الحالة الإلكترونية لأكسيد التيتانيوم الذي يمكن ترصيعه بأكسيد الحديد (Fe_2O_3) [97].



الشكل III-40: طيف الانعكاس المتشتت في المجال المرئي و فوق البنفسجي للألياف النانومترية TiO_2 المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية و المعالجة حراريا عند $400\text{ }^\circ\text{C}$ (أ) الألياف النانومترية $Fe_2O_3 - TiO_2$ المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا بالهب عند $900\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة دقيقتين (ب)، 1 دقيقة (ج) و 10 ثانية (د).

III. 2.8 التحليل بتقنية XPS

يمثل الشكل III-42 أ مقارنة بين أطيايف الكربون C1s للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم و الألياف النانومترية $Fe_2O_3 - TiO_2$ و المعالجة حراريا بالهب عند $900\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة دقيقة و دقيقتين حيث نلاحظ أن قيمة طاقة الربط تساوي

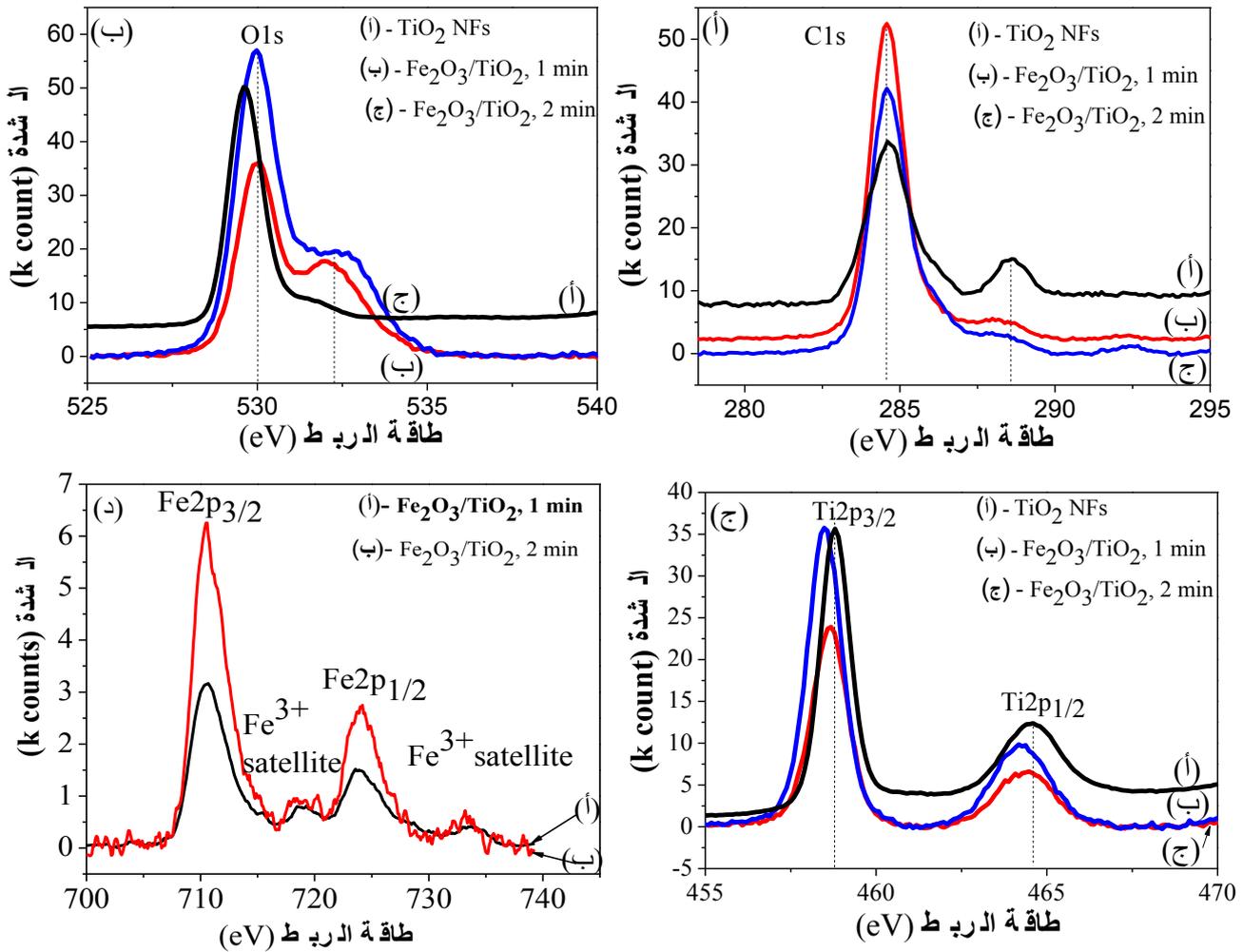
284.6 eV، أما عند طاقة الربط 288.6 eV فنلاحظ أن هذه القمة موجودة في طيف الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم وليست موجودة في طيف الألياف النانومترية Fe₂O₃-TiO₂ المعالجة حرارياً باللهب عند 900 °C لمدة دقيقة و دقيقتين، و هذا راجع ربما لتفكيك رابطة الكربون و الهيدروجين نتيجة الحرارة العالية (900 °C)، و علاوة على ذلك، فإن العينات التي تحتوي على كمية كبيرة من الكربون هي العينات التي خضعت لعملية المعالجة الحرارية باللهب (1 دقيقة، دقيقتين) كما هو مبين في الشكل III-42 أ .

يمثل الشكل III-42 ب طيف الأوكسجين O1s للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل و بعد التصنيع و المعالجة الحرارية باللهب النار لمدة دقيقة و دقيقتين، حيث نلاحظ أن قمم الأوكسجين تتزاح نحو تزايد طاقة الربط (توافق انزياح Ti 2p) و هذا راجع ربما إلى شائبة الحديد أو نتيجة زيادة مواقع الأوكسجين الشاغرة و هذا بعد عملية المعالجة الحرارية السريعة لوقت قصير(دقيقة، دقيقتين). في الواقع، يمكن لطريقة المعالجة الحرارية باللهب توليد الأماكن الشاغرة في مختلف المواد و بالتحديد الأكاسيد المعدنية، بغض النظر عن(مهما كانت) طريقة تحضيرها [98]. و قد أثبت أن مواقع الأوكسجين الشاغرة على سطح أكسيد التيتانيوم نوع الروتيل بإمكانه تفكيك الماء[99]. يؤدي خروج ذرات الأوكسجين من شبكة أكسيد التيتانيوم إلى خفض الأيونات من Ti⁴⁺ إلى Ti³⁺. و هذا مما يؤدي إلى زيادة الموصلية في أكسيد التيتانيوم نتيجة زيادة الإلكترونات في نطاق التوصيل، لذلك يمكن للمواقع الشاغرة أن تكون ذات أهمية في تطبيقات تفكيك الماء. و علاوة على ذلك، تحتوي العينات على كربون أكثر و ذلك بعد المعالجة الحرارية باللهب كما هو مبين في الشكل III-42 أ.

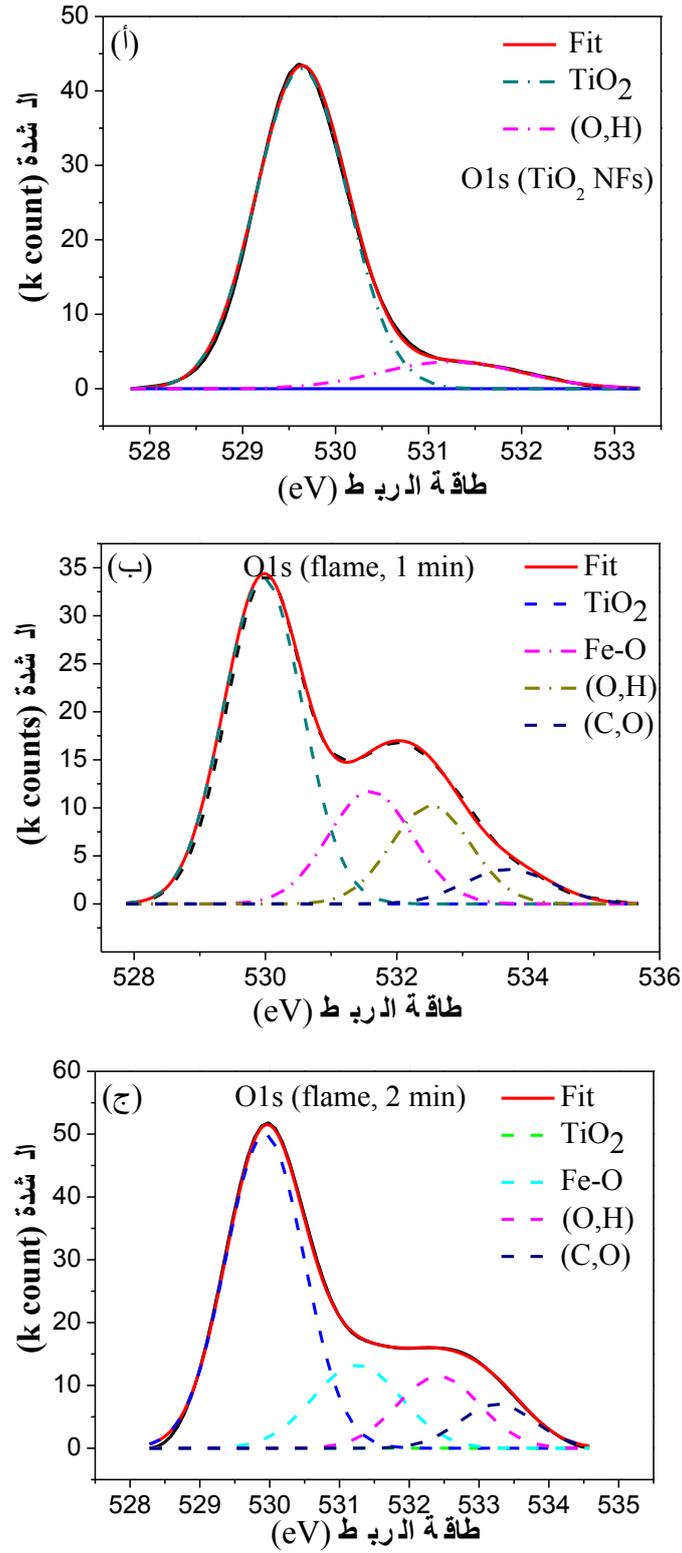
أما الشكل III-42 ج يمثل طيف التيتانيوم حيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 464.5 eV التي تنسب إلى Ti2p_{1/2}، أما القمة الثانية عند 458.8 eV و تعود إلى Ti2p_{2/3} في أكسيد التيتانيوم. فرق الطاقة بين القمتين يساوي 5.7 eV [101،100]، الذي يشير إلى التيتانيوم الموجود في Fe₂O₃-TiO₂ الذي ينتسب إلى Ti⁴⁺. إضافة لذلك نلاحظ أن قمة Ti2p للألياف النانومترية Fe₂O₃-TiO₂ المعالجة حرارياً عند 900 °C لمدة دقيقة و دقيقتين تتزاح نحو تناقص طاقة الربط (عند 458.5 eV) مقارنة بطاقة ربط الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم و الانزياح الأكثر أهمية هو بالنسبة لألياف النانومترية Fe₂O₃-TiO₂ المعالجة حرارياً عند 900 °C لوقت طويل (كما هو مبين في الشكل III-42 ج (منحنى ب و ج)). هذا الانزياح ربما راجع إلى إدماج الحديد في شبكة أكسيد التيتانيوم أو زيادة مواقع الأوكسجين الشاغرة (زيادة في Ti³⁺) و هذا نتيجة المعالجة الحرارية في لهب النار.

إن الشكل III-42 د يمثل طيف الحديد حيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 710.5 eV و تنتسب إلى Fe 2p_{3/2}، أما القمة الثانية فهي ذات طاقة ربط 724 eV و تنتسب إلى Fe 2p_{1/2}. هذه القمم هي قريبة من قمم طاقة ربط أكسيد الحديد [104-102]، و ليس من قمم الحديد النقي، حيث طاقة ربط هذا الأخير تتراوح ما بين 706.5 و 707.9 eV، كما نلاحظ وجود قمة satellite عند طاقة ربط 719 eV التي توافق Fe³⁺ في α-Fe₂O₃ [107-100،78] كما هو مبين في الشكل III-42 د (منحنى ب). كما نلاحظ أيضاً أن شدة قمة الحديد (Fe 2p_{3/2}) بالنسبة للعينات المعالجة لمدة

دقيقة هي أضعف بكثير من قمة الحديد ($Fe\ 2p_{3/2}$) المعالجة لمدة دقيقتين، إذن التحول من المعدن الملحي إلى Fe_2O_3 يزداد مع زيادة وقت المعالجة الحرارية بالهلب. بالمقارنة بين الاتحاد التام (stoichiometri) لطاقة الربط عند حوالي 710.0 eV و 724 eV حيث تنزاح قمم الحديد نحو تناقص طاقة الربط، هذا يدل على التشكل المحتمل لمواقع الأوكسجين الشاغرة [108] في Fe_2O_3 خلال عملية المعالجة بالهلب. قمة satellite عند 719 eV تشير إلى تشكيل Fe_2O_3 [104, 109].



الشكل III-45: طيف XPS للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حرارياً عند $400\ ^\circ C$ و الألياف النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ و المعالجة حرارياً بالهلب عند $900\ ^\circ C$ لمدة دقيقة و دقيقتين، طيف الكربون C1s (أ)، طيف الأوكسجين O1s (ب)، طيف التيتانيوم Ti2p (ج) و طيف الحديد Fe2p.



الشكل **43-III** طيف الأوكسجين O1s المفكك (de-convoluted) للألياف النانومترية TiO₂ (أ) الألياف النانومترية المرصعة بأكسيد الحديد (Fe₂O₃) و المعالجة باللهب لمدة 1 دقيقة (ب) و لمدة دقيقتين (ج).

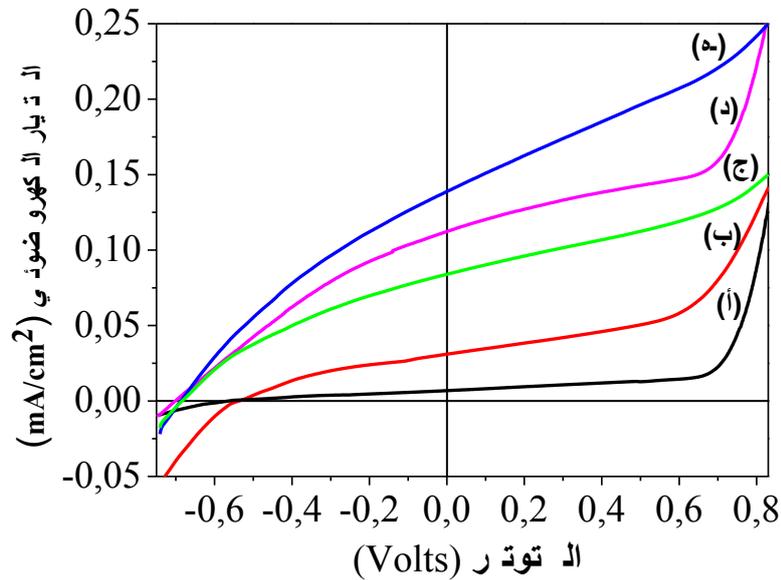
يمثل الشكل III-43 أ طيف الأوكسجين O1s للألياف النانومترية قبل عملية الترسيع حيث نلاحظ وجود قمتين، القمة الأولى ذات طاقة ربط 529.6 eV ، التي تنتسب إلى الرابطة بين الأوكسجين و التيتانيوم في أكسيد التيتانيوم [62،60]، أما القمة الثانية فهي عند طاقة ربط 531.2 eV فتنسب إلى الأوكسجين المكثف (الممتز) (adsorbed oxygen) [89]، أما بالنسبة إلى الشكل III-43 ب يمثل طيف الأوكسجين O1s للألياف النانومترية بعد عملية الترسيع و المعالجة لمدة دقيقة بحيث نلاحظ وجود 4 قمم، القمة الأولى ذات طاقة ربط 530 eV ، حيث تمثل الرابطة بين الأوكسجين و التيتانيوم في أكسيد التيتانيوم، القمة الثانية ذات طاقة ربط 531.6 eV فهي تعود إلى رابطة بين الأوكسجين و الحديد في أكسيد الحديد [63]، أما القمة الثالثة فهي عند طاقة ربط 532.5 eV فهي تنتسب إلى رابطة بين الأوكسجين و الهيدروجين في الماء أو الأوكسجين المكثف [111،110]، أما القمة الأخيرة فهي عند طاقة ربط 533.7 eV و تعود إلى رابطة بين الكربون و الأوكسجين [113،112].

من المحتمل أن يتشكل أكسيد الجرافيت أو أي مركب من عائلة الكربون و هذا استنتاج من رابطة الكربون و الأوكسجين التي يمكن حدوثها أثناء عملية المعالجة الحرارية العالية (عند $900 \text{ }^\circ\text{C}$) في درجة حرارة الغرفة التي بحد ذاتها تحتوي على الكربون و الأوكسجين. ثم العثور على نفس القمم مع انزياح طفيف (029.9 ، 031.3 ، 032.4 و 033.3 eV) هذا بالنسبة للعينة المعالجة لمدة دقيقتين (كما هو مبين في الشكل III-43 ج)، و تجدر الإشارة إلى أن الأوكسجين O 1s في Fe_2O_3 ينزاح نحو تزايد طاقة الربط الذي يتعلق بـ O^{2-} في المركب ذي الاتحاد التام (stoichiometric) بـ Fe_2O_3 (530.3 eV) [112] الذي يشير على الأرجح إلى وجود كبير لمواقع الأوكسجين الشاغرة في أكسيد الحديد (Fe_2O_3) المحضر بطريقة الغمر و المعالجة حراريا باللهب (sol-flame).

III. 6.8 اختبار الكهروكيميائية الضوئية (Photoelectrochemical)

يبين الشكل III-44 منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر للألياف النانومترية TiO_2 و الألياف النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ حيث نلاحظ أن التيار الكهروضوئي يزداد نتيجة الترسيع بـ Fe_2O_3 . الاهتمام الجدير بالذكر هو تعزيز التيار الكهروضوئي عند صفر فولط بدون استخدام أي صائد للثقوب (hole scavengers). أثناء الإضاءة بـ 1.5 AM ، يبدأ التيار الكهروضوئي للألياف بالظهور عند التوترات المنخفضة 0.03 V - المقاس بالنسبة لـ Ag/AgCl ، الذي يعطي كمون المستوي (potential flat band) عند تلامس أكسيد التيتانيوم مع المحلول الكهربائي (يعبر كمون المستوي عن مستوي فارمي لنصف ناقل في توازن مع زوج الأكسدة (redox)). التيار الكهروضوئي الذي يزداد بزيادة توتر المصعد الذي يعكس زيادة في فعالية فصل الشحن الناقلة. و علاوة على ذلك، يزداد التيار بشكل واضح بعد عملية الترسيع، انه من الواضح أن التيار الكهروضوئي يتشكل أساسا من الالكترونات المولدة بالضوء المنتشرة بتلامس العينة، بينما يتم أخذ الثقوب الحاثثة ضوئيا بواسطة الثقوب الآخدة من المحلول [113]. ينزاح توتر بداية ظهور التيار الكهروضوئي للألياف المرصعة بأكسيد الحديد ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) نحو القيم السالبة و التي تساوي 0.7 V - المقاسة بالنسبة لـ Ag/AgCl الذي يعطي الكمون المستوي (E_{fb}) عند تلامس ألياف

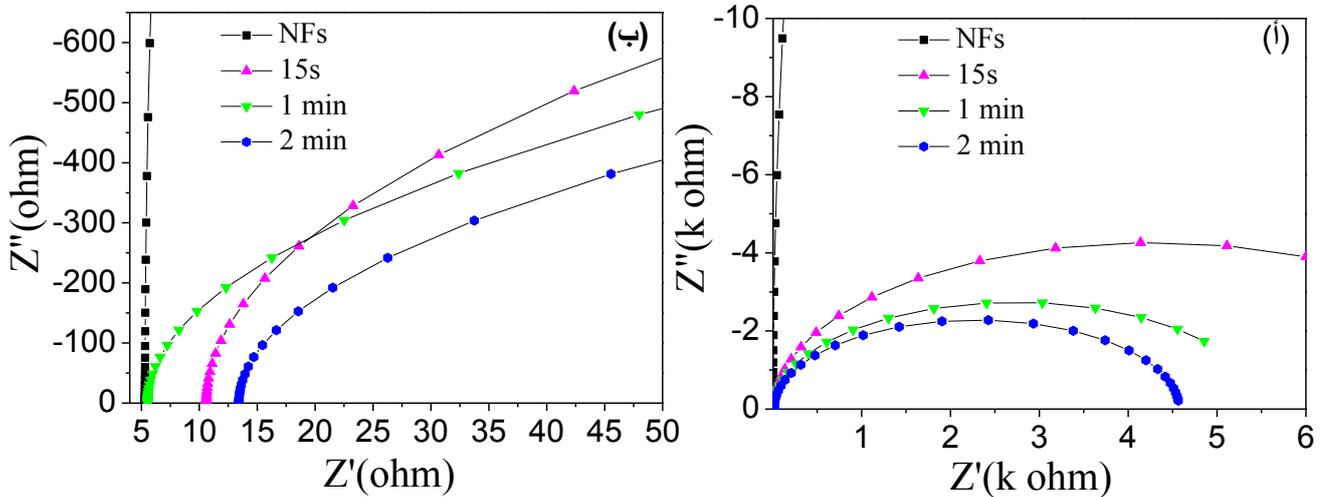
هذه النتيجة تؤكد التصنيع الفعال بأكسيد الحديد الذي يعزز فصل أزواج الثقوب مع الالكترونات المولدة ضوئيا و توافق النتائج المتحصل عليها من طرف Kuang و آخرون [114]. و علاوة على ذلك يتزاح مستوي فارمي نحو التوترات السالبة الذي يشير إلى تراكم واسع للإلكترونات في heterostructure و نقصان إعادة الالتحام لشحنات المنتقلة [110]. التيار الكهروضوئي العالي الملاحظ عند الالكترود هو نتيجة إضافة أكسيد الحديد و لو بتركيز ضئيل و كذلك احتمالا للمساحة السطحية الواسعة لهندسة الألياف النانومترية. و علاوة على ذلك، الشبكة الهندسية للألياف أكسيد التيتانيوم تحتوي على فراغات تكون على اتصال جيد بين الألياف و هذا مما يسمح للمحلول الكهربائي الانتقال بسهولة في الشبكة. في العديد من الحالات، بينت أن خصائص التحفيز تكون ذو أهمية بالدرجة الأولى بين الأناز و الروتيل على العكس عندما يكون طور واحد فقط [116]. إذن نلاحظ أن أحسن تيار كهروضوئي هو في حالة الألياف النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ المعالجة حراريا باللهب لمدة 1 دقيقة و هذا قد يكون نتيجة لوجود أكسيد الحديد و كذلك طور الأناز و الروتيل. يتناقص التيار الكهروضوئي نسبيا في حالة الألياف المرصعة بأكسيد الحديد و المعالجة لمدة دقيقتين و هذا يرجع ربما الى زيادة سمك أكسيد التيتانيوم الناتج عن أكسدة التيتانيوم الذي يزيد من مقاومة النقل الالكتروني وكذلك زيادة طور الروتيل على حساب طور الأناز أو كليهما .



الشكل III-44: التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) للألياف النانومترية TiO_2 في الظلام (أ)، أثناء عملية الإضاءة (ب) و الألياف النانومترية $Fe_2O_3-TiO_2$ أثناء عملية الإضاءة و المعالجة حراريا لمدة دقيقتين (ج)، 10 ثانية (د) و 1 دقيقة (هـ).

7.8.III اختبار الممانعة

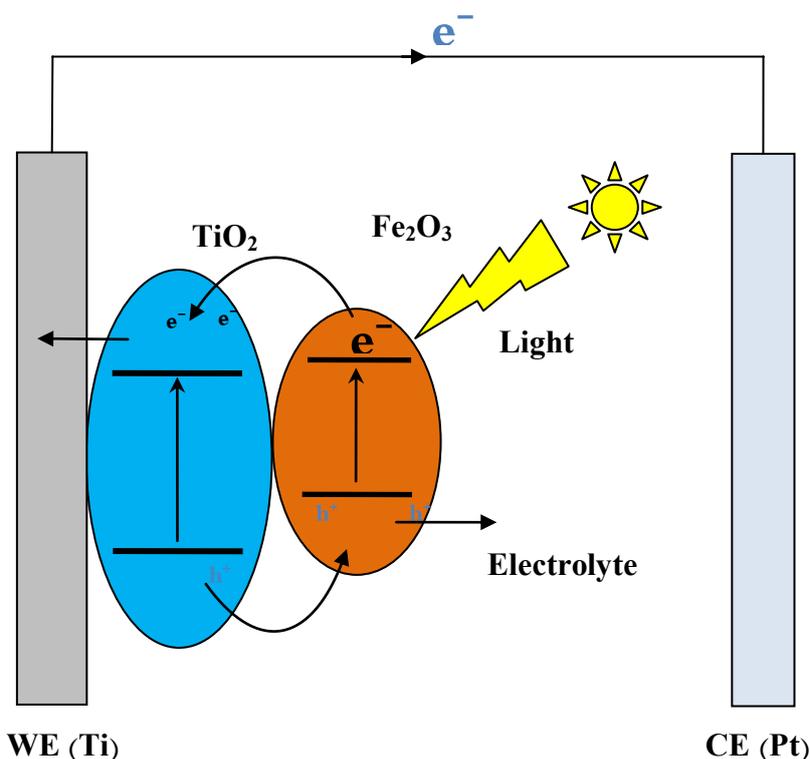
يبين الشكل III-40 مقارنة بين قياس مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS) للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم قبل و بعد الترصيع بالحديد التي أجريت تحت توتر مستمر (صفر فولط) مع إشارة جيبية تقدر بـ 10 mV و التواترات من 100 كيلوهرتز إلى 0.1 هرتز. نلاحظ أن قيمة الممانعة تزداد بعد عملية المعالجة الحرارية السريعة بالذهب (كما هو مبين في الشكل III-40) و خاصة عند أطول وقت للمعالجة الحرارية. و يمكن تفسير ذلك من خلال زيادة ركيزة أكسدة التيتانيوم كما هو مبين من تحليل DRX في الشكل III-38. تحدد مقاومة نقل الشحن انطلاقا من نصف قطر الدائرة في مخطط نايكويست (Nyquist). نصف الدائرة الصغير يقابله مقاومة نقل شحن صغيرة. كما نلاحظ أن نصف الدائرة للألياف النانومترية TiO_2 - Fe_2O_3 هو أصغر بكثير من نصف الدائرة للألياف النانومترية TiO_2 الغير المرصعة (الشكل III-40 ب) مما يشير إلى انخفاض في مقاومة نقل الشحن وبالتالي أكثر فعالية في فصل الشحن و هذا نتيجة الترصيع بأكسيد الحديد. أيضا، يتناقص نصف الدائرة مع زيادة وقت المعالجة الحرارية. و من جهة ثانية، من أجل الحصول على تيار كهروضوئي (photocurrent) عالي، يجب أن يكون كل من نصف الدائرة و المقاومة المتسلسلة صغيرة.



الشكل III-42: منحنيات الممانعات (مقاسة بالنسبة لـ Ag/AgCl) (أ) للألياف النانومترية TiO_2 و الألياف النانومترية Fe_2O_3 - TiO_2 و المعالجة حراريا لمدة 10 ثانية، 1 دقيقة و دقيقتين و (ب) يمثل تكبير المنحنى في منطقة التواترات العالية.

يمكن وصف الآلية الممكنة لتعزيز التيار الكهروضوئي للمركب Fe_2O_3 - TiO_2 - Ti على النحو التالي. تساعد عملية المعالجة الحرارية بالذهب الجزئيات النانومترية لأكسيد الحديد (Fe_2O_3) بالارتباط مع الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) لتشكيل heterojunction التي تؤدي إلى انزياح مستوي فيرمي بين أكسيد التيتانيوم و أكسيد الحديد. يمكن لأكسيد الحديد فقط المثار لتوليد أزواج الكترونات مع الثقوب و هذا يحدث تحت تأثير إشعاع الضوء المرئي، في حين أن في حالة التركيب بين

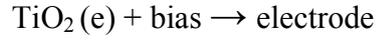
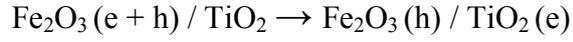
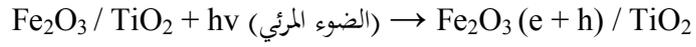
أكسيد التيتانيوم و أكسيد الحديد يمكن إثارة تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية بسبب كون أن نطاق التوصيل لطبقة أكسيد الحديد يكون أكثر موجبية من نطاق أكسيد التيتانيوم، حيث أن هذا الأخير يكون عند 4.7 eV -، بالنسبة لمستوى الفراغ، بينما نطاق توصيل أكسيد التيتانيوم فهو عند 4.2 eV - [117،114]، ومن المتوقع إنتقال الإلكترونات من نطاق التوصيل لأكسيد التيتانيوم نحو نطاق التوصيل لأكسيد الحديد، حيث يستطيع بكل حرية العبور إلى القطب المعدني (في هذه الحالة المعدن هو التيتانيوم) و تحت تأثير جهد الاستقطاب. و مع ذلك، ينبغي أن يكون هذا الانتقال الغير المحتمل لأكسيد الحديد الذي بدوره لا يمكنه أن يكون على اتصال مباشر مع القطب. لذلك، يمكن الافتراض أن نطاق التوصيل لأكسيد الحديد ينزاح أكثر نحو التوتر السالب و يصبح فوق نطاق التوصيل لأكسيد التيتانيوم [97] و الذي يسمح بالتوليد الضوئي (photogenerated) للإلكترونات إلى العبور من نطاق التوصيل لأكسيد الحديد نحو نطاق التوصيل لأكسيد التيتانيوم، و بالتالي يمكن الحقن بحرية نحو القطب و المشاركة في التخفيض (reduction) كما هو مبين في الشكل III-46.



الشكل III-46: آلية الانتقال الإلكتروني للألياف النانومترية Fe_2O_3 - TiO_2 - Ti تحت تأثير إشعاع الضوء المرئي

ينزاح نطاق التوصيل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نحو التوتر الأكثر انخفاض الذي يمكن إنسابه إلى التوتر المحدد لأيون الواقع في السطح الطاقى، على سبيل المثال، نتيجة لامتماز الأيون [118]. أيضا، يمكن أن ينجم هذا الانزياح عن زيادة النطاق الممنوع $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نتيجة لتخفيض حجمه [119]. أيضا يمكن العبور من عصابة التكافؤ TiO_2 إلى عصابة التكافؤ Fe_2O_3 و ذلك بفضل التوليد الضوئي (photogenerated) للثقوب، مما يؤدي إلى تراكم المزيد من الثقوب المولدة ضوئيا

(photogenerated) في عصابة التكافؤ Fe_2O_3 . و بالتالي، يمكن لهذه الثقوب الانتقال إلى المحلول و المشاركة في الأكسدة. نقل الإلكترونات يمكن تلخيصها على النحو التالي:



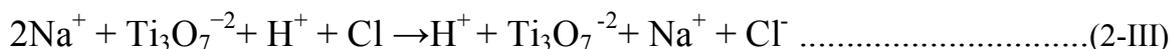
الفصل الثالث

الجزء الثالث

مختلفة البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم

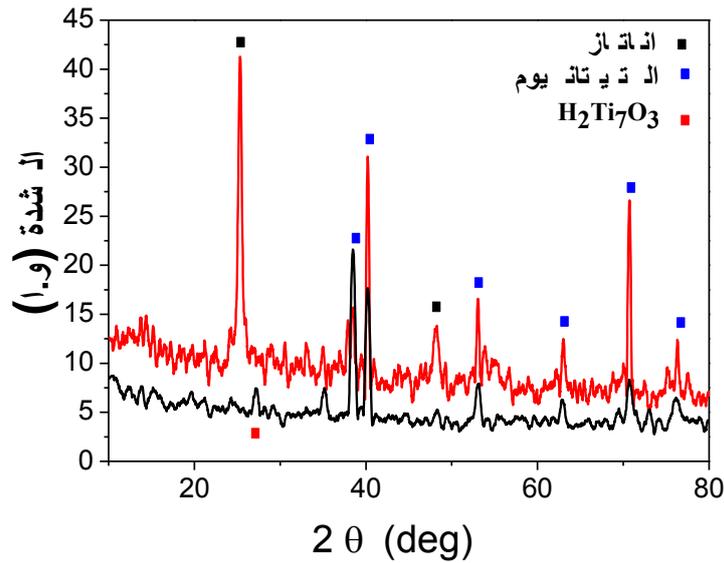
III.9 البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و تطبيقاتها

عند تحضير الأوراق و الأسلاك النانومترية بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن لمدة 24 ساعة (140 °C و 200 °C) نتحصل على أوراق نانومترية لتيتانات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [21] كما هو مبين في المعادلة 1-III و أسلاك نانومترية $[\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 22 كما هو مبين في المعادلة 5-III و بعد المعالجة بكلور الهيدروجين نحصل على تيتانات الهيدروجين (كما هو مبين في المعادلة 2-III) نتيجة لتبادل أيونات Na^+ بأيونات H^+ مما ينتج عن هذه العملية تشكل NaCl (كما هو مبين في المعادلة 3-III و 0-III) الذي يذوب في الماء و أخيرا يتشكل $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (أوراق نانومترية) كما هو مبين في المعادلة 4-III، و $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ (أسلاك نانومترية) كما هو مبين في المعادلة 0-III، و هذا بعد زمن معين يقدر بحوالي 10 دقيقة.



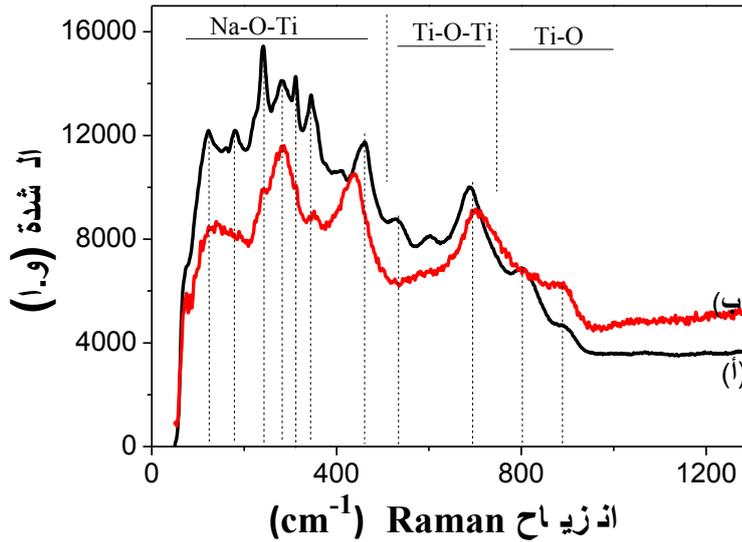
III.9.0 تحليل انعراج الأشعة السينية

بين الشكل 47-III طيف انعراج الأشعة السينية للأوراق النانومترية أثناء عملية المعالجة بكلور الهيدروجين لمدة 10 دقيقة و بعد المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند 400 °C نلاحظ أن طور $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ قد تنفكك جراء المعالجة الحرارية في الفرن و أعطى طور الاناتاز.



الشكل III-47 طيف انعراج الأشعة السينية للأوراق النانومترية المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن عند $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 ساعة (أ) أثناء عملية المعالجة بكلور الهيدروجين لمدة 10 دقيقة و (ب) بعد المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

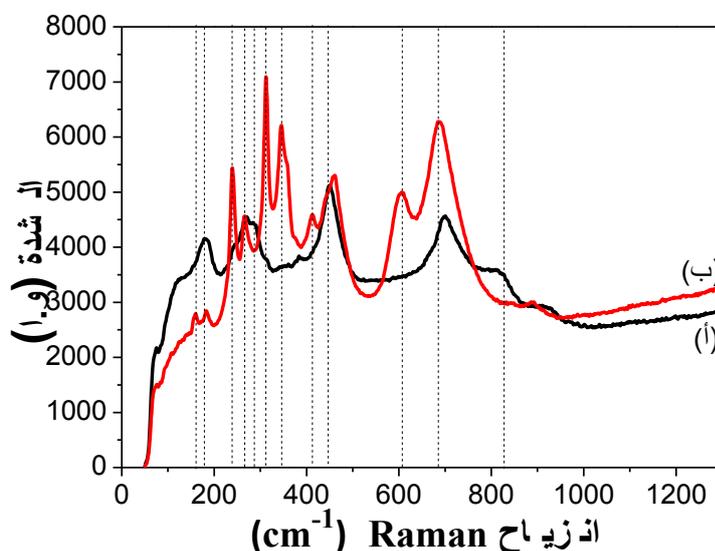
5.9.III تحليل مطيافية Raman



الشكل III-48: طيف Raman للبنى النانومترية لثيتانات الصوديوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية في الفرن لمدة 24 ساعة (أ) الأسلاك النانومترية (عند $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) و(ب) الأوراق النانومترية (عند $140\text{ }^{\circ}\text{C}$).

بين الشكل III-48 مقارنة بين أطراف Raman للأسلاك و الأوراق النانومترية لثيتانات الصوديوم و هذا مباشرة بعد عملية المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي، حيث نلاحظ أن وجود قمم عند 340، 309، 282، 240، 180، 160، 122، وجود قمم عند 340، 309، 282، 240، 180، 160، 122،

460، 603.0، 687.6 و 900 cm^{-1} التي تنتسب كلها إلى تيتانات الصوديوم [73،120،121]. أما الشكل III-49 فيمثل مقارنة بين أطياف Raman للأسلاك و الأوراق النانومترية لتيتانات الصوديوم المعالجة بـ 1 M HCl لمدة 10 دقيقة، و هنا نلاحظ حدوث استبدال Na^+ بـ H^+ كي ينتج لدينا $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [21،122] بالنسبة للأوراق (اللون الأحمر) و $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ [22] بالنسبة للأسلاك (اللون الأسود).

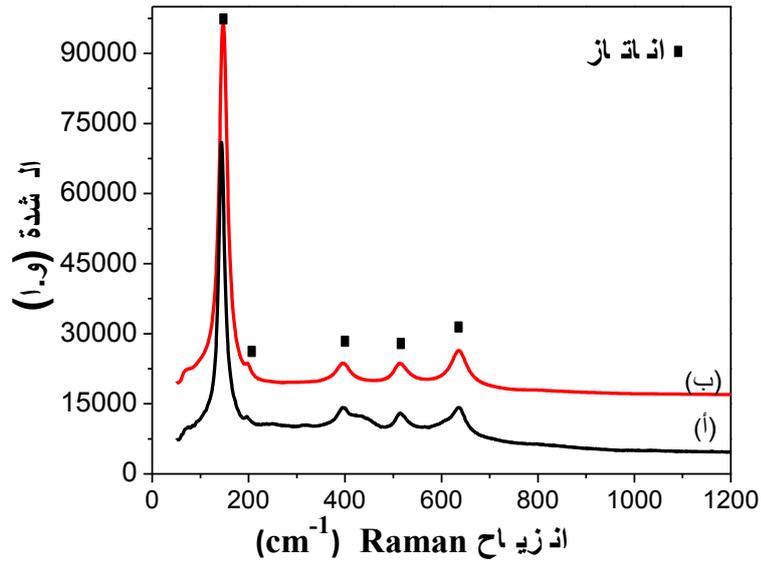


الشكل III-49: طيف Raman للبنى النانومترية لتيتانات الصوديوم المعالجة بـ كلور الهيدروجين لمدة 10 دقيقة (أ) والأسلاك النانومترية (عند $200 \text{ }^\circ\text{C}$) و(ب) الأوراق النانومترية (عند $140 \text{ }^\circ\text{C}$)

بعد إجراء عملية المعالجة الحرارية للأسلاك $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ و الأوراق النانومترية $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ في الفرن عند درجة حرارة $400 \text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 3 ساعات فيتفكك هذا الأخير إلى أكسيد التيتانيوم نوع اناتاز كما هو مبين و واضح في الشكل III-00 و حسب المعادلات التالية [123-127،21]:

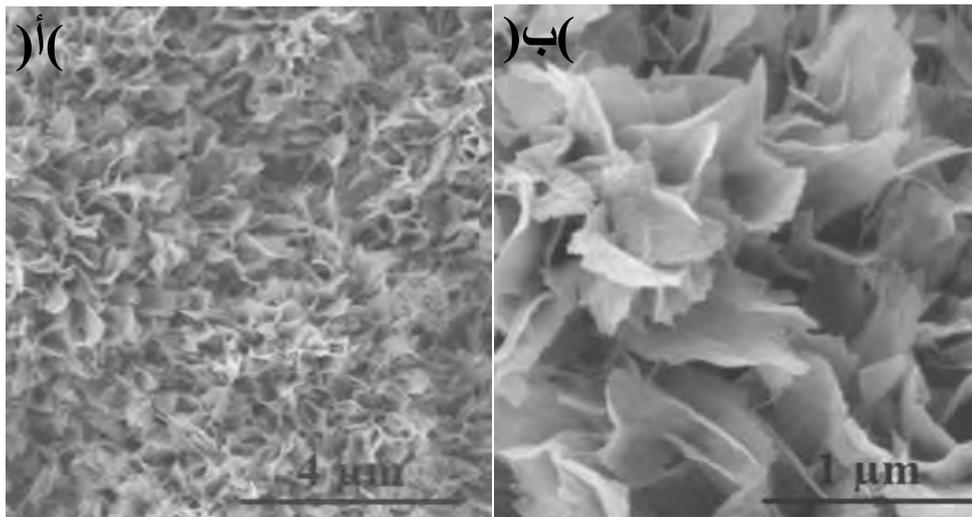


إن المقارنة بين أطياف Raman لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن لمدة 24 ساعة و بدرجات حرارة مختلفة تبين وجود طور الأناتاز فقط كما هو الحال في حالة الأنابيب و الألياف.

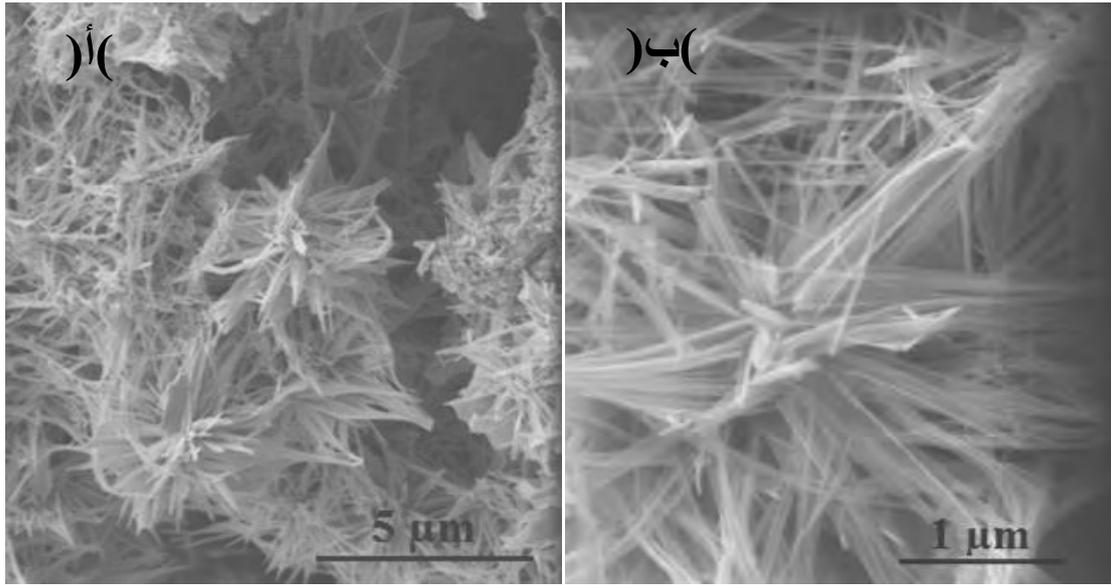


الشكل III-21: طيف Raman لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن لمدة 24 ساعة (أ) الأوراق النانومترية عند 140°C و (ب) الأسلاك النانومترية عند 200°C .

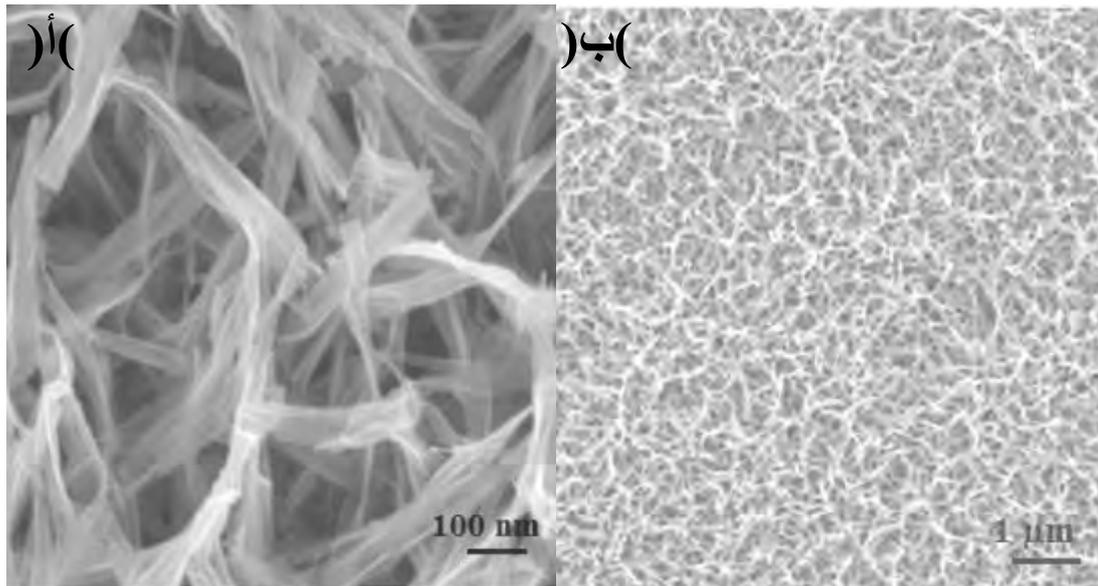
III. 3.9 البنية المجهرية



الشكل III-20 (أ-ب): صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأوراق النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عن 140°C لمدة 24 ساعة.

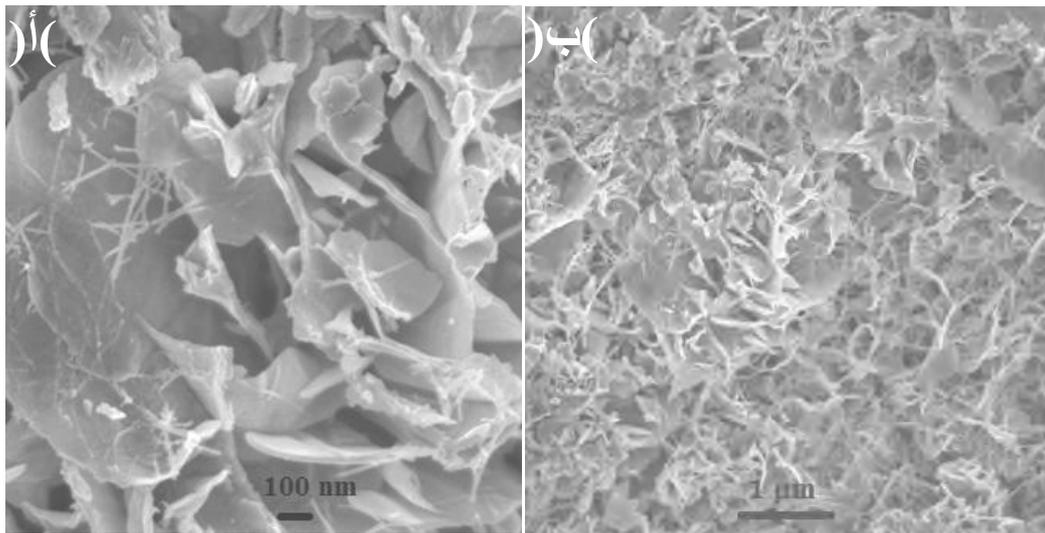


الشكل III-25 (أ-ب): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C لمدة 24 ساعة.



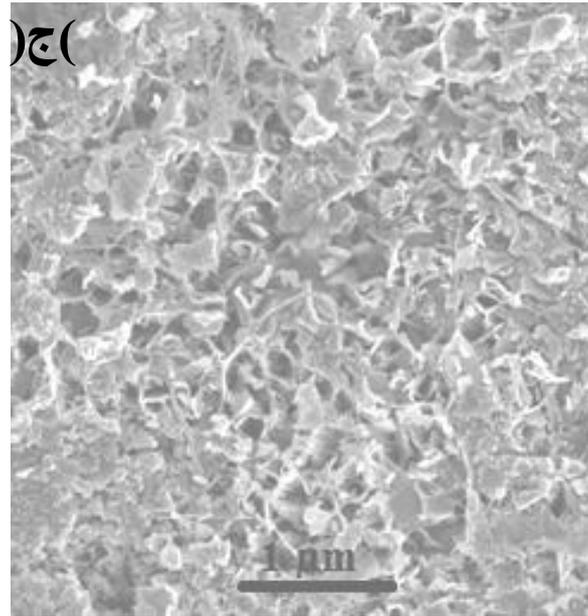
الشكل III-23: صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 80°C (أ) بتكبير صغير و (ب) بتكبير كبير.

يمثل شكل 01-III (أ-ب) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للأوراق النانومترية المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 140°C حيث نلاحظ كثافة عالية للأوراق أكسيد التيتانيوم عند تكبير صغير و آخر كبير، أما الشكل 02-III (أ-ب) فيمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بنفس الطريقة و نفس المحلول لكن عند درجة حرارة مختلفة (200°C) عند تكبير صغير و آخر كبير حيث نلاحظ أسلاك نانومترية متشابكة غير موجهة. إذن نستنتج أن استخدام نفس شروط التحضير (المحلول، طريقة التحضير و وقت التحضير) مع تغير درجة الحرارة فقط يؤدي فقط إلى ظهور بني نانومترية مختلفة جدا. و في الشكل التالي (الشكل 03-III) نبين أيضا (قصد المقارنة) بنية كل من الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم عند تكبير صغير و آخر كبير، أما بنية الأنابيب فقد بيناها سابقا.



الشكل 24-III (أ-ب): صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لبنية النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 100°C لمدة 24 ساعة (أ) بتكبير كبير و (ب) بتكبير صغير.

أما الشكل 04-III (أ-ب) فيمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح لبني نانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 150°C لمدة 24 ساعة حيث نلاحظ أن هناك مزيج بين الأوراق و الأسلاك النانومترية بتكبير صغير و كبير، أما التحضير عند 130°C فنلاحظ أن هذه الحرارة ليست كافية لتشكيل الأوراق و الأسلاك بكثافة عالية كما هو مبين في الشكل 04-III ج. إذن، نستنتج أن درجة الحرارة تلعب دورا مهما في الحصول على البنية النانومترية المراد تحضيرها.

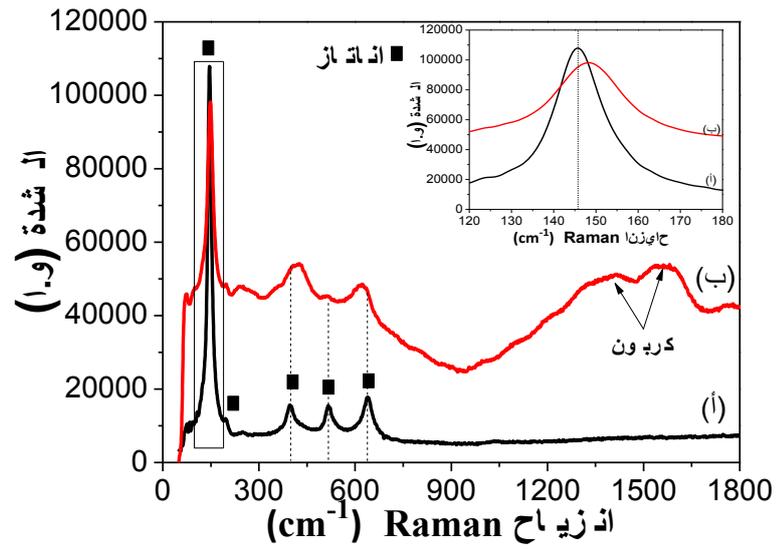


الشكل III-24 ج: صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 130°C درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

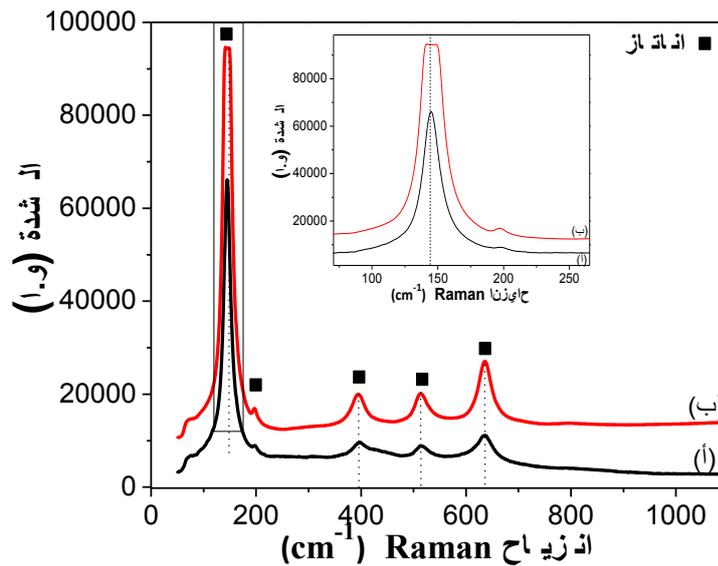
III. 01. مقارنة بين مختلف البنى النانومترية عند معالجتها في الفرن في الهواء و في الفراغ

III.10.1 التحليل بمطيافية Raman

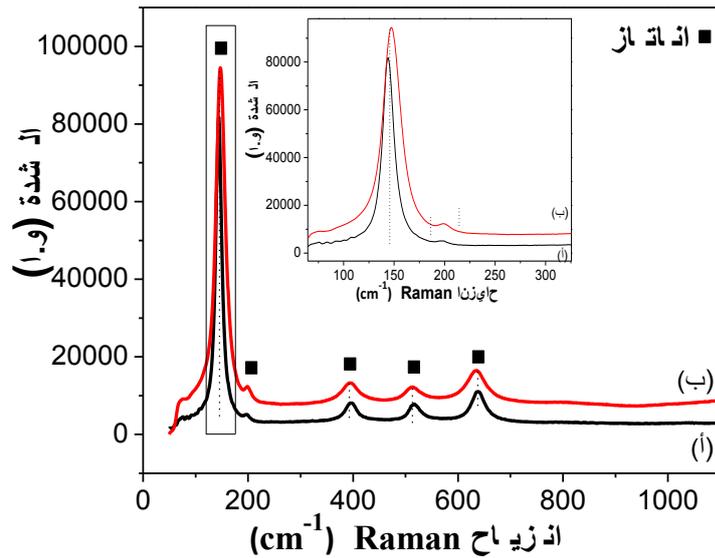
يبين الشكل III-00 طيف Raman للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة في الهواء (under air) و في الفراغ (under vacuum) حيث نلاحظ أن القمم تنزاح نحو تزايد التواترات و قد يكون ذلك نتيجة لإدخال عيوب في بنية أكسيد التيتانيوم، كما نلاحظ أيضا وجود الكربون. أما طيف الأسلاك و الأوراق النانومترية بعد عملية التلدين في الفرن العادي و في الفراغ (عدم وجود الأوكسجين) عند نفس درجة الحرارة فيبين وجود طور الاناتاز فقط ونلاحظ أيضا أن القمم تنزاح نحو تزايد التواترات و قد يكون ذلك نتيجة لإدخال عيوب في بنية أكسيد التيتانيوم (نقصان الأوكسجين أثناء المعالجة الحرارية الذي يؤدي بدوره إلى خلق مواقع أوكسجين شاغرة) (كما هو مبين في الشكل III-06 و الشكل III-07).



الشكل III-22: طيف Raman للألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية و المعالجة حراريا (أ) في الهواء عند 400°C و (ب) في الفراغ عند 300°C .



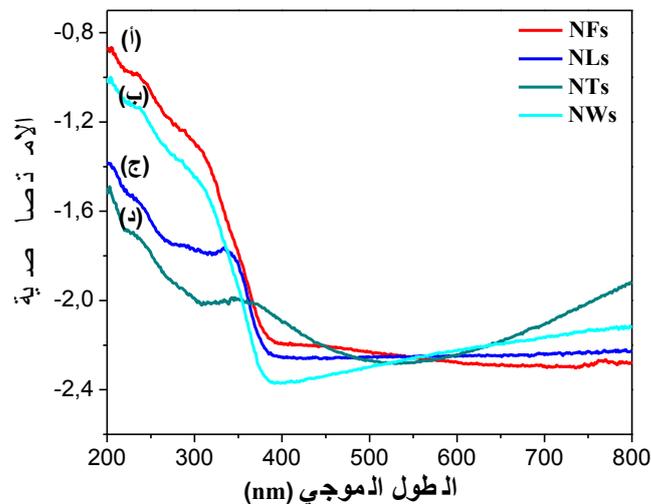
الشكل III-26: طيف Raman للأوراق النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن و المعالجة حراريا (أ) في الهواء عند 400°C و (ب) في الفراغ عند 300°C عند طول موجة 032 نانومتر.



الشكل III-27: طيف Raman للأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن و المعالجة حرارياً (أ) في الهواء عند $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (ب) في الفراغ عند $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ عند طول موجة 032 نانومتر.

III 5.01. التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمختلف البنى النانومترية المعالجة حرارياً في الفراغ و في الهواء

III 0.5.01. التحليل بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمختلف البنى المعالجة حرارياً في الهواء

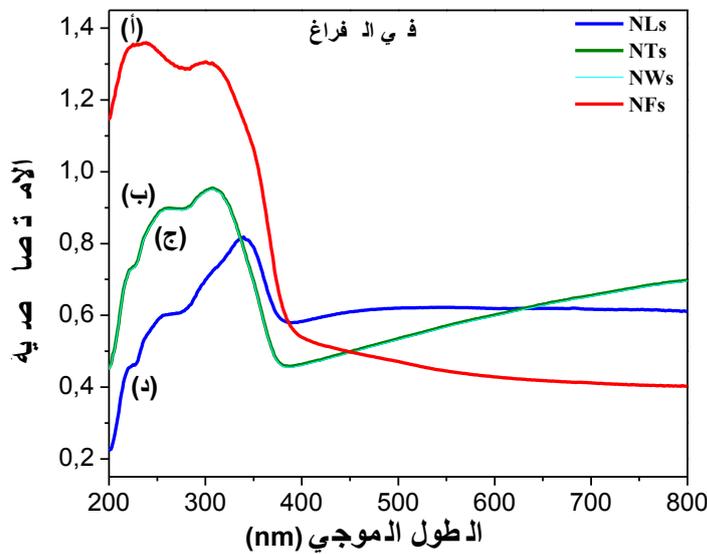


الشكل III-28: طيف الامتصاص في المجال المرئي و فوق البنفسجي لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) الألياف (NFs)، (ب) الأسلاك (NWS)، (ج) الأوراق (NLs) و (د) الأنابيب (NTs).

يمثل الشكل III-08 أطياف الامتصاصية في المجال المرئي و فوق البنفسجي لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي و الأكسدة المصعدية و المعالجة حراريا في الهواء. نلاحظ أن امتصاصية الضوء في حالة الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون أعلى في المجال 600-800 نانومتر مقارنة ببقية البنى و اخفض في المجال فوق البنفسجي.

III. 5.5.01 التحليل بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية لمختلف البنى المعالجة حراريا في الفراغ

يمثل الشكل III-09 أطياف الامتصاصية في المجال المرئي و فوق البنفسجي لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي و الأكسدة المصعدية و المعالجة حراريا في الفراغ. نلاحظ أن امتصاصية الضوء في حالة الأنابيب و الأسلاك النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون أعلى في المجال 600-800 نانومتر مقارنة ببقية البنى و اخفض في المجال فوق البنفسجي.



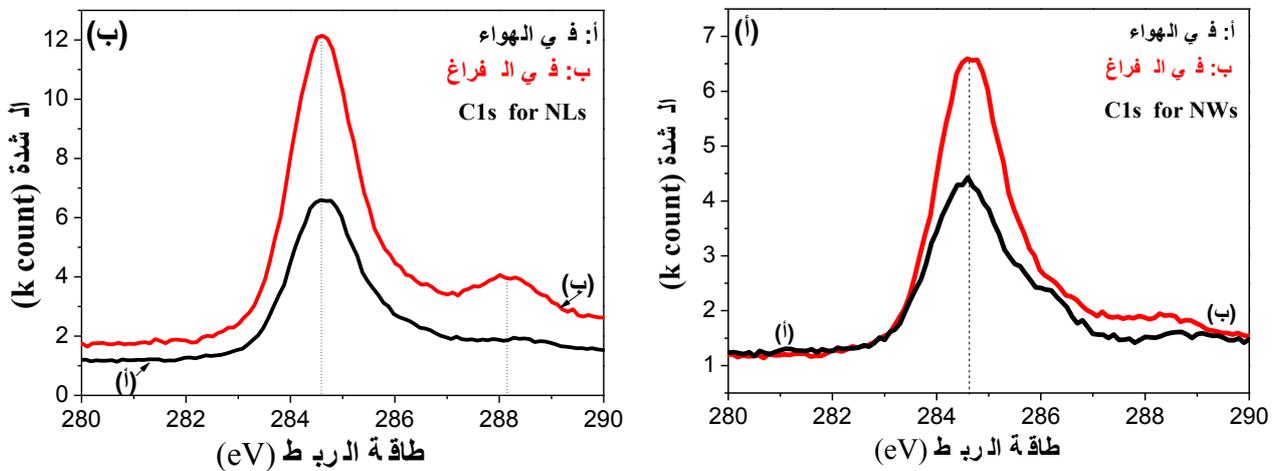
الشكل III-29: طيف الامتصاص في المجال المرئي و فوق البنفسجي لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) الألياف (NFs)، (ب) الأسلاك (NWS)، (ج) الأنابيب (NTs) و (د) الأوراق (NLS).

III. 3.01 التحليل بتقنية XPS لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم

III.3.01 طيف الكربون

يبين الشكل III-60 أ مقارنة بين طيف الكربون للأسلاك المعالجة حراريا في الفراغ و في الهواء، حيث نلاحظ أن الاختلاف الموجود يكمن في شدة قمة الكربون. أما الشكل III-60 ب فيبين طيف الكربون للأوراق المعالجة حراريا في الهواء و في

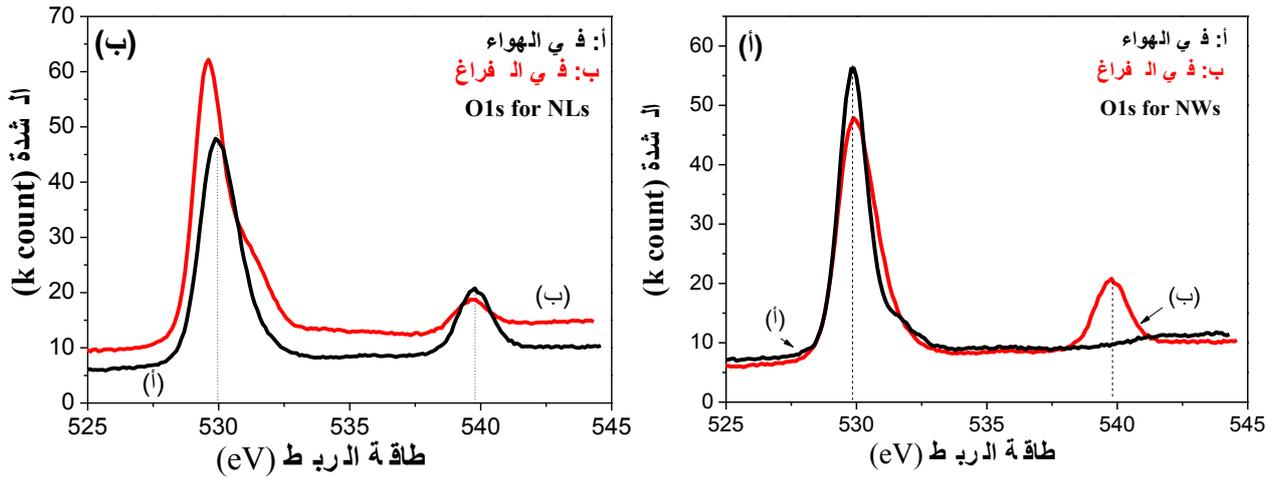
الفراغ حيث نلاحظ زيادة في شدة قمة الكربون و ظهور قمة جديدة عند 288.2 eV و ذلك بعد المعالجة الحرارية في الفراغ، هذه القمة قد تنسب إلى C=O [128،129]. الشيء الذي يبين أن المعالجة في الفراغ تؤدي إلى امتزاز أكبر لعنصر الكربون (نتيجة لخروج الأوكسجين).



الشكل 61-III: طيف الكربون لأكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي (أ) الأسلاك النانومترية (200 °C) و (ب) الأوراق (140 °C) و المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ.

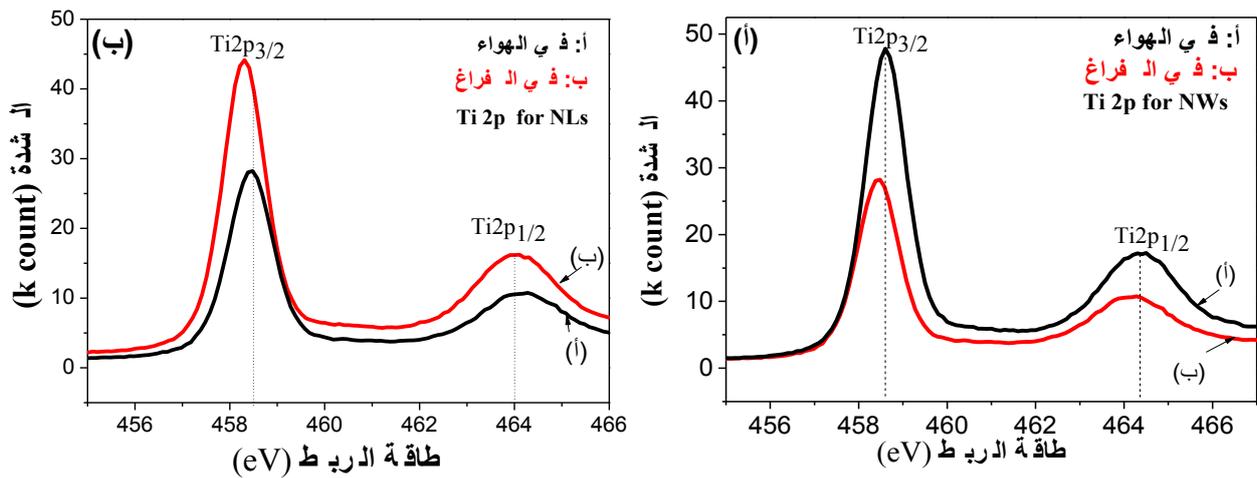
5.3.01.III طيف الأوكسجين

يمثل الشكل 61-III أ مقارنة بين طيف الأوكسجين للأسلاك المعالجة حراريا في الفراغ و في الهواء، حيث نلاحظ انزياح طفيف في القمم يقدر بـ 0.1 eV نحو تزايد طاقة الربط و ظهور قمة جديدة عند 539.7 eV الناتجة عن عملية المعالجة الحرارية في الفراغ. نلاحظ أيضا أن شدة القمة في حالة المعالجة الحرارية في الهواء تكون أكبر من شدة القمة المعالجة في الفراغ و هذا دليل على انخفاض نسبة الأوكسجين في أكسيد التيتانيوم، تؤدي هذه النتيجة إلى خلق مواقع أوكسجين شاغرة. أما الشكل 61-III ب فيمثل مقارنة بين طيف الأوكسجين للأوراق المعالجة حراريا في الفراغ و في الهواء، حيث يبين انزياح طفيف في القمم يقدر بـ 0.3 eV نحو تناقص طاقة الربط. و نلاحظ أيضا أن شدة القمة في حالة المعالجة في الهواء تكون أقل من شدة القمة في حالة المعالجة في الفراغ. و يعني ذلك تزايد في كمية الأوكسجين على السطح. هذه الزيادة ناتجة عن تكون روابط كربون- أوكسجين كما هو مبين في 60-III ب. و يجب أن نذكر أن انزياح قمة الأوكسجين نحو الطاقات الصغيرة قد نتج عن تضافر عوامل مجتمعة منها نقصان الأوكسجين في شبكة أكسيد التيتانيوم الذي يؤدي إلى انزياح نحو الطاقات الكبيرة و تكون الروابط كربون- أوكسجين الذي يؤدي إلى انزياح نحو الطاقات الصغيرة.



الشكل III-60: طيف الأوكسجين لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن (أ) الأسلاك النانومترية (200 °C) و (ب) الأوراق (140 °C) المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ.

3.3.01.III طيف التيتانيوم



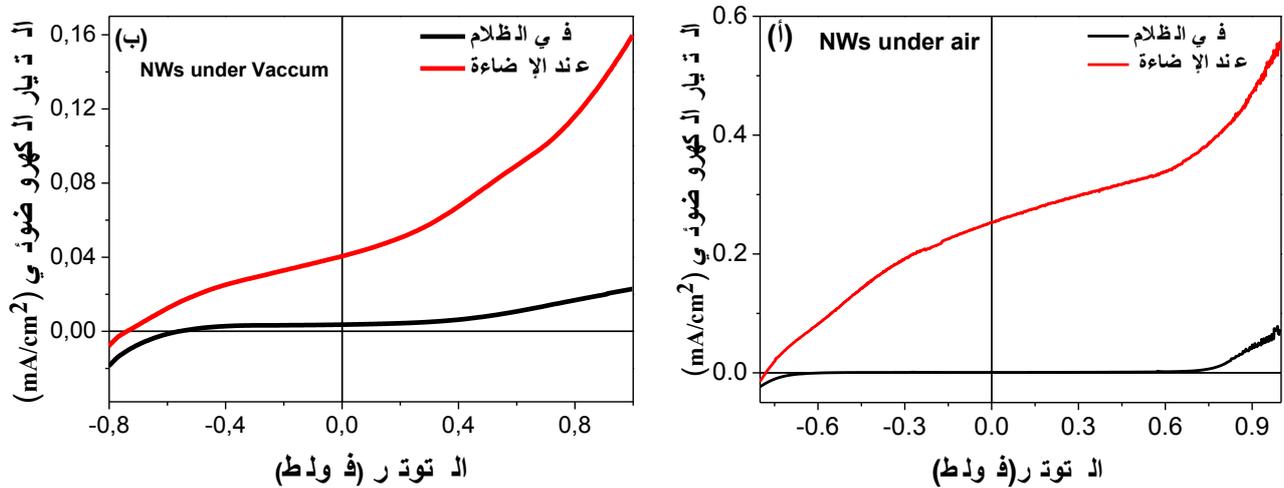
الشكل III-65: طيف التيتانيوم لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن (أ) الأسلاك النانومترية (200 °C) و (ب) الأوراق (140 °C) المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ.

يمثل الشكل III-62 أ طيف التيتانيوم للأسلاك المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ حيث نلاحظ انزياح طفيف في القمم يقدر بـ 0.1 eV نحو تناقص طاقة الربط. أما بالنسبة لطيف التيتانيوم للأوراق المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ فإننا نلاحظ انزياح طفيف في القمم يقدر بـ 0.1 eV كذلك نحو تناقص طاقة الربط كما هو مبين في الشكل III-62 ب. و لأن انزياح طاقة

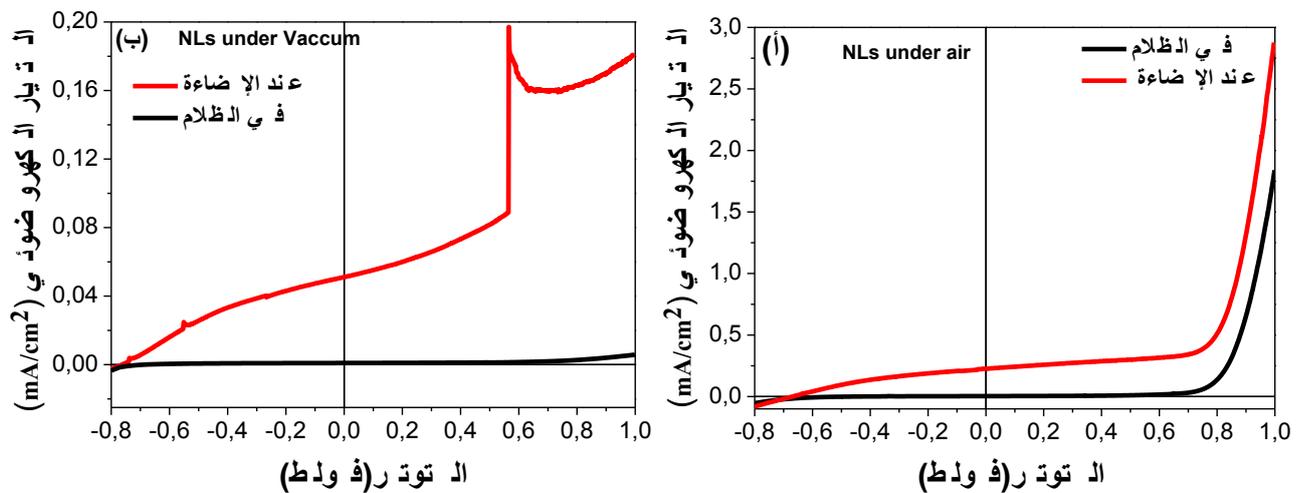
ربط التيتانيوم و الأوكسجين يتم في نفس الاتجاه (نحو القيم الضعيفة) فإن ذلك قد يدل على دور الكربون الذي يكون رابطة مع الأوكسجين أو مع الأوكسجين والتيتانيوم في آن واحد.

III. 4.01 اختبار الكهروكيميائية الضوئية (PEC) لمختلف بنى أكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الهواء و

في الفراغ

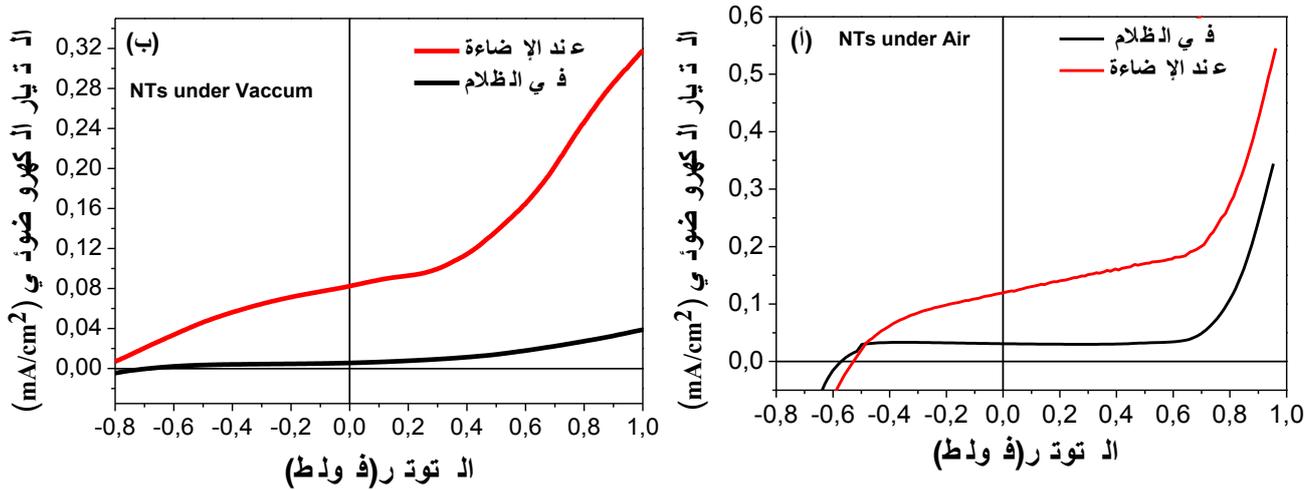


الشكل III-63: منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتور (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) للأسلاك النانومترية TiO₂ (أ)، بعد المعالجة الحرارية في الهواء، (ب) بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (المنحنى الأسود رسم في الظلام و الأحمر تحت الإضاءة).

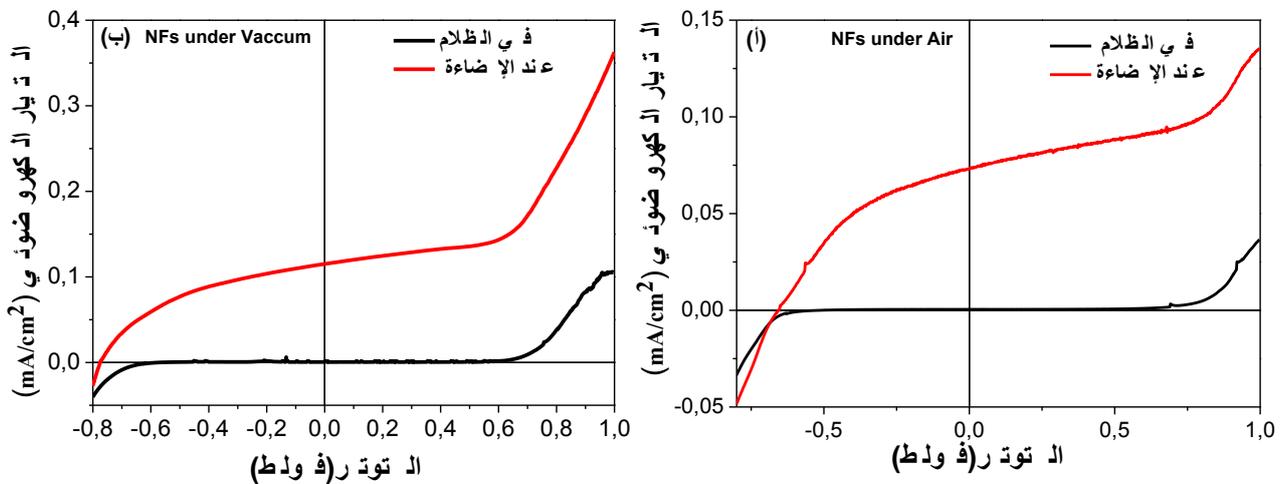


الشكل III-64: منحنى تيار الكهروضوئي بدلالة التوتور (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) للأوراق النانومترية TiO₂ (أ)، بعد المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (المنحنى الأسود رسم في الظلام و الأحمر تحت الإضاءة).

يبين الشكل III-63 منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر بعد المعالجة الحرارية في الهواء و بعد المعالجة في الفراغ للأسلاك النانومترية لأوكسيد التيتانيوم، حيث نلاحظ أن كلا من التيار الكهروضوئي في الظلام وفي الإضاءة يتناقص نتيجة للمعالجة الحرارية في الفراغ، إذا ما قورن بالعينات المعالجة في الهواء. نفس الشيء يلاحظ بالنسبة للأوراق النانومترية و الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (الشكل III-64 و الشكل III-60)، كما نلاحظ التغير المفاجئ في الشكل III-64 الناتج عن عدم الأستقرار الكهربائي للجهاز Potentiostat/ Galvanostat.



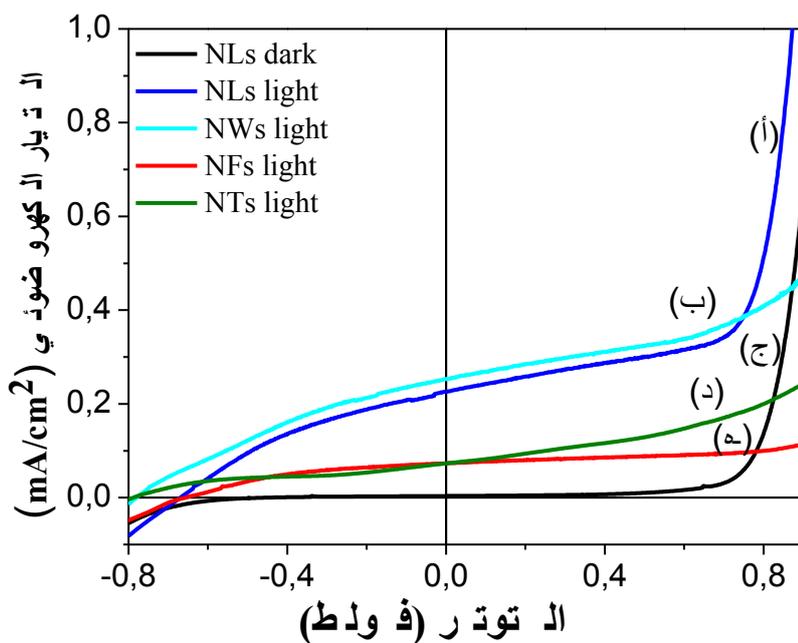
الشكل III-62: منحنى تيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) للأنابيب النانومترية TiO₂ (أ)، بعد المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (المنحنى الأسود رسم في الظلام و الأحمر تحت الإضاءة).



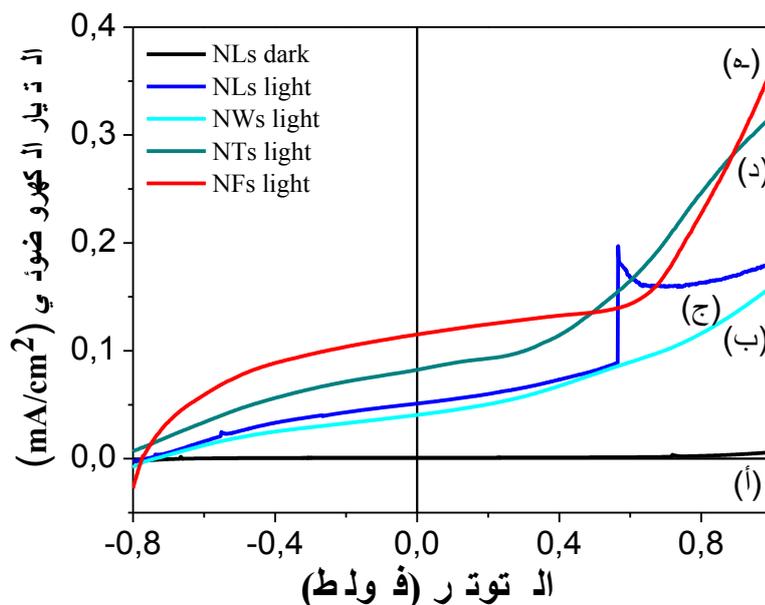
الشكل III-66: منحنى تيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) للألياف النانومترية TiO₂ (أ)، بعد المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (المنحنى الأسود رسم في الظلام و الأحمر تحت الإضاءة).

أما الشكل III-66 فيبين العكس حيث نلاحظ تحسن في التيار الكهروضوئي بالنسبة للألياف في حالة المعالجة الحرارية في الفراغ حيث عند صفر فولط نجد التيار الكهروضوئي يقدر بـ 0.12 mA/cm^2 في حالة المعالجة في الهواء فالتيار الكهروضوئي يقدر بـ 0.07 mA/cm^2 .

بين الشكل III-67 مقارنة بين منحنيات التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الهواء حيث نلاحظ أن الأوراق النانومترية هي التي تملك أكبر تيار كهروضوئي و الألياف النانومترية هي التي تملك أصغر تيار كهروضوئي. و نلاحظ أيضا أن بداية ظهور التيار الكهروضوئي هو نفسه بالنسبة للأسلاك و الأنابيب النانومترية (-0.79 V) لكن التيار في حالة الألياف و الأوراق يظهر عند -0.67 V . أما الشكل III-68 فبين منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الفراغ حيث نلاحظ أن الألياف النانومترية هي التي تملك أكبر تيار كهروضوئي و الأسلاك النانومترية هي التي تملك أصغر تيار كهروضوئي. و نلاحظ أيضا أن بداية ظهور التيار الكهروضوئي هو نفسه بالنسبة للأسلاك، للألياف و الأوراق النانومترية (-0.76 V) لكن ظهور التيار الكهروضوئي في الأنابيب يظهر عند -0.80 V



الشكل III-67: منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المعالجة حراريا في الهواء (أ) الأوراق أثناء الإضاءة (NLs light)، (ب) الأسلاك أثناء الإضاءة (NWs light)، (ج) الأوراق أثناء الظلام (NLs dark)، (د) الأنابيب أثناء الإضاءة (NTs light) و (هـ) الألياف أثناء الإضاءة (NFs light) في محلول يتكون من 1 M NaOH بسرعة 10 mVs^{-1} .

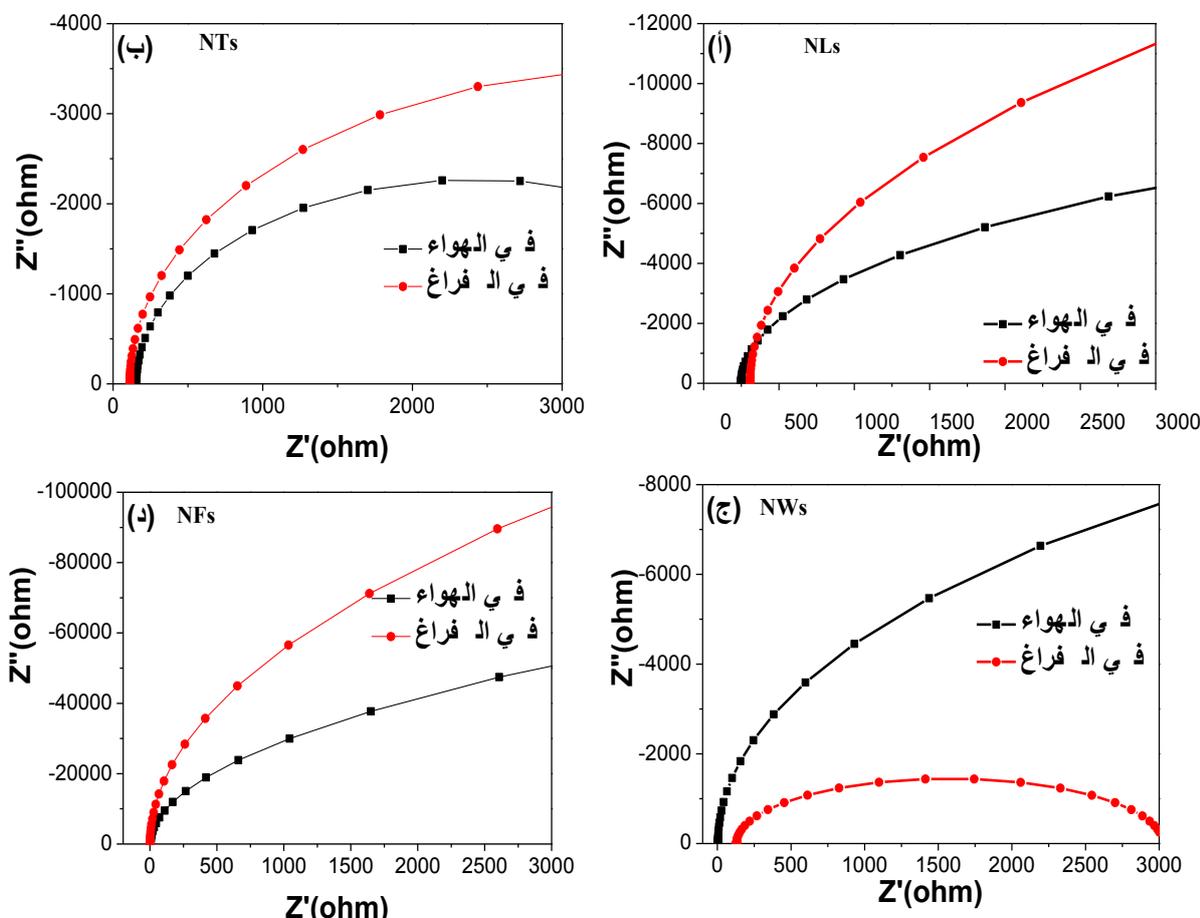


الشكل III-68: منحنى التيار الكهروضوئي بدلالة التوتر (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) لمختلف البنى النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الفراغ (أ) الأوراق أثناء الظلام (NLs dark)، (ب) الأسلاك أثناء الإضاءة (NWs light)، (ج) الأوراق أثناء الإضاءة (NLs light)، (د) الأنابيب أثناء الإضاءة (NTs light) و (هـ) الألياف أثناء الإضاءة (NFs light) في محلول يتكون من 1 M NaOH بسرعة 10 mVs^{-1} .

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن أحسن تيار كهروضوئي بالنسبة للبنى النانومترية المعالجة حراريا في وجود الأوكسجين نحصل عليه في حالة الأوراق و الأسلاك النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (الشكل III-67 أ و ب). هذا التيار قد يصل إلى حوالي 3 mA/cm^2 عند 1 فولط (الشكل III-64 أ)، أما في حالة المعالجة في الفراغ فأحسن بنية نانومترية تعطي تيارا أكبر هي بنية الألياف النانومترية حيث تقدر قيمة التيار الكهروضوئي بحوالي 0.36 mA/cm^2 عند 1 فولط (الشكل III-68 هـ)، إذن نستنتج أن منحنيات مختلف البنى النانومترية (الأوراق، الأسلاك و الأنابيب النانومترية) أظهرت أن التيار الكهروضوئي يتناقص بعد المعالجة الحرارية في الفراغ و بالتالي فإن المعالجة الحرارية في الفراغ لا تؤدي إلى تحسن في التيار الكهروضوئي (إلا في حالة الألياف) و قد يعود ذلك إلى إدخال عيوب كثيرة منها مواقع الأوكسجين الشاغرة و شوائب الكربون (كما يبين التحليل بواسطة XPS) و التي تعمل على زيادة الالتحام بين الثقوب و الالكترونات المولدة بالضوء. لكن نلاحظ تحسن في التيار الكهروضوئي بالنسبة للألياف النانومترية المعالجة في الفراغ.

III. 2.01. اختبار ممانعة مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم بعد المعالجة في الفراغ و في الهواء

III.2.01. مقارنة بين اختبار الممانعة للعينات المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ (في الظلام)



الشكل III-69: منحنيات الممانعات (المقاس بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) لأكسيد التيتانيوم (TiO_2) بعد المعالجة الحرارية في الهواء و في الفراغ في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبى 10 mV (أ) الأوراق النانومترية (ب) الأنابيب النانومترية ، (ج) الأسلاك النانومترية و (د) الألياف النانومترية.

يبين الشكل III-69 أ مقارنة بين منحنى الممانعة للأوراق النانومترية لأكسيد التيتانيوم بعد المعالجة الحرارية في الهواء و في الفراغ حيث نلاحظ أن الأوراق المعالجة حراريا في الهواء هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة مقارنة بنصف دائرة الأوراق النانومترية المعالجة في الفراغ و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في الأوراق المعالجة في الهواء هي التي تمتلك مقاومة صغيرة لأنها تمتلك قطر صغير، و علاوة على ذلك، فإن تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا. أما بالنسبة للأنابيب النانومترية المعالجة حراريا في الهواء هي أيضا تمتلك قطر صغير مقارنة بنصف دائرة الأنابيب النانومترية المعالجة في الفراغ، تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة في

حالة الأنابيب المعالجة حراريا في الفراغ (شكل III-69 ب)، لكن بالنسبة للأسلاك فالمقاومة المتسلسلة صغيرة في حالة الأسلاك المعالجة حراريا في الهواء (شكل III-69 ج). و بالتالي أصغر مقاومة متسلسلة في حالة العينات المعالجة في الهواء هي بالنسبة للأوراق و الألياف النانومترية ، أما في حالة المعالجة الحرارية في الفراغ نجد الأسلاك و الألياف هي التي تمتلك مقاومة متسلسلة صغيرة (انظر الجدول III-3).

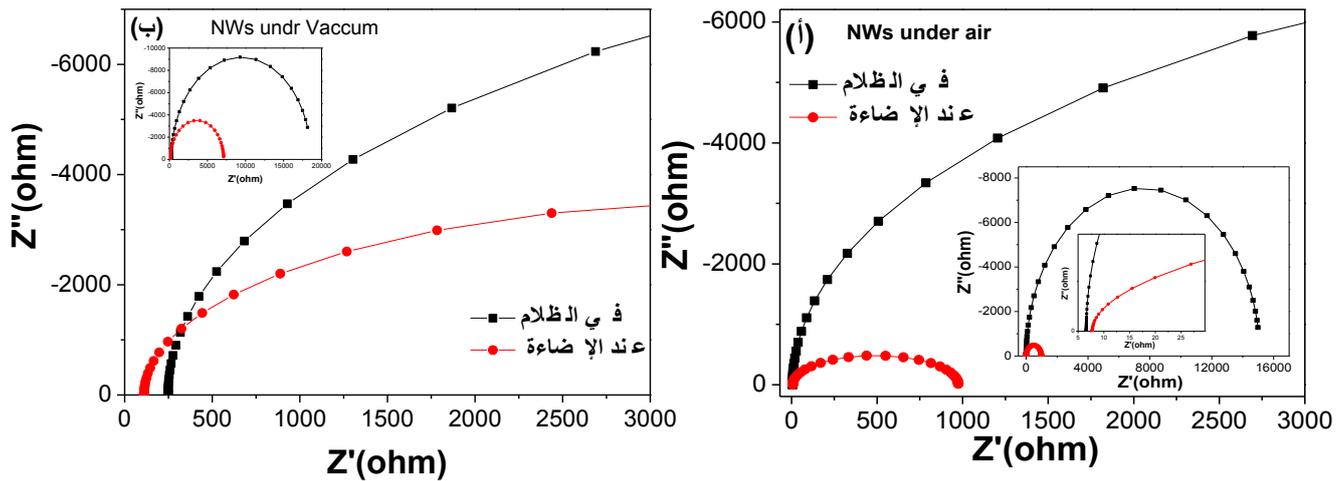
جدول III-3 يمثل قيم المقاومة المتسلسلة للعينات المعالجة حراريا في الهواء و في الفراغ

| المقاومة المتسلسلة للعينات المعالجة حراريا (300 °C في الفراغ | | المقاومة المتسلسلة للعينات المعالجة حراريا (450 °C في الهواء | | البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم |
|---|-----------|---|-----------|-------------------------------------|
| أثناء الإضاءة | في الظلام | أثناء الإضاءة | في الظلام | |
| 86.5 Ω | 223.7 Ω | 170 Ω | 135.3 Ω | الأسلاك النانومترية |
| 120.8 Ω | 127.8 Ω | 5.1 Ω | 3.6 Ω | الأوراق النانومترية |
| 125.9 Ω | 289.5 Ω | 135.3 Ω | 229.3 Ω | الأنابيب النانومترية |
| 2.7 Ω | 1.7 Ω | 10.4 Ω | 10.83 Ω | الألياف النانومترية |

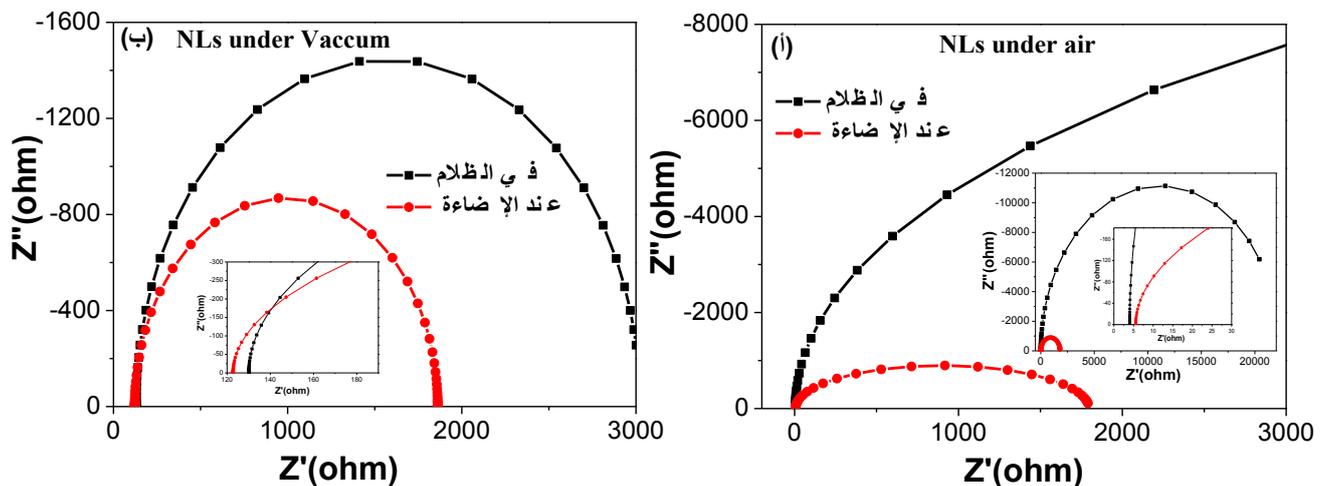
III.2.01.5 اختبار الممانعة لمختلف البنى في الظلام و أثناء الإضاءة

يمثل الشكل III-70 أ- ب) مقارنة بين منحني الممانعة للأسلاك النانومترية المعالجة حراريا في الهواء و الفراغ أثناء الإضاءة و في الظلام حيث نلاحظ أن الأسلاك المعالجة في الفراغ أثناء الإضاءة هي التي تمتلك نصف دائرة صغير مقارنة بالأسلاك المعالجة في الهواء (شكل III-70 ب)، على العكس الأسلاك المعالجة في الهواء (في الظلام) هي التي تمتلك نصف الدائرة صغير و أيضا مقاومة متسلسلة صغيرة (شكل III-70 أ).

يمثل الشكل III-71 أ- ب) مقارنة بين منحني الممانعة للأوراق النانومترية المعالجة حراريا في الهواء و الفراغ أثناء الإضاءة و في الظلام حيث نلاحظ أن كلا الحالتين أن الأوراق أثناء الإضاءة هي التي تمتلك قطر صغير و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في الأوراق المعالجة في الهواء هي التي تملك مقاومة صغيرة لأنها تمتلك قطر صغير، و هو أصغر من قطر الأوراق المعالجة في الفراغ. تمتلك الأوراق المعالجة في الهواء و في الظلام مقاومة متسلسلة صغيرة، على عكس الأوراق المعالجة في الفراغ أثناء الإضاءة هي التي تمتلك مقاومة متسلسلة صغيرة.

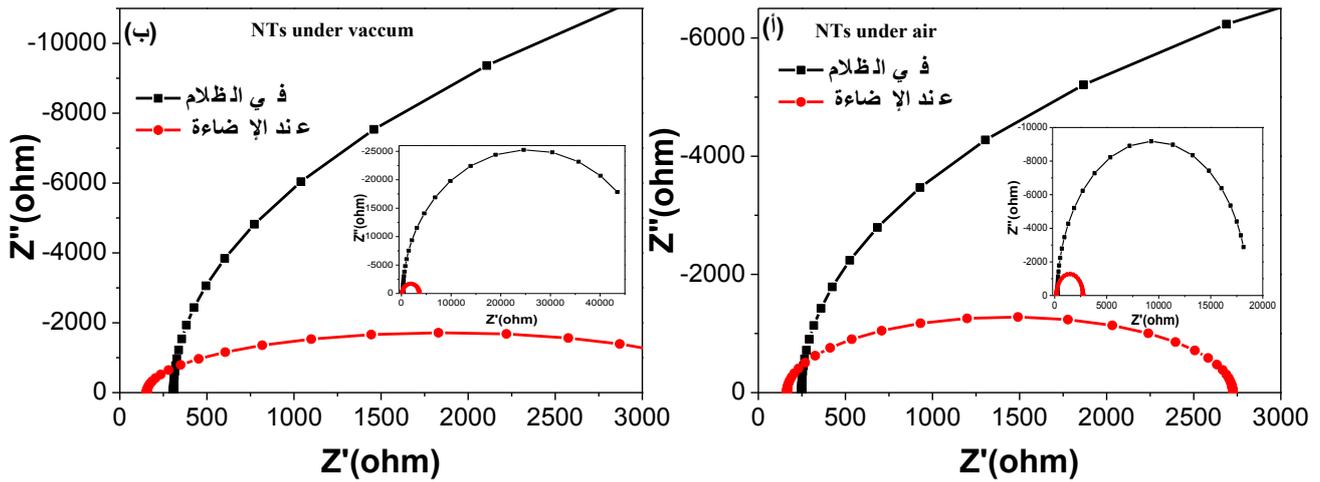


الشكل III-71: منحني الممانعة (المقاس بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) للأسلاك النانومترية TiO_2 (أ) بعد عملية المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (المنحني الأسود رسم في الظلام و المنحني الأحمر رسم أثناء الإضاءة) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV .



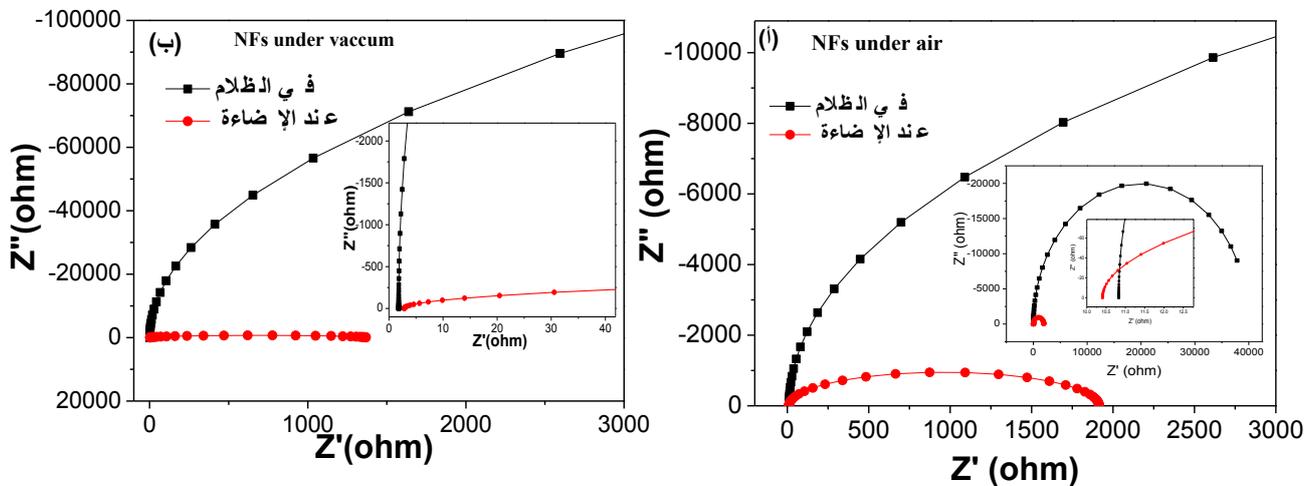
الشكل III-70: منحني الممانعة (مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) للأوراق النانومترية TiO_2 (أ) بعد عملية المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (اللون الأسود رسم في الظلام و اللون الأحمر رسم عند الإضاءة) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV .

يبين الشكل III-72 (أ-ب) مقارنة بين منحني الممانعة للأنابيب النانومترية المعالجة حراريا في الهواء و الفراغ أثناء الإضاءة و في الظلام حيث نلاحظ أن في كلا الحالتين أن الأنابيب أثناء الإضاءة هي التي تمتلك قطر صغير و كذلك تمتلك مقاومة متسلسلة صغيرة.



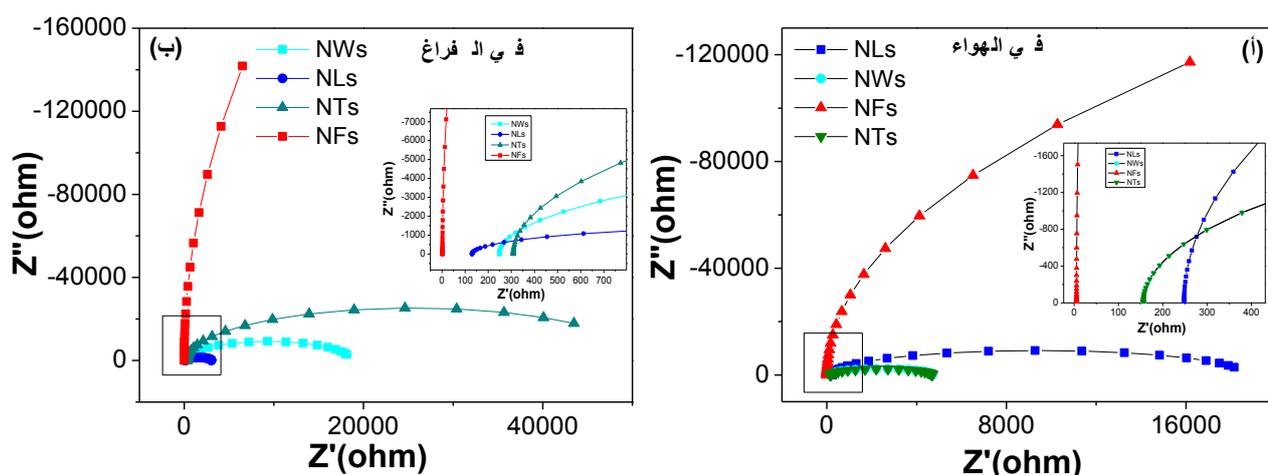
الشكل 75-III: منحنى الممانعة (مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) للأنايب النانومترية TiO_2 (أ) بعد عملية المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (اللون الأسود رسم في الظلام و اللون الأحمر رسم عند الإضاءة) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV .

يمثل الشكل III-73 (أ-ب) مقارنة بين منحنى الممانعة للأوراق النانومترية المعالجة حراريا في الهواء و الفراغ أثناء الإضاءة و في الظلام حيث نلاحظ أن في كلا الحالتين أن الألياف أثناء الإضاءة هي التي تمتلك نصف الدائرة صغير و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في الأنايب المعالجة في الفراغ هي التي تملك مقاومة صغيرة لأنها تمتلك قطر صغير، و هو أصغر من قطر الأنايب المعالجة في الهواء. تمتلك الأنايب المعالجة في الهواء و أثناء الإضاءة مقاومة متسلسلة صغيرة، على عكس الأنايب المعالجة في الفراغ و في الظلام الإضاءة هي التي تمتلك مقاومة متسلسلة صغيرة.



الشكل 73-III: منحنى الممانعة (مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) للألياف النانومترية TiO_2 (أ) بعد عملية المعالجة الحرارية في الهواء (ب) و بعد عملية المعالجة الحرارية في الفراغ (اللون الأسود رسم في الظلام و اللون الأحمر رسم عند الإضاءة) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV .

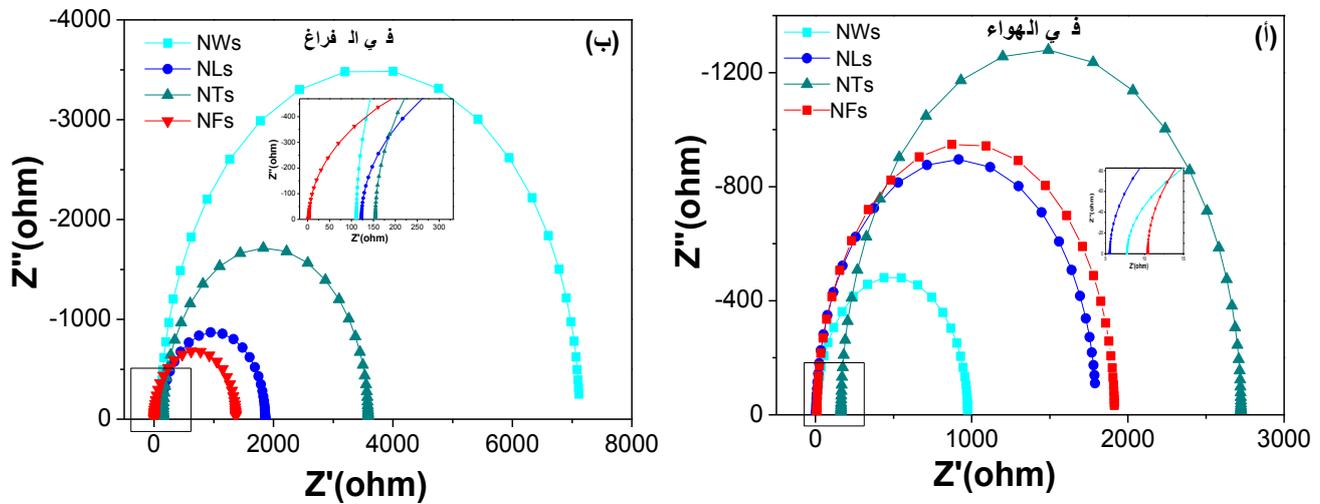
إن الشكل III-74 أ يبين مقارنة بين منحني الممانعات لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المعالجة حراريا في الهواء حيث نلاحظ أن الأسلاك و الأوراق النانومترية هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في هذه الحالة تكون مقاومة صغيرة، لكن مقاومة انتقال الشحنات للأنايب تكون أصغر من مقاومة انتقال الشحنات الأوراق النانومترية، و علاوة على ذلك، فان تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا بالنسبة للألياف النانومترية و المنحنى عبارة عن خط عمودي. أما الشكل III-74 ب فيبين مقارنة بين منحني الممانعات لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المعالجة حراريا في الفراغ حيث نلاحظ أن الأوراق النانومترية هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في هذه الحالة تكون مقاومة صغيرة، و علاوة على ذلك، فان تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا للألياف النانومترية.



الشكل III-74: منحني الممانعة (مقاسا بالنسبة لـ $Ag/AgCl$) لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا (أ) في الهواء و(ب) في الفراغ، الألياف (اللون الاحمر (NFs))، الأوراق (اللون الأزرق (NLS))، الأسلاك (اللون الأخضر الفاتح (NWS))، الأنايب (اللون الأخضر القاتم (NTs)) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV (في الظلام).

إن الشكل III-70 أ يبين مقارنة بين منحني الممانعة لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المعالجة حراريا في الهواء أثناء الإضاءة حيث نلاحظ أن الأسلاك النانومترية هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في هذه الحالة تكون مقاومة صغيرة، و علاوة على ذلك، فان تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا بالنسبة للأوراق النانومترية (كما هو مبين في الشكل المصغر الموجود في الشكل III-70 أ). أما الشكل III-70 ب فيبين مقارنة بين منحني الممانعة لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المعالجة حراريا في الفراغ حيث نلاحظ أن الألياف النانومترية هي التي تمتلك نصف دائرة صغيرة و معنى هذا أن مقاومة انتقال الشحنات في هذه الحالة

تكون ذات مقاومة صغيرة، و علاوة على ذلك، فإن تقاطع طيف الممانعة عند منطقة التواترات العالية مع محور الفواصل يعطي مقاومة متسلسلة صغيرة نسبيا للألياف النانومترية .



الشكل III-72: منحني الممانعة (مقاسا بالنسبة لـ Ag/AgCl) لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا (أ) في الهواء و (ب) في الفراغ أثناء الإضاءة، الألياف (اللون الاحمر (NFs))، الأوراق (اللون الأزرق (NLs))، الأسلاك (اللون الأخضر الفاتح (NWs))، الأنابيب (اللون الأخضر القاتم (NTs)) في محلول يتكون من 1 M NaOH بتطبيق صفر فولط و تواتر من 0.1 إلى 100 كيلو هرتز مع تطبيق توتر جيبي 10 mV.

الخلاصة

إن أهم ما يمكن أن نستخلص إليه في هذا البحث هو تمكنا من تحضير البنى النانومترية بطرق سهلة و بسيطة و ذلك بطريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية المائية. من أجل تحضير الأنابيب النانومترية استعمالنا طريقتين الأولى باستعمال حمض الهيدروفلوريك، أما الثانية فاستعمالنا فلوريد الصوديوم تحت توتر 20 فولط و لمدة 0 ساعات و 40 دقيقة على التوالي، و ذلك باستعمال طريقة الأكسدة المصعدية، بالنسبة للأسلاك و الأوراق فحضرت بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C و 140°C على التوالي لمدة 24 ساعة، و ذلك باستعمال نفس المحلول الذي يتكون من 1 M NaOH. أما الألياف فهي أيضا حضرت باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن عند 80°C لمدة 24 ساعة و في محلول يتكون من 10 NaOH و 16 ml من الماء الهيدروجيني، حضرت الأسلاك و الأوراق النانومترية بنفس الطريقة مع تغير فقط درجة المعالجة الحرارية المائية و بالتالي نستنتج أن البنية المجهرية للبنى النانومترية تتغير بشكل كبير مع درجة حرارة ووقت المعالجة الحرارية المائية. هذه الأخيرة هي المرحلة الأولى من العمل، أما المرحلة الثانية من العمل هي توظيف هذه الأنابيب و الألياف النانومترية و ذلك بطريقة المعالجة الحرارية المائية، الرش المهبطي و كذلك طريقة الغمر . أظهر لنا التحليل بالمجهر الالكتروني الماسح أنابيب نانومترية منتظمة حيث قطر الأنابيب التي حضرت باستعمال HF يقدر ب 63nm و سمكها يقدر ب 30nm، أما قطر الأنابيب التي حضرت بفلوريد الصوديوم فيقدر ب 06nm و يقدر سمكها ب 30nm .

بينت المرحلة الأولى من العمل الحصول على:

◀ أنابيب نانومترية منتظمة لأكسيد التيتانيوم من نوع انازاز و هذا بعد المعالجة الحرارية عند 400°C ، لأن عند عدم الخضوع لعملية المعالجة الحرارية نتحصل على أنابيب نانومترية غير بلورية، و أكد لنا التحليل بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه و التحليل بمطيافية Raman الحصول على أكسيد التيتانيوم.

◀ قطر الألياف النانومترية يتراوح بين 30 و 70nm و متوسط قطر الحبل النانومتري الفردي لا يتجاوز 10nm.

أما بالنسبة للمرحلة الثانية من العمل فتحصلنا على:

◀ الأنابيب النانومترية المطعمة و المرصعة بالحديد و ذلك باستخدام طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C لمدة ساعتين و الغمر و طريقة الرش المهبطي، حيث نلاحظ أن عند التحليل بالأشعة السينية لم نتحصل على أي قمم للحديد أو أكسيد الحديد و هذا راجع لنسبة التطعيم الضئيلة و تحصلنا على كمية قليلة من طور الروتيل و هذا عند المعالجة الحرارية عند 000°C و على العكس عند المعالجة الحرارية عند 700°C درجة مئوية فنجد أن أغلبية الطور هو طور الروتيل. أثبت التحليل بتقنية XPS و التحليل بمطيافية Raman وجود أكسيد الحديد، على عكس التحليل بالأشعة السينية لم يستطع الكشف عن هذا الأخير بسبب نسبة التطعيم الضئيلة.

◀ أظهر اختبار الكهروكيميائية للأنايب النانومترية المرصعة بأكسيد الحديد أن أحسن تيار كهروضوئي هو بالنسبة للعينة المحضرة بطريقة الرش المهبطي. و أظهر أيضا اختبار الممانعات الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المرصعة بطريقة الرش المهبطي هي التي تمتلك نصف دائرة صغير مقارنة بنصف دائرة الأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم.

◀ الأنايب النانومترية لتيتانات الباريوم المطعمة بالحديد (Fe-BaTiO_3) و ذلك باستعمال المعالجة الحرارية المائية:

◀ في الفرن عند 200°C لمدة ساعتين.

◀ في الفرن الميكروموجي عند 100°C لمدة ساعة.

أظهر التحليل بالأشعة السينية الحصول على نفس القمم لطور تيتانات الباريوم، على الرغم من اختلاف نسبة التطعيم بالحديد، و لم تظهر أي قمة للحديد أو أكسيد الحديد. و أظهر كذلك أن تيتانات الباريوم ذو البنية الرباعية الأضلاع نتحصل عليها في حالة استخدام الفرن الميكروموجي، أما طريقة المعالجة الحرارية في الفرن العادي فتؤدي إلى الحصول على بنية مكعبة. هذه النتيجة أكدها التحليل بمطيافية Raman حيث تحصلنا على طور تيتانات الباريوم و في شكله المكعب عند المعالجة الحرارية في الفرن العادي .

◀ المركب النانومتري $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$

أثبت التحليل بالأشعة السينية و التحليل بتقنية XPS وكذلك التحليل بمطيافية Raman وجود تيتانات الكالسيوم، وأظهر اختبار الكهروكيميائية أن الأنايب النانومترية الموظفة بالكالسيوم تمتلك أكبر تيار كهروضوئي مقارنة بالتيار الكهروضوئي للأنايب النانومترية الغير الموظفة.

◀ الألياف النانومترية المرصعة بأكسيد الحديد المحضرة بطريقة الغمر و المعالجة حراريا باللهب عند 900°C لمدة 10 ثانية، 1 دقيقة و دقيقتين وتتحول كلورات الحديد الى أكسيد الحديد الذي يزداد مع وقت المعالجة الحرارية.

أثبت التحليل بالأشعة السينية و جود الأنايات و الروتيل و أكسيد الحديد و هذا ما أكده التحليل بمطيافية Raman و التحليل بتقنية XPS أظهر وجود أكسيد الحديد.

و أظهر التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن أطيف الألياف النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ تظهر زيادة كبيرة في امتصاص الضوء في مجال الطول الموجي 400-700 نانومتر مقارنة بطيف الألياف النانومترية لأكسيد التيتانيوم الذي انزاح نحو منطقة الأطوال الموجية العالية، أما اختبار الكهروكيميائية الضوئية أظهر أن أحسن تيار كهروضوئي هو بالنسبة للألياف النانومترية $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ المعالجة حراريا باللهب لمدة 1 دقيقة.

البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم

أثبت التحليل بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن امتصاصية الضوء في حالة الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون أعلى في المجال 600-800 نانومتر مقارنة ببقية البنى و اخفض في المجال فوق البنفسجي، و أظهر اختبار الكهروكيميائية الضوئية أن الأوراق و الأسلاك النانومترية هي التي تملك أكبر تيار كهروضوئي و الألياف النانومترية هي التي تملك أصغر تيار كهروضوئي في حالة المعالجة الحرارية في الهواء، أما في حالة المعالجة في الفراغ أحسن تيار كهروضوئي هو بالنسبة للألياف النانومترية. و أثبت اختبار الممانعة أن الأوراق النانومترية هي التي تمتلك نصف دائرة صغير و هذه النتيجة توافق النتيجة المتحصل عليها من اختبار الكهروكيميائية الضوئية و بالتالي نستخلص أن البنية النانومترية التي تمتلك تيار كهروضوئي كبير هي التي تمتلك نصف دائرة صغير. نستخلص أيضا أن المعالجة الحرارية للبنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم في الفراغ نجحت فقط في حالة الألياف النانومترية التي بدورها أظهرت تحسن في التيار الكهروضوئي.

قائمة المراجع

- [1] C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie. *Biointerphases*. 2 (4) (2007) MR17-MR71.
- [2] A. I. Gusev. *Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies* (in Russian Edition), Fizmatlit: Moscow, 416 (2007).
- [3] G. Cao. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & applications*. Imperial College Press. (2004).
- [4] J.N.Tiwari, R.N.Tiwari, K.S.kim. *Progress in Materials Science*. 57 (2012) 724–803
- [0] J.Dutta, H. Hofmann. *Nanomaterials, Electronic Book*, (2005).
- [6] J.Dutta, I. M. Reaney, P. R. I. Cabarrocas, H. Hofmann. *Nanostructured Mater* . 6 (1995) 843-846.
- [7] S. Ameen. *Microchim. Acta*. 172 (2011) 471-478.
- [8] Y.Gogotsi. *Nanomaterials Handbook*. Taylor & Francis Group, LLC, (2006).
- [9] X. Luan, L. Chen, J. Zhang, G. Qu, J. C. Flake, Y.Wang. *Electrochimica Acta*. 111 (2013) 216-222.
- [10] Y.Wu, M. Long, W. Cai, S. Dai, C. Chen, D. Wu, J. Bai . *J. Nanotechnology*. 20 (2009) 185703-185711.
- [11] S. Kendouli, O. khalfallah , N. Sobti, A. Bensouissi, A.Avc, V. Eskizeybek, S. Achour. *Materials Science in Semiconductor Processing*.28(2014) 13-19.
- [12] M. A. Greenwood. *Applied Physics Letters*. 3 (2007) 91, 233117-3.
- [13] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du. *Surf. Coat. Technol*. 167 (2003) 113-119.
- [14] L. Chetibi, A. Achour, J. Peszke, D. Hamana, S. Achour. *J Mater Sci*. 49 (2014) 621-632.
- [10] G.A.Mansoori, *Principle of Nanotechnology: Molecular based study condensed matter in small systems*, World Scientific Publishing Co, (2005).
- [16] L.V. Taveira, J.M. Macak, H .Tsuchiya, LFP .Dick, P .Schmuki. *J Electrochem Soc*. 152 (2005) B405-B410.
- [17] R. Beranek, H .Hildebrand, P .Schmuki. *Electrochem Solid-State Lett*. 6 (2003) B12-B14.
- [18] K.Yasuda, J.M. Macak, S .Berger, A .Ghicov, P .Schmuki. *J.Electrochem Soc*. 154 (2007) C472-C478.
- [19] J.M. Macak et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 11 (2007) 3-18.
- [20] K .Yasuda, P. Schmuki. *Electrochim Acta*. 52 (2007) 4053-4061.
- [21] P .Tengvall, H .Elwing, I .Lundstrom . *J. ColloidInterface Sci*. 130 (1989) 405-413.
- [22] H. M. Kim, F .Miyaji, T.Kokubo, T.Nakamura. *J. Mater. Sci.Mater. Med*. 8 (1997) 341-347.
- [23] M. H.Razali, A.F.Mohd Noor, A. R.Mohamed, S. Sreekantan. *Journal of Nanomaterials*. (2012) 2-10.
- [24] J. E Boercker, E. Enache-Pommer, E. S. Aydil. *Nanotechnology*. 19 (2008) 095604-095614.
- [20] H. H. Gheol, L. Soon-Bo, B. Jin-Hyo. *Thin Solid Films*. 475 (2005) 183-188.
- [26] I.Alessandri et al. *Sensors and Actuators . B* 128 (2007) 312-319.
- [27] H.Bensmira, *Thèse de magister. Université Mentouri , Constantine* (2004) .
- [28] U. diebddd. *Surface Science reports*. 48 (2003) 53-229 .

- [29] Y. Hu et al. Journal of the European Ceramic Society. 23 (2003) 691-696.
- [30] Q. Deng, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, B. Ye, K. Wei. Chem. Commun. (2008) 3657-3659.
- [31] X. Chen, S. S. Mao. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 6 (2006) 906-925.
- [32] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Langmuir. 14 (1998) 3160-3163.
- [33] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 281-283.
- [34] Md. Mosaddeq-ur-Rahman et al. Materials Science and Engineering. 41 (1996) 67-71.
- [30] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey. J. Mater. Res. 16 (2001) 3331-3334.
- [36] X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, Electrode Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3770-3775.
- [37] M. Gotic et al. Materials Letters. 28 (1996) 225-229.
- [38] A.R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy. Surface and Coatings Technology. 166 (1998) 108-109.
- [39] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey. J. Mater. Res. 18 (2003) 156-165.
- [40] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P. Schmuki, Phys. Stat. Sol. A 203 (2006) R28-R30.
- [41] J.L. Zhao, X.H. Wang, T.Y. Sun, L.T. Li. Nanotechnology. 16 (2005) 2450-2454.
- [42] J.M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, P. Schmuki. Phys Stat Sol. A 203 (2006) R67-R69.
- [43] S.K. Mohapatra et al. Journal of Catalysis. 246 (2007) 362-369.
- [44] K. Byrappa, T. Adschiri. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 53 (2007) 117-166.
- [40] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, (2001).
- [46] M. Yoshimura, S. E. Yoo, H. Hayashi, N. Ishizawa. J. Appl. Phys. 28 (1989) L2007-L2009.
- [47] M. Yoshimura, W. Suchanek. Solid State Ionics. 98 (1997) 197-208.
- [48] S. Chaguetmi. Thèse de Doctorat. Université Constantine 1, (2014).
- [49] J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, R.A. Zárate, J.L. Arias, M.S. Fernández. J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) S1345-S1350.
- [00] J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, J.L. Arias, M.S. Fernandez. Materials Letters. 61 (2007) 2739-2743.
- [01] R. Ulrich. Sol-gel processing. chemtec. (1988) 242-249.
- [02] L.L. Hench, J.K. West. Chemical Reviews. 90(1990) 33-72.
- [03] A. Potdevin-Caumond. Thèse de Doctorat. Université Blaise Pascal, Clermont II, (2007).
- [04] E. Péré, H. Cardy, O. Cairon, M. Simon, S. Lacombe. Vibr. Spectr. 25 (2001) 163-168.
- [00] R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH: D 69469-Weinheim (Federal Republic of Germany), (2001).

- [06] M .Burgos, M.Langlet. Thin Solid Film. 349 (1999) 19-23 .
- [07] P. M .Kumar, S.Badrinarayanan, M.Sastry. This Solid Films. 358 (2000) 122-130 .
- [08] M.Manso, M.Langlet, J. M. Martinez-Duart .Mater. Sci. Eng. C 23 (2003) 447-450.
- [09] P. K. Dutta, P. K. Gallagher and J. Twu, Chem. Mater. 5 (1993) 1739-1743.
- [60] L.prinsloo, p. Colomban, J.Raman Spectroscopy. 39(2008)79-90.
- [61]B. Santara, P.K. Giri. Materials Chemistry and Physics. 137(2013) 928-936.
- [62] N.Wang , Xinyong Li ,Y.Wang , Y. Hou , X.Zou , G.Chen. Materials Letters. 62 (2008) 3691-3693.
- [63] U .Balachandran, N. G. Eror . J. Solid State Chem. 42 (1982) 276-282.
- [64] N.Martensson, P.A.Malmquist, S. Svensson, E.Basilier, J.J.Pireaux, U.Gelius, K.Siegbahn . J. Chim. 1 (1977) 191.
- [60] J.L.G. Fierro, L.A.Arrua, J.M.L.Nieto, G .Kremenic. Appl. Catalysis. 37 (1988) 323-338.
- [60] A.A.Galuska, J.C .Uht, N. J. Vac .Marquez. Sci. Technol. A 6 (1988) 110-122.
- [67] S.J. Roosendaal, B. van Asselen, J.W. Elsenaar, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken. Surf. Sci. 442 (1999) 329-337.
- [68] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers. Appl. Surf. Sci. 100 (1996) 36-40.
- [69] L. Fu, X.G. Liu, Yi Zhang, V. P. Dravid, A. C. Mirkin. Nano Lett. 3 (2003) 757-760.
- [70] M.Quintin. Thèse de Doctorat. Université Blaise Pascal, Clermont I, (2007).
- [71] I.N.Shabanova, V.A .Trapeznikov. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 6 (1975) 297.
- [72] P. Mills, J.L .Sullivan. J. Phys. D. 16 (1983) 723-732.
- [73] S.Papp, L.Korosi, V.Meynen, P.Cool, E.F.Vansant, I. Dekany. J. Solid State Chem. 178 (2005) 1614-1619.
- [74]D. L. A .de Faria, V. Silva, M.T. de Oliveira. J. Raman Spectroscopy. 28(1997) 873-878.
- [70] H. Cao, G.Wang , L.Zhang , Y.Liang , S.Zhang , X.Zhang . Chem Phys Chem.7 (2006) 1897-1901.
- [76] D. L. A. De Faria, F.N. Lopes. Vibrational Spectroscopy. 45 (2007)117-121.
- [77] Q.Weï, Z. Li, Z. Zhang, Q. Zhou. Materials Transactions. 50 (2009) 1351-1354
- [78]A. G. Nasibulin , S. Rackauskas , H. Jiang , Y. Tian , P. R.Mudimela , S. D. Shandakov, L. Nasibulina, J. Sainio, E. I. Kauppinen.Nano Res. 2(2009) 373- 379.
- [79]R. Ramesh, K. Ashok, G. M. Bhalero, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan. Cryst. Res. Technol. 45(2010) 965-968.
- [80] U. Venkateswaran, V. Naik, R. Naik. Phys. Rev. B 58 (1998) 14256-14260.
- [81] P. Hermet, M. Veithen, P. Ghosez. J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 215901-215911.
- [82] E. Chávez, S. Fuentes, R. A. Zarate, L. Padilla-Campos.Journal of Molecular Structure. 984 (2010) 131-136.
- [83] L. Zhang, Y. Shi, S .Peng, J .Liang, Z .Tao, J .Chen. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 197(2008) 260-265.
- [84] Q.Sun, S.Bao. Nano-Micro Lett. 5 (2013) 289-295.
- [80] R.A. Nyquist, R.O. Kagel. The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, vol. 4, Academic Press Inc,(1997).
- [86] Z. Zhang et al. European Polymer Journal. 44(2008) 1955-1961.

- [87]P. McMillan, N. Ross .Phys Chem Minerals. 16 (1988) 21-28.
- [88]M. Arakawa, J.Yamamoto, H. Kagi. Applied Spectroscopy. 61 (2007) 701-705.
- [89]Y.G. Zhang, L.L. Ma, J.L. Li, Y. Yu. Environmental Science and Technology. 41(2007) 6264-6269.
- [90] J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li, F. Du, Electrochem. Commun. 6 (2004) 940-943.
- [91] A. Y.Teterin, K.I.Maslakov, y.A. Teterin, K.E.Ivanov, T.S.Livshits, S.V. Srefanovsky, M.I.Lapina. Nuclear Technology & Radiation Protection. 25 (2010)107-113.
- [92] Lu-Ning Wang. J Porous Mater. (2012)9588-8.
- [93] C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. by Perkin-Eimer corporation, (1979).
- [94] Y .Feng, I.S.Cho, P.M.Rao, L.Cai, X.Zheng. Nano Lett. 13 (2013) 855-860.
- [90]D .Bersani, P.P.Lottici, A.Montenero . J Raman Spectrosc. 30 (1999) 355-360.
- [96]M.S. Dresselhaus, A.Jorio, R.Saito. Annu Rev Condens Matter Phys. 1 (2010) 89-108.
- [97] H .Liu, L.Gao . J Am Ceram Soc. 89 (2006) 370-373.
- [98] I.S. Cho, M. Logar, C.H. Lee, L.Cai, F.B.Prinz, X.Zheng . Nano Lett. 14 (2014) 24-31.
- [99]Z .Dohna ´lek, I.Lyubinetsky, R.Rousseau. Prog Surf Sci. 85 (2010) 161-205.
- [100]A.R. Gonzalez-Elipe, G.Munuera , J.P.Espinos, J.M.Sanz. Surf Sci. 220 (1989) 368-380.
- [101]E .McCafferty, J.P.Wightman. Appl Surf Sci. 143(1992) 92-100.
- [102]T.Fujii, FMF De Groot, G.A.Sawatzky . Phys Rev. B 59 (1999) 3195-3202.
- [103]T.J. Daou, G.Pourroy, S.Begin-Colin, J.M.Greneche, C.Ulhaq-Bouillet, P.Legare, P.Bernhardt, C.Leuvrey, G.Rogez . Chem Mater. 18 (2006) 4399-4404.
- [104] A .Amarjargal, Z.Jiang, L.D.Tijing, C.H.Park, I. IT, C.S.Kim. J AlloyCompd. 580 (2013) 143-147.
- [100] Y.Y.Fu, R.M.Wang, J.Xu, J.Chen, Y.Yan, A.V.Narlikar, H.Zhang. Chem Phys Lett. 379 (2003) 373-379.
- [106] T .Tong, J.Zhang, B.Tian, F.Chen, D.He . J Hazard Mater. 155 (2008) 572-579.
- [107] Y.Yalçın, M.Kılıç, Z .çınar. Appl Catal. B99 (2010) 469-477.
- [108] J.Yu, Q.Xiang, M.Zhou. Appl Catal. B 90 (2009) 595-602.
- [109] T .Yamashita, P.Hayes ,. Appl Surf Sci.254 (2008) 2441-2449.
- [110] Y .Yamada, H.Yasuda , K.Murota , M.Nakamura , T.Sodesawa ,S.Sato . J Mater Sci. 48 (2013) 8171-8198.
- [111] L .Chetibi, D.Hamana, S.Achour .Mater Chem Phys. 144 (2014) 301-309.
- [112] M .Aronniemi, Lahtinen J, P.Hautojarvi. Surf Interface Anal. 36 (2004) 1004-1006.
- [113] L .Yu, H.Ruan, Y.Zheng, D.Li . Nanotechnology . 24 (2013) 375601-375611.
- [114]S.Y. Kuang, L.X.Yang, S.L.Luo, Q.Y.Cai . Appl Surf Sci. 255 (2009) 7385-7388.
- [110]J .Zhang, J.H.Bang, C.Tang, P.V.Kamat. ACS Nano. 4 (2010) 387-395.
- [116]M.A. Henderson . Surf Sci Rep. 66 (2011) 185-297.
- [117]Y .Xu, M.A.A.Schoonen. Am Miner. 85 (2000) 543-556.
- [118]F.E. Osterloh. Chem Soc Rev.42 (2013) 2294-2320.
- [119]L.M. Peter, K.G. Upul Wijayantha, D .Jason Riley, J.P.Waggett. J Phys Chem. B 107 (2003) 8378-8381.

- [120] V .Y. Kolen'ko, A.K. Kovnir, I.A. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, I.O. Lebedev, B. R. Churagulov, O. G.Van Tendeloo, M. Yoshimura.J. Phys.Chem. B 110 (2006) 4030- 4038.
- [121] R .Yoshida, Y.Suzuki, S.Yoshikawa . Mater. Chem.Phys. 91 (2005) 409-416.
- [122] M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh et al . Catalysis Today. 131 (2008) 3-14.
- [123] M. Hodos, E. Horvath, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi. Chem. Phys. Lett. 399 (2004) 512-515.
- [124] X. Sun, Y. Li, Chem. Eur. J. 9 (2003) 2229-2238.
- [120] J.J. Yang, Z.S. Jin, X.D. Wang, W. Li, J.W. Zhang, S.L. Zhang, X.Y. Guo, Z.J. Zhang, Dalton Trans. 20 (2003) 3898-3901.
- [126] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, Inorg. Chem. 48 (2009) 1423-1432.
- [127] L. Qian, Z.L. Du, S.Y. Yang, Z.S. Jin, J. Mol. Struct. 749 (2005) 103-107.
- [128] E. G. Bae, Y.H. Hwang, M. Pyo, Bull. Korean Chem. Soc. 34 (2013) 1199-1204.
- [129] L. Yu, H. Ruan, Y. Zheng, D. Li. Nanotechnology. 24 (2013) 375601-375612 .

قائمة المصطلحات

| المصطلح | الترجمة |
|----------------------------|---------------------------------|
| Adsorption | الامتزاز |
| Annealing | التلدين |
| Anodization | الأكسدة المصعدية |
| Carbon Nanotubes | الأنابيب النانومترية لكرتون |
| Classical furnace | الفرن العادي |
| Coordinance | عدد التناسق |
| Dark | ظلام |
| Decoration | الترصيع |
| Desorption | الانتزاز |
| Dip coating | التغطية بالغمر |
| Electron-holerecombination | إعادة اتحاد إلكترونات مع الثقوب |
| Electrospinning | التدوير الكهربائي |
| Filter change | تغير المرشح |
| Flame | لهب النار |
| Functionalisation | التوظيف |
| Hydrothermal | المعالجة الحرارية المائية |
| Illumintation (light) | الاضاءة |
| Immersion | الغمر |
| Isotrope | المتماثل المناحي |
| Microwave furnace | الفرن الميكروموجي |
| multi wall nanotube | الأنابيب المتعددة الجدار |
| Orthorhombique | معينمستقيم |
| Oxygen vacancy | مكان شاغر للأوكسجين |
| Nanocomposites | المركبات النانومترية |
| Nanofibers | الألياف النانومترية |
| Nanoleafs | الأوراق النانومترية |
| Nanomaterials | المواد النانومترية |
| Nanoparticles | الجسيمات النانومترية |
| Nanotubes | الأنابيب النانومترية |

| | |
|---------------------|-----------------------------------|
| Nanowires | الأسلاك النانومترية |
| Porous | المسامات |
| Quantum dots | النقاط الكمية |
| Quantum well | البئر الكمي |
| Quantum wire | السلك الكمي |
| shutter | لاقط |
| Singl wall nanotube | الأنابيب النانومترية وحيدة الجدار |
| spectrograph | مرسمة الطيف |
| Spin coating | التغطية باللف |
| sputtering | الرش المهبطي |
| Surface Nanocoating | طلاء أسطح |

قائمة الاختصارات و الرموز

| | |
|--|---|
| FBTCH : Fe-BaTiO ₃ , Classical Hydrothermal | تيتنات الباريوم المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي |
| FBTMH : Fe-BaTiO ₃ , Microwave Hydrothermal | تيتنات الباريوم المطعمة بالحديد بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن الميكروموجي |
| NTs : nanotubes | الأنابيب النانومترية |
| NWs : nanowires | الأسلاك النانومترية |
| NLs : nanoleafs | الأوراق النانومترية |
| NFs : nanofibers | الألياف النانومترية |
| CNTs : Carbon Nanotubes | الأنابيب النانومترية لكاربون |
| DRX : X-ray Diffraction | جهاز انعراج الأشعة السينية |
| FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy | التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه |
| SEM : Scanning Electron Microscopy | المجهر الإلكتروني الماسح |
| EDS : Energy Dispersion spectroscopy | مطيافية تفريق الطاقة |
| EPMA : Electron Probe Microanalyzer | |
| XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy | تقنية التحليل بمطيافية الإلكترونات المضاءة |

| | |
|--|--|
| | بالأشعة السينية |
| Raman spectroscopy | مطيافية Raman |
| UV-Visible: UV-Visible spectroscopy | مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية |
| PEC : photoelectrochemical | الكهروكيميائية الضوئية |
| EIS : Electrohemial Impedance Spectroscope | مطيافية الممانعة الكهركيميائية |

Abstract

Study of TiO₂ nanostructures: photoelectrochemical Application

In this work, the preparation of different TiO₂ nanostructures and their functionalization by simple methods such as anodization and hydrothermal was undertaken.

Different techniques of analysis have been used to characterize the prepared layers of TiO₂ nanostructures on Ti substrate and related compounds. These are X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

Anatase and rutile TiO₂ in various nanostructured forms were obtained (Nanotubes, nanofibers, nanoleafs and nanowires) and analyzed. Some of these nanostructures, particularly TiO₂ nanotubes and nanofibers were successfully decorated with iron oxide (Fe₂O₃) phase, barium titanate (BaTiO₃), and calcium titanate (CaTiO₃) nanoparticles using various methods (hydrothermal, impregnation, and rapid flame heating). The morphology of these nanostructures considerably changed with the hydrothermal processing temperature and time. The obtained nanostructures were heat treated at different treatments both under air and vacuum in order to change their content in oxygen vacancies. Photoelectrochemical tests of the obtained various nanostructures of TiO₂ heat treated at 450 °C under air and 300 °C under vacuum demonstrate that TiO₂ nanoleafs and nanowires have the largest photoelectrochemical current for samples that are treated under air. Heat treatment under vacuum was successful only in the case of TiO₂ nanofibers.

Keywords: nanostructures, nanowires, nanotubes, Nanoleafs, nanofibres, anodization, hydrothermal, immersion, TiO₂, Fe₂O₃-TiO₂, Fe-BaTiO₃, CaTiO₃-TiO₂, photoelectrochemical

Résumé

Etude de nanostructures de TiO_2 : application photoélectrochimique

Dans ce travail, la préparation de différentes nanostructures de TiO_2 et leur fonctionnalisation par des méthodes simples telles que l'anodisation et hydrothermale a été entreprise.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser les couches préparées de nanostructures de TiO_2 sur substrat de Ti et des composés apparentés. Ce sont ; la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de photoélectron X (XPS). Les phases anatase et rutile de TiO_2 nanostructurés sous diverses formes ont été obtenus (nanotubes, nanofibres, nanofeuilles et nanofils) et analysés. Certains de ces nanostructures, en particulier les nanotubes et les nanofibres ont été décorés avec succès avec des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_2O_3), titanate barium (BaTiO_3), et titanatecalcium (CaTiO_3) en utilisant diverses méthodes (hydrothermal, imprégnation, et de chauffage rapide par flamme). La morphologie de ces nanostructures change considérablement avec la température et le temps de traitement hydrothermique. Les nanostructures obtenues ont été traités thermiquement sous air et sous vide afin de modifier leur contenu en lacunes d'oxygène. Les tests Photo-électrochimiques des différentes nanostructures obtenues après traitement à 450 °C sous air et à 300 °C sous vide ont démontré que les nanofeuilles et les nanofils possèdent le plus grand courant photo-électrochimique lorsque le traitement est effectué sous air. Le traitement thermique sous vide n'a été couronné de succès que dans le cas des nanofibres de TiO_2 .

Mots-clés: nanostructures, nanofils, nanotubes, Nanofeuilles, nanofibres, anodisation, hydrothermique, immersion, TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Fe-BaTiO_3 , $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$, photoélectrochimique

ملخص

الهدف من هذه الاطروحة هو تحضير مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم و توظيفهم بواسطة طرق بسيطة مثل طريقة الأكسدة المصعدية و المعالجة الحرارية المائية.

استعملنا عدة تقنيات من أجل دراسة خصائص أفلام مختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة على عينة التيتانيوم و المركبات و هي تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، مطيافية Raman، تقنية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Visible)، بالإضافة إلى تقنية التحليل بمطيافية الالكترونات المضاءة بالأشعة السينية (XPS).

تم الحصول علىطور الأنازاز و الروتيل لمختلف أشكال البنية النانومترية (الأنابيب النانومترية، الألياف النانومترية، الأوراق و الأسلاك النانومترية) وتم تحليلها. رصعت بعض هذه البنى النانومترية، وعلى وجه الخصوص الأنابيب و الألياف النانومترية، رصعت بنجاح باستعمال أكسيد الحديد (Fe_2O_3)، تيتانات الباريوم ($BaTiO_3$)، تيتانات الكالسيوم ($CaTiO_3$) وذلك باستخدام طرق مختلفة (المعالجة الحرارية المائية، الغمر، و المعالجة الحرارية السريعة باللهب). تغيرت هيئة هذه البنى النانومترية بشكل كبير مع درجة حرارة ووقت المعالجة الحرارية المائية. كما تمت المعالجة الحرارية للبنى النانومترية في الهواء و في الفراغ بهدف تغيير محتواها من شواغر الأوكسجين.

أثبت اختبار الكهروكيميائية الضوئية لمختلف البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم المعالجة حراريا في الهواء عند 450 °C و في الفراغ عند 300 °C أن الأوراق و الأسلاك النانومترية هي التي تملك أكبر تيار كهروضوئي عندما تتم معالجتها حراريا في الهواء، أما المعالجة الحرارية في الفراغ فكانت ناجحة فقط في حالة الألياف النانومترية.

الكلمات المفتاحية: البنى النانومترية، الأسلاك، الأنابيب، الأوراق، الألياف، الأكسدة المصعدية، المعالجة الحرارية المائية، الغمر، TiO_2 ، $Fe_2O_3-TiO_2$ ، $Fe-BaTiO_3$ ، $CaTiO_3-TiO_2$ ، الكهروكيميائية الضوئية.