

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : AROUDJI Hanane

THEME

Suivi de la réaction entre $ZnCl_2 + TiO_2$ rutile par traitement hydrothermique

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr.LEFKAIER Ibn khaldoun

Président

Pr. Université LAGHOUAT

M^{me}. HEBBOUL Zoulikha

Examinatrice

Pr. Université LAGHOUAT

Mr. GHAREB Abdelaziz

Examineur

pr. Université LAGHOUAT

Mr. DRAOUI Ahmed

Rapporteur

Dr. ENS LAGHOUAT

Année Universitaire 2022- 2023

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master
Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie Inorganique
Par : AROUDJI Hanane

THEME

متابعة التفاعل $ZnCl_2 + TiO_2$ rutile باستعمال
المعالجة الحرارية المائية

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr LEFKAIER Ibn khaldoun	Président	pr. Université LAGHOUAT
M ^{me} HEBBOUL Zoulikha	Examinatrice	pr. Université LAGHOUAT
Mr GHAREB Abdelaziz	Examineur	pr. Université LAGHOUAT
Mr. DRAOUI Ahmed	Rapporteur	Dr. ENS LAGHOUAT

Année Universitaire 2022- 2023

الإهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك. ولا يطيب النهار إلا بطاعتك. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك. ولا تطيب الجنة إلا برويتك الله ﷺ
إلى من بلغ الرسالة وادى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين ..
سيدنا محمد ﷺ

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا حان قطافها بعد طول انتظار ستبقى كلماتك نجوما أهتدي بها اليوم وغدا وأبدا .. إلى من جرع الكاس فارغا ليسقيني قطرة حب الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم الى القلب الكبير
أبي الغالي

إلى رمز الحب وبلسم الشفاء إلى القلب الناصع بالبياض الى من أثقلت الجفون سهرا وحملت الفؤاد هما وجاهدت الايام صبرا وشغلت البال فكرا ورفعت الأيادي دعاء ... وأيقنت بالله املا ... ملاكي في الحياة معنى الحب و الحنان
أمي الحبيبة

إلى عضدي وسندي ومشاطري أفراحي وأحزاني الى قدوتي ومفخرتي الى من أكن لهم في قلبي كل الحب والاحترام إخوتي وأخواتي :العربي* عبد الله* هوارى* عبد الباقي* حبيبي عبدالرحمن* عبد القادر* بن عامر* ومقام أبي الثاني جيلالي* توأم الروح وصاحبة القلب الحنون
رحمة* فاطمة* فضيلة* ماما* خديجة

إلى الاخوات التي انجبتهم الايام وحلت بوجودهم الى الصديقات والرفيقات الذين تحلو بالإخاء والحب والعطاء ينابيع الصدق و الوفاء الى من سارو معي في طريق النجاح
زينب* اسماء* نصيرة* شياء* هاجر* جهاد* سناء* فاطمة* سهيلة* مروى* نادية* نوال* عائشة* خديجة* حنان*
عفاف الى من لم يذكرهم قلبي وحفظهم قلبي.

الشكر والعرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد الخلق رسولنا النبي
الأكرم الأمين وعلى آله وصحبه أجمعين.

الحمد والشكر لله الذي وفقنا وأعاننا لإنجاز هذه المذكرة والوصول لمنزلة العلم هذه. بالبدء نتقدم
بجزيل الشكر والإمتنان والعرفان للأستاذ والدكتور
" دراوي أحمد "

لاقتراحه موضوع البحث ولما قدمه لنا من الدعم العلمي والتشجيع طوال مدة إنجاز البحث
فكان خير مؤطر وموجه نسأل الله أن يرزقه كل الخير ويزيده من علمه وفضله ويرزقه العمل
به شكرا.

أما بعد نتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والاحترام للجنة المناقشة شكرا لكم أساتذتنا
الكرام "الدكتورة هبول زوليخة " و "الدكتور فقير ابن خلدون " والدكتور غريب عبد العزيز"
كما لا ننسى الأستاذ أسامة مختاري الذي قام بالتحليلات بالأشعة السينية بالبيرين الجلفة
ويطيب لنا أن نتقدم بالشكر الجزيل والامتنان لجميع العاملين في قسم الكيمياء وبوجه
الخصوص الى كل الأساتذة لدورهم وتوجيههم لنا في مسيرتنا العلمية خلال الخمس سنوات
شكرا لكم، وفي النهاية الشكر الوافر لكم لمن شاركنا مقاعد الدراسة لجميع طلبة الكيمياء
وتخصص الكيمياء لعضوية خاصة وفقكم الله



فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
III	قائمة الرموز والاختصارات

الفصل الأول: تقديم ودراسة المواد الاولية للتفاعل

01.....	مقدمة عامة
05.....	1.1 تمهيد
05.....	2.1 ثاني أكسيد التيتانيوم
07.....	1.2.1 طور روتيل
08.....	2.2.1 خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل)
08.....	3.2.1 بعض الاستخدامات لثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل)
08.....	3.1 كلور الزنك ($ZnCl_2$)
09.....	1.3.1 بعض الخصائص لكلور الزنك
09.....	2.3.1 مجال استخدام كلور الزنك
10.....	4.1 أكسيد الزنك (ZnO)
10.....	1.4.1 خصائص أكسيد الزنك (ZnO)
10.....	2.4.1 الخصائص البنوية لأكسيد الزنك
11.....	3.4.1 تطبيقات أكسيد الزنك

2 الفصل الثاني: طرق تحضير المواد وآليات تحليلها

13	2.1 تمهيد
13	2.2 الطرق المستعملة لتصنيع المواد النانوية
13	1.2.2 الطريقة الأولى
13	2.2.2 الطريقة الثانية
14	3.2 تقنية المعالجة الحرارية المائية
15	1.3.2 المعالجة الحرارية المائية
15	2.3.2 أنواع المعالجة الحرارية المائية
16	3.3.2 أهداف المعالجة الحرارية المائية
16	4.3.2 الطريقة المتبعة في تحضير المواد باستعمال المعالجة الحرارية المائية
17	4.2 أجهزة التحليل المستعملة
17	1.4.2 مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية
18	1.1.4.2 النتائج المرجوة من استعمال جهاز المطيافية UV-Visible
19	2.4.2 مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
20	1.2.4.2 فوائد استعمال جهاز IR
21	3.4.2 انعراج الأشعة السينية DRX
22	1.3.4.2 كيفية حساب القد الحبيبات
22	2.3.4.2 فوائد أشعة الانعراج السينية

3 الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

25	1.3 تمهيد
26	2.3 البروتكول التجريبي
26	1.2.3 المواد المستعملة في تحضير المسحوق
26	2.2.3 مراحل تحضير العينة

28.....	3.2.3 شروط المعالجة الحرارية
29.....	3.3 نتائج التحليل
29.....	1.3.3 النتائج المتحصل عليها عند 2h
35.....	2.3.3 النتائج المتحصل عليها عند 4h
37.....	3.3.3 النتائج المتحصل عليها عند 6h
40.....	4.6.3 النتائج المتحصل عليها عند 8h
43.....	5.6.3 النتائج المحصل عليها عند 10h
45.....	6.6.3 حساب القد الحبيبي
.....	الخاتمة
.....	قائمة المراجع

قائمة الأشكال

الصفحة	عناوين الأشكال
الفصل الأول: تقديم ودراسة المواد الأولية للتفاعل	
06	الشكل 1.1: رسم توضيحي (أ) يمثل بروكيت؛ (ب) روتيل (ج) اناتاز
07	الشكل 2.1: بيان التوازن تيتانيوم-أكسجين
07	الشكل 3.1: منحني السماحية لـ TiO_2 طور روتيل بدلالة الطول الموجي
09	الشكل 4.1: البنية البلورية لكلور الزنك
11	الشكل 5.1: البنية البلورية لأكسيد الزنك
الفصل الثاني: طرق تحضير المواد وآليات تحليلها	
14	الشكل 1.2: مخطط يبين طريقة تحضير البنية النانوية بطريقتي (من الأعلى إلى الأسفل) و(من الأسفل إلى الأعلى)
16	الشكل 2.2: صورة لجهاز الطاغط الذاتي
17	الشكل 3.2: رسم توضيحي لإنقال الإلكترونات
18	الشكل 4.2: صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية المستعمل (shimadzu 1800)
18	الشكل 5.2: رسم توضيحي لطيف امتصاصية النفاذية
20	الشكل 6.2: صورة لجهاز طيف الأشعة تحت الحمراء
21	الشكل 7.2: طيف الأشعة السينية
21	الشكل 8.2: جهاز حيود الأشعة السينية
23	الشكل 9.2: انعكاس الأشعة السينية عبر شبكة بلورية
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
25	الشكل 1.3: رسم توضيحي للعمل التجريبي المتبع
27	الشكل 2.3: مراحل تحضير العينة
28	الشكل 3.3: مخطط المعالجة الحرارية
30	الشكل 4.3: مراحل تحليل باستعمال الأشعة السينية
31	الشكل 5.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 2h
32	الشكل 6.3: مراحل تحليل باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء
33	الشكل 7.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 2h
34	الشكل 8.3: مراحل تحليل باستعمال الأشعة فوق البنفسجية-المرئية
34	الشكل 9.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 2h
35	الشكل 10.3: تحليل الأشعة السينية 4h
36	الشكل 11.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 4h
37	الشكل 12.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 4h
38	الشكل 13.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 6h
38	الشكل 14.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 6h
39	الشكل 15.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 6h
40	الشكل 16.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 8h
40	الشكل 17.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 8h
41	الشكل 18.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 8h

42	الشكل 19.3: تحليل الاشعة السينية لمدة 10h
43	الشكل 20.3: تحليل الاشعة تحت الحمراء مدة 10h
44	الشكل 21.3: تحليل الاشعة فوق البنفسجية-المرئية مدة 10h
45	الشكل 22.3: منحنى القد الحبيبي بدلالة الزمن
45	الشكل 23.3: منحنى تأثير نسبة الأنتاز بالطاقة

قائمة الجداول

الصفحة	عناوين الجداول
الفصل الأول: تقديم ودراسة المواد الاولية للتفاعل	
08	الجدول 1.1: بعض خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل)
09	الجدول 2.1: خصائص كلوريد الزنك والمخاطر الناجمة عن استخدامه
10	الجدول 3.1: الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (ZnO)
الفصل الثاني: طرق تحضير المواد وآليات تحليلها	
15	الجدول 1.2: مزايا وعيوب المعالجة الحرارية المائية
17	الجدول 2.2: صورة لمكونات جهاز الأوتوكلاف
21	الجدول 3.2: مجال ظهور الرابطة
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
26	الجدول 1.3: المواد المستعملة في التفاعل
29	الجدول 2.3: العينات المتحصل عليها بتغيير الظروف التجريبية
31	الجدول 3.3: نتائج تحليل 2h لأكسيد التيتانيوم
33	الجدول 4.3: أمثلة لتموضع الروابط المدروسة
35	الجدول 5.3: نتائج تحليل 4h لأكسيد التيتانيوم
37	الجدول 6.3: نتائج تحليل 6h لأكسيد التيتانيوم
39	الجدول 7.3: نتائج تحليل 8h لأكسيد التيتانيوم
42	الجدول 9.3: نتائج تحليل 10h لأكسيد التيتانيوم
45	الجدول 10.3: قيم القد الحبيبي وطاقة الفجوة ونسبة تغير أكسيد التيتانيوم بدلالة الزمن

قائمة الرموز والاختصارات

الرمز	معنى الرمز
A	الامتصاصية
a, b, c	أبعاد الشبكة البلورية
β	عرض المستويات المختلفة التي يتم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة وجدت للطور
c	سرعة الضوء
D	القذ الحبيبي
E_g	طاقة الفجوة
$h\nu$	طاقة الفوتون
I_0	شدة الشعاع الساقط فوق الأشعة البنفسجية
I_T	شدة الشعاع النافذ
k	ثابت الشكل ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات و قيمته (0.89)
n	معامل الانتقال
R	الانعكاسية
T_λ	النفاذية
λ	الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل
λ_{max}	الطول الموجي الاعظمي

مقدمة عامة

مقدمة :

في نهاية القرن العشرين يتزايد الطلب على تطوير المواد المبتكرة في الكثير من قطاعات النشاط مثل الصحة والطاقة والإلكترونيات الدقيقة [1]. تم ذكر تقنية النانو لأول مرة في حديث بعنوان "هناك الكثير من غرفة في القاع" قدمها Richard Feynman في 1951، ومن أجل تكوين مادة بمقياس نانو متر يوجد طريقتان رئيسيتان واحدة من الأعلى إلى الأسفل والأخرى من الأسفل إلى الأعلى يتضمن النهج الأول إنشاء مواد نانوية ابتداء من مواد كبيرة حتى نصل إلى الحجم المطلوب أما النهج الثاني يتم بمكونات مصنوعة من جزيئات مفردة يتم تجميعها معا بواسطة القوى التساهمية [2]. حيث أثبتت الدراسات البحثية في هذا المجال أن سلوك المادة في هذا النطاق تؤدي على خصائص أساسية جديدة، تختلف الخصائص الجديدة للمواد على مقياس النانو اختلافا كبيرا عن تلك الموجودة على النطاق العياني أصل تطور ما يعرف باسم النانو في مختلف طرق الفيزياء والكيمياء وحتى علم الأحياء.

حيث تُعتبر تقنية النانو تقنية حديثة لها العديد من التطبيقات بما في ذلك تصنيع الجزيئات أو الجزيئات في النطاق النانوي. تُعزى الخصائص الفريدة للجسيمات النانوية إلى صغر حجمها وتركيبها الكيميائي وهيكل سطحها. تتيح الخصائص الفريدة والتغيرات الفيزيائية للمواد المختلفة بمقياس النانومتر الى تطوير أداء المنتجات الصناعية، بحيث تم تطوير التطبيقات في المجالات الصناعية والطبية وغيرها بشكل حقيقي وفعال. تُمَثِّل العديد من الجسيمات المعدنية النانوية عوامل محفزة فعالة، نظراً لارتفاع نسب مساحة سطحها إلى حجمها إلى جانب تعرُّض الكثير من العامل المحفز لجسيمات متفاعلة أخرى. تتلامس الجسيمات المتفاعلة مع سطح العامل المحفز بمعدل سريع وتحديث التفاعلات الكيميائية بسرعة كبيرة.

عرفت تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك تسارعا كبيرا خلال العقود الأخيرة لا سيما في مفاعلات التحفيز الضوئي [3] الإلكترونيات الدقيقة [4] والأنظمة الكهربائية [5] أي أنها اتسعت وتغلغت في مجال الأبحاث كما تنوعت في طرق التحضير والتركيب الكيميائي منها: طريقة محلول- هلام، المعالجة الحرارية المائية التي سيتم عرضها في هذا البحث، الرش بالانحلال الحراري... الخ.

تعتبر الأكاسيد المتحدة مع الأوكسجين من أشباه الموصلات بحيث تتميز بارتفاع توصيلتها ونفاذيتها البصرية ما يجعلها تأخذ مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقات في الحالة الصلبة ما اهتم به الباحثون في هذه

الفترة أكسيد الزنك والتيتانيوم قصد تشكيل مركب Zn_2TiO_4 .

من خلال هذا العمل سنقوم بدراسة تأثير تفاعل كلور الزنك مع ثاني أكسيد التيتانيوم بفترات زمنية مختلفة ودرجة حرارة ثابتة قصد تصنيع جسيمات Zn_2TiO_4 باستعمال تقنية المعالجة الحرارية المائية وتشخيص المركب وتحليله بثلاثة طرق ألا وهي التحليل بالأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

قسمنا دراستنا الى ثلاثة فصول :

فصلين نظريين، الأول تقديم ودراسة المواد الأولية في هذا التفاعل ،الفصل الثاني طرق التحضير وآليات التحليل المستعملة في تحليل النتائج ،أما الفصل الثالث خصص للعمل التجريبي- الجزء العملي تطرقنا إلى شرح تجربتنا عمليا وطرق تشخيصها وعرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها من خلال عرض المنحنيات الطيفية , وختمنا عملنا بخلاصة عامة.

الفصل الأول

تقديم ودراسة المواد الأولية للتفاعل

1.1 تمهيد :

نتطرق خلال هذا الفصل إلى ماهية المواد المستعملة والإحاطة بأهم خصائصها ومميزاتها التي جعلت منها إحدى المواد الواسعة الاستعمال سواء كان ذلك في ميدان الصناعات التقليدية أو التقنيات الحديثة، مع الوقوف على طريقة تحضيرها . لقد تم تحويل العديد من العناصر إلى حالة النانو بما في ذلك النحاس، الزنك التيتانيوم، المغنيسيوم، الذهب والفضة [6] من هاته العناصر ما قدمه في بحثنا كل من عنصر التيتانيوم Ti والزنك Zn .

2.1 ثاني أكسيد التيتانيوم :

لقد شهد ثاني أكسيد التيتانيوم في السنوات الأخيرة محل اهتمام الباحثين والمخابر العلمية بحيث انتاجه على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم مع حجم المبيعات السنوية أكثر من 3.5 مليون طن ويتم استهلاكه زيادة بنحو 2% سنويا من البلدان الرئيسية المنتجة له: كندا، استراليا، جنوب افريقيا[7]، كان محل اهتمام الباحثين نظرا لامتيازه بخصائص متميزة منها :

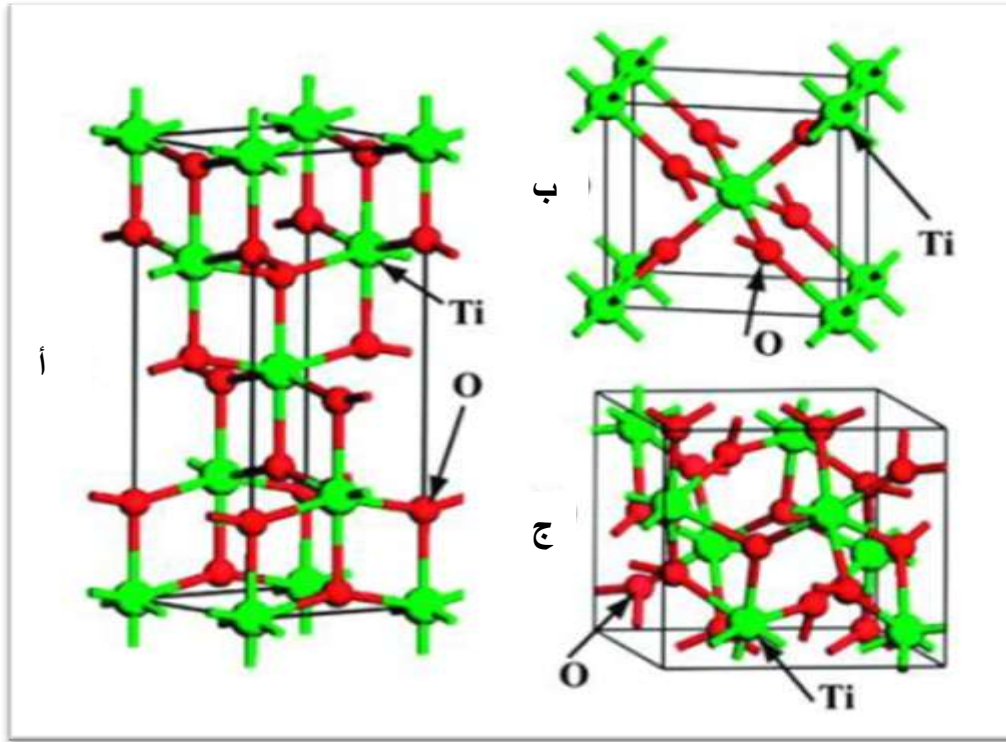
❖ الفيزيائية:

- نصف ناقل مثالي[8]
- درجة انصاره عالية تقدر ب 1668°C
- خصائص ميكانيكية قوية
- مقاوم لدرجات الحرارة العالية

❖ الكيميائية:

- مقاوم للتآكل والصدأ
- يتفاعل بسهولة مع الأوكسجين
- استقرار كيميائي[9]
- غير سام كيميائيا

يعتبر هذا الأخير نصف ناقل مثالي يتميز بطاقة فجوة تتراوح بين 3.46 و 3.04 إلكترون فولط كما له شفافية عالية في المجال المرئي [1] فهو أكسيد معدني مهم , يتم استخدامه في التطبيقات البيئية و الطاقوية بسبب تكافؤه القابل للضبط ومواقف التوصيل ،الاستقرار الكيميائي، الاكسدة القوية، وغير مكلف كما يمكن استخدامه كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرينة انكساره العالية والتي تؤدي إلى لمعان الطلاء حيث يتراوح بين 2.48 و 2.89 حسب نوع التركيب [1]، كما يستعمل في شكله الصافي كإضافة غذائية إلى المواد الصيدلانية [8]. يمكن أن يتبلور التيتانيوم في ثلاثة أشكال وهي مرحلة روتيل و الانتاز ومرحلة البروكيت.



الشكل 1.1: رسم توضيحي (أ) يمثل بروكيت؛ (ب) روتيل (ج) اناتاز [11]

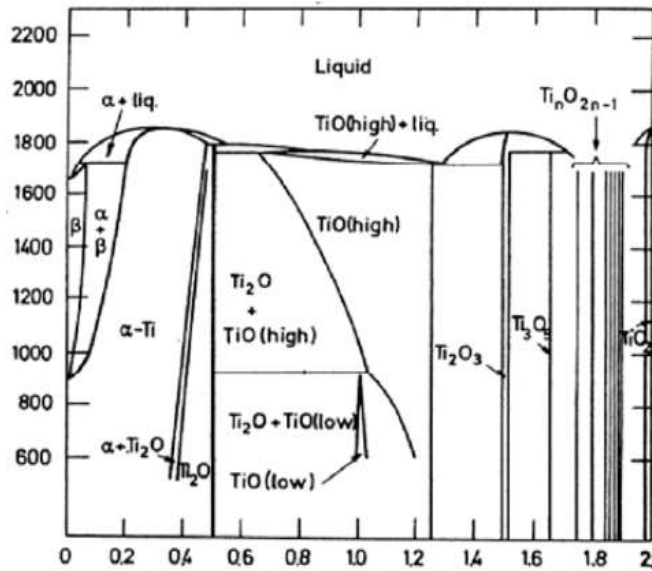
كل التراكيب السابقة يمكن ترسيبها كطبقات رقيقة ، بالنسبة لمركب البروكيت يتم ترسيبه بطريقة محلول-هلام أما المركبان الآخران فطرق الأكثر استعمالا لترسيبهما هي طريقة الترسيب الكهرو كيميائي [12.13] وطريقة المعالجة الحرارية المائية [10] فمركب TiO_2 أحادي البلورة هو الأكثر تحريا من ناحية الدراسة السطحية للأكاسيد المعدنية، في تركيب طور الروتيل والاناتاز يكون التموضع الاساسي يشمل ذرة التيتانيوم بحيث تحيط بستة ذرات من O_2 في الفراغ للجسم الثماني [14].
نوع الشبكة البلورية لكل منهم مايلي:

✓ (أ) رباعي $a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

✓ (ب) المعين القائم $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

✓ (ج) المعين القائم $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

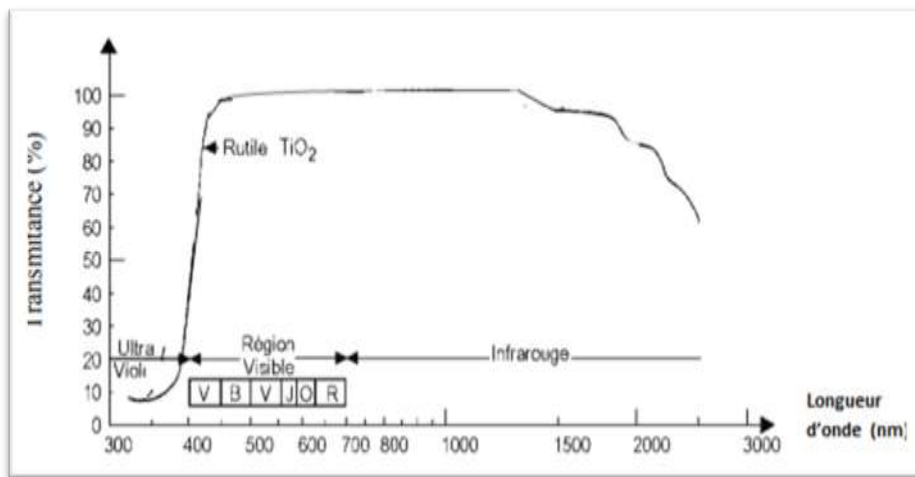
عندما يتم تغيير عدد الأوكسجين ما بين 0 و 2 في مخطط توازن الأطوار يمكننا هذا التغيير من الحصول على مركبات عدة مختلفة تحتوي على Ti [13.15] وهي :
 TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti , Ti_2O , TiO , Ti_5O_3 أنظر (الشكل 2.1).



الشكل 2.1: بيان التوازن تيتانيوم-أكسجين [1]

1.2.1 طور روتيل :

من بين الأطوار المذكورة أعلاه استعملنا في عملنا هذا طور روتيل الذي يستخدم بشكل اوسع في تكنولوجيا النانو كونه أعلى درجة في النقاوة [16] يتميز الروتيل ببنية رباعية الاضلاع أكثر الاطوار استقرار بالنسبة لثاني أكسيد التيتانيوم يظهر في درجات جد مرتفعة [1] (TiO_2) روتيل أكثر وفرة ويحتوي على حوالي 98% من ثاني أكسيد التيتانيوم الخام [17] يحتوي مسحوق TiO_2 على معامل انتشار عالي لطيف الضوء المرئي ويعكس 4% من الضوء مما يعطي العين البشرية انطباعا بالون الابيض .



الشكل 3.1: منحنى السماحية لـ TiO_2 طور روتيل بدلالة الطول الموجي [18]

2.2.1 خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل) :

يعود اهتمام الباحثين بثاني أكسيد التيتانيوم (روتيل) لتمييزه بخصائص فريدة عن باقي الاطوار نذكر منها في الجدول أدناه.

الجدول 1.1 : بعض خصائص ثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل).

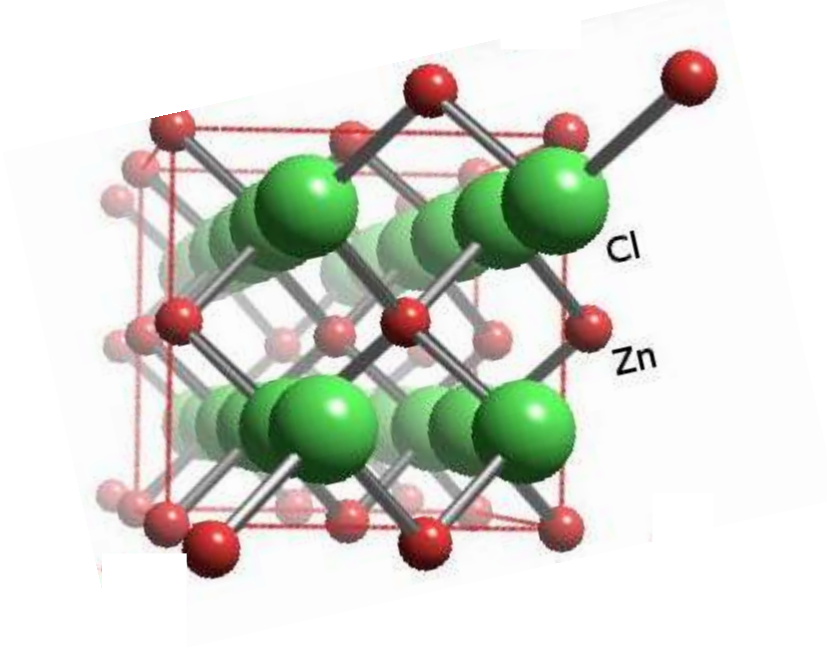
نوع الطور (روتيل)	الخصائص
رباعية الاضلاع	البنية البلورية
4.26 g/cm ³	الكتلة الحجمية
3.02 eV	طاقة الفجوة
1850 C°	درجة حرارة الانصهار
79.890 g/mol	الكتلة المولية
غير قابل للذوبان	الذوبانية
غير قابل للذوبان	ماء أكسيد اخر
2.96(A°)	مسافة الرابطة (Ti-Ti)
1.959(A°)	مسافة الرابطة (Ti-O)

3.2.1 بعض الاستخدامات لثاني أكسيد التيتانيوم (طور روتيل) :

يمكن استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم (روتيل) على نطاق واسع في الطلاء الداخلي والخارجي طلاء المسحوق والأحبار وصناعة الورق، صناعة الزجاج: يستخدم كعامل تلوين في صناعة الزجاج لإعطائه اللون الأبيض، الصناعات الإلكترونية: تستخدمه الصناعات الإلكترونية لهيكل العوازل التي تستند على الأكسيد، كاشف للغازات التالية CO [18]، الايثانول [19]، H₂، O₂، كما له دور في صمامات القلب الاصطناعي [19].

3.1 كلور الزنك (ZnCl₂) :

هو مركب كيميائي غير عضوي يتكون من عنصري الزنك والكلور، وهو ملح أيوني بلوري أبيض رطب صيغته الكيميائية التالية ZnCl₂، ينحل كلور الزنك بشكل جيد جدا في الماء، إن الرابطة الكيميائية في كلور الزنك هي رابطة تساهمية وذلك بسبب انخفاض درجة انصهار المركب، يكون لمصهور كلور الزنك لزوجة عالية عند نقطة انصهاره كما يكون له ناقلية كهربائية ضئيلة نسبيا التي تزداد بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة [20].



الشكل 4.1: البنية البلورية لكلور الزنك [21]

1.3.1 بعض الخصائص لكلور الزنك:

تتعدد خصائص كلور الزنك أهمها في الجدول التالي:

جدول 2.1: خصائص كلوريد الزنك.

136.29g/mol	الكتلة المولية
732 C°	نقطة الغليان
2.91g/cm ³	الكثافة
بلورات بيضاء	المظهر
رباعي	نوع الشبكة
$a=b \neq c ; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	النظام

2.3.1 مجال استخدام كلور الزنك :

نستنتج مما سبق أن كلور الزنك يمتلك العديد من التطبيقات في مختلف الصناعات وسيزداد نطاقه من خلال البحث مع مرور الوقت، تستخدم هذه المادة في تنقية المياه ،صناعة الصبغات كمثبت للون [22]محفز للتخليق العضوي واللحام ومعالجة المياه [21].

إن هذه المادة الكيميائية تسبب تهيجا في الجلد والتي يمكن تجنبها من خلال اعتماد تدابير السلامة المناسبة في معامل ومصانع تصنيع المواد الكيميائية ويستخدم في التفاعلات الكيميائية لتعدد أشكاله البلورية وكونه أحد مصادر الزنك يتضح ذلك من المعادلة :

4.1 أكسيد الزنك (ZnO) :

أكسيد الزنك هو أحد مركبات الزنك الكيميائية، يوجد في الطبيعة بشكل صلب أبيض اللون يتغير لونه نحو الاصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية وهو مادة نصف ناقلة , غير سامة ولا تنحل في الماء تذوب في الأحماض المعدنية[21] من خواصه التي أشغلت الباحثين به الكيميائية والحرارية الثابتة، فهو مادة تتكون من اتحاد عنصرين من المجموعة السادسة من الجدول الدوري[23].

1.4.1 خصائص أكسيد الزنك (ZnO) :

يمتلك أكسيد الزنك التركيب البلوري السداسي المتراص ووحدة خلية ذات ثوابت

($c = 5.20\text{Å} | a = 3.24\text{Å}$) والجدول التالي يبين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد

الزنك [24].

جدول 3.1: الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (ZnO)

خصائص ZnO الأساسية	
المظهر	صلب-أبيض
الكتلة المولية	81.38g/mol
البنية البلورية	غالبا ما يتبلور في Wurtzite
الشكل الهندسي	رباعي السطوح
طاقة الفجوة	3.3 eV
معامل الانكسار	2.0041
طاقة الربط	60-80 MeV
نقطة الانصهار	1975C°

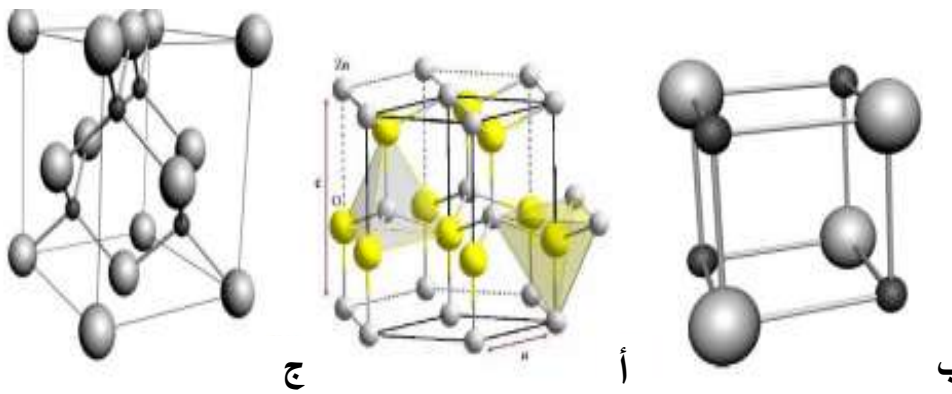
2.4.1 الخصائص البنيوية لأكسيد الزنك :

يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل مسحوق، يمكن أن يتبلور في ثلاثة تراكيب مختلفة الشكل (5.1) اعتمادا على شروط التوضع وهي :

أ: بنية سداسية مستقرة $a = b \neq c$; $\beta = \alpha = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$

ب: هيكل مكعب $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ج: هيكل الملح الصخري $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



الشكل 5.1: البنية البلورية لأكسيد الزنك [24]

3.4.1 تطبيقات أكسيد الزنك :

يسير عملنا في هذا البحث نحو تصنيع جسيمات من معدني الزنك والتيتانيوم التي كانت محل اهتمام الباحثين من حيث توافرها وتطبيقاتها الواسعة فنجد من تطبيقات أكسيد الزنك مايلي:

- صناعة السيراميك
- مفاعلات التحفيز الضوئي
- المنتجات الغذائية ،المواد الصيدلانية
- حماية الأجهزة الإلكترونية ،صناعة طبقات حساسة في أجهزة استشعار الغاز [24.25.26].
- الخلايا الشمسية بكونها تتكون من مواد شبه موصلة
- الخلايا الضوئية .

الفصل الثاني

طرق تحضير المواد وآليات تحليلها

2.1 تمهيد :

نقدم في هذا الفصل بعض طرق تصنيع المواد النانوية (تصاعدية وتنازلية) المستخدمة بشكل عام في أي عمل تجريبي ، حيث اعتمدنا في عملنا على طريقة المعالجة الحرارية المائية .
كما نقدم أيضا أهم المبادئ المستعملة في تحديد خصائص المواد النانوية والتعريف بالأجهزة المستعملة التي تم استخدامها في مذكرتنا.

2.2 الطرق المستعملة لتصنيع المواد النانوية :

تختلف الطرق التي يتم من خلالها تصنيع المواد النانوية ، وقد تم تصنيفها إلى طريقتين رئيسيتين وهما:

1.2.2 الطريقة الأولى:

من الأعلى إلى الأسفل (التنازلية) حيث تبدأ من مادة أو مواد كبيرة ثم يتم تصغير حجمها إلى أن نصل إلى الحجم والشكل المطلوبين ، حيث تطبق في هاته الطرق الفيزيائية ضغطا ميكانيكيا أو إشعاعا عالي الطاقة أو طاقة حرارية أو طاقة كهربائية قصد التسبب في تغيير شكل المواد أو ذوبانها أو تبخرها أو تكثيفها من أجل تكوين جسيمات نانوية ، فهي مفيدة كونها خالية من تلوث المذيبات ومن أبرز طرقها نجد [27] :

✓ طريقة الطحن الكروي عالي الطاقة : تتم هذه الطريقة بوضع الخليط في مطحنة كروية وبوجود تصادمات عالية الطاقة بين الكرات من جهة ومن جهة أخرى بين الكرات وجدار اناء المطحنة حيث يحدث تركيب لمواد جديدة [28.29] .

✓ تقنية الرش الكهربائي: تعتمد هذه الطريقة على جهاز كهروميكانيكي حيث يتم ضخ محلول البوليمر الحيوي والمذيب إلى طرف إبرة الحقنة ، فينشأ مجال كهربائي بين طرف الإبرة ولوحة المجمع عن طريق تطبيق جهد عالي في النظام . يتم التغلب على التوتر في القطرة السائلة بواسطة قوة المجال الكهربائي ، ويتم تشويبه القطرة و تشكيل ما يسمى مخروط تايلور يؤدي التشويبه إلى طرد نفاث مشحون كهربائيا ويختر المذيب الذي يتحرك نحو المجمع وبالتالي تتشكل الجسيمات النانوية الجافة [30.31].

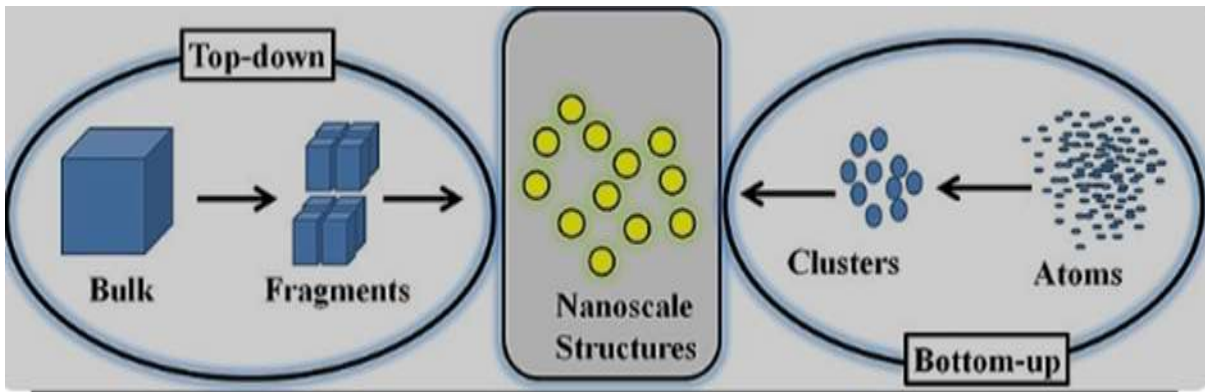
2.2.2 الطريقة الثانية : تسمى الطريقة من الأسفل إلى الأعلى (التصاعدية) وهي تبدأ بالذرات والجزيئات

بفصلها وإعادة تجميعها لحجم النانوي ، وكما تكون هذه الطرق في أصلها واضحة في تشكيل جسيمات نانوية بشكل كبير وكميات متوفرة ، من أبرز طرقها يوجد:

✓ **طريقة محلول- هلام:** تعتمد تقنية محلول-هلام على مفهوم كيمياء المحاليل أو ما يسمى بالكيمياء الرطبة ، يتم فيها معالجة الطور السائل المعلق (محلول) وتحويله إلى الطور الصلب (هلام) [32].

تنتج هذه الطريقة جسيمات نانوية عالية الجودة من نفس الحجم على نطاق واسع كونها تتميز بخصائص فريدة الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية في مجال الكواشف الضوئية و الالكتروكيميائية و الكواشف البيولوجية [33].

- ✓ التبخر الحراري: هو عملية يتم فيها تبخير وتكثيف عند درجة حرارة عالية وينتشف طور البخار الناتج في ظروف معينة لتشكيل المنتج ،غالباً ما تتم هذه العملية في فرن أنبوبي .
- ✓ ترسيب البخار الكيميائي: تتم هذه العملية بإنتاج أغشية عالية الجودة ، يترسب أكسيد الزنك نتيجة لبعض التفاعلات الكيميائية للمواد المتفاعلة بحيث يتم توصيلها الى نقطة التشكل بواسطة الغاز الخامل [34]



الشكل 2.1: مخطط يبين طريقة تحضير البنية النانوية بطريقتي (من الأعلى إلى الأسفل) و

(من الأسفل إلى الأعلى) [2]

3.2 تقنية المعالجة الحرارية المائية:

تعتبر هاته الطريقة هي اساس عملنا ,حيث تندرج هذا الطريقة في المسلك الثاني (من الأسفل إلى الأعلى). تم استخدام مصطلح الحراري المائي لأول مرة من قبل العالم الانجليزي Murchison Roderick بحيث يحدث هذا التصنيع داخل جهاز الضاغط الذاتي ويتم التسخين في درجة حرارة (100-300C°) ويترك لفترة التبريد اذ تتشكل النوى البلورية بأشكال متنوعة ودرجة تبلور ونقاوة عالية [1]. تعتبر تقنية المعالجة الحرارية المائية طريقة مهمة في تحضير المواد النانوية ، حتى ولم تقتصر فقط على النمو البلوري أو ترشيح المعادن ،بل تعدى الامر الى استعمال جد واسع يشمل العديد من تخصصات فروع العلم ومختلف التطبيقات التكنولوجية المختلفة منها: التحفيز ، الخزفيات ،الإلكترونات الضوئيةإلخ ،تعد من أهم التقنيات اللازمة لتحضير المواد [1]،بحيث تعتمد على عدة عوامل منها :

الماء أو مذيب آخر ، درجة الحرارة، الضغط، تحدث تغيرات معينة و شروط محددة، مما يؤدي الى تكوين مركبات مختلفة وهي عملية بسيطة للحصول على الطبقات الرقيقة التي تتشكل على السطح , بحيث تتراوح سمك الطبقات بين المئات النانو الى الميكرو مترية .

نلخص من خلال الجدول التالي بعض مزايا و عيوب هذه التقنية :

جدول 1.2: مزايا و عيوب المعالجة الحرارية المائية [35]

المزايا	العيوب
تبلور جيد جدا	تغيير خصائص المركب الكيميائي
إزالة المركبات العضوية	تكلفة إضافية للمراقبة والمعدات الخاصة
تصنيع مراحل جديدة	إلزامية استخدام مياه نقية خلال المعالجة
انتاج مسحوق عالي الدقة	الحرص الكبير على عدم تعرض المنتج للإفراط في درجة الحرارة

1.3.2 المعالجة الحرارية المائية :

وفقا لنظام وشروط معينة ومحددة مسبقا يتم تبريد وتسخين المادة لكي تتكون في الحالة الصلبة (أي يتم التدرج في التسخين إلى درجة حرارة معينة ثم التبريد لفترة زمنية محددة) وذلك بهدف احداث تغير معين في كل من البنية البلورية للمركب المراد معالجته حراريا وهذا من أجل تحسين خصائصه [36].
وللمعالجة الحرارية ثلاثة عوامل أساسية هي :

- ❖ **التسخين :** بعد تحضير العينة نضعها في جهاز ضاغط ذاتي وندخلها في الفرن للمدة المطلوبة
- ❖ **زمن الإبقاء:** الهدف منه تسخين كامل المركب واحداث جميع التغيرات في البنية البلورية
- ❖ **التبريد:** زمن التبريد يكون داخل الفرن نفسه أو داخل أوساط تبريد عالية.

2.3.2 أنواع المعالجة الحرارية المائية :

هناك نسقان مهمان في المعالجة الحرارية المائية :

- ❖ **المعالجة الكيمياء حرارية:** وهي تسخين المعدن الموجود في أوساط كيميائية معينة وذلك بهدف التغيير في التركيب الكيميائي للطبقات الخارجية لهذا المعدن وبنيتها البلورية .
- ❖ **المعالجة الميكا حرارية:** وتكمن في إحداث تغيرات في لدونة المعدن تسبق معالجته حراريا بهدف تغيير في الشكل الخارجي للمعدن وبنيتها البلورية [1].

3.3.2 : أهداف المعالجة الحرارية المائية :

من الأولويات والأساسيات التي جعلت الطريقة الحرارية أساس هذا البحث هي:

- زيادة الصلادة السطحية للمعدن
- رفع قيمة المتانة للمعدن
- الحصول على بنية بلورية منتظمة ومتجانسة

4.3.2 الطريقة المتبعة في تحضير المواد باستعمال المعالجة الحرارية المائية :

يهدف إستعمال هذه الطريقة الى الحصول على المواد نقية وبدون شوائب ,حيث تعتبر أهم الطرق الاساسية في انتاج المواد النانوية , حيث يتم استخدامها في تصنيع عدد كبير من المواد والتركيبات الاساسية المختلفة مثل الأكاسيد المعدنية. تتميز هذه الطريقة بسهولة استخدامها وتكلفتها المنخفضة مقارنة بالطرق التقليدية من أهم الأجهزة المستعملة في هذه التقنية هي جهاز ضاغط ذاتي سعته 30ml الموضح في الشكل 2.2 .



الشكل 2.2: صورة لجهاز ضاغط ذاتي

عند فتح الضاغط الذاتي نجد أنه يتكون من الأدوات الموضحة في الجدول 2.2:

جدول 2.2: صورة لمكونات جهاز الضاغط الذاتي

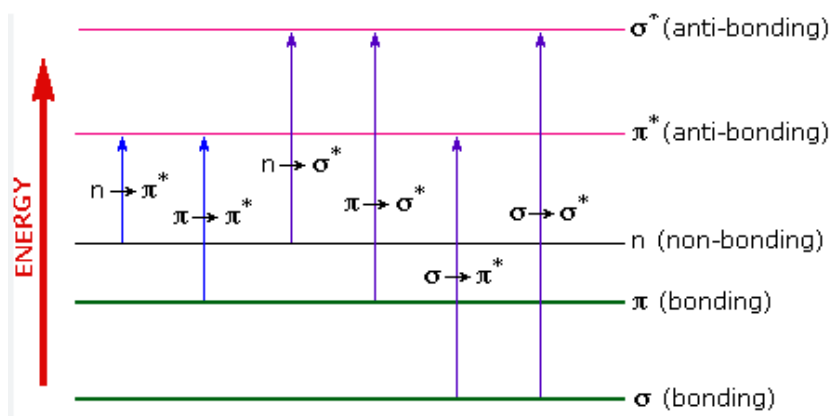
جهاز اوتوكلاف	اناء تفلون	اوراق معدنية	طبقة معدني	نابض	غطاء
					

4.2 أجهزة التحليل المستعملة:

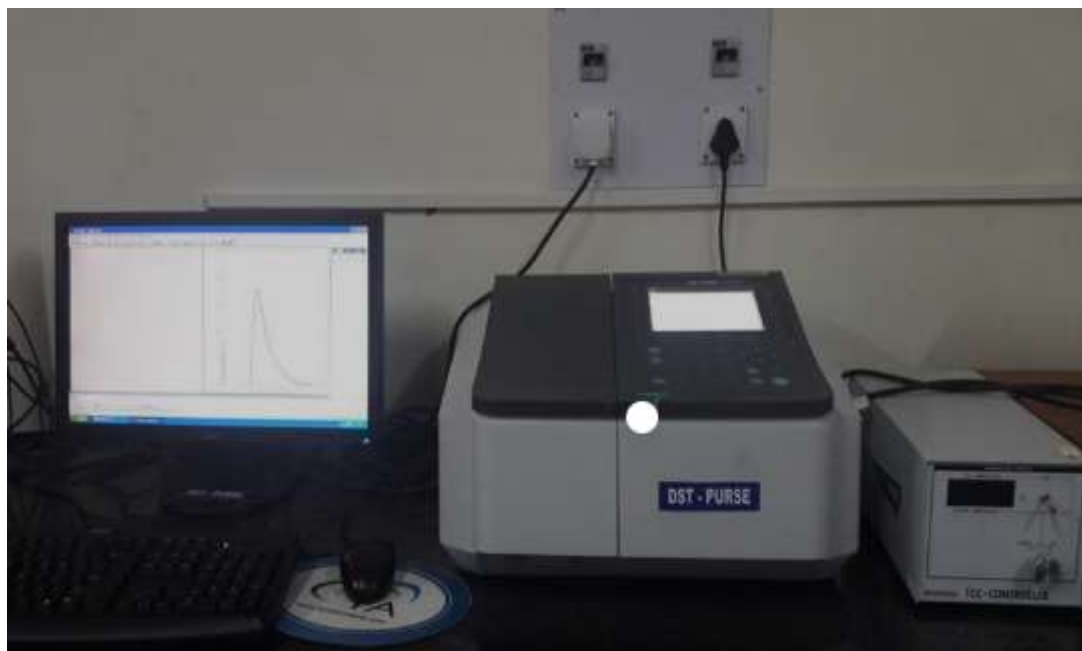
1.4.2 مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية:

يتركز مبدؤه على امتصاص العينة الأشعة فوق البنفسجية – المرئية أين تحدث إثارة الكترونية في الجزيئات عند امتصاصها و بحكم أن الجزيئات تتكون من ذرات كل منهما يتألف من نواة ومن الكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة ، فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة (شعاع في مجال الأشعة فوق البنفسجية – المرئية) انتقلت الإلكترونات من مستوي الطاقة الأدنى إلى مستوي طاقة الأعلى ، تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة وفق العلاقة:

$$E = hv \quad (1-2)$$



الشكل 3.2: رسم توضيحي لإنتقال الإلكترونات



الشكل 4.2: صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية المستعمل (Shimadzu1800)

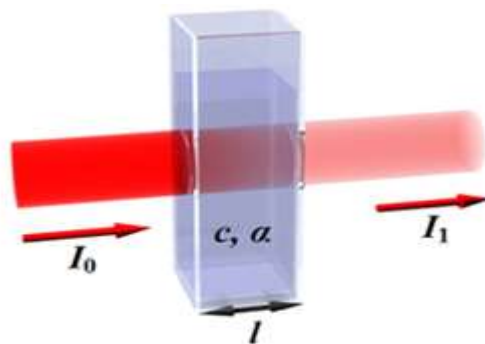
1.1.4.2 النتائج المرجوة من استعمال جهاز المطيافية UV-Visible:

يمتاز جهاز الطيف المستخدم بقدرته على تحليل المحاليل وكذلك تحليل الطبقات بحيث من خلال سقوط هذا الطيف على العينة نستخرج منه ما يلي:

✓ **النفاذية:** تعرف النفاذية على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية

للإشعاع الساقط على المادة نجدها من العلاقة التالية:

$$T_{\lambda} = \frac{I_T}{I_0} \quad (2-2)$$



الشكل 5.2: رسم توضيحي لطيف إمتصاصية النفاذية

T_λ : النفاذية

I_T : شدة الشعاع النافذ

I_0 : شدة الشعاع الساقط ضوء الأشعة فوق البنفسجية

✓ الامتصاصية: وهي النسبة بين شدة الإشعاع الممتص إلى شدة الإشعاع الساقط [37]:

$$A = \log \frac{1}{T_\lambda} \quad (3-2)$$

T_λ : تمثل النفاذية.

✓ الانعكاسية: وهي النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الساقط تحسب بالعلاقة

$$R = 1 - (A + T_\lambda) \quad \text{التالية: (4-2)}$$

✓ تحديد طاقة الفجوة E_g :

من رسم منحنى مجال الامتصاص ومن خلال قانون tauc نحسب قيمة (E_g) وفق المعادلة التالية [38]:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (5-2)$$

B : ثابت

E_g (eV): طاقة الفجوة

$h\nu$: طاقة الفوتون

n : معامل الانتقال [(n=1/2) انتقال مباشر, (n=2) انتقال غير مباشر, (n=3) انتقال ممنوع] [39]

2.4.2 مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

جهاز المطيافية للأشعة تحت الحمراء هو من بين الطرق الأساسية في الدراسة والتحليل الفيزيائي – الكيميائي. لا تكفي طاقة الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد إلا أنها تكفي لإحداث اهتزازات في الروابط الجزيئية، جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحدث فيها اهتزازا لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغيير في العزم القطبي، فحدث هذا الاهتزاز يعني ان المركب يمتص الطاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي [40] :

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000-4000\text{cm}^{-1}$)
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($4000-650\text{cm}^{-1}$)
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($650-20\text{cm}^{-1}$)

معظم التحليلات الطيفية تجري في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى لان أغلب اهتزازات الجزيئة تحدث فيها ويجد الباحث كفايته في المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركب المدروس [40]

تعمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بالطاقة أي الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية ($h\nu$) وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز كما هو موضح في الشكل 4.2 :



الشكل 6.2: صورة جهاز مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء

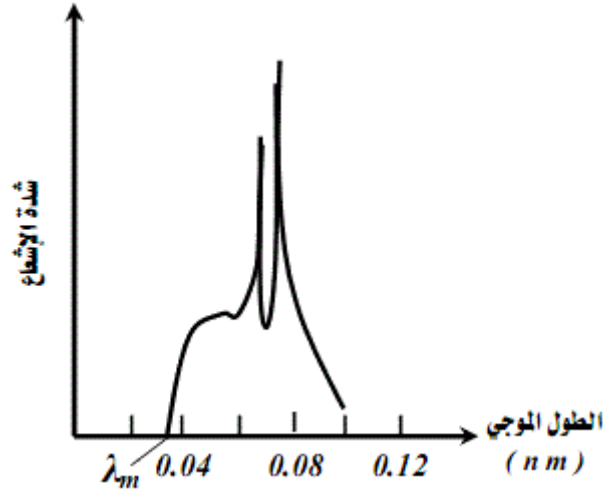
1.2.4.2 فوائد استعمال جهاز FTIR :

يعتبر استخدام مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) في بحثنا هذا كونه أداة مثالية وحساسة لتوصيف المجموعات الوظيفية ونوع الروابط بين الذرات والتحقق من السمات الهيكلية للجسيمات النانوية، تمييز نوع الرابطة للذرات المشاركة في التفاعل [41.42] وبمعنى آخر يتم اكتشاف المجموعات الوظيفية عموماً من خلال غياب أو وجود نطاقات امتصاص مسجلة على طيف الأشعة تحت الحمراء بحيث يعتمد هذا الامتصاص للمادة على المكونات وعلى أنواع الروابط التي تربطها .

3.4. حيود الأشعة السينية DRX:

تنشأ الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون مسرع في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة معدنية ويسمى هذا الهدف بالمصعد تتحول الطاقة الحركية للإلكترونات إلى طاقة حرارية والجزء الأقل إلى أشعة سينية بحيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين 0.1 \AA إلى 100 \AA . يستعمل التحليل الكمي و الكيفي لأطياف الأشعة السينية غالباً في علم التعدين للكشف عن البنية البلورية بالإضافة إلى معرفة المركبات

المكونة للعينة [1]، تعيين طاقة الأشعة السينية من خلال طولها الموجي طبقاً للعلاقة (1-2) بالإضافة إلى هذا كيفية حساب القدر الحبيبي (علاقة 2-6) والشكل 2.6 يمثل جهاز حيود الأشعة السينية الذي تم استخدامه في مرحلة التحليل.



الشكل 7.2: طيف الأشعة السينية



الشكل 8.2: جهاز حيود الأشعة السينية

1.3.4.2 كفاءة حساب القد الحبيبات:

يتم استخدام DRX على نطاق واسع لتحديد حجم بلورة الجسيمات التي يمكن تحديدها من علاقة Debye-Scherrer [43]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (nm)} \quad (6-2)$$

D: هو حجم الحبيبات ويقاس بوحدة (nm).

β : هي عرض المستويات المختلفة التي يتم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة وجدت للطور

λ : هي الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل

θ : هي زاوية سقوط الأشعة السينية (زاوية براغ)

K: هو ثابت الشكل ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات و قيمته (0.89)

2.3.4.2 فوائد حيود الأشعة السينية :

يعد مقياس مطياف الأشعة السينية مهم وأساسي في مرحلة التحليل من أجل تأكيد البنيات البلورية للعينة الصلبة، اتجاه البلورة المفردة ، نقاء الطور ، [44] يتم حيود الأشعة السينية ذات طول موجة أحادية عند انعكاسها على المسطحات شبكية تحتوي على عدد من الذرات للبلورة ويحصل الانعكاس حسب قانون براغ. أي ينعكس جزء من الأشعة السينية والآخر يكمل طريقه لينعكس على مسطحات أخرى ولحظة التقاء الأشعة يحدث ما يسمى بظاهرة التداخل في حقل البصريات الفيزيائية (الشكل 2.7).

قانون براغ: مبدأه أن الأماكن الشديدة الضوء يمكن تحديد اتجاهها بزاوية حسب العلاقة التالية

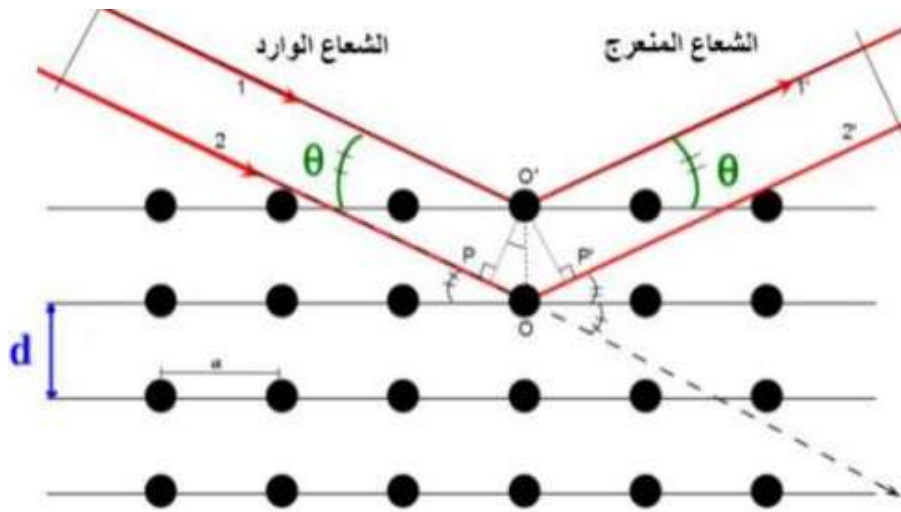
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-7)$$

d: البعد البلوري

λ : طول موجي للإشعاع السيني (Å)

θ : زاوية الانعكاس

n: رتبة الانعكاس



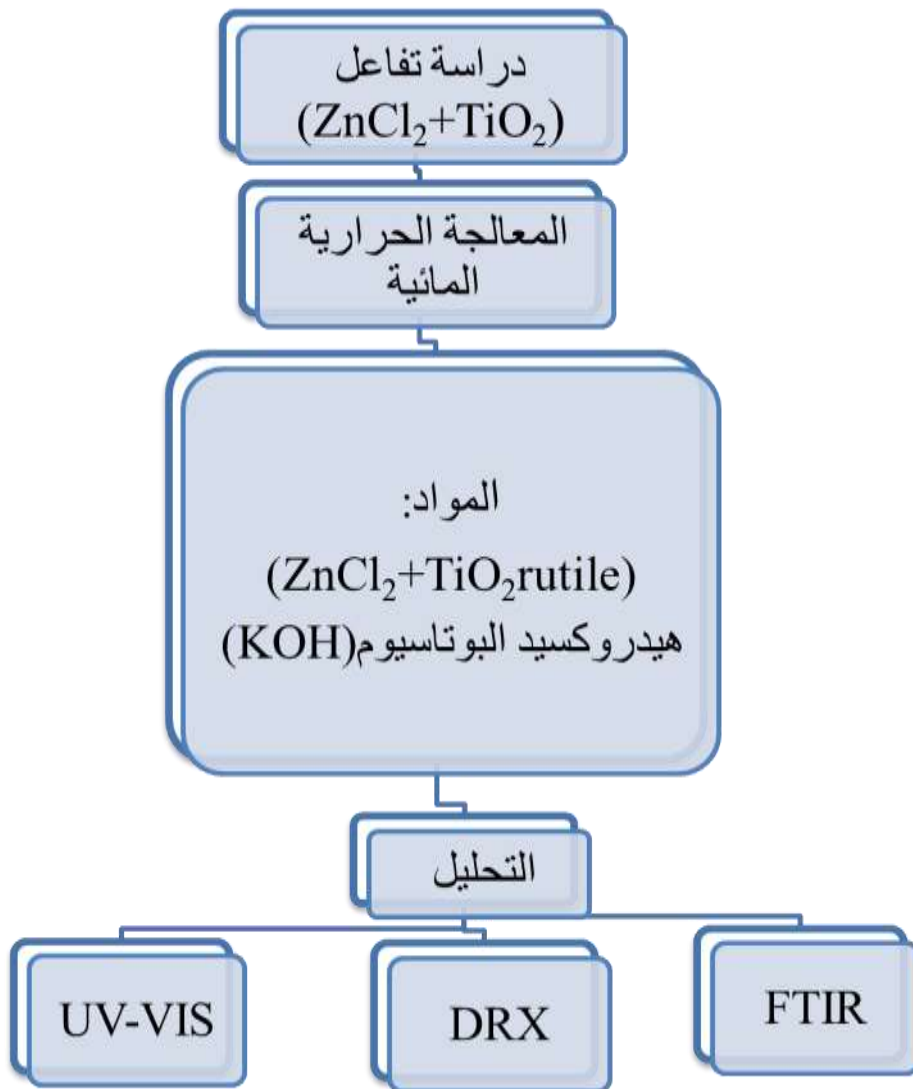
الشكل 9.2: انعكاس الأشعة السينية عبر شبكة بلورية [45]

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1.3 تمهيد:

نتطرق في خلال هذا الفصل الى دراسة تأثير زمن التفاعل بين ($ZnCl_2+TiO_2$) في جهاز الضاغط الذاتي و أهم النتائج المتحصل عليها من دراستنا ومناقشتها وذلك من خلال تحليلها بالأشعة السينية (DRX) والأشعة تحت الحمراء (FTIR) إضافة إلى تحليل بمطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-VIS) من أجل التحقق من تبلور الجسيمات لـ ($ZnCl_2 +TiO_2$). وهذا ما نلخصه في الرسم التوضيحي الاتي:



الشكل 1.3: رسم توضيحي للعمل التجريبي المتبع

2.3 البروتوكول التجريبي:

حضرنا خمس عينات بواسطة المعالجة الحرارية المائية وهي مناسبة تماما في التصنيع الخاضع للرقابة , في وجود مذيب مائي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH بحيث يتيح هذا النوع من التصنيع الوصول إلى ضغوط عالية ودرجات حرارة عالية بفضل الضاغط الذاتي المغلق ووفقا للظروف المختارة .

1.2.3 المواد المستعملة في تحضير المسحوق :

جدول 1.3: المواد المستعملة في التفاعل

المواد	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ كلور الزنك $ZnCl_2$ ▪ $M=136.29g/mol$ 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ▪ $M=79.890 g/mol$ 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ هيدروكسيد البوتاسيوم KOH بتركيز 4 M 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ الماء المقطر 	

2.2.3 مراحل تحضير العينة :

باتباع المراحل التالية بانتظام يتم الحصول على مركب مسحوق كيميائي متبلور

- ✓ حساب الكتل لكل من كلور الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم
- ✓ تحضير 50ml من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم
- ✓ إضافة كمية المركبات في المحلول
- ✓ خلط المزيج بمحرك كهربائي لمدة 35 دقيقة

✓ إفراغ الخليط الذي سعته 15ml في الضاغط الذاتي

✓ إدخال الضاغط الذاتي في الفرن للمعالجة الحرارية لمدة محددة تحت درجة حرارة $160C^{\circ}$ [46]

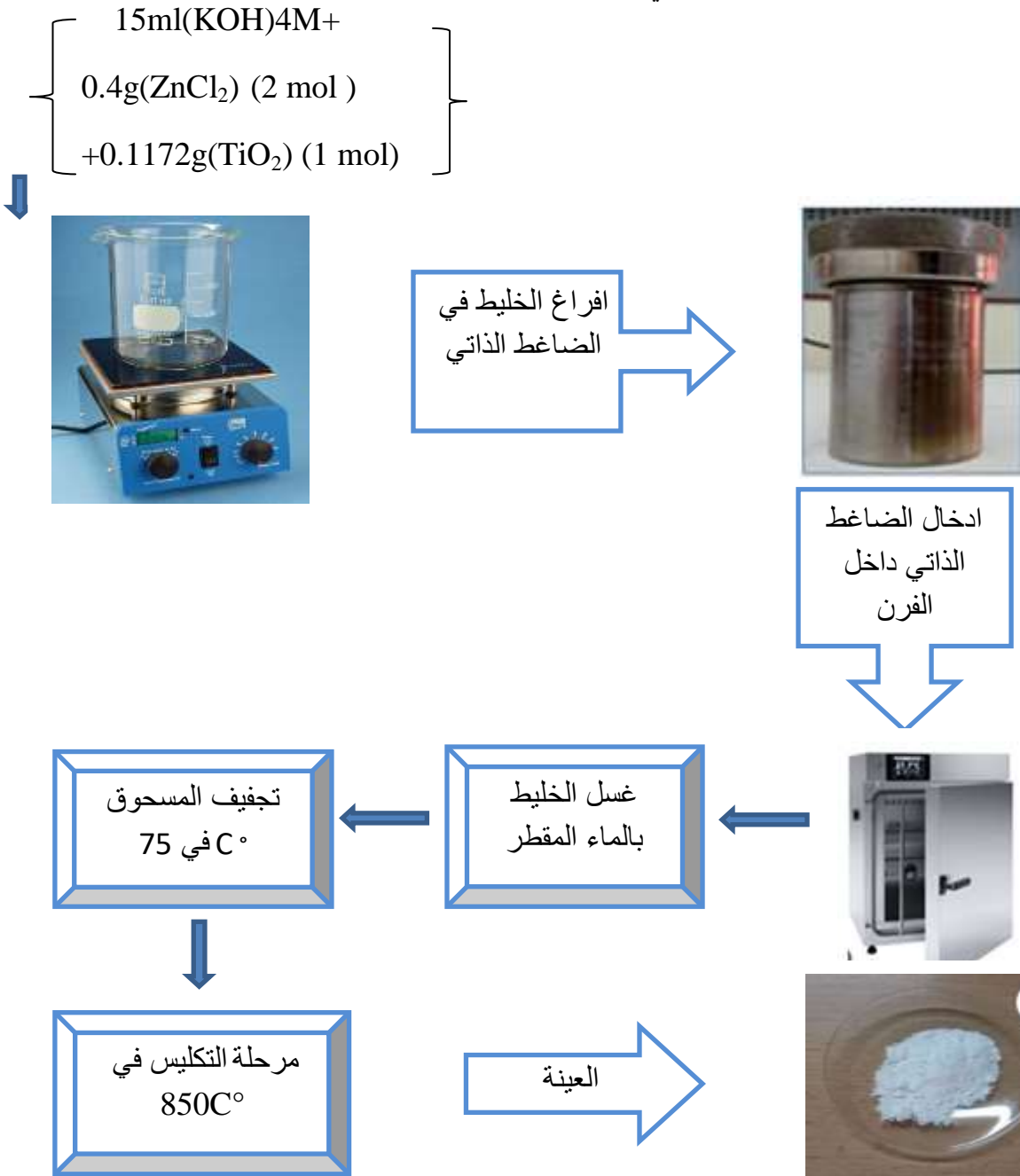
مع نهاية المدة اللازمة إفراغ الخليط وغسله عدة مرات بالماء المقطر، ثم التجفيف عند درجة حرارة

$75 C^{\circ}$ بعدها مرحلة التكليل في درجة حرارة $850C^{\circ}$ خلال 3h لأنه من خلال منحني الطور لـ

Zn_2TiO_4 [47] يظهر لنا أن يتكون في $850C^{\circ}$.

يحضر المركب من كلور الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم بطريقة المعالجة الحرارية المائية بالطريقة التصاعدية

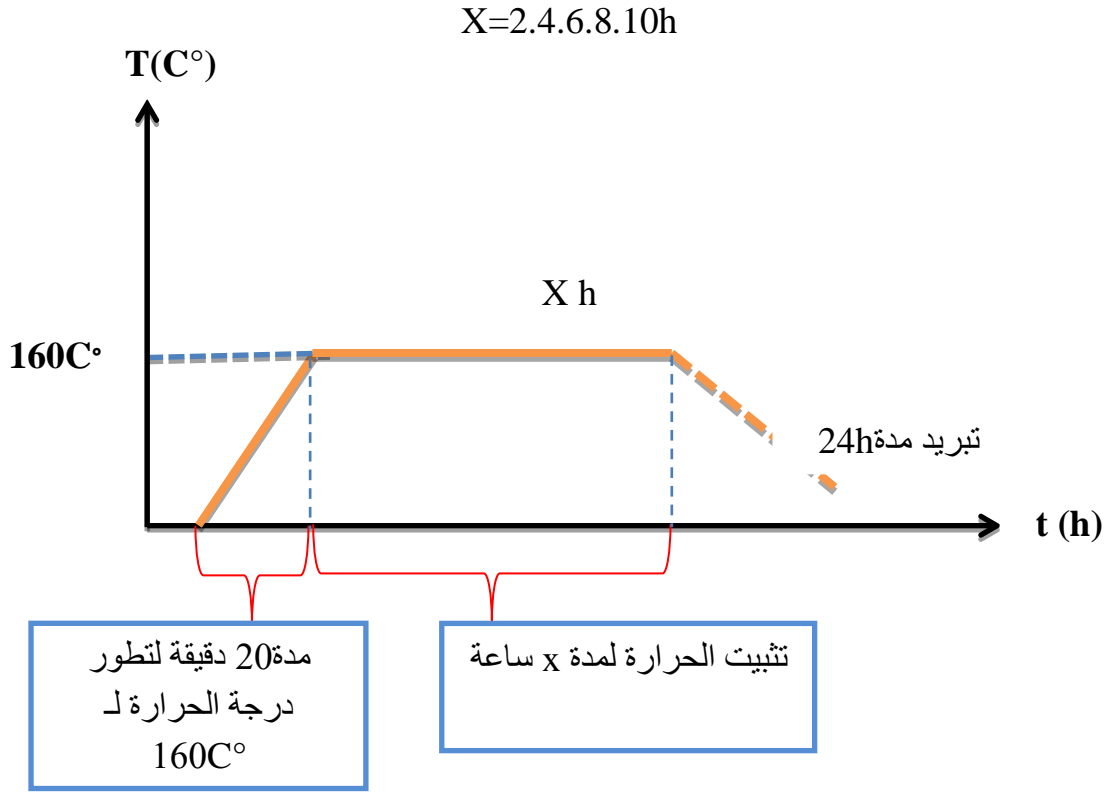
من الأسفل إلى الأعلى وفق المخطط التالي:



الشكل 2.3: مراحل تحضير العينة

3.2.3 شروط المعالجة الحرارية :

من الشروط المحددة في هذا البحث من خلال الفترة الزمنية ودرجة الحرارة تتبع المخطط التالي:



الشكل 3.3: مخطط المعالجة الحرارية

لتصنيع جسيمات مركب كيميائي من الضروري وضع شروط فقط لأجل التحكم في الشكل وتوزيع الحجم ونسبة التبلور في هذا السياق سيخصص هذا الجزء من العمل بشكل أساسي لتأثير ظروف التصنيع المتغيرة على التبلور .

الجدول التالي يعرض التجارب المختلفة التي تم إجراؤها بالإضافة إلى التغير في ظروف التجربة المختلفة أي حسب التباين في درجة الحرارة والوقت.

بمتابعة البرتوكول المذكور أعلاه بخمس مرات مع مخطط المعالجة الحرارية والشروط المحددة نتحصل على كل من هذه النتائج المدونة في الجدول.

الجدول 2.3: العينات المتحصل عليها بتغيير الظروف

0.1172 g = 1mol					كتلة TiO_2
0.400 g = 2mol					كتلة $ZnCl_2$
5	4	3	2	1	العينات
35 دقيقة					مدة الخلط
160 C°					درجة حرارة المعالجة
10 ساعة	8 ساعة	6 ساعة	4 ساعة	2 ساعة	مدة المعالجة الحرارية
850 C° مدة 3 ساعات					مرحلة التكليل
					المسحوق المتحصل عليه

من أجل التحقق من تبلور الجسيمات يمكن استخدام عدة طرق للتشخيص منها الأشعة السينية **DRX** طيفية الأشعة فوق البنفسجية المرئية **UV-vis**, الأشعة تحت الحمراء **FTIR**.

3.3 تحليل النتائج:

1.3.3 النتائج المتحصل عليها عند 2h:

▪ التحليل باستخدام **DRX** :

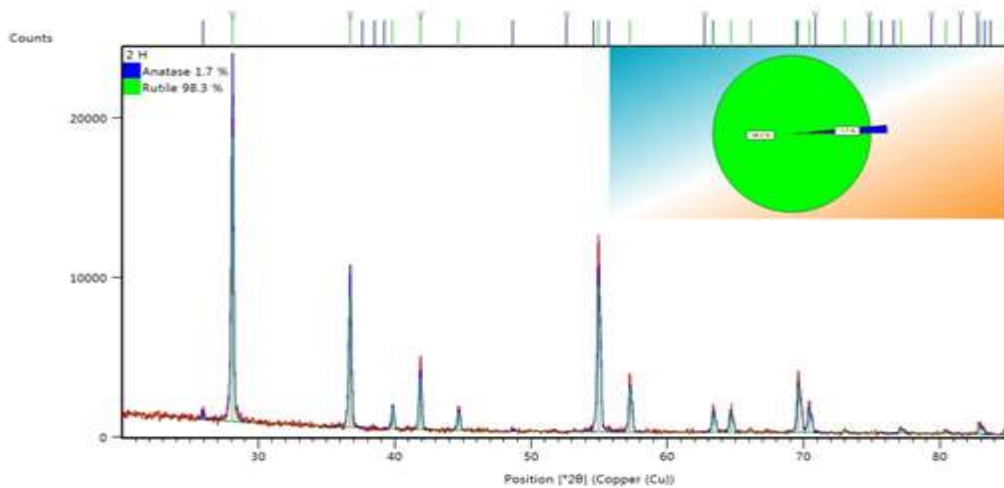
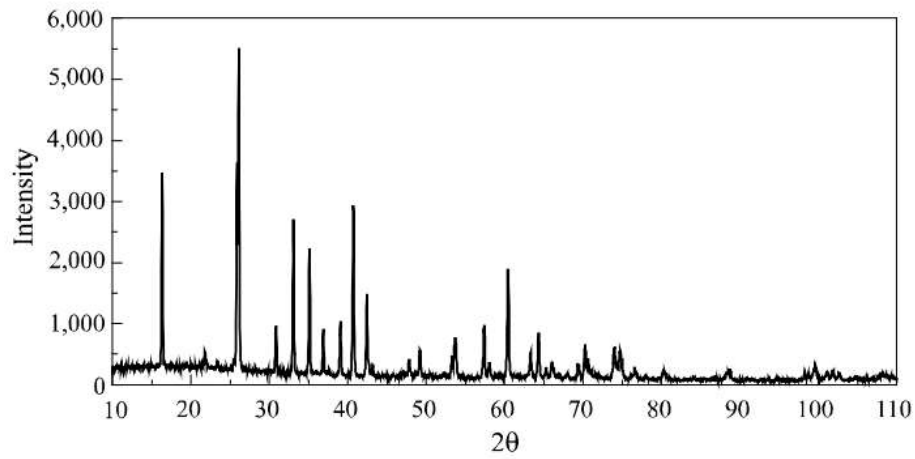
يوضح المخطط التالي المراحل المتبعة وكيفية الحصول على تحليل العينة بواسطة **DRX**.

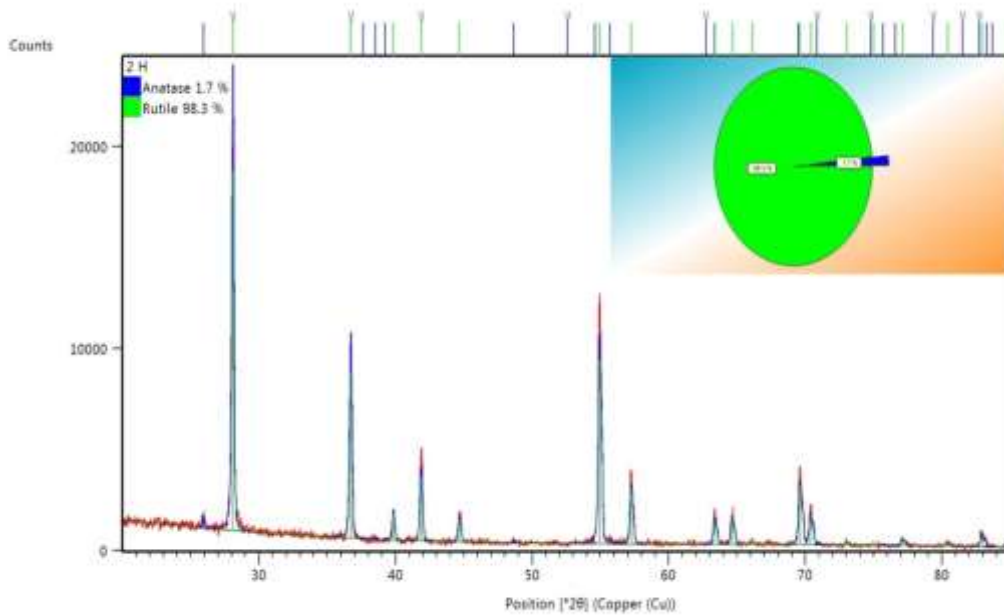


طحن المسحوق ثم إدخاله
في جهاز DRX



عرض
النتائج في
منحنى





الشكل 5.3: تحليل الاشعة السينية لمدة 2h

نستنتج من تحليل الاشعة السينية خلال 2h تشكل ونمو أكسيد التيتانيوم TiO_2 بطوريه أي تغير الحالة من روتيل إلى أناتاز فمن خلال منحنى الشكل (5.3) نجد أن نسبة طور الروتيل غالبية تماما 91.9% مقارنة بنسبة طور الاناتاز 8.1% أي أن التفاعل لازال في بدايته ومدة 2h ربما لم تكن كافية لأكسيد التيتانيوم من أجل تغيير حالته وزاوية ظهور أكبر شدة كانت في $2\theta=28^\circ$ ، ونرى من المنحنى افتقار وانعدام لرابطة التفاعل بين الزنك والتيتانيوم رغم ان التفاعل كان بين كلور الزنك واكسيد التيتانوم نلخص نتائج التحليل لهذه الفترة في الجدول 3.3.

الجدول 3.3: نتائج تحليل 2h لأكسيد التيتانيوم

طور أناتاز	طور روتيل	الخصائص / الحالة
$a=b=3.782\text{Å}, c=9.48\text{Å}$	$a=b=4.5886\text{Å}, c=2.9557\text{Å}$	طول الأضلاع
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزوايا
$V=135.64850\text{pm}^3$	$V=62.23206\text{pm}^3$	حجم البلورة
$D_{moy} = 51.67\text{ nm}$	$D_{moy} = 52.22\text{ nm}$	القذ الحبيبي

■ باستعمال FTIR :

من أجل الحصول على نتائج قيمة ومضبوطة للعينة يترتب علينا المرور بمراحل متبعة ومرتبطة المخطط التالي يوضح المراحل المتبعة :



طحن المسحوق
يدويا

تنبيت العينة
في شرائح
فولادية



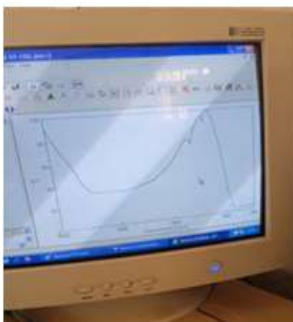
الضغط يدويا لتشكيل طبقة
رقيقة وشفافة



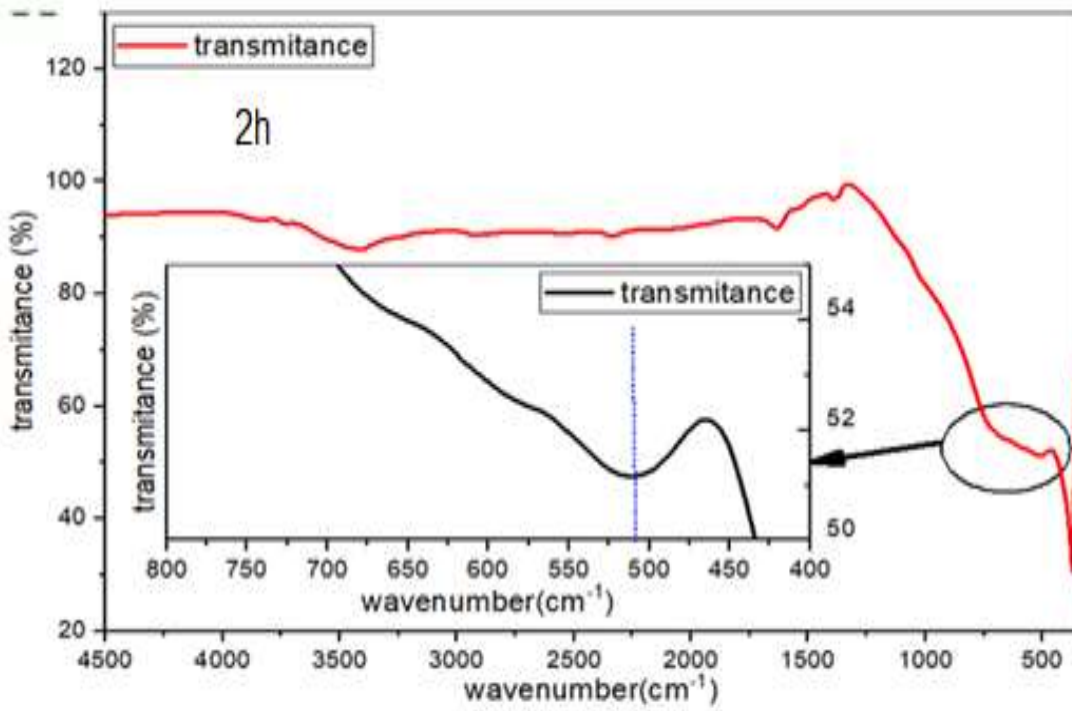
تنبيت الطبقات
للكشف عنها



عرض القيم في
منحنى



الشكل 6.3: مراحل التحليل باستعمال طيف الاشعة تحت الحمراء



الشكل 7.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 2h

يُظهر تحليل FTIR خلال مدة 2h (الشكل 7.3) لجسيمات المركب الناتج قمة نطاق كبيرة محصورة بين $550-450\text{cm}^{-1}$ وهذا ما يشير إلى عدم تشكل رابطة جديدة تجمع بين المعدنين خلال المدة 2h .

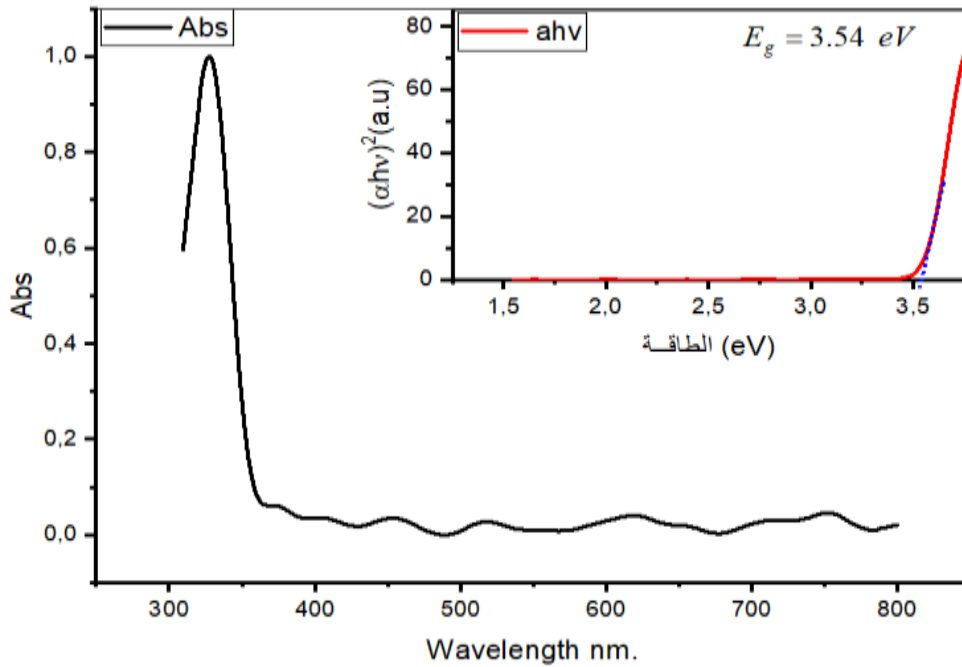
جدول 4.3: أمثلة لتموضع الروابط المدروسة

الرابطة	مجال الامتصاص
O -Ti	$400-500\text{cm}^{-1}$
O-H	$3000-3500\text{cm}^{-1}$

■ باستخدام UV-VIS :



الشكل 8.3: مراحل التحليل بواسطة الاشعة فوق البنفسجية - المرئية



الشكل 9.3: تحليل الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمدة 2h

من خلال منحنى المبيان في الشكل (9.3) يظهر لنا وجود شكل كتف امتصاص في حدود 326nm وباستعمال علاقة $Tauc$ (2-5) نجد أن طاقة الفجوة المباشرة ($E_g = 3.54 \text{ eV}$).

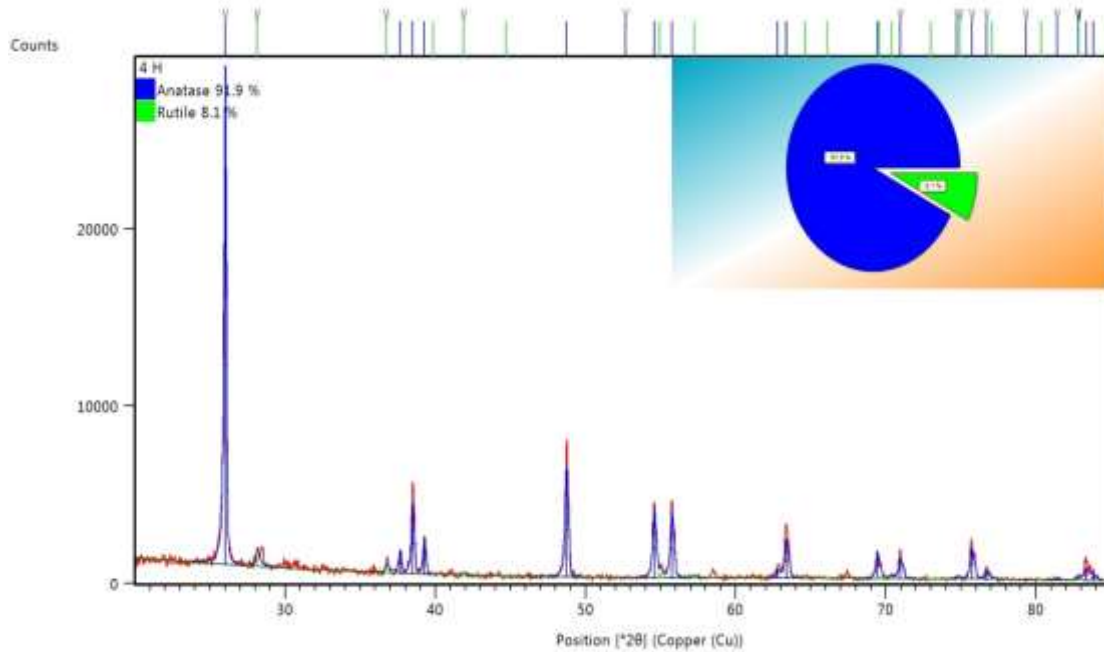
2.6.3 النتائج المحصل عليها عند 4h:

■ باستعمال DRX:

إن زيادة المدة بساعتين على الفترة الاولى غير من زاوية ظهور القيمة العظمى في المنحنى $2\theta=26^\circ$ وأدى الى تطور ملحوظ الى نسبة تواجد الطورين أي مثلت نسبة تواجد طور الاناتاز بالأغلبية 91.9% تمثل طور الروتيل بالأقلية 8.1% وما يعني ان هذه المدة كانت كافية لتغير حالة أكسيد التيتانيوم وما أُسنتج لأكسيد التيتانيوم بطوريه ملخص في الجدول أدناه.

الجدول 5.3: نتائج تحليل 4h لأكسيد التيتانيوم

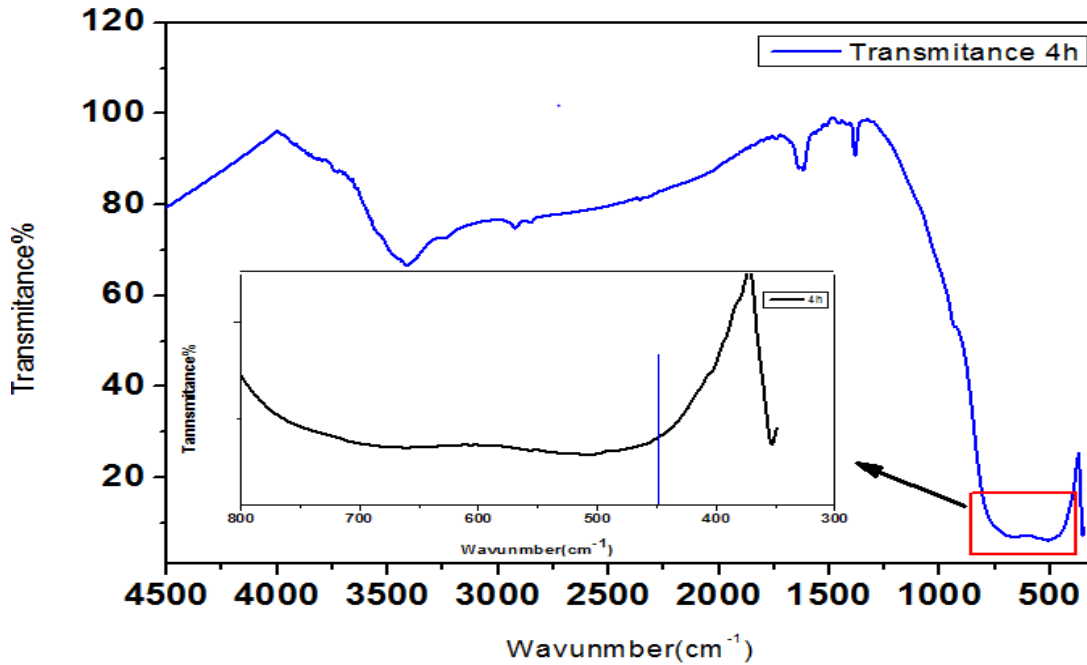
طور أناتاز	طور روتيل	الخصائص الحالة
$a=b=3.782\text{\AA}, c=9.48\text{\AA}$	$a=b=4.593\text{\AA}, c=2.959\text{\AA}$	طول الأضلاع
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزوايا
$V=135.69700\text{pm}^3$	$V=62.43209\text{pm}^3$	حجم البلورة
$D_{myn} = 52.48\text{ nm}$	$D_{moy} = 47.08\text{ nm}$	القد الحبيبي



الشكل 10.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 4h

■ باستخدام FTIR:

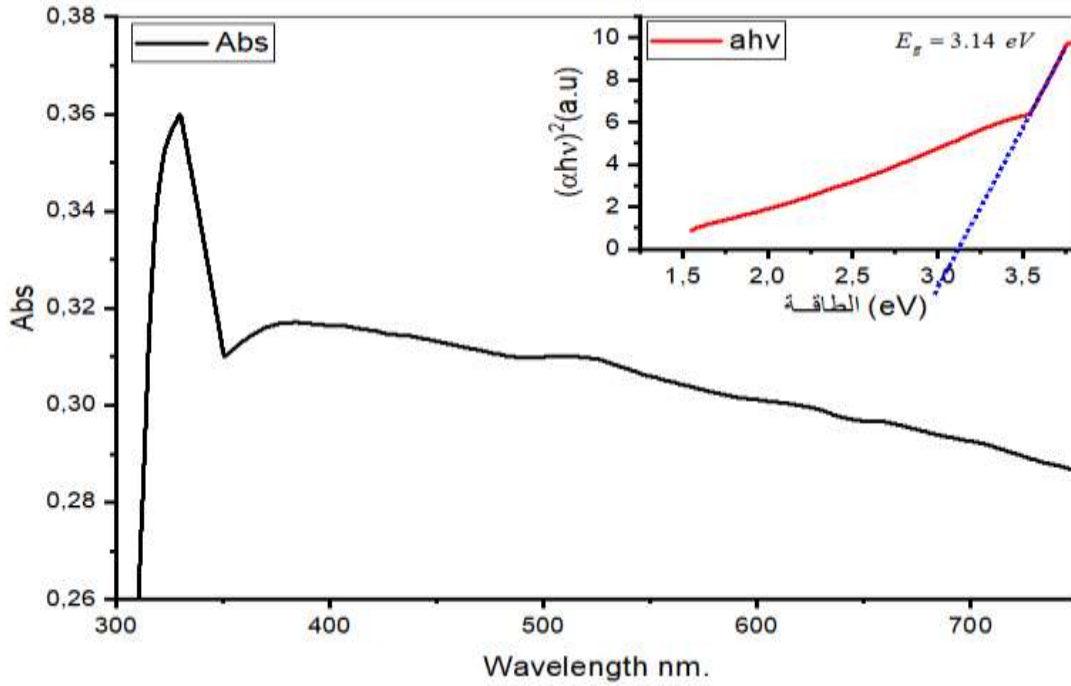
يتبين لنا من خلال المنحنى (شكل 11.3) قمة في حدود 450cm^{-1} تشير لوجود رابطة أكسيد التيتانيوم بطوريه وظهور قمة أخرى في حدود $3000-3500\text{cm}^{-1}$ حيث تشير هذه القمة إلى وجود مجموعات OH بحيث الماء كان أحد المواد المستعملة في التفاعل.



الشكل 11.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 4 ساعة

■ باستخدام UV-VIS:

من الشكل (12.3) ظهور كتف امتصاص في طول موجيزات قيمته بزيادة طفيفة قدرت بـ 229nm (λ_{max}) مع زيادة الزمن بساعتين أي أنه تأثر بينما نجد طاقة الفجوة المباشرة (Eg) تناقصت بشكل كبير قدرت بـ (3.14eV) .



الشكل 12.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 4h

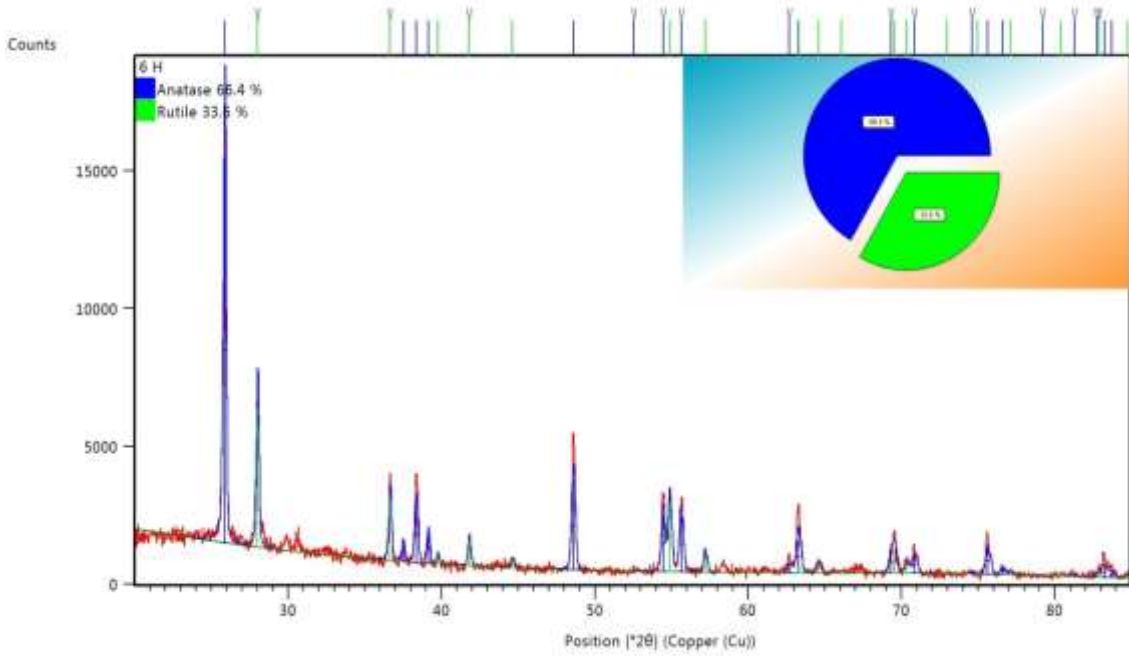
3.6.3 النتائج المتحصل عليها عند 6h :

■ باستعمال DRX :

من خلال تحليل نتائج العينة المتبعة في مدة 6 ساعات الشكل 13.3 يظهر أن تغير حالة أكسيد التيتانيوم من روتيل إلى أناتاز تمهلت في نسبة تغيرها 66.4% مثلت الحالة المغيرة (أناتاز) و 33.5% الحالة المتغيرة (روتيل) ونرى أن زاوية أكبر شدة حافظت على قيمتها $2\theta = 26^\circ$ ومن خلال التحليل لأكسيد التيتانيوم نستنتج مايلي :

الجدول 6.3: نتائج تحليل 6h لأكسيد التيتانيوم

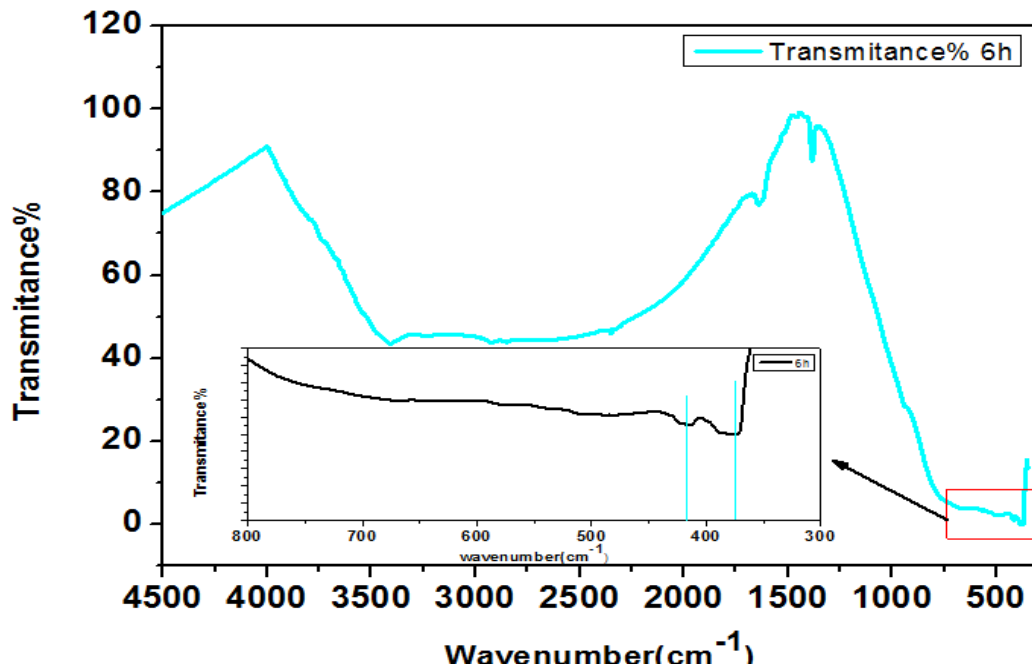
الحالة		الخصائص
طور أناتاز	طور روتيل	طول الأضلاع
$a=b=3.7802\text{Å}$ $c=9.502\text{Å}$	$a=b=4.5888\text{Å}$, $c=2.9555\text{Å}$	
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزوايا
$V=135.78750\text{pm}^3$	$V=62.23528\text{pm}^3$	حجم البلورة
$D_{moy} = 45.49\text{ nm}$	$D_{moy} = 28.85\text{ nm}$	القذ الحبيبي



الشكل 13.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 6 ساعات

■ باستعمال FTIR:

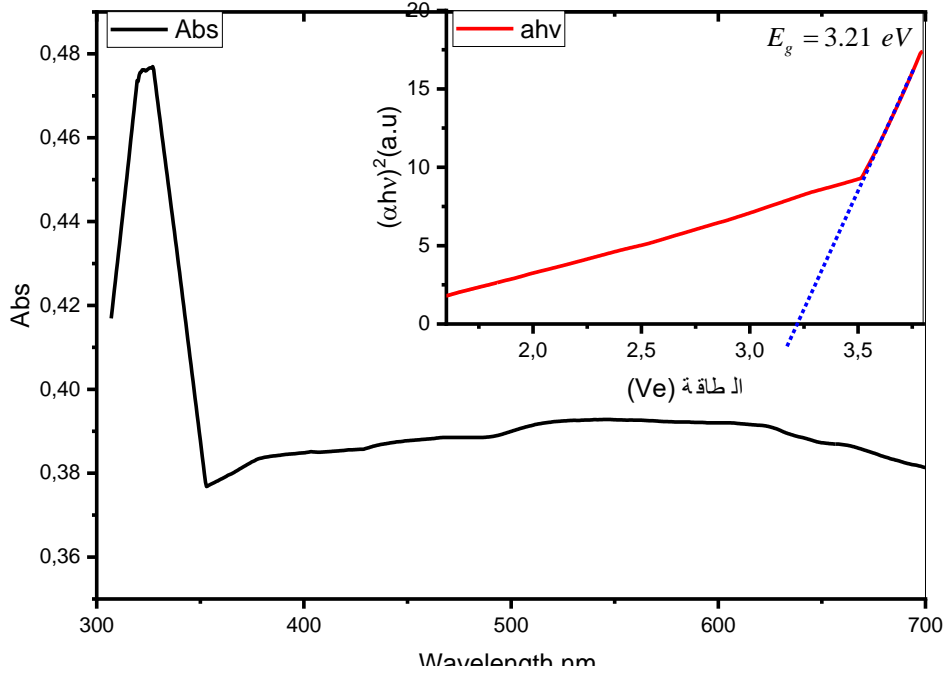
يظهر من تحليل الأشعة تحت الحمراء خلال 6 ساعات الشكل 14.3 عدة قيم منها الأولى ظهرت في النطاق الواسعة الكبير ما بين $3500-3000\text{cm}^{-1}$ تشير إلى وجود مجموعة OH العائد لاستعمال الماء كما ذكرنا سابقاً وقيم أخرى تعود إلى رابطة (Ti – O) .



الشكل 14.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء 6h

■ باستعمال UV-VIS :

نلاحظ من الشكل 15.3 أن قيمة كتف الامتصاص قد ازدادت في منحنى طيف الأشعة البنفسجية خلال 6 ساعات إلى $\lambda_{max} = 333\text{nm}$ مقارنة بأربع ساعات في حين أن طاقة الفجوة المباشرة تعود للتراجع في قيمتها إلى $(E_g = 3.21\text{eV})$.



الشكل 15.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 6h

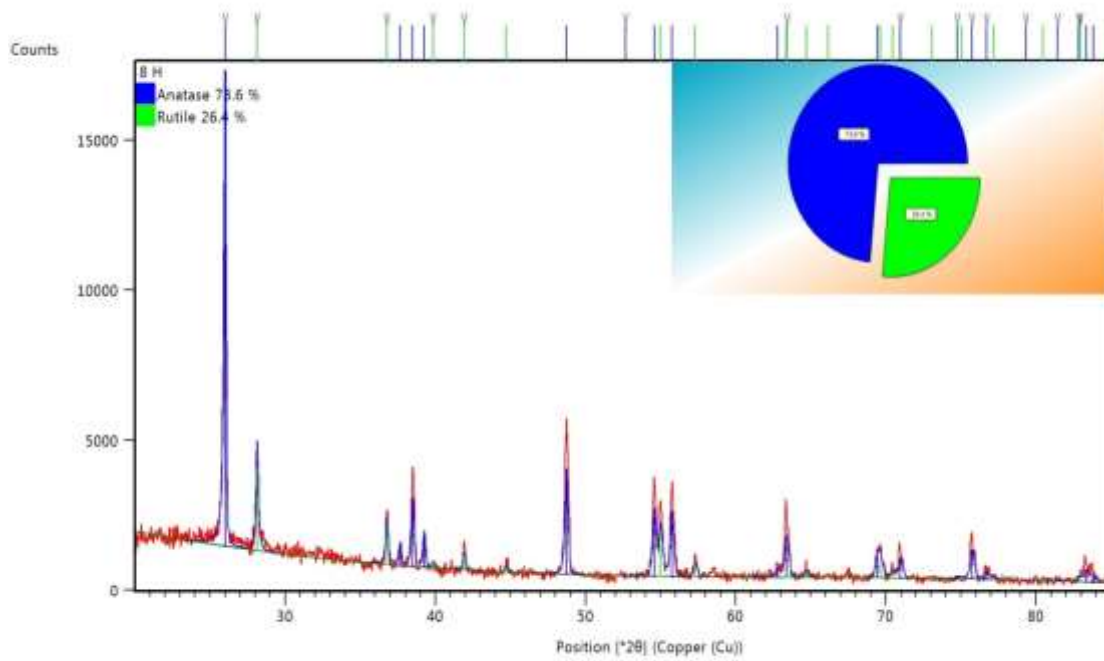
4.6.3 النتائج المتحصل عليها عند 8h :

■ باستعمال DRX :

أظهر تحليل طيف الأشعة السينية في الشكل (16.3) من المنحنى زيادة نسبة تغلب طور الأناز 73.6% على نسبة الروتيل 26.4% أي تناقصه والتدرج في اختفائه أما ظهور أعظم قيمة لأكسيد التيتانيوم كانت في الزاوية $2\theta = 26$ ، الجدول 7.3 يلخص قيم تحليل هذه المدة لتحويل أكسيد التيتانيوم .

الجدول 7.3: نتائج تحليل 8h لأكسيد التيتانيوم

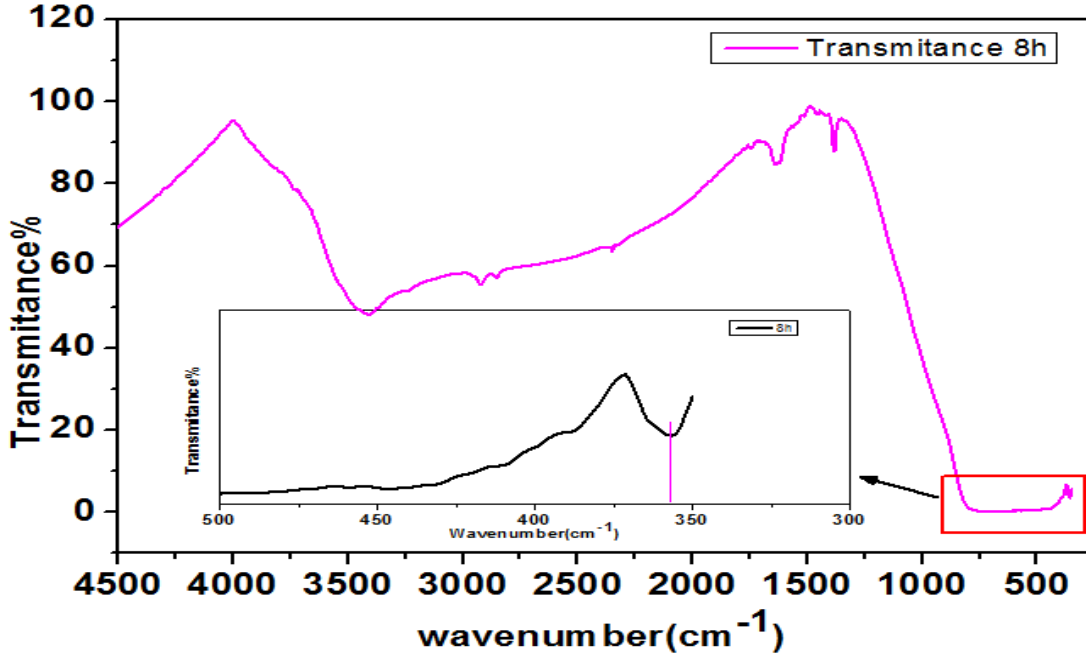
طور أناتاز	طور روتيل	الحالة الخصائص
$a=b=3.7786\text{Å}$ $c=9.496\text{Å}$	$a=b=4.5882\text{Å}, c=2.9548\text{Å}$	طول الأضلاع
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزوايا
$V=135.57640\text{pm}^3$	$V=62.20377\text{pm}^3$	حجم البلورة
$D_{moy} = 56.36\text{ nm}$	$D_{moy} = 56.99\text{ nm}$	القد الحبيبي



الشكل 16.3: تحليل الأشعة السينية لمدة 8h

■ باستخدام FTIR:

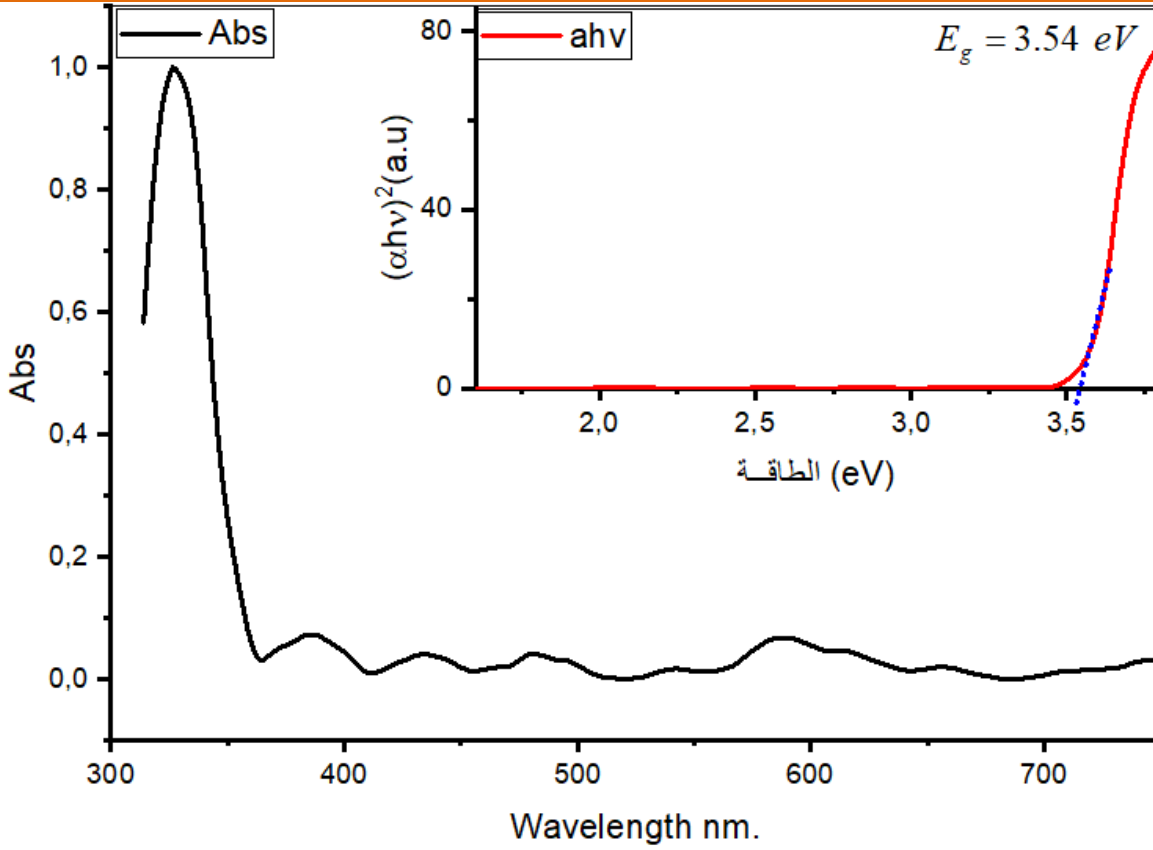
يترتب عن الشكل (17.3) ظهور قمة في حدود $3000-3500\text{cm}^{-1}$ متوسطة الشدة خاصة بمجموعة OH والقمة الأقل من 500cm^{-1} المشار إليها أخيرا في المنحنى خاصة بروابط أكسيد التيتانيوم .



الشكل 17.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء لمدة 8h

■ باستخدام UV-VIS:

من قراءة منحنى طيف الأشعة البنفسجية (الشكل 18.3) حافظ المنحنى على شكل الكتف ولوحظت الذروة في حدود $\lambda_{max} = 332\text{nm}$ ، وزيادة مجال λ_{max} مع زيادة مدة متابعة هذا التفاعل بأربع مرات أي تناسب طردي مع الزمن، و بالنسبة لطاقة الفجوة التي حسبت من علاقة Tuac (2-5) ($E_g = 3.51\text{eV}$) مقارنة بقيمتها في مدة 6 ساعات نلاحظ التقدم والزيادة في قيمتها.



الشكل 18.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لمدة 8h

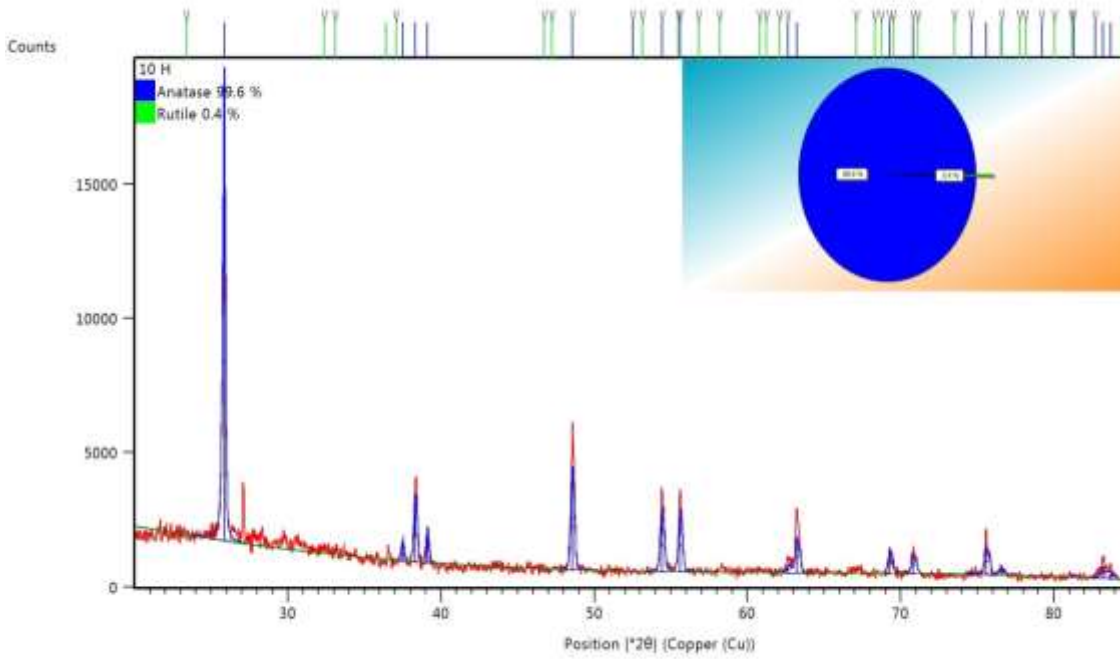
5.6.3 تحليل النتائج عند 10h:

■ باستعمال DRX:

يوضح طيف الأشعة السينية في آخر منحنى من هذا التحليل للمركب قيم وإشارات مختلفة في زوايا متغيرة نرى أعظم إشارة متواجدة في $2\theta = 26^\circ$ ويتوضح الوضوح التام لإختفاء طور الروتيل من أكسيد التيتانيوم 0.4% وغالبية طور الأناز 99.6% ما يفسر أن مدة 10h كانت كافية لتغيير حالة أكسيد التيتانيوم تقريبا بنسبة 100% كما نقترح لو اننا أظفنا مرحلة بـ 12h لإنعدام وجود طور الروتيل تماما حسب ما رأيناه في مرحلة 10h، ما استنتج من تحليل هذه المدة مدون في الجدول أدناه .

الجدول 9.3: نتائج تحليل 10h لأكسيد التيتانيوم

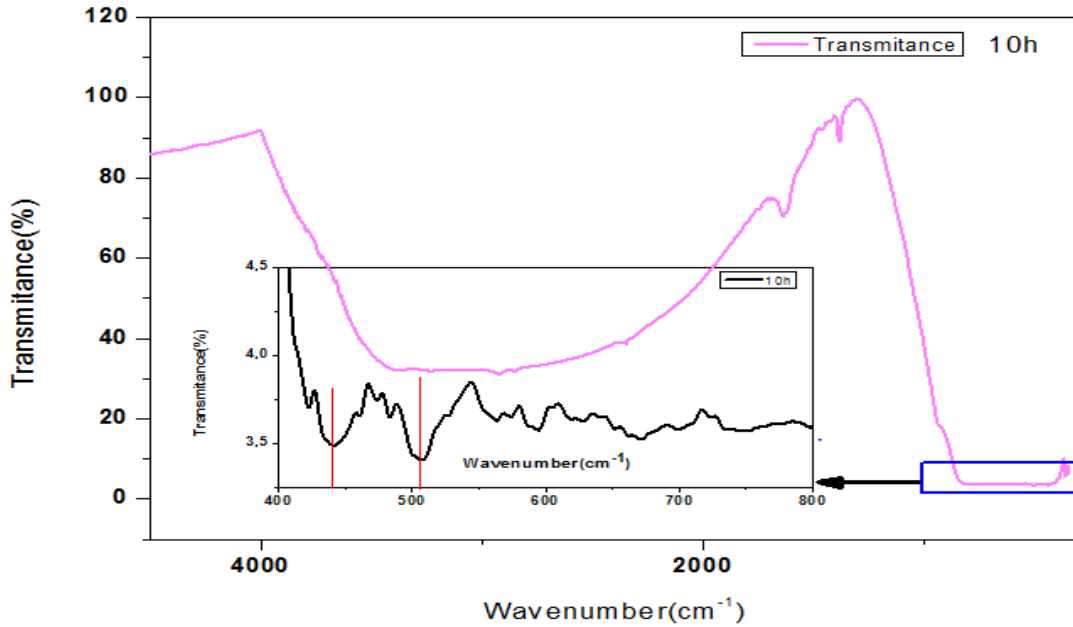
طور أناتاز	طور روتيل	الحالة الخصائص
$a=b=3.7794\text{\AA}$ $c=9.500\text{\AA}$	$a=b=5.49\text{\AA}$, $c=3.26\text{\AA}$	طول الأضلاع
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	الزوايا
$V=135.700080\text{pm}^3$	$V=98.29066\text{pm}^3$	حجم البلورة
$D_{moy} = 42.04\text{ nm}$	$D_{moy} = 47.97\text{ nm}$	القد الحبيبي



الشكل 19.3: تحليل الاشعة السينية لمدة 10h

باستعمال FTIR:

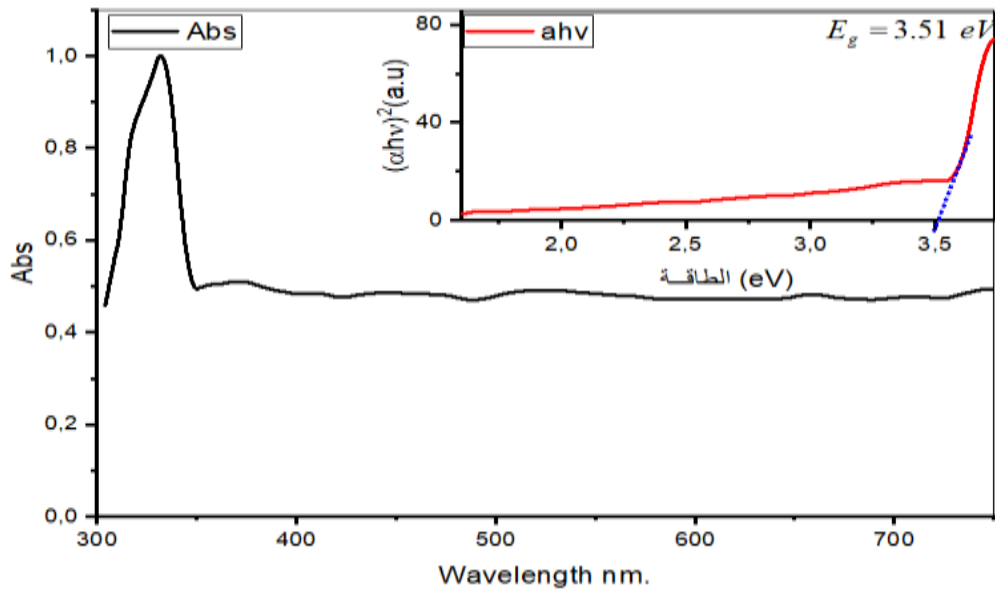
يظهر من تحليل منحنى الشكل (20.3) اهتزاز تمدد الرابطة O-H ما بين $3000-3500\text{cm}^{-1}$ والتي تعود لجزء الماء والتي يشير إلى أن المادة المحضرة تحتوي على الرطوبة بالإضافة إلى ذلك وجدت بعض المركبات كرابطة أكسيد التيتانيوم $O - Ti$ بين $400-500\text{cm}^{-1}$.



الشكل 20.3: تحليل الأشعة تحت الحمراء 10h

■ **باستعمال UV-VIS:**

بينت نتائج هذا التحليل إلى آخر مرحلة من هذا التحليل وآخر تغير في الزمن أن قيم الذروة في حدود 332cm^{-1} وبقاء شكل المنحنى على شكل الكتف أما طاقة الفجوة ($E_g = 3.54\text{eV}$) زيادة طاقة الفجوة المباشرة مع زيادة الزمن.



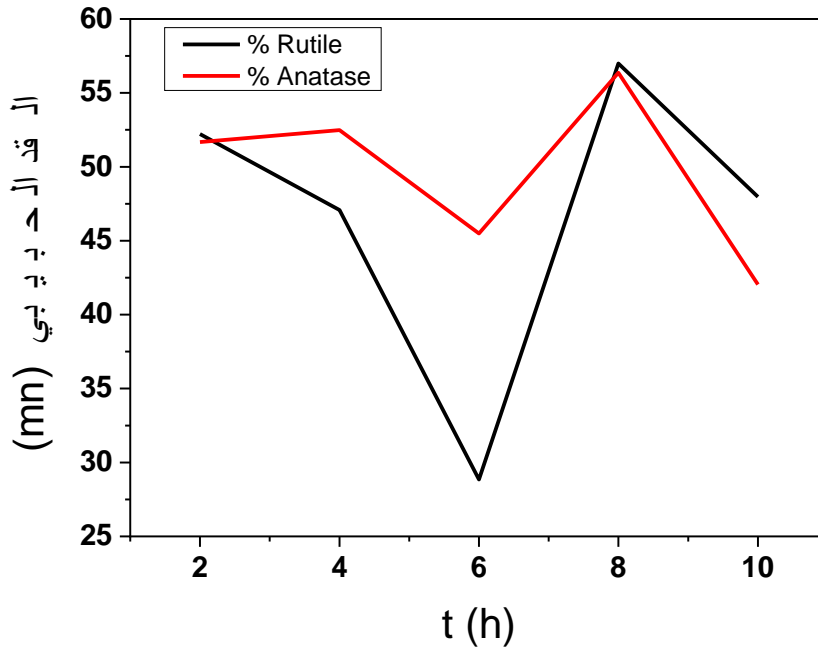
الشكل 21.3: تحليل الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمدة 10h

6.6.3 حساب القد الحبيبي :

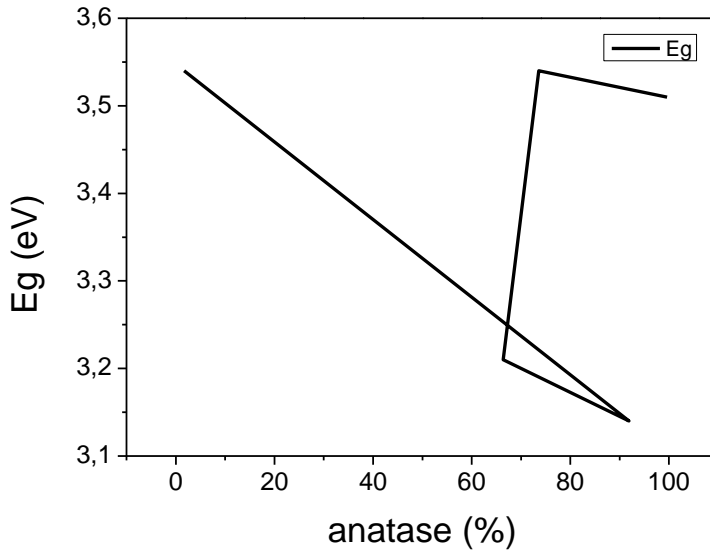
يوضح الجدول 10.3 قيم القد الحبيبي وطاقة الفجوة ونسبة تغير حالة أكسيد التيتانيوم من طور روتيل إلى أنتاز خلال فترات زمنية مختلفة .

جدول 10.3: قيم القد الحبيبي وطاقة الفجوة ونسبة تغير أكسيد التيتانيوم مع التغير في الزمن

الزمن h	2h	4h	6h	8h	10h
القد الحبيبي nm روتيل	52.22	47.08	28.85	56.99	47.97
القد الحبيبي nm أنتاز	51.75	52.48	45.49	56.36	42.04
طاقة الفجوة eV	3.54	3.14	3.21	3.54	3.51
طور الأنتاز %	1.7	91.9	66.4	73.6	99.6



الشكل 22.3 : منحنى القد الحبيبي بدلالة الزمن



الشكل 23.3: منحنى تغيير نسبة تواجد الأناز بدلالة طاقة الفجوة

من جدول 10.3 والشكل 23.3 نجد أنه :

كلما زاد زمن التفاعل زادت قيمة الطاقة E_g مع التغيير أيضا في نسبة تواجد TiO_2 أناز الذي له طاقة فجوة ($E_g = 3.20eV$) مع عدم تقارب قيمة E_g للمركب الناتج مع قيمة E_g اناز يمكن أن نرجعه إلى عدم نقاوة المركب الناتج، مع التغيير في قيمة القد الحبيبي الذي يكون له أيضا سبب في تغيير قيمة طاقة الفجوة.

الخاتمة

الخاتمة:

قدمنا من خلال عملنا وسيلة معقولة ومصادقة للبيئة خلال محاولة تصنيع (Zn_2TiO_4) بطريقة سهلة بسيطة ومنخفضة التكلفة، لقد تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة آلية تفاعل الحاصل بين اكسيد التيتانيوم وكلور الزنك بالمعالجة الحرارية المائية في فترات زمنية مختلفة .

حيث تطرقنا إلى طرق تحليل النتائج أجرينا باستعمال :تحليل الأشعة فوق البنفسجية **UV-VIS**، الأشعة السينية **DRX**، والأشعة تحت الحمراء **FTIR**، من أهم النتائج المتحصل عليها جراء هذا التحليل نجد ان : ومن تحليل (DRX): وجدنا في تحليل الأشعة السينية - تغير طور اكسيد التيتانيوم من طور روتيل الى طور الاناتاز عند درجة حرارة عالية 850 درجة مئوية والتي من المفروض ان يكون فيها طور الروتيل [47] عدم ظهور الزنك يرجع الى عدم حدوث التفاعل في درجة الحرارة المختارة 160 درجة مئوية [46] أو التأثير في مرحلة الغسيل بالماء .

ومن تحليل (FTIR): نجد ظهور قمم و إشارات عدة في مجالات مختلفة منها

- رابطة OH ذات النطاق الواسع في $3000-3500\text{cm}^{-1}$

- رابطة Ti-O في حدود 500cm^{-1}

و من خلال تحليل (UV-VIS): نجد ان طاقة الفجوة التي كانت مباشرة في جميع المركبات الناتجة والتي تنوعت في قيمها بالزيادة والنقصان حيث تراوحت ما بين ($3.14\text{eV}-3.54\text{eV}$)، ونجد الطول الموجي الاعظمي - ذروة الامتصاصية - الذي كان يزداد بزيادة الزمن .

نقترح لو مرحلة الغسيل تهمل من البروتوكول التجريبي أو تكون الانطلاقة من بداية التفاعل باستعمال $(Zn(NO_3)_2)$.

في نهاية هذه العمل يبقى الأمل قائما في استمرار البحث العلمي الفعال في هذا الميدان ويمكن من تقديم نتائج أفضل واحداث تغييرات في شروط العمل قصد التحسين في النتائج.

قائمة المراجع

[1] س. إيمان، تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2014)

[2] Cao, Guozhong. Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. Imperial College Press, London. P. 13-14.(2004)

[3] L. ZNAIDI et al., Synthèse d'aérogels nanométriques de TiO_2 et leur application photocatalytique, laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, Université Paris XIII,(1998)

[4] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAU L, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys. Let., 12, 80 , (2002)

[5] J. RANCOURT, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)

[6]. Gu.H ,Ho ,p.L. ,Tong,E.,Wang,L.and Xu,B.(2003).Preseting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities.Nano letters,Vol.3,No.9,1261-1263.

[7] R. AZOUANI .Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13. 04/12/2009.

[8] Xiu-Tian Zhaoa, et al, Microélectroniques Journal 36 (2005) 549.

[9] I . Alessandri et al, Sensors and Actuators B 128 (2007) 312.

[10] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 281

[11] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub and J. Yu. Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 20382—20386.

[12] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, J. Mater. Res. 16 (2001) 3331.

[13] X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, Electrode Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3770

[14] V .Stengl, et al, Materials Chemistry and Physics 105 (2007) 38.

[15] P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, Journal of the American Ceramic Society 49 (1966) 180.

[16] <http://ar.fengchengroup.net.30/04/2023/>

[17] <http://m.ar.fengchen.net.tita.30/04/2023>

[18] R.A. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13.

[19] A.Ibrahim Mater.et al, Res .Soc.Symp.Proc.Vol.848 (2005) 20

[20] Reg.H.prince(1994).R. BruceKinge Encyclopedia of Inorganic.chemistry.John wiley &Sons

[21] <http://www.todini.com>. (Todini chemicals) 28/04/2023 -08 :40

[22] <https://chemical-lab-com.28/04/2023-09.36>.

[23] ه.ج. سليمان ،"دراسة أثر التشويب بمادة الكبريت والنحاس على الانتقالات الالكترونية لغشاء ZnO،جامعة القادسية،كلية التربية،قسم الفيزياء.

[24] P.Uikey,Dr.k.Vishwakarma,"Review of Zinc oxide (ZnO)nanoparticles Application and properties", international journal of emerging technology in computer science and electronics (IJETCSE),vol.21,no.2,April 2016.

[25] A.Elkaïen,"contribution au développement des Matériaux nano-composite à base de ZnO et polymère",présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique ,spécialité , sciences des matériaux ,université des frere Mentouri constantine.

[26] R.M ."Aide au repérage des nanomatériaux "en entreprise ED6174 ,INRS(2014).

[27] Khan ,A.U..Khan,M. ,Malik , N. ,Cho,M.H..&Khan M.M.(2019).Recent progress of alge and blue-green alge-assisted synthesis of gold nanoparticles for various applications.Bioprocess Biosyst Eng 42 (1) :1-15.

[28] Rane, Ajay Vasudeo, et al. "Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites." Synthesis of inorganic nanomaterials. Woodhead publishing, 2018. 121-139.

[29] Faraji, Ghader, Hyung Seop Kim, and Hessem Torabzadeh Kashi. Severe plastic deformation: methods, processing and properties. Elsevier, 2018.

[30] Dhand, Chetna, et al. "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview." Rsc Advances 5.127 (2015): 105003-105037.

[31] Taheri, Afsaneh, and Seid Mahdi Jafari. "Nanostructures of gums for encapsulation of food ingredients." Biopolymer Nanostructures for Food Encapsulation Purposes. Academic Press, 2019. 521-578.

[32] Ombaba, M., S. B. Inayat, and M. S. Islam. "Encyclopedia of Nanotechnology." (2016).

[33] Bokov, Dmitry, et al. "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application." Advances in Materials Science and Engineering 2021 (2021).

[34] Ozgur ,U. ,Alivov, Y.I.,Lin,C.,Teke,A.,Reshchikov,M. ,Dogan ,S.,...& Morkoc ,H.(2005).Acomprehensive review of ZnO materials and devices.Journal of applied physics,98(4) ,11

[35] A. Benhaoued. Synthèse des matériaux magnétiques. Mémoire de Magister. UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA. 2011.Page 21.

[36] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, J. steinmetz, Les Matériaux de A à Z, Belgique aout 2008 .

[37] Dr.K.Kanjarawi, A.Sulieman, Studing of the optical characteristics of SnO2 thin films, and calculating the energy gap for the electronic transfers, Engineering Sciences Series Vol. 36 No 5, 2014 .

[38] أ.د.ع. النعيمي ، أ.م.د.م.ف.الزبيدي، ز.ح.حياة، دراسة الخيواص البصيرية الغشبية سيتانيت كيدميوم (SnO4 Cd2)الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة الهندسية والتكنولوجيا، مجلد 27 ،العدد2009،14.

[39] Xinming Li · Hongwei Zhu · Jinquan Wei · Kunlin Wang · Eryang Xu · Zhen Li · Dehai Wu. Determiation of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. Received: 12 February 2009 / Accepted: 1 July 2009 / Published online: 15 July 2009.

[40] ع.دقة ،أ.مصباحي ،تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO)المطعم بالحديد (Fe)،مذكرة ماستر اكاديمي ،جامعة الوادي ،2007.

[41] B.D.eddine , "Elaboration et Etude de Nanoparticules Au/TiO₂" présenté pour obtinr le Diplome de Magister en physique ,université Mentori, constantine,2012.

[42] ص.اسماء.م.ع.عفاف.. "تحضير تشخيص والفعالية البيولوجية لجسيمات اكسيد الزنك ZnO النانوية المفعل ب-TMSEDTA"،مذكرة تخرج لنيل شهادة أكاديمي في الكيمياء ،جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي(2020).

[43] م.ع منصور،دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية (ZnO-Cu) المحضر بطريقة APCVD،العدد2،المجلد5،2012.

[44] Borchert, Holger, et al. "Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles." Langmuir 21.5 (2005): 1931-1936.

[45] A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Memoir de Magister, Université d'eloud, 2013.

[46] T.T.Azar ,A.R.Mahjoub ,M.S.Sadjadi ,N.Farhadyar,M.H.Sadr.journal pre-proofs .Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO₃ through ZnTiO₃ nanocomposites for degradation of crystal violet and Rhodamine pollutants under sunlight. 1.07.2020.

[47] F. H. DULIN and D. E. Phase Equilibria in the System ZnO-TiO₂. RASE State University of New York.College of Ceramics at Alfred University, Alfred, New York by.P 127. March 1960.

الملخص:

تمت دراسة التفاعل بين كلور الزنك و أكسيد التيتانيوم في فترات زمنية مختلفة من أجل انتاج مركب جديد Zn_2TiO_4 وهذا باتباع طريقة المعالجة الحرارية المائية , و باستعمال ثلاث طرق تحليل هي:

DRX و FTIR و UV-VIS. حضرنا 05 مركبات وفق شروط محددة حيث قمنا بتغيير زمن المعالجة من 2h الى 10h مع تثبيت باقي الشروط. أظهرت النتائج من خلال استعمال حيود الاشعة السينية انه تغيرت حالة أكسيد التيتانيوم من طور الروتيل الى الاناتاز مع تغير قيمة القد الحبيبي من قد كبير الى قد نانوي. تم التأكد من نتائج DRX باستعمال تحليل الاشعة تحت الحمراء حيث ظهرت روابط للذرات المشاركة في التفاعل TiO_2 دلالة على عدم حدوث تفاعل . باستعمال تحليل الاشعة فوق البنفسجية المرئية قمنا بتحديد الامتصاصية لجميع المركبات الناتجة حيث واستنتجنا قيمة طاقة الفجوة التي كانت مباشرة .

الكلمات المفتاحية: أكسيد التيتانيوم، كلور الزنك، تقنية المعالجة الحرارية المائية، التكليل، حيود الاشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية .

Résumé

Nous avons étudié la réaction entre le chlorure de zinc et l'oxyde de titane à différents temps, afin de produire un nouveau composé Zn_2TiO_4 en utilisant le traitement hydrothermal, et en utilisant trois méthodes d'analyse : DRX, FTIR et UV-VIS.

Nous avons préparé cinq composés dans des conditions spécifiques, où nous avons changé le temps de traitement de 2h à 10h avec le reste des conditions fixes.

Les résultats ont montré à l'utilisation de la DRX que l'état du titane l'oxyde est passé de la phase rutile à l'anatase avec le changement de la valeur de la taille des particules de les états massif aux états nano.

Les résultats DRX ont été confirmés en utilisant une analyse infrarouge, où des liaisons sont apparues pour les atomes participant à la réaction de TiO_2 , indiquant qu'aucune réaction ne s'est produite. Par analyse ultraviolet-visible, nous avons déterminé l'absorbance de tous les composés résultants, et nous en avons déduit la valeur de l'énergie de gap directe.

Mots clés : Oxyde de titane, Oxyde de zinc, Technique de traitement hydrothermale, calcination, diffraction des rayons X, Rayonnement infrarouge, Rayonnement ultraviolet-visible.

Abstract

We have studied the reaction between zinc chloride and titanium oxide at different times, in order to produce a new Zn_2TiO_4 compound using hydrothermal treatment and using three analysis methods : XRD, FTIR, and UV-VIS.

We prepared five compounds under specific conditions, where we changed the processing time from 2h to 10h with the rest of the conditions fixed.

The results showed with the use of XRD that the state of the titanium oxide changed from the rutile phase to the anatase phase with the change in the value of the particle size from the massive state to the nano state.

XRD results were confirmed using infrared analysis, where bonds appeared for atoms participating in the TiO_2 reaction, indicating that no reaction occurred. By ultraviolet-visible analysis, we determined the absorbance of all the resulting compounds, and we deduced the value of the direct gap Energy.

Key words: Titanium oxide, Zinc oxide, Hydrothermal treatment technique, calcination, X-ray diffraction, Infrared radiation, Ultraviolet-visible radiation.

