

# دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

أ.د. أحمد خضرو 1 - أ.د. طارق زعروري 2 - أ.د. طارق زعروري 3

1 قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين، 2 قسم الفيزياء - كلية

العلوم - جامعة البعث، 3 طالبة ماجستير في فيزياء الجسم الصلب

## المخلص

تم في هذا البحث تحضير مجموعة من العينات من مركب أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد عند النسبة  $x = 10\%$  بطريقة الطحن بالكرات المعدنية ومن أجل سرعات دوران مختلفة هي  $250rpm$  للعينة النقية و  $(250, 300, 350, 400)rpm$  للنسبة  $x = 10\%$  ولمدة خلط تصل حتى  $5hr$ ، تبين أن المركبات تتبلور وفق بنية رباعية عند شروط التحضير المذكورة. تبين صور SEM لعينات أكسيد التيتانيوم تشكل حبيبات نانوية الحجم بشكل واضح متجانسة ومتبلورة بشكل جيد أبعادها أقل من  $100nm$ ، بما يتوافق مع مخططات XRD. تبين مخططات XRD تغير الخصائص البنيوية للمركب المدروس المحضر بطريقة الطحن بالكرات المعدنية كتابع لسرعة الدوران بسبب تأثير الأيونات الموجبة ( $Fe^{3+}$ )، حيث نلاحظ أن حجم التبلور يتناقص عند إدخال

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

شوارد الحديد إلى بنية أكسيد التيتانيوم، ثم يعاود الازدياد مع زيادة سرعة الدوران. تبين نتائج  $UV - Vis$  أنّ قيمة فجوة الطاقة من أجل أكسيد التيتانيوم النقي المحضر عند سرعة دوران  $250rpm$  تكون في مجال الأشعة فوق البنفسجية ( $3.18eV$ ) وتتناقص عند الإشابة بالحديد لتصبح في مجال الضوء المرئي ( $2.95eV$ ) عند نفس سرعة الدوران السابقة. لتستمر قيمة هذه الفجوة بالتناقص حتى تصل إلى القيمة ( $2.499eV$ ) من أجل العينة المشابة بالحديد المحضرة عند سرعة دوران  $400rpm$ .

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد التيتانيوم، الطحن بالكرات المعدنية، المركبات النانوية، التحفيز الضوئي.

## Studying some structural and optical properties of Fe-doped Titanium Oxide nano powder

Dr. Ahmad Khadro , Dr. Tareq Zaarouri , Rafif Kanjrawi.

### Abstract

Several samples of pure and Fe doped  $TiO_2$  for  $x = 10\%$  have been prepared using Ball milling method for different rotating speeds which are  $250rpm$  for the pure  $TiO_2$ , and  $(250, 300, 350, 400)rpm$  for the ratio  $x = 10\%$ . for mixing period of  $5hr$  each. It is showed that those compounds crystallized in a tetragonal structure in the preparation conditions above.. *SEM* images of titanium oxide samples showed clearly, homogeneous, well crystallized nano particles formation with a

less than  $100nm$  size, witch accord with  $XRD$  spectrum. The structural properties of the studied compound prepared by ball milling method as a function of the speed of rotation differ because of the effect of  $Fe^{3+}$  cations as showed by  $XRD$  spectrum. We can see that the crystalline size decrease by inserting Iron ions into the Titanium Oxide structure because of the small ion radius compared with Titanium Ions radius  $Fe^{3+} = 0.64\text{\AA}$  ,  $Ti^{4+} = 0.68\text{\AA}$ , and then the crystalline size increase again while rotation speed increase.  $Vis - UV$  spectrum showed that the energy gap value for the pure titanium oxide prepared at a rotation speed of  $250rpm$  is at ultraviolet ray ( $3.18eV$ ) and it decrease with Iron doping to reach the visible light ( $2.95eV$ ) at the same rotation speed above. The energy gab value continue of decreasing to reach the value ( $2.499eV$ ) for the Iron doped sample prepared at  $400rpm$  rotation speed.

**Keywords:** Titanium Oxide, Ball milling grinding, nano compounds, optical catalysts.

#### المقدمة:

ترجع معرفة العالم لمادة ثنائي أكسيد التيتانيوم لأسباب استخدام هذه المادة لفترة زمنية طويلة لرخصها وثباتها الكيميائي كما أنها مادة صديقة للإنسان والبيئة. وعلى الرغم من

هذا الثبات الكيميائي العالي لها فإنه عندما نعرضها لمصدر من مصادر الضوء كالأشعة فوق البنفسجية فإن نشاطها الكيميائي يزداد بشكل كبير وملحوظ [1].

إن  $TiO_2$  نصف ناقل من النوع n يتميز بفجوة طاقة تتراوح بين  $(3.04-3.46)eV$  مقاومته النوعية عالية في درجة حرارة الغرفة، وشفافيته عالية في المجال المرئي وانعكاسيته جيدة في مجال الأشعة تحت الحمراء [2]. من بين جميع المواد نصف الناقلة يعتبر أكسيد التيتانيوم المرشح المناسب الأبرز للمحفزات الضوئية بسبب ميزاته الفريدة كخصائصه الضوئية والالكترونية، استقراره الكيميائي ووفرتة، انخفاض تكلفته وعدم سمّيته [3].

يتم تحسين الخصائص البنيوية والالكترونية المميزة لأكسيد التيتانيوم بشكل كبير عبر إشابته بأحد أيونات المعادن الانتقالية (TM) [4-17]. إن الإشابة تزيد احتمالية تنوع البنية الالكترونية لـ  $TiO_2$  النانوي وتعّدّل الخصائص الضوئية والتركيب الكيميائي. ويتم اقتراح الحديد كمرشح مناسب للإشابة بسبب قطره الشاردي القريب من نصف القطر الشاردي للتيتانيوم  $Fe^{3+} = 0.64\text{Å}$ ،  $Ti^{4+} = 0.68\text{Å}$ . فمن السهل على شوارد الحديد تبادل المواقع في البنية البلورية لـ  $TiO_2$  [18]. إن مركب  $TiO_2$  المشاب بالحديد له فجوة طاقة حوالي  $2.6eV$  وقابلة للنقصان مما يزيد من فعالية امتصاص الضوء المرئي [19]. كما أنه يساعد في تعزيز إنتاج الهيدروجين بفعالية [20]. كما أن أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد يستخدم في الطبقة الفعالة في الأجهزة لتعزيز تيار الدارة المقصورة مما يقود إلى تحسين الأداء [21,22]، وهذا النوع من الأجهزة مصمم بحيث يستهلك القليل من الطاقة وقادر على نقل كميات ضخمة من المعلومات، بالاعتماد على المزيج الفريد للخصائص حديدية المغنطة للحديد [23].

إن دراسة واكتشاف طرائق تحضير جديدة بالإضافة إلى مساهمة التقنيات المفيدة من أجل تطوير خصائص جديدة أو محسنة للمواد النانوية المعروفة كمحفزات هو مجال بحثي نام

ولافت للنظر ذو إمكانات واسعة [24,25]. في السنوات الأخيرة وُجد أن للطرائق الميكانيكية-الكيميائية مستقبلاً واعداً جداً، كونها فعالة وقد تقود لمواد نانوية من أجل تطبيقات مبتكرة. مظهر هام آخر هو أن المحفزات النانوية الفعالة المدروسة يمكن تحضيرها بوقت قصير مقارنةً بالطرائق الكيميائية التقليدية. وفي العديد من الحالات يمكن أن يكون للطرائق الميكانيكية-الكيميائية تأثير إيجابي على الميزات الصديقة للبيئة، كاستهلاك أقل للطاقة، استخدام قليل أو معدوم للمحاليل الخطيرة، القابلية لإعادة التدوير، التنقية وغيرها [26].

### أهمية البحث وأهدافه:

يمكن النظر لأكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  كأحد أهم المحفزات الضوئية نصف الناقلية الشائعة من أجل طيف واسع من التطبيقات مثل مخفضات التلوث العضوية *organic pollutant degradation*، الخلايا الشمسية وغيرها. وهو يجمع بين فعالية ضوئية عالية من أجل تفاعلات متنوعة، استقراره عالٍ، كلفة منخفضة وصديق للبيئة.

وقد بدأ استخدام أكسيد التيتانيوم بشكل كبير منذ زمن طويل، وقد ركزت دراسات كثيرة على استخدام  $TiO_2$  ومركباته من أجل محفزات غير متجانسة كتحسين للمركبات الكيميائية المحضرة [24, 28, 29].

أهمية أخرى لأكسيد التيتانيوم هي ألفته المائية الفائقة والتي تعد أساسية من أجل إنتاج الوقود الشمسي والتطبيقات البيئية القابلة لإعادة التدوير [32].

من هنا جاء هدف البحث ليشمل الآتي:

1-تحضير عينات من مركب أكسيد الحديد النقي والمشاب بالحديد بطريقة الطحن بالكرات المعدنية من أجل نسبة إشابة ( $x = 10\%$ )، وعند سرعات خلط مختلفة  $(250, 300, 350, 400)rpm$  لمدة  $5h$ .

- 2- دراسة التغيرات البنيوية لمساحيق العينات المحضرة بتحديد البنية البلورية وثوابت الشبكة وذلك بدراسة مخططات انعراج الأشعة السينية XRD عند سرعات مختلفة.
- 3-دراسة تأثير إدخال أيونات  $Fe^{3+}$  على الخصائص البنيوية (البنية البلورية، استقرارها، الأطوار المتشكلة، تأثيرها بأيونات الحديد).
- 4- التأكد من الحصول على مساحيق ذات أبعاد حبيبات نانوية نتيجة استخدام طريقة الطحن بالكرات المعدنية، وذلك من خلال دراسة صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM.
- 5- دراسة بعض الخصائص الضوئية للعينات المحضرة مثل (نفاذية العينات للمجال المرئي وفوق البنفسجي، فجوة الطاقة للأكسيد نصف الناقل) وذلك من خلال مخططات  $UV - Vis$ .

#### طرائق البحث ومواده:

#### الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1. جهاز الطحن بالكرات المعدنية، هيئة الطاقة الذرية في دمشق.
2. انعراج الأشعة السينية XRD باستخدام جهاز STOE STADI P /Transmission هيئة الطاقة الذرية في دمشق.
3. المجهر الماسح الإلكتروني SEM نوع /VEGA2 TESCAN/ هيئة الطاقة الذرية في دمشق.
4. جهاز Specored S100/ Photodiode Array/هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

#### تحضير العينات:

تم تحضير العينات بطريقة الطحن بالكرات المعدنية حيث استخدمنا حجرة حجمها  $25cm^3$  من مادة stanless steel تحوي عشر كرات فولاذية كتلة كل منها  $4.06gr$

وحجمها  $0.5236\text{cm}^3$  (قطرها 1cm) يمكنها الدوران بسرعات مختلفة ولأزمنة مختلفة لتقوم بطحن وخلط المواد الأولية اللازمة لتحضير العينة المرغوبة، حيث توضع كمية من المادة المراد تحضيرها داخل الحجرة بحيث تتحقق العلاقة:

$$\frac{\text{weight of sample}}{\text{weight of ball}} = \frac{1}{8} \Rightarrow \text{weight of sample} = 0.5075\text{gr}$$

وهو وزن المادة الأولية المطلوب طحنها وخلطها من مركب  $\text{TiO}_2$  المضاف إليه مادة الحديد، بالتالي من أجل نسبة خلط  $x\%$  للحديد فهذا يعني أن كتلة الحديد في العينة تساوي:

$$m_{Fe} = 0.5075 \times \frac{x}{100}$$

وهكذا قمنا بتحضير العينات المبينة في الجدول (1) التالي:

الجدول (1): عينات أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب الحديد المحضرة من أجل سرعات دوران مختلفة:

رقم العينة	1	2	3	4	5
العينة	$\text{TiO}_2$ نقي	$90\%\text{TiO}_2 + 10\%\text{Fe}$			
سرعة الدوران	250rpm	250rpm	300rpm	350rpm	400rpm

حيث أن مدة الخلط هي خمس ساعات لجميع العينات.

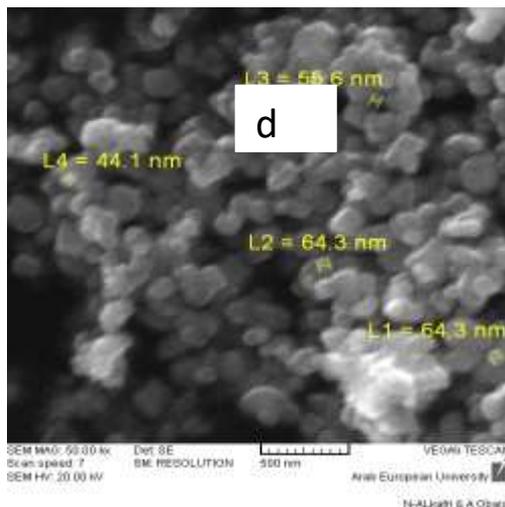
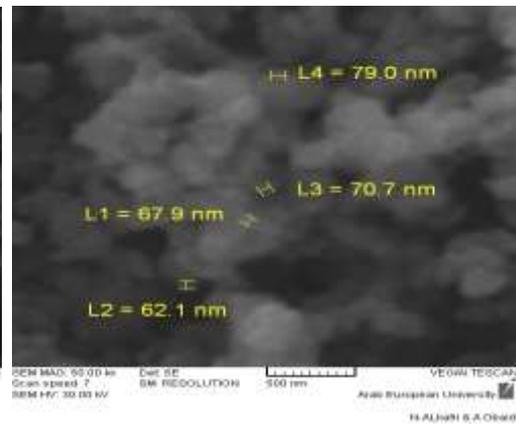
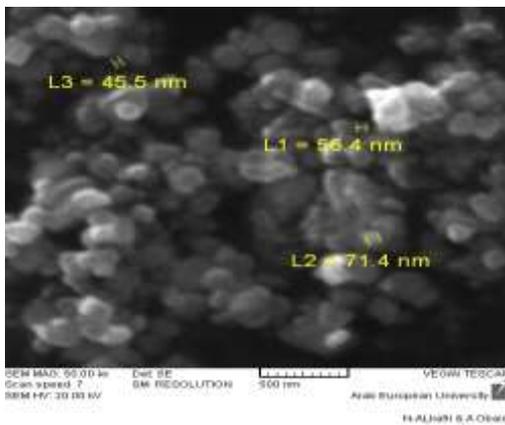
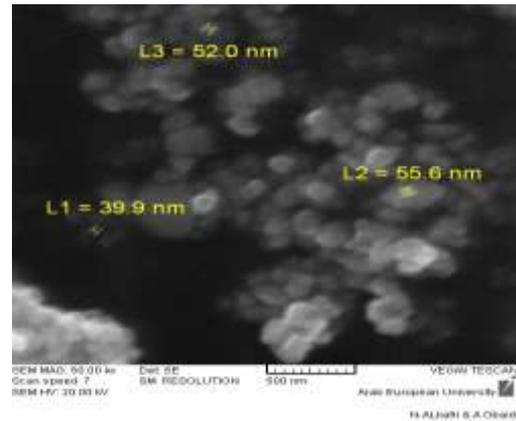
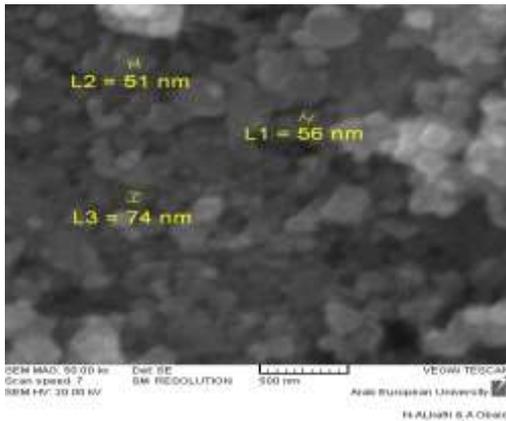
النتائج والمناقشة:

الدراسة البنيوية:

دراسة صور SEM:

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

يبين الشكل (1) صور المجهر الالكتروني الماسح SEM لعينات أكسيد التيتانيوم النقي  
والمشاب بالحديد بنسبة 10% عند سرعات دوران مختلفة (250-300-350-  
.400)rpm



c

d

الشكل (1) صور SEM لعينات  $TiO_2$  النقي والمشاب بالحديد.

(a)  $TiO_2$  النقي عند سرعة دوران  $250rpm$  ، (b)  $TiO_2$  المشاب بالحديد عند سرعة دوران

$250rpm$  ، (c)  $TiO_2$  المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $300rpm$  ، (d)  $TiO_2$  المشاب

بالحديد عند سرعة دوران  $350rpm$  ، (e)  $TiO_2$  المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $400rpm$ .

تُظهر صور SEM لعينات أكسيد التيتانيوم تشكل حبيبات نانوية الحجم بشكل واضح متجانسة ومتبلورة بشكل جيد أبعادها أقل من  $100nm$  حيث تأخذ جميع الحبيبات شكلاً كروياً وتتجمع هذه الحبيبات على شكل كتل أو عناقيد.

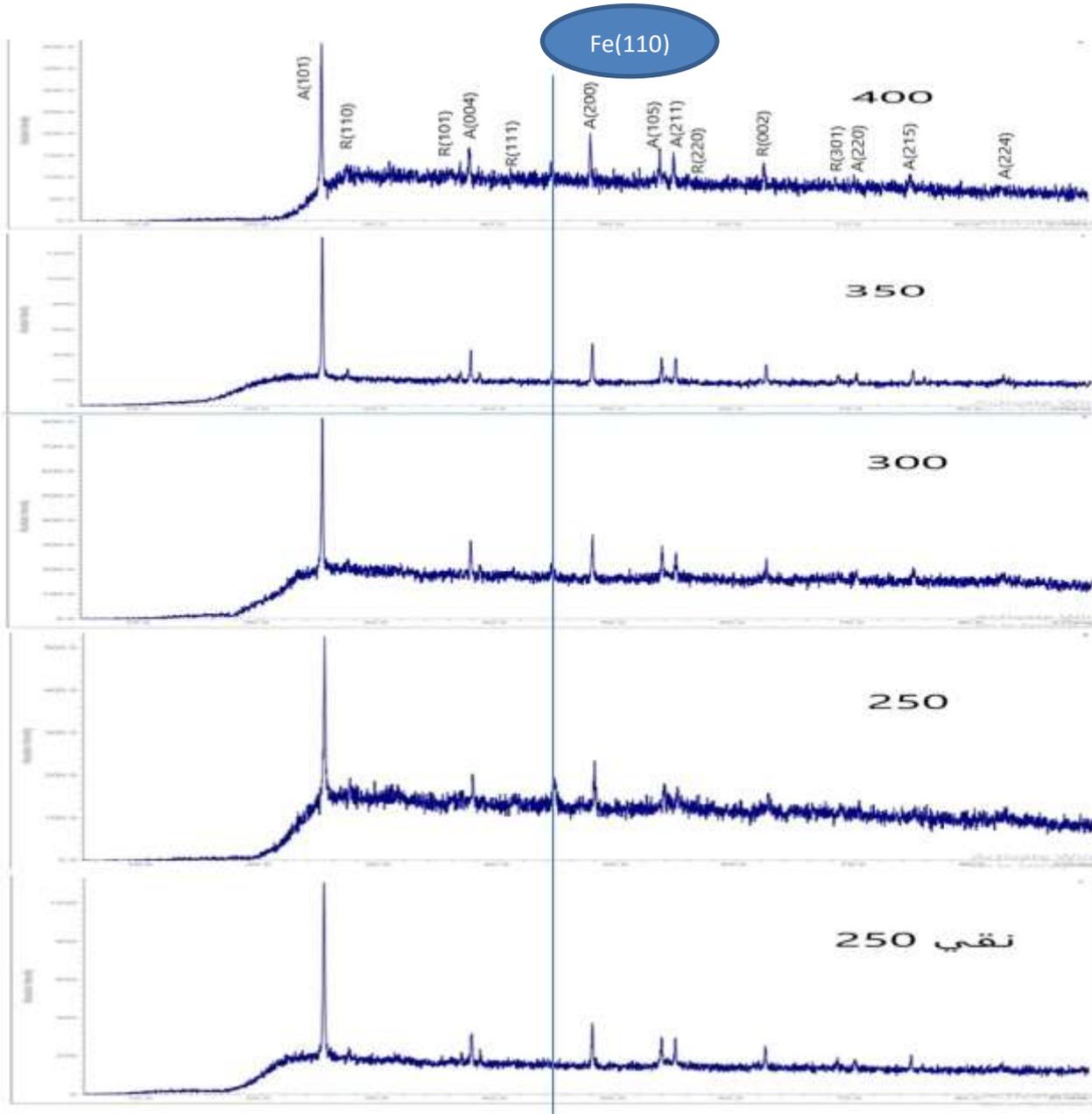
نلاحظ أنّ أبعاد الحبيبات من أجل أكسيد التيتانيوم النقي يصل وسطياً حتى ( $60nm$ ) ويصبح من أجل أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد حوالي ( $49nm$ ) من أجل نفس سرعة الدوران ( $250rpm$ ) بينما نلاحظ أنّ أبعاد الحبيبات تتزايد كلما زادت سرعة الدوران لتصل إلى ( $69.9nm$ ) من أجل أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد المحضّر عند سرعة دوران ( $350rpm$ ) ثم تتخفض لتصل حتى ( $57.1nm$ ) من أجل أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد المحضّر عند سرعة دوران ( $400rpm$ ).

مما سبق نلاحظ أن تغيرات متوسط حجم التبلور المدروس بواسطة XRD متفقة مع تغيرات حجم الحبيبات المدروسة من صور SEM.

دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية:

يبين الشكل (2) مخططات انعراج الأشعة السينية XRD للمركبات المحضرة حيث تبين القمم الحادة والشديدة في مخططات XRD الناتجة أن المركبات المحضرة متبلورة بشكل جيد. أظهرت دراسة مخططات XRD بالمقارنة مع البطاقة المرجعية 0001735 في قاعدة البيانات AMCSD أن المادة المدروسة هي أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد الذي يتبلور وفق بنية رباعية (tetragonal) متعددة التبلور (polycrystalline) حيث لوحظ وجود طورين لأكسيد التيتانيوم هما طور rutile وطور anatase، وهذا ما يتوافق مع بعض الدراسات [33].

كما نلاحظ من مخططات الانعراج، الشكل (2) أنّ إضافة نسبة من الحديد تؤدي إلى ظهور قمة مميزة للحديد عند قيمة الزاوية  $45^\circ \approx 2\theta$ . بالإضافة إلى استقرار في الطورين المتشككين من أجل جميع العينات من حيث مواقع قمم الانعراج، في حين نلاحظ تغيراً في شدة قمم طور anatase بالنسبة لطور rutile في العينات مع تغير سرعة الدوران، بالتالي، وبالمقارنة بين العينة النقية والعينات المشابة يمكن ملاحظة تأثير شوارد الحديد على الأطوار المتشكلة. كما نلاحظ أنّ الإشابة بعنصر الحديد ليس لها أي تأثير ملحوظ على الانتقال الطوري بين طوري anatase إلى rutile، ومن جهة أخرى فإن الإشابة بالحديد يمكن أن تؤخر أو تمنع تشكل طور rutile بما يتفق مع بعض الدراسات [34].



الشكل (2): مخططات انعراج الأشعة السينية عن عينات من أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد عند سرعات دوران مختلفة.

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

تبين الجداول التالية القمم المميزة لكل عينة من العينات المحضرة والمعلومات البنيوية الخاصة بها:

الجدول (2): القمم المميزة لكل عينة من العينات المحضرة والمعلومات البنيوية الخاصة بها:

أكسيد التيتانيوم النقي عند سرعة الدوران 250rpm					
<i>D</i>	<i>2Theta</i>	<i>I(rel)</i>	<i>I(abs)</i>	<i>FWHM</i>	<i>h k l</i>
3.516740	25.3051	100.00	1056	0.1200	A (1 0 1)
2.432455	27.4383	21.93	232	0.0800	R (1 1 0)
2.379274	36.9240	19.30	204	0.0200	A (1 0 3)
2.333727	37.7802	28.88	305	0.1400	A (0 0 4)
1.893597	38.5464	22.03	233	0.0400	A (1 1 2)
1.701379	48.0069	34.07	360	0.1200	A (2 0 0)
1.667346	53.8405	27.49	290	0.0800	R (2 1 1)
1.481433	55.0313	26.65	282	0.1000	A (2 1 1)
1.364906	62.6603	22.03	233	0.1400	A (2 0 4)
1.265659	68.7158	16.57	175	0.0800	A (1 1 6)
2.432455	74.9788	17.72	187	0.1200	A (2 1 5)

أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد عند سرعة دوران 250rpm					
<i>D</i>	<i>2Theta</i>	<i>I(rel)</i>	<i>I(abs)</i>	<i>FWHM</i>	<i>h k l</i>
3.518577	25.2916	100.00	511	0.1200	A (1 0 1)
2.380515	37.7597	37.44	191	0.0800	A (0 0 4)
2.028429	44.6366	36.43	186	0.2600	Fe (1 1 0)
1.893746	48.0028	44.33	227	0.0800	A (2 0 0)

أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد عند سرعة الدوران 300rpm					
<i>D</i>	<i>2Theta</i>	<i>I(rel)</i>	<i>I(abs)</i>	<i>FWHM</i>	<i>h k l</i>
3.518911	25.2892	100.00	802	0.1400	A (1 0 1)
2.380958	37.7525	38.81	311	0.1200	A (0 0 4)
2.030406	44.5908	28.43	228	0.1200	Fe (1 1 0)
1.893879	47.9993	39.62	318	0.1600	A (2 0 0)
1.701409	53.8395	33.16	266	0.1400	A (1 0 5)
1.667941	55.0100	31.80	255	0.1200	A (2 1 1)
1.482349	62.6172	30.31	243	0.0600	A (2 0 4)
1.266013	74.9543	23.95	192	0.0800	R (3 2 0)

أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد عند سرعة الدوران 350rpm

<i>d</i>	<i>2Theta</i>	<i>I(rel)</i>	<i>I(abs)</i>	<i>FWHM</i>	<i>h k l</i>
3.513264	25.3305	100.00	1325	0.1200	A (1 0 1)
3.243978	27.4728	19.80	262	0.0800	R (1 1 0)
2.430325	36.9575	19.42	257	0.0800	A (1 0 3)
2.377405	37.8110	31.10	412	0.1000	A (0 0 4)
2.331508	38.5845	18.72	248	0.1200	A (1 1 2)
2.026722	44.6762	19.41	257	0.1000	Fe (1 1 0)
1.892357	48.0403	36.83	488	0.1400	A (2 0 0)
1.700474	53.8714	28.16	373	0.1400	A (1 0 5)
1.666796	55.0510	28.04	371	0.1600	A (2 1 1)
1.481313	62.6660	23.98	318	0.1400	A (2 0 4)
1.364488	68.7398	16.92	224	0.1800	A (1 1 6)
1.338632	70.2605	18.22	241	0.0600	A (2 2 0)
1.265157	75.0138	20.16	267	0.1200	A (2 1 5)
1.166743	82.6322	17.51	232	0.0400	R (3 2 1)

أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد عند سرعة الدوران 400rpm					
<i>d</i>	<i>2Theta</i>	<i>I(rel)</i>	<i>I(abs)</i>	<i>FWHM</i>	<i>h k l</i>
3.517184	25.3018	100.00	400	0.1400	A (1 0 1)
2.379251	37.7806	40.24	161	0.1200	A (0 0 4)
2.023055	44.5720	39.88	160	0.1600	Fe (1 1 0)
1.893844	48.0002	48.88	195	0.1600	A (2 0 0)
1.700793	53.8605	39.09	156	0.0800	A (1 0 5)
1.667824	55.0142	38.92	156	0.1000	A (2 1 1)
1.481543	62.6552	33.18	133	0.0800	R (0 0 2)

كما يمكن تلخيص البارامترات البنوية للعينات المدروسة بالجدول التالية:

الجدول (3): بارامترات الخلية الأولية للعينات من أجل طور *anatase*.

العينة	سرعة الدوران rpm	ثوابت الشبكة الأولية		حجم الخلية الأولية	حجم التبلور
		$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D$ (nm)
<i>TiO<sub>2</sub></i> النقي	250	3.7876	9.4283	135.2585	46.4699
90% <i>TiO<sub>2</sub></i>	250	3.7876	9.5355	136.7960	38.6515

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

<b>+ 10% Fe</b>	<b>300</b>	3.7861	9.5593	137.0300	40.6858
	<b>350</b>	3.7861	9.4513	135.4820	50.6190
	<b>400</b>	3.7876	9.4815	136.0210	44.7561

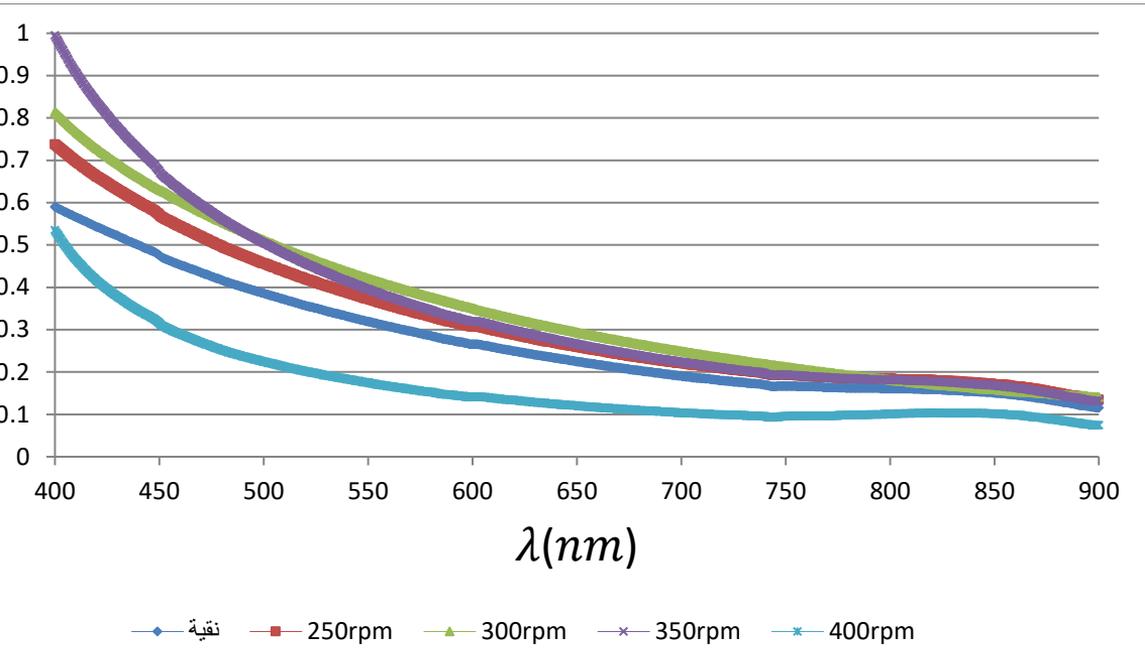
الجدول (4): بارامترات الخلية الأولية للعينات من أجل طور rutile.

العينة	سرعة الدوران rpm	ثوابت الشبكة الأولية		حجم الخلية الأولية	حجم التبلور
		$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D$ (nm)
<b>TiO<sub>2</sub> النقي</b>	<b>250</b>	4.5962	2.0962	44.2833	30.5021
	<b>250</b>	4.5092	2.0950	42.5973	38.8659
<b>90% TiO<sub>2</sub> + 10% Fe</b>	<b>300</b>	4.5962	2.0962	44.2833	28.4686
	<b>350</b>	4.5831	2.0950	44.0057	35.5918
	<b>400</b>	4.5929	2.0956	44.2073	20.3356

دراسة مخططات Vis – UV:

تمت دراسة الخصائص الضوئية لعينات أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  النقية والمشابة بالحديد بنسبة 10% عند سرع دوران مختلفة حيث درسنا الإمتصاصية ضمن المجال المرئي وتحت الأحمر القريب (400 – 900)nm. حيث تبين أن امتصاصية العينات تتناقص مع ازدياد الطول الموجي.

ويمثل الشكل (3) مخططات الامتصاصية لعينات أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد.



الشكل (3): مخططات الامتصاصية لعينات أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد.

كما يبين الجدول (5) متوسط قيم الامتصاصية، وأعلى وأدنى قيمة للامتصاصية من أجل عينات أكسيد التيتانيوم المشابة بالحديد وذلك ضمن المجال (400-900)nm وذلك ضمن المجال المرئي وتحت الأحمر القريب

الجدول (5): متوسط قيم الامتصاصية وأعلى وأدنى قيمة للامتصاصية من أجل عينات من أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد.

متوسط الامتصاصية (%)	أدنى قيمة للامتصاصية (%)	أعلى قيمة للامتصاصية (%)	سرعة الدوران (rpm)	عينة أكسيد التيتانيوم
26.92	11.6	59.0	250	النقية
31.65	13.5	73.8	250	المشابة بالحديد بنسبة (x=10%)
34.75	14.1	81.4	300	
34.64	13.2	99.5	350	
16.59	7.50	53.5	400	

حيث نلاحظ من الجدول (5) أن أعلى قيمة للامتصاصية من أجل جميع عينات أكسيد التيتانيوم

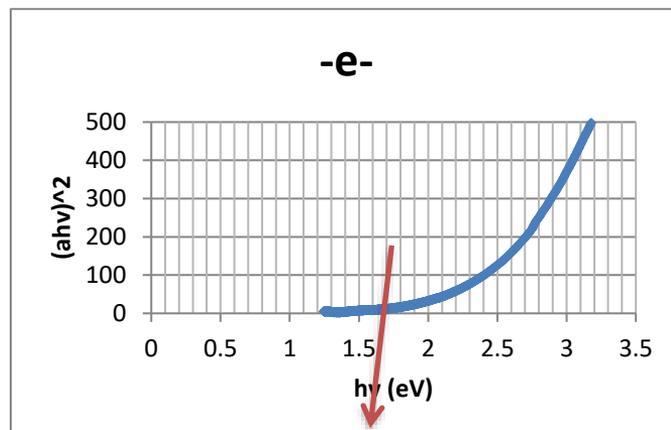
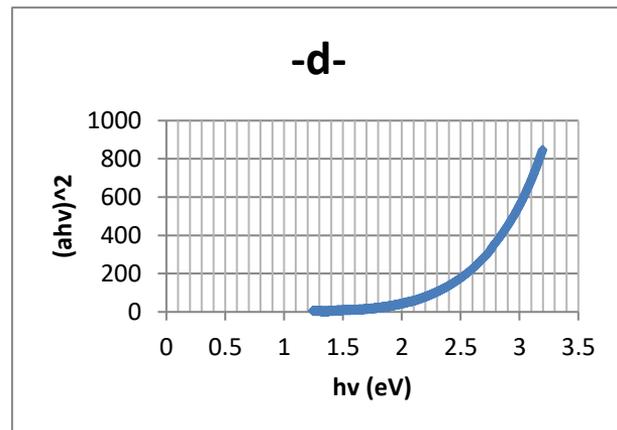
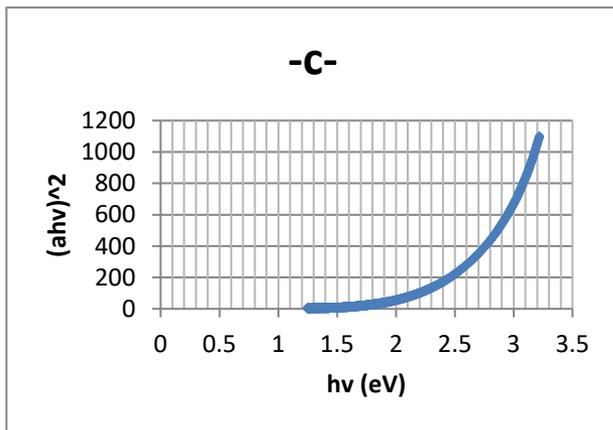
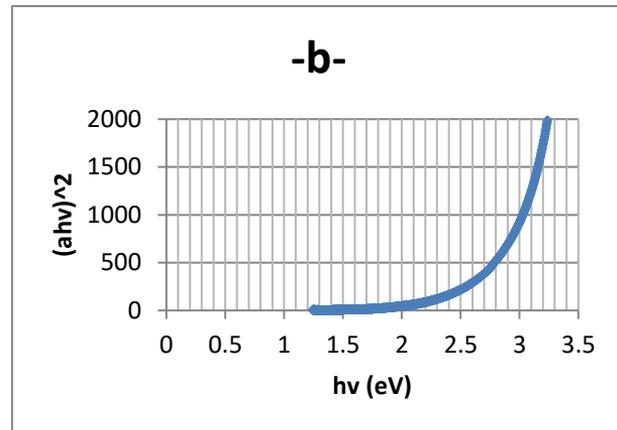
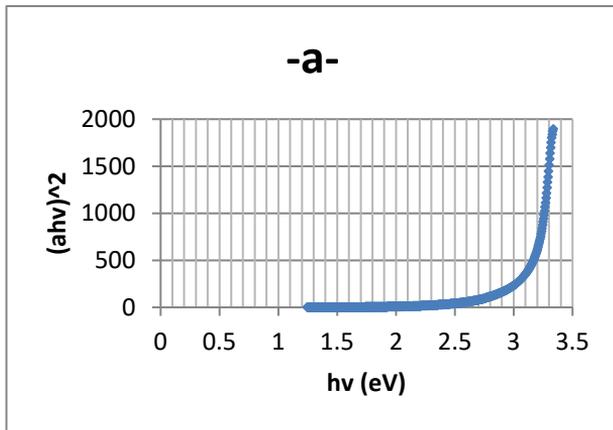
دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

بالحديد هي عند سرعة الدوران 350rpm هي ضمن المجال المرئي، كما أن أعلى قيمة لمتوسط الإمتصاصية من أجل جميع عينات أكسيد التيتانيوم المشاب بالحديد هي عند سرعة الدوران 300rpm.

كما تم استنتاج فاصل الطاقة المحظور ضمن المجال  $(300 - 900)nm$ . حيث تم حساب هذا المجال المحظور ( $E_g$ ) للعينات المحضرة من أجل الإنتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة باستخدام معادلة (Tauc) التالية:  $\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^r$  حيث  $\alpha = 2.303 \frac{A}{t}$  وحساب قيمة معامل الإمتصاص من العلاقة:  $\alpha = 2.303 \frac{A}{t}$  على اعتبار أن  $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$  هي امتصاصية القرص،  $t = 2mm$ : سماكة أقراص العينات المدروسة.

ويرسم تغيرات قيمة  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون الساقط  $hv$  يتم تحديد طاقة المجال المحظور  $E_g$  بالإستقراء وذلك بتمديد الجزء الخطي من المنحني الناتج ليلاقى محور الطاقة  $hv$ . لنحصل على المخططات المبينة بالشكل (4).

نلاحظ من هذه المخططات أن قيمة فجوة الطاقة من أجل أكسيد التيتانيوم النقي المحضر عند سرعة دوران 250rpm تكون في مجال الأشعة فوق البنفسجية ( $3.18eV$ ) وتتناقص عند الإشابة بالحديد لتصبح في مجال الضوء المرئي ( $2.95eV$ ) عند نفس سرعة الدوران السابقة. لتستمر قيمة هذه الفجوة بالتناقص حتى تصل إلى القيمة ( $2.499eV$ ) من أجل العينة المشابة بالحديد المحضرة عند سرعة دوران 400rpm. وهذا ما يتوافق مع نتائج [19].





الشكل (3-4): حساب فجوة الطاقة من أجل عينات أكسيد التيتانيوم النقي والمشاب بالحديد المحضر عند سرعات دوران مختلفة.

(a)  $TiO_2$  النقي عند سرعة دوران  $250rpm$  ، (b) المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $250rpm$  ، (c) المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $300rpm$  ، (d) المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $350rpm$  ، (e) المشاب بالحديد عند سرعة دوران  $400rpm$ .

#### الاستنتاجات والتوصيات:

➤ يمكن أن نستنتج من هذا البحث مايلي:

- 1- يمكن تحضير مركب  $TiO_2$  المشاب بالحديد عند نسبة إشابة  $x = 10\%$  ومن أجل سرعات دوران مختلفة ( $250, 300, 350, 400$ )rpm ولمدة  $5h$ .
- 2- تبين صور SEM لعينات أكسيد التيتانيوم تشكل حبيبات نانوية الحجم بشكل واضح متجانسة ومتبلورة بشكل جيد أبعادها أقل من  $100nm$  حيث تأخذ جميع الحبيبات شكلاً كروياً وتتجمع هذه الحبيبات على شكل كتل أو عنقايد، بما يتوافق مع مخططات XRD.
- 3- تبين مخططات XRD أن الخصائص البنيوية للمركب المحضر بطريقة الطحن بالكرات المعدنية كتابع لسرعة الدوران تتغير بسبب تأثير الأيونات الموجبة ( $Fe^{3+}$ )، حيث نلاحظ أن حجم البلور يتناقص عند إدخال شوارد الحديد إلى بنية أكسيد التيتانيوم وذلك بسبب نصف القطر الشاردي الصغير للحديد بالمقارنة مع شاردة التيتانيوم حيث

سرعة الدوران.  $Fe^{3+} = 0.64\text{\AA}$  ،  $Ti^{4+} = 0.68\text{\AA}$  ، ومن ثم يعاود حجم التبلور الازدياد مع زيادة

4- تبين نتائج  $UV - Vis$  أنّ قيمة فجوة الطاقة من أجل أكسيد التيتانيوم النقي المحضر عند سرعة دوران  $250rpm$  تكون في مجال الأشعة فوق البنفسجية ( $3.12eV$ ) وتتناقص عند الإشابة بالحديد لتصبح في مجال الضوء المرئي ( $2.875eV$ ) عند نفس سرعة الدوران السابقة. لتستمر قيمة هذه الفجوة بالتناقص حتى تصل إلى القيمة ( $2.499eV$ ) من أجل العينة المشابة بالحديد المحضرة عند سرعة دوران  $400rpm$ .

5- إن إمكانية الاستفادة من الخصائص الضوئية للمركبات المحضرة في تطبيقات التحفيز الضوئي وغيرها إضافةً إلى تأثير إدخال الحديد إلى بنية هذه المركبات على الخصائص الكهربائية والمغناطيسية يتطلب المزيد من الدراسة.

## References:

1. M. Sherif El-Eskandarany, (2009) Journal of Nanoparticles, Vol.2 pp14-22.
2. ص.نجاح، دراسة البنى النانومترية لأكسيد التيتانيوم: تطبيق الكهروكيميائية الضوئية، جامعة قسنطينة، 2015.
3. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA (2000) Titanium dioxide photocatalysis. J Photochem Photobiol C 1:1–21.
4. M.Yuji, M.Murakami, T.Shono, T.Hasegawa, T.Fukumura, M.Kawasaki, P.Ahmet, T.Chikyow, S.Koshihara, H.Koinuma, (2001) Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. Science **291**, 854.
5. N.Hong, J.Sakai, W.Prellier, A.Hassini, A.Ruyter, F.Gervais, (2004) Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO<sub>2</sub> thin films. Phys. Rev. B **70**, 195204.
6. J.Chen, P.Rulis, L.Ouyang, S.Satpathy, W.Y.Ching, (2006) Vacancy-enhanced ferromagnetism in Fe-doped rutile TiO<sub>2</sub>. Phys .Rev. B **74**, 235207.
7. J.Coey, A.Douvalis, C.Fitzgerald, M.Venkatesan, (2004) Ferromagnetism in Fe-doped SnO<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub> thin films. Appl. Phys. Lett. **84**, 1332.
8. S.Dhanapandian, A.Arunachalam, C.Manoharan, (2016) Highly oriented and physical properties of sprayed anatase Sn-doped TiO<sub>2</sub> thin films with an enhanced antibacterial activity. Appl.Nanosci. 6, 387.
9. S.Mugundan, B.Rajamannan, G.Virothagiri, N.Shanmugam, R.Gobi, P.Praveen, (2015) Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol–gel technique. Appl. Nanosci. **5**, 449.
10. X.Jianping, S.Shi, L.Li, X.Zhang, Y.Wang, X.Chen, J.Wang,

- L.Lv, F.Zhang, W.Zhong, (2010) Structural, optical, and ferromagnetic properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> films annealed in vacuum. J.Appl. Phys. **107**, 053910.
- 11.** A.Rumaiz, A.Bakhtyar, A.Ceylan, M.Boggs, T.Beebe, S.Ismat Shah, (2007) Experimental studies on vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO<sub>2</sub>. Solid State Commun. **144**, 334.
- 12.** M.Grecu, S.Constantinescu, D.Tărăbășanu-Mihăilă, D.Ghica, I.Bibicu, (2011) Spin dynamics in 57 Fe-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles. Phys. Status Solidi (b) **248**, 2927
- 13.** M.Grecu, D.Macovei, D.Ghica, C.Logofatu, S.Valsan, N.Apostol, G.Lungu, R.Negrea, R.Piticescu, (2013) Coenvironment and magnetic defects in anatase CoxTi<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders. Appl. Phys. Lett. **102**, 161909.
- 14.** V.Dinkar, S.Shridhar, (2016) Synthesis, characterization, and photocatalytic applications of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method. Appl. Nanosci. **6**, 965.
- 15.** L.Pereira, M.Nunes, O.Monteiro, A.Silvestre, (2008) Magnetic properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanopowders. Appl. Phys. Lett. **93**, 222502.
- 16.** T.Kaspar, T.Droubay, S.Heald, M.Engelhard, P.Nachimuthu, S.Chambers, (2008) Hidden ferromagnetic secondary phases in cobalt-doped ZnO epitaxial thin films. Phys. Rev. B **77**, 201-303.
- 17.** B.Rao, P.Jena, (2002) Giant magnetic moments of nitrogen-doped Mn clusters and their relevance to ferromagnetism in Mn-doped GaN. Phys. Rev. Lett. **89**, 185-504.
- 18.** Y.Zhang, Y.Shen, F.Gu, M.Wu, Y.Xie, J.Zhang, (2009) Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films. Appl. Surf. Sci. **256**, 85.
- 19.** Y.Hiromi, M.Harada, J.Misaka, M.Takeuchi, B.Neppolian, M.Anpo, (2003) Photocatalytic degradation of organic compounds

diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO<sub>2</sub> catalysts: Fe ion-implanted TiO<sub>2</sub>. Catal.Today 84, 191.

**20.** R.Dholam, N.Patel, M.Adami, A.Miotello, (2009) Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO<sub>2</sub> composite thin films photo catalyst. Int. J. Hydrogen Energy 34, 5337.

**21.** A.Calle, L.Sanchez, J.Arboleda, J.Beltran, C.Barrero, J.Osorio, K.Nomura, (2008) Mixtures of iron and anatase TiO<sub>2</sub> by mechanical alloying. Microelectron. J. 39, 1322.

**22.** M.Ikram, N.Niaz, N.Khalid, M.Ramzan, M.Imran, S.Ali, (2014) Tetra blended based hybrid bulk heterojunction solar cells. J.Ovonic Res. **10**, 257.

**23.** A.Ali, H.Zafar, M.Zia, I.Haq, A.Rehman Phull, J.Ali, A.Hussain, (2016) Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. Nanotechnol. Sci. Appl. **9**, 49.

**24.** J.Colmenares (2013) Ultrasound and photochemical procedures for nanocatalysts preparation: application in photocatalytic biomass valorization. J Nanosci Nanotechnol 13:4787–4798. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7567>

**25.** G.Chatel, S.Valange, R.Behling, J.Colmenares (2017) A combined approach using sonochemistry and photocatalysis: how to apply sonophotocatalysis for biomass conversion? Chem Cat Chem 9:2615–2621. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700297>

**26.** A.Kiss, R.Geertman, M.Wierschem et al (2018) Ultrasound-assisted emerging technologies for chemical processes. J Chem Technol Biotechnol 93:1219–1227. <https://doi.org/10.1002/jctb.5555>

**27.** A.Fujishima, K.Honda (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 238:37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

**28.** J.Colmenares, R.Luque, J.Campelo et al (2009) Nanostructured photocatalysts and their applications in the

photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview. *Materials (Basel)* 2:2228–2258.  
<https://doi.org/10.3390/ma2042228>

**29.** J.Colmenares, R.Luque (2014) Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem Soc Rev* 43:765–778. <https://doi.org/10.1039/C3CS60262A>

**30.** M.Hoffmann, S.Martin, W.Choi et al (1995) Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 95:69–96. doi:[10.1021/cr00033a004](https://doi.org/10.1021/cr00033a004)

**31.** T.Tong, J.Zhang, B.Tian et al (2008) Preparation of Fe(3+)-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *J Hazard Mater* 155:572–579.  
doi:[10.1016/j.jhazmat.2007.11.106](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.106)

**32.** A.Ibhadon, P.Fitzpatrick (2013) Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts* 3:189–218.  
<https://doi.org/10.3390/catal3010189>

**33.** J.Carneiro, S.Azevedo, F.Fernandes, E.Freitas, M.Pereira, C.Tavares, S.Lanceros-Méndez, V.Teixeira. (2014) Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by ball-milling process: the influence of process parameters on the structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties. *J Mater Sci* 49:7476–7488. DOI [10.1007/s10853-014-8453-3](https://doi.org/10.1007/s10853-014-8453-3).

**34.** N.Moalej, S.Ahadi, S.Sheibani, (2019) Photocatalytic degradation of methylene blue by 2w% Fe doped TiO<sub>2</sub> nano powder under visible light irradiation. *J of Ultrafine Grained and Nanostructured materials*. Tehran. Vol 52, No 2, , pp 133-141.

دراسة بعض الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق  
نانوية من أكاسيد التيتانيوم المشابة بالحديد

---