

تحضير مسحوق اوكسيد التيتانيوم النانومتري وترسيبه على شرائح من التيتانيوم

خالد كاطع حسن

وزارة التربية، المديرية العامة للمناهج

الخلاصة:

يهدف البحث الى تحضير مسحوق جسيمات ثاني اوكسيد التيتانيوم النانويه مختبريا بطريقة كيميائية اعتمادا على مبدأ البناء من القمة الى القاعدة ، واستخدام المسحوق المحضر لطلاء شرائح من التيتانيوم ودراسة خواصها للتطبيقات الطبية.

تم تحضير المسحوق عن طريق تفاعل ثلاثي كلوريد التيتانيوم مع هيدروكسيد الامونيوم وبظروف قياسية مناسبة من درجة الحرارة والضغط ، ومن ثم وضع ناتج التفاعل من العملية السابقة في جهاز يعمل بالموجات فوق الصوتية حيث تحول المحلول الى حالة غرويه لونه ابيض . تم إجراء الفحوصات التركيبية باستخدام تقنية حيود الاشعه السينيه وأظهرت النتائج عن وجود حبيبات ثاني اوكسيد التيتانيوم مع مخلفات من مركبات الامونيوم وكما أجرينا فحص للحجم الحبيبي لهذا السائل الرغوي وكان أحجام الحبيبات بالميكرومتر .

يوضع المركب المحضر من الخطوه السابقه في جهاز للطرد المركزي حيث نحصل على مسحوق ابيض رطب ومن ثم يجفف في فرن بدرجة حراره 100 درجة مئوية, اظهرت فحوصات مجهر القوه الذريه ان الحجم الحبيبي لمادة TiO_2 المحضرة كانت بحدود (80 – 60) نانومتر. طليت شريحة من التيتانيوم بطبقة رقيقة من المسحوق النانومتري المحضر وأجريت فحوصات التآكل للشريحة وتبين من خلال منحنيات الدائرة المفتوحة والتافل وجود تحسن في سلوك المعدن بعد طلاءه بالمسحوق أي زيادة في مقاومته للتآكل.

الكلمات المفتاحية: ثاني اوكسيد التيتانيوم , مسحوق نانوي, مواد طبية.

Preparation of Titanium dioxide Nano powder and deposits the powder on Titanium slides

Khalidah Gattaa Hasaan

Ministry of Education, Department General of Gurricula.

Abstract:

The research aims to prepare titanium dioxide (TiO_2) nanoparticle powder in a chemically based method depending on the principle of top-to-bottom construction, and to use the prepared powder to coat titanium strips and study their properties for medical applications.

The powder was prepared by the reaction of titanium trichloride with ammonium hydroxide and by appropriate standard conditions of temperature and pressure, and then put the reaction product from the previous process in an ultrasonic device where the solution turns into a colloidal white-colored state .

Synthetic tests were performed using X-ray diffraction technique, results showed the presence of titanium dioxide granules with residues of ammonium compounds, we also examined the granular size of this foam liquid and the particle sizes were in micrometers.

The prepared compound is placed in a centrifuge machine where we obtain a white powder and then dry it in a 100 ° C. The atomic force microscopy tests showed that the granular volume of the prepared TiO₂ was about 80-60 nanometers. A titanium strip was coated with a thin layer of the prepared nonmetric powder. The corrosion tests were performed for the slide. The curves of the open circuit and the tafel show an improvement in the metal behavior after coating with the powder, which increases its resistance to corrosion.

Keywords: TiO₂, Nanopowder, Biomaterials.

1. مقدمة

ويمتلك كل طور من هذه الاطوار ميزات وتطبيقات معينة [3,4].

يمتاز ثاني اوكسيد التيتانيوم العديد من الخواص المميزة مثل: التوافقية الاحيائية , وهومن اشباه الموصلات , ومقاومته للتآكل , قليل الكلفة لانه واسع الانتشار في الطبيعة , فضلا عن كونه عديم السمية [5].

يعد TiO₂ من المواد ذات التطبيقات الكثيرة فهو يستخدم كمادة مبيضة في صناعة الاصباغ و مواد التجميل , ومتحسسات الكشف عن الغازات وكذلك في طلاء العظام الداخلة في الزوارع الجراحية وغيرها [7].

لقد اتبعنا في هذا البحث طريقة التحضير الكيماوية حيث تكون حبيبات TiO₂ النانومترية بشكل عالق في محلول متجانس ومن أهم مميزات طريقة التحضير الكيماوية هي [8,9,10] :

- 1- تحتاج الى معدات واجهزة بسيطة .
- 2- قليلة الكلفة عند مقارنتها بالطرائق الأخرى مثل الطرق الفيزيائية .
- 3- لا تحتاج عند تحضيرها الى درجات حرارة مرتفعة .
- 4- امكانية اضافة ذرات لعناصر أخرى اي تطعيم المركب النانومتري المحضر .
- 5- كمية المنتج تكون كبيره مقارنة بالطرائق الأخرى .

6- امكانية التحكم بحجم الحبيبة , بتغيير ظروف التحضير مثل درجة الحرارة والضغط وتراكيز المواد الداخلة في عملية التحضير فضلا عن

أخذ علم النانوفي مجال المواد اهتماما واسعا في الاونة الاخيره بسبب التطبيقات الهائلة في الحقول المدني والعسكريه , يمكن تحضير جسيمات المواد بالحجم النانومتري بعدة طرائق اعتمادا على نوع المادة المراد تحضيرها وكذلك بحسب نوع الاستخدام لهذه المادة حيث ان المواد التي تدخل في التطبيقات الطبية والالكترونيات تحتاج الى ظروف تحضير عالية النقاوة تختلف عن المواد التي تدخل في التطبيقات الصناعية ويستخدم في تحضير المواد النانومترية احدى الطريقتين الاتيتين [1] .

1. طريقة التحضير من القمة الى القاعدة ويعني تصغير (تكسير) وحدات البناء حتى الوصول الى حجم النانومتر .

2. طريقة التحضير من القاعدة الى القمة ويعني بناء الوحدات الاساسيه للماده بأدخال ذرات او جزيئيه فردية في التفاعلات اللازمه لتكوين مواد كيميائية ومواد بايولوجية ثم ادخال هذه المواد المحضره في بناء مركبات نانومترية متكاملة [2] .

اولى الكثير من العلماء والعاملين في البحث العلمي في الاونة الاخيرة الاهتمام في انتاج وتطوير وتحسين خواص مصادر طاقة صديقة للبيئة لذلك وقد دفعهم هذا الى تحضير مواد ذات مواصفات جديدة عن طريق تحسين خواص مواد شائعة الاستخدام واحدى تلك المواد التي حصلت على الاهتمام هو ثاني اوكسيد التيتانيوم [3] .

من المعروف ان TiO₂ يوجد في ثلاث حالات بلورية Rutile ، anatase وبروكايت brookite

باقي العوامل مثل طريقة ومدة التسخين والتبريد خلال التحضير .

7- إمكانية تحضير أغشية رقيقة ومسحوق جاف من المحاليل المحضرة وبشكل بسيط.

2. الجزء العملي

اتبعنا في هذا البحث الطريقة الكيميائية باستخدام المحاليل لتحضير مسحوق TiO_2 . تم استخدام عدد من الاجهزة في عملية التحضير مثل : مسخن حراري مع محرك مغناطيسي نوع (CHEMAT) , ميزان حساس نوع (SARTORIUS) , حمام مائي يعمل بالموجات فوق الصوتية نوع (MEMMERT) , جهاز طرد مركزي مختبري نوع (BINDER) , فرن تجفيف نوع (MEMMERT) , منظومة قياس التآكل نوع (PARSTAT 2273) من شركة (prinkton) الاميركيه , جهاز مجهر القوة الذرية AFM نوع (AA3000) واجريت الفحوصات التركيبية باستخدام جهاز حيود السينيه XRD من شركة (SHIMADZU) .

طريقة العمل :

تمت عملية تحضير مسحوق ثاني أوكسيد التيتانيوم النانومتري بمرحلتين :

المرحلة الأولى: هي تحضير المسحوق من اضافة 40 مللتر من محلول $TiCl_3$ المختبري من شركة (Ridel- dehaen) و 120 مللتر من محلول هيدروكسيد الامونيوم المختبري من شركة (BDH) كان ناتج عملية التفاعل هو مسحوق ابيض من TiO_2 يكون عالقاً في محلول مائي من كلوريد الامونيوم وتتم هذه العملية من خلال جعل المحلول قاعدي ودرجة حرارته 60 درجة سيليزيه, يكون لون المحلول الأولي عند بدء التفاعل اسود ويتغير تدريجياً الى اللون الأبيض وهو مؤشر أولي على وجود دقائق عالقة في المحلول من TiO_2 .

المرحلة الثانية : اجريت في هذه المرحلة الخطوات التالية :

1- وضع المحلول المحضر من الخطوة السابقة في جهاز الموجات فوق الصوتية ولمدة عشر ساعات حيث تم الحصول على محلول غروي متجانس ابيض اللون .

2- وضع المحلول الغروي في جهاز للطرد المركزي بغية فصل المسحوق العالق عن باقي المحلول

وكذلك لفصل الحبيبات بعضها عن بعض وفق الحجم الحبيبي.

3- يجفف المسحوق المستخلص من المرحلة السابقة بدرجة حرارة (100-120) درجة سيليزية في حاوية زجاجية.

4- تم ترسيب اوكسيد التيتانيوم المحضر على شريحة زجاجية وشريحة من التيتانيوم وذلك بطريقة الغمر داخل الحاوية الزجاجية في الخطوة السابقة حيث تتعرض الشرائح الى مسحوق TiO_2 واجريت فحوصات تركيبية بتقنية حيود الاشعة السينيه XRD وكذلك اجريت فحوصات بتقنية مجهر القوة الذرية AFM .

5- تم تحضير محلول من اللعاب يحاكي لعاب الانسان لغرض دراسة تاثيره على عنصر التيتانيوم النقي وكذلك التيتانيوم المطلي بطبقة رقيقة من أوكسيد التيتانيوم النانوي.

6- تم غمر عينة من التيتانيوم النقي في سائل اللعاب الصناعي المحضر وكذلك عينة من التيتانيوم المطلية وأجريت فحوصات التآكل على العينتين.

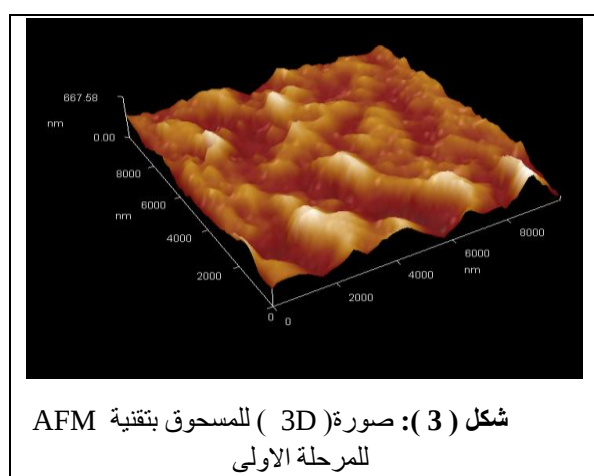
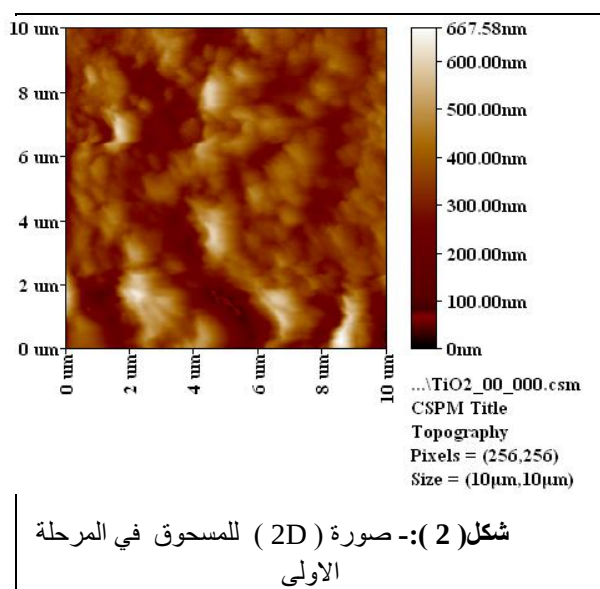
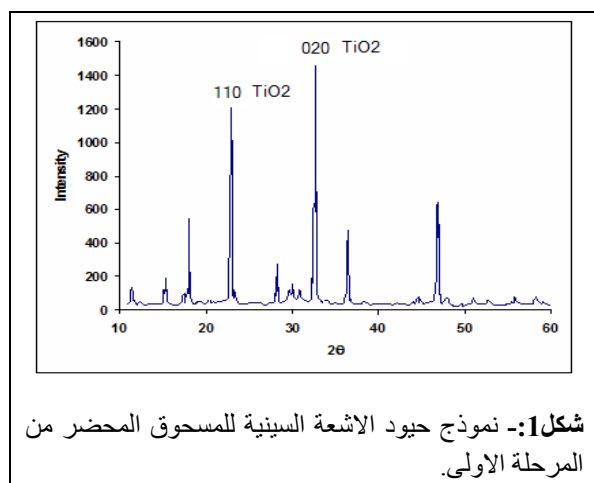
3. النتائج ومناقشتها:

بينت نتائج الفحوصات التركيبية التي تمت باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) للمسحوق المحضر في المرحلة الاولى ظهور قمم لمسحوق TiO_2 بالانعكاسات (020 , 110) وهذه تتطابق مع القيم المرجعية البطاقة رقم 21-1236 ICDD ويبين الشكل (1) وجود قمم أخرى تمثل مركبات الامونيوم ذات الرائحة المميزه , وبينت فحوصات المجهر القوة الذرية (AFM) الحجم الحبيبي للمسحوق العالق هو بحدود (2) ميكرومتر الاشكال (3,2) .

وبمثل الشكل (4) فحوصات حيود الاشعة السينية لمسحوق TiO_2 المستخلص من المرحلة الثانية وهو يتطابق مع نتائج الباحثين [5, 6] فضلا عن البطاقة السالفة الذكر وحسب الانعكاسات التالية (110, 021 , 020) .

نلاحظ من الاشكال (5,6) الذي يمثل صورة للمسحوق باستخدام تقنية AFM بان الحجم الحبيبي للمسحوق هو بحدود (80-60) نانومتر مع وجود لحبيبات لازالت ضمن الحجم الميكروي.

كونت جدارا متراصا على سطح العينة جعلتها محمية من جهد التآكل الناشئ عند غمر العينة في سائل الاختبار:



تم ترسيب غشاء رقيق على شريحة من التيتانيوم والغاية من استخدام شريحة التيتانيوم هو دراسة امكانية تحسين الخواص البايولوجية لهذا العنصر وأظهرت نتائج فحوصات التآكل ظهور تحسن كبير في مقاومة سطح معدن التيتانيوم نتيجة طلاءه بطبقة رقيقة من TiO_2 النانوميتري وتبين الاشكال 8,9,10,11 ان قيمة معدل التآكل السنوي هي 2.5×10^{-2} قبل الطلاء واصبح بعد الطلاء 1.06×10^{-2} ونلاحظ ايضا ان المعدن استطاع وبصورة كبيرة حماية سطحه بسبب وجود طبقة الطلاء العازلة التي تحميه من اي جهد خارجي.

ان طريقة رسم منحنى الاستقطاب بواسطة جهاز المجهاد الساكن تعتمد اساسا تعتمد على قيمة الجهد اولا بين القطب العامل وقطب المقارنة عندما لا يكون هناك أي تيار في الدائرة الخارجية اي عندما تكون الدائرة مفتوحة (open circuit) ويسمى هذا الجهد بجهد التآكل أو جهد الدائرة المفتوحة .

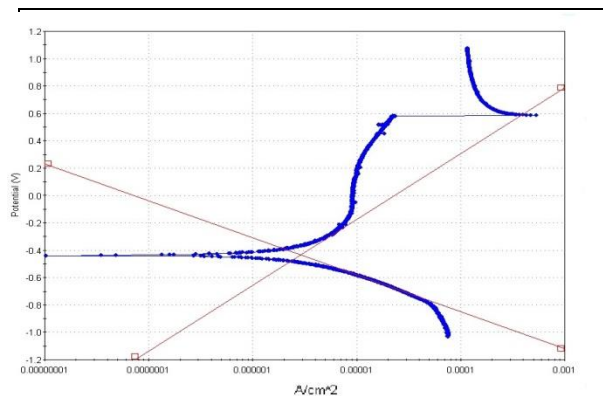
ولاجل تعيين جهد الدائرة للنماذج المطلوبة وغير المطلوبة من شريحة التيتانيوم تم غمر العينة في محلول اللعاب الصناعي الذي تم تحضيره مختبريا لاجاد حالة التوازن بين النماذج والمحلول الالكتروليتي. اذ تمت قراءة قيم التغيير في الجهد مع الزمن ولمدة ساعة.

لقد بين منحنى ناقل شكل (7 و 8) ان لشريحة التيتانيوم النقية كثافة تيار تآكل I_{corr} مقداره $(1.4 \times 10^{-6} A/cm^2)$ وهي قيمة مقارنة مع قيم كثافة التيار المنشورة [11] في وسط التآكل نفسه (اللعاب المحضر مختبريا) .

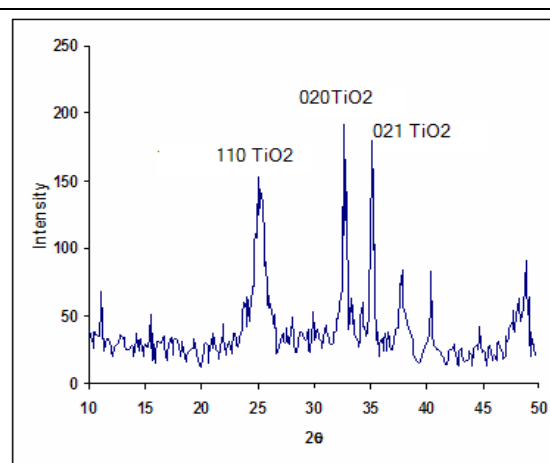
أما قيمة E_{corr} فكانت $(-435 mv)$ وقد تحسنت هذه المعطيات كثيرا بعد طلاء العينة بالمسحوق النانوميتري حيث اصبحت أكثر مقاومة للتآكل وهذا واضح من قيمة تيار التآكل الواطئة $(10^{-6} A/cm^2)$ 1.2 كما نلاحظ من الشكلين (7 و 8) .

ان قيمة E_{corr} قد تحولت من $(-435.5 mv)$ الى قيمة $(69.4 mv)$ وهو تحول مهم يشير الى ان سلوك التيتانيوم بعد طلاءه بمسحوق TiO_2 قد تحول باتجاه العناصر النبيلة مثل الذهب والبلاتين.

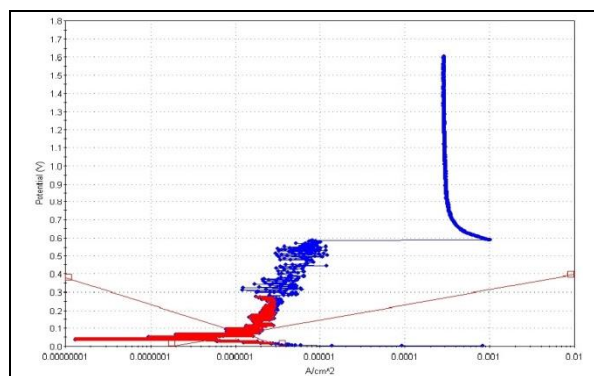
يبين الشكلين (9,10) ان جهد الدائرة المفتوحة لسبيكة التيتانيوم هو بحدود $827 mv$ وأن عملية طلاء طبقة من TiO_2 تحول هذا الجهد الى حوالي $(-88.4 mv)$ اي انه تحول المادة باتجاه الموجب وهي صفة مهمة للمواد ذات المقاومة العالية للتآكل وهذا يعود ان طبقة TiO_2 ذات الحجم الحبيبي الصغير قد



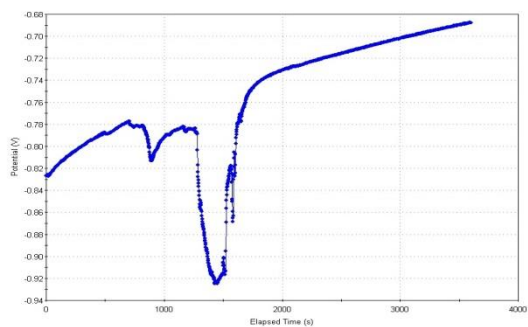
شكل (7): فحوصات (Tafel) لشريحة التيتانيوم النقية



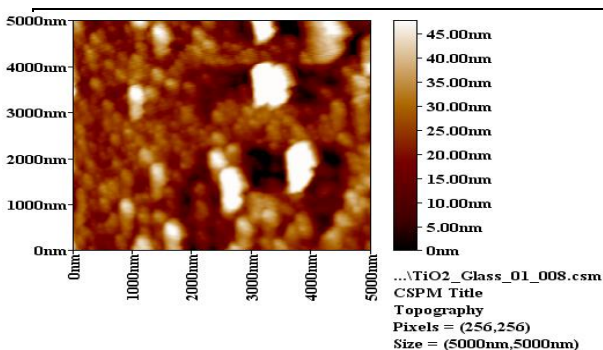
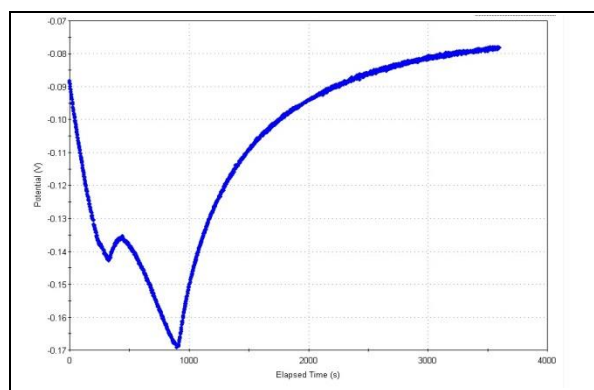
شكل (4): نموذج حيود الأشعة السينية للمسحوق المحضر من المرحلة الثانية



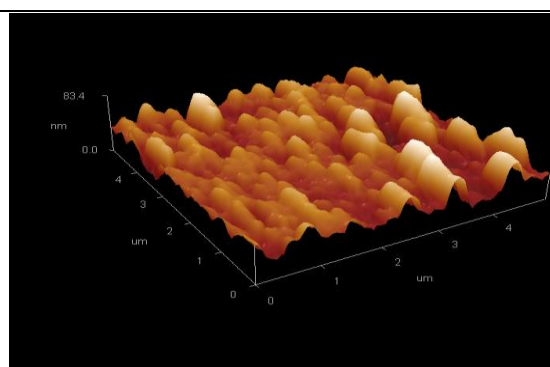
شكل (8): فحوصات (Tafel) لشريحة التيتانيوم المطلية بمسحوق TiO_2



شكل (9): فحوصات الدائرة المفتوحة لشريحة التيتانيوم النقي



شكل (5): صورة (2D) للمسحوق بتقنية AFM للمرحلة الثانية



شكل رقم (6): صورة (3D) للمسحوق بتقنية AFM للمرحلة الثانية

[3] R.Vijayalakshmi and V.Rajendran "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods " Archives of Applied Science Research ,Vol. 4, No. 2, 2012.

[4] M.Hema,A.Yelil Arasia,P.Tamilselvia and R.Anbarasanb "Titania Nanoparticles Synthesized by SOL—GEL Technique" Chem Sci Trans 2013,2(1),239-245.

[5] Ajay Sharma,R.K.Karn and S.K.Pandiyani "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by SOL- GEL method and their Characterization"Journal of Basic and Applied Engineering Research "Vol. 1, No 9, 2014.

[6] V.Vetrivel, Dr.K.Rajendran and V.Kalaiselvi."Synthesis and Characterization of pure Titanium Dioxide Nanoparticles"ACTA Vol. 129 ,2106 .

[7] Suresh Sagadevan "Synthesis and electrical properties of TiO₂ nanoparticles "American Journal of Nanoscience and Nanotechnology.Vol. 1,No 1, 2013.

[8] Antoine R.M.Dalod and Lars Henriksen "Functionalized TiO₂ Nanoparticles by single- step hydrothermal synthesis " Beilstein J.Nanotechnology , Vol. 8 , 2017 .

[9] Diebold , V, , " The Surface Science of titanium dioxide " Surf Sci . Rep, 28 ,2003 Md. Ashraful Islam and Mir Julfiker Haither "Optical and Structural Characterization of TiO₂ Nanoparticles "Vol. 3 ,2012 .

[10] Huipan, Xaio Dang, Shasha and Zhijun Zhang "preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles surface and modified by octadecyltrimethoxysilane ",Indian Journal of Engineering &Materials Sciences , Vol. 20 , 2013 .

[11] M Kulkarni , A Mazare and M Mozetic "Titanium nanostructures for biomedical applications" Nanotechnology 26 , 2015.

شكل (10) : فحوصات الدائرة المفتوحة لشريحة التيتانيوم المطلية بمسحوق TiO₂

4. الاستنتاجات

1. حضر مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم النانومتري بالطريقة الكيمائية بسبب كونها قليلة الكلفة ولا تحتاج الى تقنيات متقدمة .
2. أستخدمت طريقة تصغير الحبيبات (Top Down) للوصول الى الحجم النانوي بحيث ان لكل من درجة الحرارة وزمن التفاعل للمواد الاولية تأثير كبير في الوصول الى النتائج المرجوة.
3. ان مسحوق ثاني اوكسيد التيتانيوم المحضريحتوي على حبيبات بالحجم ليست بالحجم النانومتري وللتخلص من هذه الحبيبات تحتاج العملية الى زيادة المدة الزمنية لعملية فصل وتكسير الحبيبات بأجهزة الطرد المركزي وحمام الموجات فوق الصوتية.
4. ان المسحوق المحضر يجمع في ورق زجاجي وهو يمثل الجزء الاثقل لان جزء من المسحوق الخفيف والذي يمثل الحجم النانومتري يتطاير خلال عملية الحرق.
5. بينت فحوصات حيود الاشعه السينيه ان المسحوق المحضر هو ثاني اوكسيد التيتانيوم كما اظهرت تحاليل مجهر القوة الذرية ان الحبيبات هي بالحجم النانومتري.
6. ان عملية طلاء عينات التيتانيوم بالمسحوق المحضر تحتاج الى تطوير عن طريق تصنيع منظومة مغلقة يمنع المسحوق المحضر من التطاير في أجواء المختبر.
7. أجريت فحوصات التآكل على المعدن المطلي بالمسحوق المحضر وأظهرت نتائج الفحص تحسن كبير في سلوك المعدن بعد طلاءه بالمسحوق من حيث مقاومته للتآكل عند استخدامه في التطبيقات الطبية.

5. المصادر

- [1] Ali visatos, A. P." Nanocrystals: Building Blocks for Modren Materials Design" Endeavour 1997,21,56-60 .
- [2] Xioobo , C. and S.S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterial synthesis , Properties Modifications and application " Chem Rev , 107 : 2007 .