

دراسة تأثير إضافة أوكسيد التيتانيوم على الخواص البصرية للألياف (PAN)

ندى عبد نصيف^{1*} ، نيران فاضل عبد الجبار²

1. قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق

2. قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق

البحث مستل من رسالة الباحث الأول

E-mail¹ : NANueps88@st.tu.edu.iq

E-mail² : niran.fadhil64@tu.edu.iq

مستخلص:

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية ألياف البولي أكريلونتريل (PAN) النقية والمشوبة بأوكسيد التيتانيوم (TiO₂) بنسبة تشويب بلغت 0.5 wt %، والمترسبة على قواعد زجاجية ضمن مدى الأطوال الموجية (250–1100 nm) باستخدام تقنية الغزل الكهربائي (Electrospinning) وأظهرت النتائج زيادة الامتصاصية عند التشويب بأوكسيد التيتانيوم وارتفاع معامل الامتصاص مقارنة بالألياف النقية و لوحظ انخفاض النفاذية مع إضافة أوكسيد التيتانيوم وانخفاض فجوة الطاقة من (3.78–3.88 eV) عند التشويب كذلك زيادة معامل الخمود عند التشويب. وتشير هذه التحسينات في الخصائص البصرية إلى إمكانية استخدام هذه الأغشية في تطبيقات الأجهزة الإلكترونية الضوئية والخلايا الشمسية. الكلمات المفتاحية: بوليمر PAN، أوكسيد التيتانيوم، الخواص البصرية، الغزل الكهربائي.

Study of the Effect of Titanium Oxide Addition on the Optical Properties of PAN Fibers.

Nada Abd naseef^{*1} , Niran Fadhil Abduljabbar^{*2}

1-Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University, Iraq.

2-Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University, Iraq.

This paper is extracted from the first author's thesis

Abstract :

The optical properties of pure polyacrylonitrile (PAN) nanofiber films and those doped with titanium dioxide (TiO₂) at a doping ratio of 0.5 wt% were investigated. The films were deposited on glass substrates within the wavelength range of 250–1100 nm using the electrospinning technique. The results showed an increase in absorbance upon doping with titanium dioxide, accompanied by a higher absorption coefficient compared to pure PAN fibers. A decrease in transmittance was also observed with the addition of TiO₂. Moreover, the optical band gap decreased to the range of 3.78–3.88 eV upon doping, along with an increase in the extinction coefficient. These enhancements in optical properties indicate the potential applicability of these films in optoelectronic devices and solar cell applications.

Keywords: PAN polymer, titanium dioxide, optical properties, electrospinning.

1. مقدمة Introduction:-

تُعدّ الأغشية الرقيقة طبقات ذات سُمك نانوي يتراوح ما بين (1-100) nm [1]، وتُرسب عادةً على قواعد مختلفة مثل الزجاج، السيليكون، الألمنيوم، والكوارتز بهدف تحسين وتطوير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد [2]. يمكن تحضير الأغشية الرقيقة باستخدام عدة طرائق، مثل التبخير بالليزر النبضي (Pulse Laser Evaporation)، والتبخير بالمقاومة (Resistive Heating)، إضافة إلى طرائق التريذ مثل التريذ بالتيار المستمر (DC Sputtering) والتريذ بالحزمة الأيونية (Ion Beam Sputtering). والرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)، والترسيب بالحمام الكيميائي (Chemical Bath Deposition)، وكذلك طريقة السول-جيل (Sol-Gel) [3]. اعتمد هذا البحث على تقنية الترسيب باستخدام الغزل الكهربائي (Electrospinning)، وهي تقنية اكتسبت أهمية كبيرة خلال العقود الأخيرة نظراً لفعاليتها ومرونتها في تصنيع طبقات من الألياف النانوية. إذ تتيح هذه الطريقة إنتاج هياكل ليفية نانوية عبر عملية بسيطة تُنفذ بخطوة واحدة، مع إمكانية التحكم الدقيق بأقطار الألياف التي تتراوح من بضعة عشرات من النانومترات وحتى مئات النانومترات. تُعدّ ألياف بولي أكريلونيتريل (Polyacrylonitrile - PAN) النانوية المُحضرة بالغزل الكهربائي أساساً مهماً في تصنيع ألياف الكربون المستمرة، والمواد البصرية والحساسة، والمركبات النانوية، وهياكل الأنسجة، وتطبيقات التّمام الجروح، وأنظمة إيصال الدواء، ومواد الترشيح، والمواد الوقائية، والمنسوجات الذكية [4]. يعتمد

المبدأ الأساسي للغزل الكهربائي على إنشاء فرق في الجهد الكهربائي بين طرف الإبرة التي يمر عبرها محلول البوليمر وبين المُجمّع المؤرّض الذي تترسب عليه الألياف. يؤدي تطبيق فولتية عالية على الإبرة المشحونة بشحنة موجبة مقابل مُجمّع ذي شحنة سالبة إلى تكوين مجال كهربائي قوي بينهما، مما يجبر محلول البوليمر على التمدد والانفداع مكوناً خيطاً دقيقاً يتصلّب عند وصوله إلى المجمع، لتتشكل في النهاية الألياف النانوية [5]. في هذا البحث تم استخدام ألياف بولي أكريلونيتريل (Polyacrylonitrile - PAN) النانوي الذي يتكوّن من سلسلة طويلة من مونومرات الأكريلونيتريل $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})]_n$ ، ويتميّز بخصائصه الميكانيكية والكهربائية والبصرية الجيدة، فضلاً عن قابليته الممتازة لعملية الغزل الكهربائي. وتولد مجموعات النيتريل في تركيب البولي أكريلونيتريل قوى ترابط جزيئية بينية قوية، مما يُسهم في منحه استقراراً كيميائياً جيداً ومقاومةً عاليةً للتفاعلات الكيميائية. [6]. حظي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) بأهتمام واسع في الأبحاث العلمية وذلك لما له من خصائص مميزة، فهو يعتبر شبه موصل مثالي بالإضافة الى كونه غير سام كيميائياً، وهو من اشباه الموصلات ذات النوع السالب (n-type). وله فجوة طاقة تتراوح بين (3.04 - 3.64) eV، ويستخدم أوكسيد التيتانيوم كطلاء في معظم الألياف البصرية وذلك بسبب معامل انكساره العالي الذي يعطي لمعان للطلاء [7]. هناك عدة تطبيقات لثنائي أوكسيد التيتانيوم فهو يستخدم في الدوائر المتكاملة وفي اشباه الموصلات إضافة الى استخدامه في التطبيقات الطبية [8].

t سمك الغشاء.

اما معامل الخمود (k) فيحسب من المعادلة
الآتية [9]:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad (4)$$

حيث ان: k معامل الخمود؛ α معامل الامتصاص؛
 λ الطول الموجي.

كما وقد تم حساب فجوة الطاقة البصرية
للاتنقالات الالكترونية المباشرة المسموحة للاغشية
المحضرة بتطبيق المعادلة (4) والتي عندها تكون
قيمة الثابت $r = 1/2$ ويمكن كتابتها بالشكل
التالي [13]:

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

حيث ان: α : معامل الامتصاص؛ B: ثابت؛ E_g :
فجوة الطاقة البصرية؛ n: ثابت يأخذ القيمتين 1/2
او 2 ويعتمد على نوع الانتقالات الالكترونية؛ h:
ثابت بلانك.

3. الجزء العملي Experimental Work

تم شراء مسحوق بولي أكريلونيتريل (PAN)،
ذو الصيغة الخطية $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CN})]_n$ ، بمتوسط
وزن جزيئي (M.w= 150,000g/mol) من شركة
Sigma-Aldrich، وثنائي ميثيل فورماميد (DMF)
ذو الصيغة الخطية $\text{H.CO.N}(\text{CH}_3)_2$ بمتوسط وزن
جزيئي (M.w = 73.10 g/mol) من شركة THOM-
AS BAKER، وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ذو
لون أبيض وبنقاوة عالية بلغت 99.9%. ومجهز
من شركة Hongwu International Group Ltd،

2. الجانب النظري

Theoretical aspect

تتميز الخصائص البصرية لأي مادة اعتماداً على
ما يحدث للضوء عند سقوطه عليها كالأمتصاصية
(Absorptin)، والنفاذية (Transmission)،
والانعكاسية (Reflectance)، ومعامل الامتصاص
(Absorption coefficient)، فالنفاذية ((Trans-) T
mittance تعرف بأنها النسبة بين الطاقة الضوئية
التي تنفذ من السطح الى الطاقة الضوئية الساقطة
على السطح، وترتبط بعلاقة مع الامتصاصية كما
موضح بالعلاقة ادناه [9، 10]:

$$T = e^{-2.303A} \quad (1)$$

حيث ان: T النفاذية؛ A الامتصاصية.

ويحصل إمتصاص المادة للضوء عند سطح
نموذج الاغشية أو في داخله، وتعرف الإمتصاصية
(A) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الذي يمتصه
الغشاء (I_A) إلى شدة الإشعاع الساقط على الغشاء
(I_0)، وهي كمية خالية من وحدات القياس،
وتعطى بالعلاقة الآتية [11، 12]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (2)$$

حيث ان: A الامتصاصية؛ I_A شدة الإشعاع
الذي يمتصه الغشاء؛ I_0 شدة الإشعاع الساقط على
الغشاء.

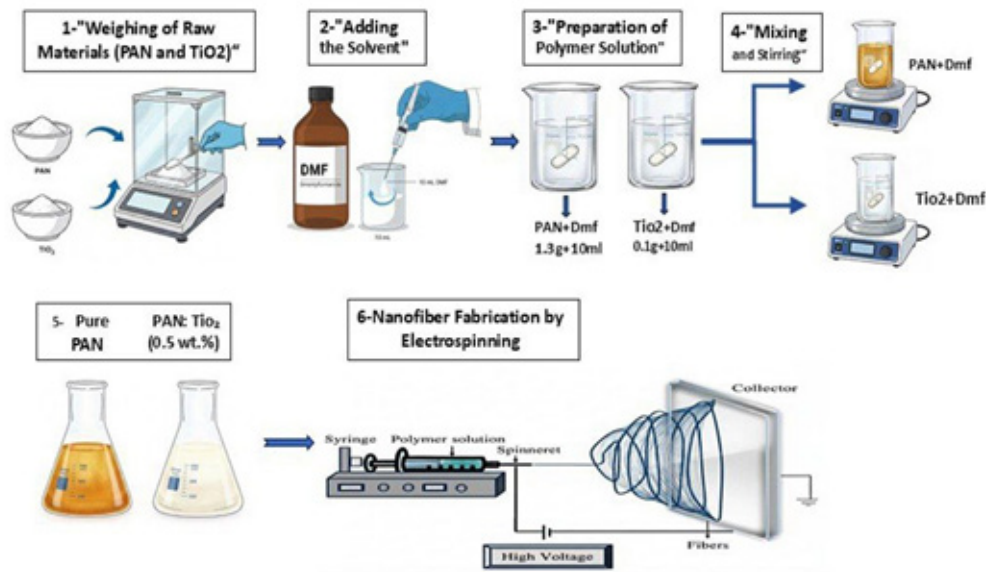
أما معامل الامتصاص (α) الذي يقاس
بوحدة (cm^{-1}) يمكن حسابه بالمعادلة الآتية [11]:

$$\alpha = (2.303) \frac{A}{t} \quad (3)$$

حيث ان: α معامل الامتصاص؛ A الامتصاصية؛

40kv)، ومعدل تدفق المحلول البوليمري هو (0.2ml/h) والمسافة الفاصلة بين الإبرة والمجمع هي (16 cm) جمعت الألياف النانوية على صفيحة من الألمنيوم والتي عملت كمجمع مستو متصل بالقطب الأرضي. كانت جميع الظروف ثابتة طوال عملية تصنيع الألياف النانوية. تم ترسيب الألياف على ركائز من الزجاج. لتحضير الألياف النانوية المشوبة من (PAN: TiO₂) تم خلط (0.1g) من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ في (10 ml) من (DMF) وحرك الخليط لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك أضيفت الجسيمات النانوية بنسبة تشويب قدرها (0.5 wt%) إلى المحلول البوليمري PAN النقي المحضر سابقاً والشكل (1) يبين ملخص لخطوات العمل. تم توصيف الخصائص البصرية للعينات المحضرة.

أستخدم ماء منزوع الأيونات والإيثانول في مراحل التنظيف لضمان إزالة الشوائب ونقاء الركائز. تم تحضير محلول PAN عن طريق إذابة 1.3 g من البولي أكريلونيتريل PAN في 10 (ml) من DMF. حرك الخليط لمدة ساعتين عند درجة حرارة 75°C وبسرعة (500-1000) دورة بدقيقة لضمان الحصول على محلول بوليمري متجانس. ثم تم نقل المحلول إلى حقنة ذو سعة (5 ml) زودت المحقنة بإبرة من الفولاذ المقاوم للصدأ قياس (27 G). تضمنت عملية الغزل الكهربائي مضخة حقنة، ومجمعاً، ومصدر طاقة عالي الجهد قادر على إنتاج جهد تيار مستمر. تم توصيل المجمع وهو قرص معدني، بالطرف السالب لمصدر الطاقة، بينما تم توصيل الإبرة بالطرف الموجب. من ثم ثبتت الركائز على لوح التجميع أجريت عملية الغزل الكهربائي تحت الظروف التالية: جهد كهربائي عالي قدرة (32-



الشكل (1) ملخص صور لخطوات العمل .

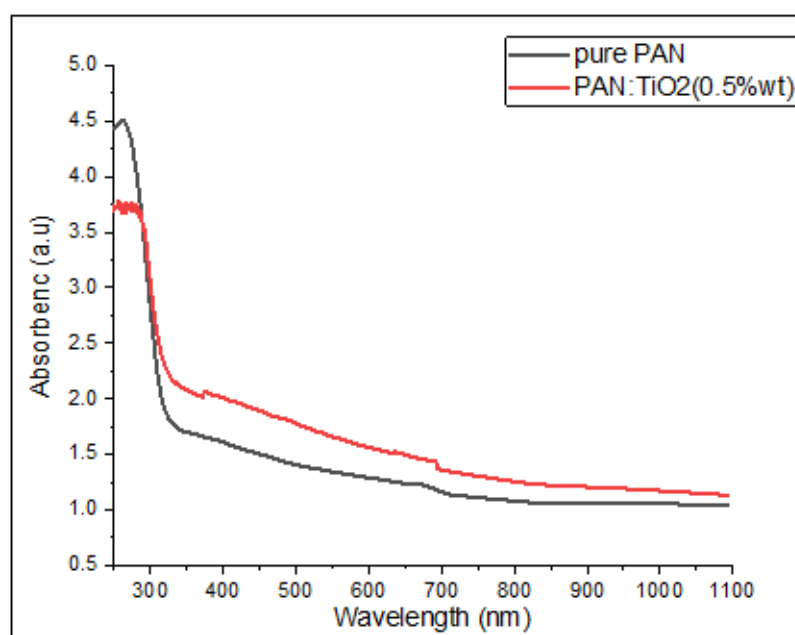
يبين الشكل (2) طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي، للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من (TiO_2) والمرسبة على قواعد زجاجية، يلاحظ من الشكل زيادة في الامتصاصية عند التشويب كما يتبين ان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي، وهذا يعني ان قيمة الامتصاصية تتناسب طردياً مع التشويب وعكسياً مع الطول الموجي، ويعزى ذلك الى المستويات الموضوعة التي تكونت بفعل الذرات الشائبة من (TiO_2) في المادة الأساس بين حزمتي التكافؤ والتوصيل. وهذا يتفق مع الباحث [14].

4. النتائج والمناقشة

(Results and discussion)

1-4 الامتصاصية Absorbance :

في هذا البحث تم استخدام جهاز مطياف بصري من نوع (UV-1800) - UV-Visible spectrophotometer المجهاز من قبل شركة (Shimadzu) اليابانية. وهو يقيس طيف الامتصاصية وطيف النفاذية، ضمن مدى الأطوال الموجية من nm (200-1100) وهو جهاز من النوع ذو الحزمتين، فهو يحتوي على مصدرين من شمعتين ضوئيتين من الديتيريوم والتنكستن.



الشكل (2): طيف الامتصاصية للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أوكسيد التيتانيوم.

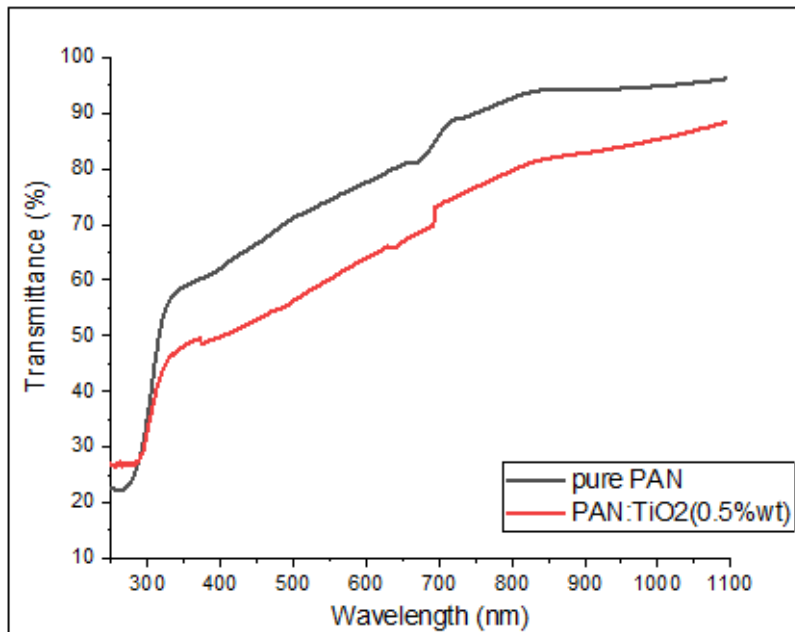
قواعد زجاجية، ويوضح الشكل (3) مخطط لطيف النفاذية نسبة الى الطول الموجي، حيث تشكل فيها نسبة النفاذية للألياف (pure PAN) النقية تفوق

2-4 النفاذية Transmittance :

تمت دراسة طيف النفاذية للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5 wt %) من (TiO_2) والمرسبة على

بينهما عكسي. ان النفاذية قلت عند التشويب وقد يعود ذلك لما يمتلكه أكسيد التيتانيوم من خصائص تختلف عن خصائص المادة وهذا يتفق مع الباحث [15].

(95%)، وبعدها حصل تناقصاً في طيف النفاذية حيث وصلت قيمة النفاذية للألياف (PAN:TiO₂) المشوبة بنسبة (0.5%) من (TiO₂) الى أكثر من (80%) تقريباً وقد يعود ذلك الى زيادة سمك الغشاء بسبب التشويب ب (TiO₂) ، أي التناسب



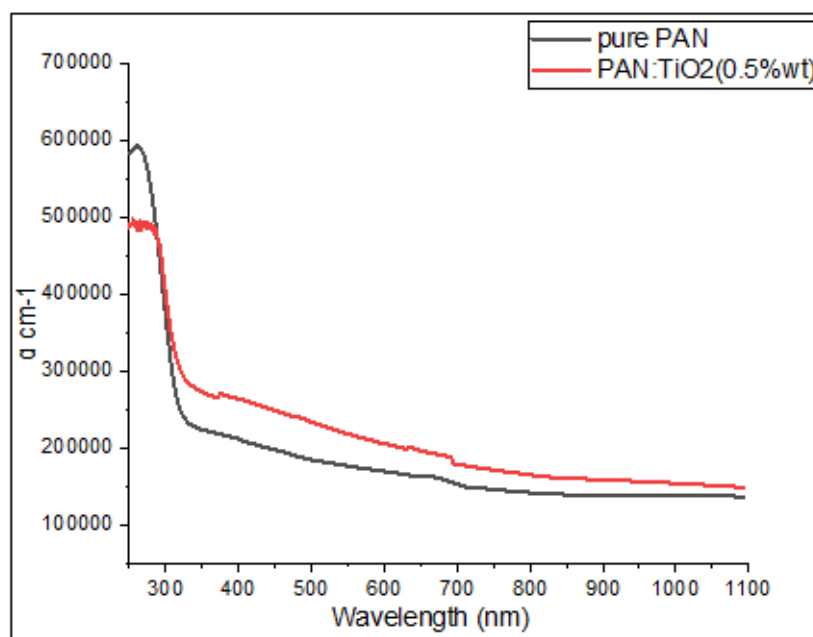
الشكل (3): طيف النفاذية للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أكسيد التيتانيوم.

الامتصاص عند التشويب (0.5%) ، وتعزى الزيادة في معامل الامتصاص الى النقصان في فجوة الطاقة وحصول الانتقالات المباشرة. وهذا يتفق مع الباحث [16].

3-4 معامل الامتصاص:

(a) Absorption coefficient

يبين الشكل (4) تغير معامل الامتصاص (a) مع الطول الموجي للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5wt%) من أكسيد التيتانيوم (TiO₂) والمرسبة على قواعد زجاجية، يلاحظ من الشكل ان معامل الامتصاص يسلك سلوكاً مشابها لطيف الامتصاصية وهذا يعود الى العلاقة بينهما حسب المعادلة (3)، ان معامل الامتصاص يزداد عند التشويب، حيث كانت اعلى قيمة لمعامل



الشكل (4) معامل الامتصاص للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أكسيد التيتانيوم.

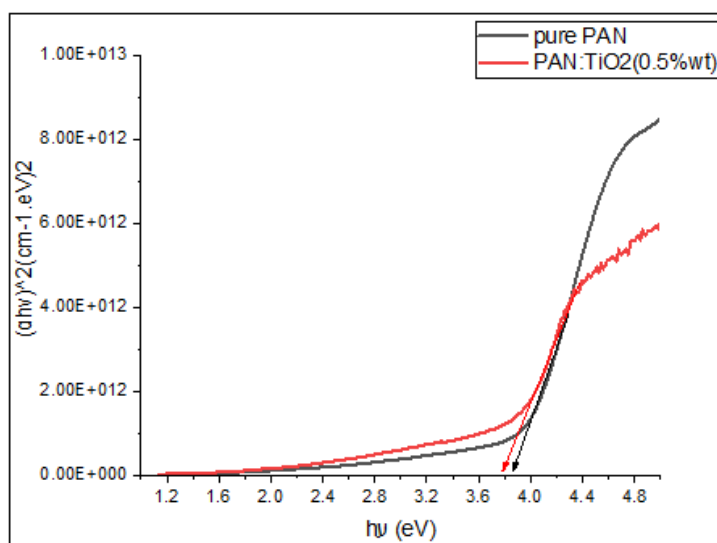
حزمة التوصيل وهذا يتفق مع الباحث [17]. هناك عدة عوامل تؤثر على قيم فجوة الطاقة، من هذه العوامل هو نوع مادة الغشاء المحضر وكذلك طريقة التحضير وعملية التشويب، إضافة إلى ذلك أن فجوة الطاقة تتأثر بظروف التحضير وكذلك ببنية البنية التركيبية للأغشية المحضرة ومدى انتظامها البلوري. وهذا يتفق مع الباحث [18].

الجدول (1) قيم فجوة الطاقة لألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أكسيد التيتانيوم.

Sample	Energy gap
PAN pure	3.88
TiO ₂ 0.5%	3.78

4-4 فجوة الطاقة Energy Gap:

حسبت فجوة الطاقة باستخدام معادلة تاويس (Taus)، يبين الشكل (5) الرسم البياني بين $(\alpha h\nu)^2$ على المحور العمودي وطاقة الفوتون $h\nu$ (eV) على المحور الأفقي للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5wt%) من (TiO₂) والمرسبة على قواعد زجاجية، حيث لوحظ من خلال الشكل (5) أن فجوة الطاقة تنخفض عند التشويب، وتتراوح قيمها من 3.88 eV إلى 3.78 eV. كما موضح في الجدول (1) الذي يبين قيم فجوة الطاقة البصرية المباشرة، وأن سبب انخفاض فجوة الطاقة يعود إلى التشويب ب (TiO₂) التي أدت بدورها إلى ظهور مستويات ثانوية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، حيث مكنت الألكترونات من اشغال هذه المستويات عند انتقالها من حزمة التكافؤ إلى



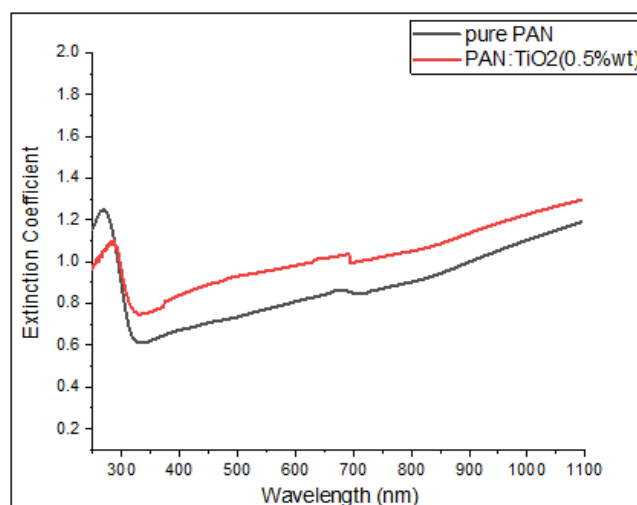
الشكل (5): قيم فجوة الطاقة للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أكسيد التيتانيوم.

4-5 معامل الخمود :

هذه المنحنيات بالتزايد قليلاً نوعاً ما في مدى الأطوال الموجية (330-400 nm) وبعدها تبدأ هذه المنحنيات بالازدياد كثيراً حيث وصلت أعلى قيمة لمعامل الخمود عند الغشاء المشوب بنسبة (0.5%) إلى أكثر من واحد. وهذا يبين لنا أن معامل الخمود يزداد عند التشويب أي أن التناسب بينهما طردياً وهذا يتفق مع الباحث [16].

(k) Extinction Coefficient

تم حساب معامل الخمود (K) للألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%wt) من (TiO₂) والمرسبة على قواعد زجاجية. يوضح الشكل (6) أن منحنيات معامل الخمود تتناقص في مدى الأطوال الموجية (250-330 nm) ومن ثم تبدأ



الشكل (6) معامل الخمود لألياف (PAN) النقية والمشوبة بنسبة (0.5%) من أكسيد التيتانيوم.

5. المصادر Reference

[1] O. S. Heavens, "Thin Film physics", John Wiley and Sons Inc., New York, (1973).

[2] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, Norwich, N.Y. : Noyes Publications / William Andrew Pub., 2002.

[3] Wieder, Herman Harry. Intermetallic Semiconducting Films: International Series of Monographs in Semiconductors. Vol. 10. Elsevier, 2014.

[4] Sanchaniya JV, Lasenko I, Vijayan V, Smogor H, Gobins V, Kobeissi A, Goljandin D."A novel method to enhance the mechanical properties of polyacrylonitrile nanofiber mats: An experimental and numerical investigation".Polymers. 2024;16:992.

[5] Mokhova E, Gordienko M, Menshutina N, Serkina K, Avetissov I. "Obtaining polyacrylonitrile carbon nanofibers by electrospinning for their application as flame-retardant materials". Polymers. 2025,17:1255.

[6] Nasikhudin, Agustina SN, Diantoro M, Yoghita CI, Suryana R, Alias YB. "Optimization PAN/TiO₂ nanofiber membrane as separator for symmetric supercapacitor". Journal of Engineering and Technological Sciinces. 2025.57(5):648–662.

[7] زنو إيمان «دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة لـ TiO₂ المحضرة بطريقة ال Sol-Gel» جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).

[8] D. Minoli "Nanotechnology Application to Telecommunications and Network-

الاستنتاجات :

1. أظهرت النتائج أن الأغشية المشوبة بـ TiO₂ سجلت زيادة في قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص، مما يشير إلى تحسن في البنية البلورية وتقليل العيوب السطحية.

2. على عكس الامتصاصية، انخفضت قيم النفاذية عند التشويب، حيث بلغت حوالي 90% للأغشية المشوبة بنسبة (0.5% TiO₂)، وهو ما يجعلها مناسبة لتطبيقات الكواشف البصرية.

3. بلغت فجوة الطاقة للغشاء النقي 3.88 eV، بينما انخفضت للغشاء المشوب إلى 3.78 eV، مما يدل على تغير في مستوى فيرمي وتحسين انتقال الإلكترونات.

4. لوحظت زيادة في قيمة معامل الخمود عند التشويب بـ TiO₂، مما قد يشير إلى تعزيز امتصاص الفوتونات.

[15] A.G. Koozekonan, M.R.M.Esmaeilpour, S.Kalantary, A.Karimi, K.Azam, F.Golbabaie. "Feasibility of fabricating PAN/TiO₂ electrospinning nanofibers with UV protection property". Journal of Health and Safety Work. 2021.11(1):164-176.

[16] F.M.Radee, W.S.Hanoosh, A.Q.Abdullah, "Electrospinning and optical properties of polyacrylonitrile/titanium dioxide nanocomposite fibers". Basrah Journal of Science. 2023.41(2):324-341.

[17] S.Hartati, A.Zulfi, P.Y.D.Maulida, A.Yudhowijoyo, M. Dioktyanto, K.E.Saputro, A.Noviyanto, and N.T.Rochman, "Synthesis of electrospun PAN/TiO₂/Ag nanofibers membrane as potential air filtration media with photocatalytic activity". ACS Omega, (2022)., 10516-10525.

[18] Ravindra, N. M., Preethi Ganapathy, and Jinsoo Choi. "Energy gap–refractive index relations in semiconductors—An overview" Infrared physics & technology, 50.1, pp (21-29), (2007).

ing", John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2006).

[9] A. M. H. Al-Alyan, S. J. Mohammed, and W. M. M. Amin. (2022) "Investigation of the structural, optical, and electrical characteristics of SnO₂_x(Bi₂O₃)_y films and their sensing applications," Ph.D. dissertation, Coll. of Education for Pure Sciences, Tikrit Univ., p. 93.

[10] Babeva, T. (2020). "Optical Thin Films and Structures: Design and Advanced Applications". Coatings, 10(11), 1140.

[11].Khelladi, N. B., & Sari, N. E. C. (2014). Optical properties of ZnO thin films prepared by Sol-gel method. In 2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV) (pp. 1-3). IEEE.

[12].Benelmadjat, H.; Boudine, B. and Halimi. (2009). Fabrication and Characterization of pure and Sn/Sb doped ZnO thin Films deposited by Sol-gel method. Optics & Laser Technology, 167(243).

[13] Nour Mohammed Ali Al-Karkhi. (2012). "Study of Structural and Optical Properties of (ZnO:Sn) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis," M.Sc. thesis, University of Diyala, Iraq.

[14] Z.Zhu, Y.Zhang, Y.Zhang, Y.Shang, X.Zhang, Y.Wen, "Preparation of PAN@TiO₂ nanofibers for fruit packaging materials with efficient photocatalytic degradation of ethylene". Materials . 2019;12(6):896.