

milani@umz.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۴/۲۰؛ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۵)

()

نیز روتایل ثبات ترمودینامیکی بهتری نسبت به دیگر فازها از خود نشان داده‌اند [۲۰]. به طور عمده فاز آناتاز محصول اصلی در تولید نانوذرات TiO_2 می‌باشد و با تکلیس کردن آن در دماهای بیشتر از 550°C و به طور برگشت ناپذیر به فاز روتایل تبدیل می‌شود و استحاله می‌یابد [۲۱]. تیتانیا در حالت کپه‌ای دارای یک گاف انرژی اپتیکی 3 eV (فاز روتایل) الی 3.2 eV (فاز آناتاز) با طول موج‌های به ترتیب 413 و 387 نانومتر است و با ورود به ابعاد کوچک‌تر از 10 نانومتر، گاف انرژی اپتیکی این ماده به دلیل وجود اثرات

از دیرباز حضور روزانه پرتوهای نور خورشید در پهنه کره خاکی، انسان را جهت استفاده حداکثری از این لطف بی‌کران به تعمق واداشته است. بر این اساس و در چند دهه اخیر کاربرد مواد نانوساختار با خصوصیات اپتیکی و فوتوکاتالیستی مناسب‌تر همراه با قابلیت استفاده در گستره وسیع‌تری از طول موج‌های پرتوهای خورشید، توجه ویژه‌ای را به سمت خود معطوف نموده است [۱-۹]. یکی از این مواد که به صورت خالص و نیز ترکیبی مورد ارزیابی قرار گرفته تیتانیا (TiO_2) می‌باشد [۲۱]. در میان ساختارهای متعدد TiO_2 ، آناتاز خصوصیات نوری [۲۱] و آنتی باکتریال [۳] و

و طول موج مرتبط باش توسط دنگ و همکاران [۱۶] صورت پذیرفته که به ترتیب $2/95$ eV و 420 نانومتر بوده است. به علاوه گزارش شده که تولید نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 با ترکیب وزنی یکسان از دو پیش ماده بهترین گزینه برای خصوصیت یابی اپتیکی و یا فوتوکاتالیستی در آنها می‌باشد [۴ و ۱۵]. تاکنون گزارشی (تا آنجا که ما می‌دانیم) در خصوص تولید نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 با گاف انرژی اپتیکی کوچک‌تر و طول موج بالاتر از، به ترتیب، $2/95$ eV و 420 نانومتر وجود ندارد.

در مطالعه حاضر نانو پودر تیتانیا و نانوکامپوزیت TiO_2 - SiO_2 با درصد وزنی یکسان تهیه شده‌اند. هر نمونه توسط دستگاه‌های پراش پرتو X (XRD)، طیف سنج ماورای بنفش (UV) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. همچنین رفتار گاف انرژی اپتیکی در تیتانیای خالص و نیز در حضور زمینه سیلیکا مورد مطالعه قرار گرفت. اگرچه نمونه‌های TiO_2 دارای گاف‌های انرژی اپتیکی قابل مقایسه با گزارش‌های پیشین بوده‌اند ولی نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 و تکلیس شده در حول و حوش نقطه آغاز استحاله فاز تیتانیا، مقدار کوچک‌تری از گاف انرژی اپتیکی را نسبت به گزارش‌های پیشین نشان داده‌اند.

برای سنتز نانوذرات TiO_2 فقط پیش ماده TiCl_4 (۹۹٪ - Merck) و حلال اتانول (۹۹٪ - Merck) استفاده شد. برای انجام این کار ۴ میلی‌لیتر TiCl_4 به صورت قطره‌ای به ۴۰ میلی‌لیتر اتانول تحت چرخش در دمای 22°C و در محیط گاز آرگون اضافه شد. پس از اتمام عملیات اختلاط، pH محلول (زرد رنگ) $1/0$ الی $1/5$ بود. محلول به دست آمده در رطوبت ۸۸٪ و دمای 22°C به مدت ۱۲۰ ساعت ژلاتینه شد و در نهایت ژل مرطوبی با رنگ زرد شفاف به دست آمد. محلول ژله‌ای به دست آمده، ۵ ساعت ماندگاری^۳ یافت. سپس

اندازه کوانتومی^۱ بزرگ‌تر هم می‌شود [۹]. به دلیل این گاف‌های انرژی اپتیکی، TiO_2 دارای یک دامنه جذب نور در طول موج‌های طیف فرابنفش ($280-400$ nm) است [۴، ۹ و ۱۰]. از آنجایی که طول موج‌های UV تنها ۵ درصد از نور رسیده از سوی خورشید به زمین را تشکیل می‌دهند و نیز نور مرئی با طول موج‌های 400 الی 700 نانومتر، ۴۵ درصد از آن را در بر می‌گیرند، تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه تیتانیا با دیدگاه حصول گاف انرژی اپتیکی کوچک‌تر، نقش مؤثری در دست‌یابی به طول موج‌های بلندتر جهت استفاده در قطعات نوری بر پایه این ماده دارند. لذا مطالعه TiO_2 به صورت خالص و یا همراه با زمینه‌های^۲ مختلف و به منظور بهبود پاسخ نوری و جابه‌جایی طول موج از ناحیه نور UV به ناحیه نور مرئی بسیار مورد توجه است [۶ و ۱۰]. یکی از این زمینه‌ها که دارای پایداری گرمایی و گاف انرژی اپتیکی (>9 eV) بالایی است، سیلیکا (SiO_2) می‌باشد [۳، ۴، ۸، ۱۱، ۱۲ و ۱۳]. پایداری گرمایی بالا در این ماده می‌تواند بر خصوصیات کامپوزیت‌های تولید شده توسط ترکیب آن با دیگر مواد اثرگذار باشد و موجب تغییرات محسوسی در حوزه‌های افزایش تحمل دمایی و نیز اندازه نانوبلورک‌های تولیدی در نانوکامپوزیت حاصله گردد. گزارش شده است که اضافه کردن سیلیکا به تیتانیا نه تنها پایداری گرمایی فاز آنا تا از اولیه را افزایش می‌دهد بلکه اندازه نانوذرات TiO_2 موجود در نانوکامپوزیت را کاهش می‌دهد و این کاهش در اندازه نانوذرات، موجب تغییر خصوصیات مختلفی از جمله گاف انرژی اپتیکی در آنها می‌شود [۴، ۹، ۱۱ و ۱۲]. مطالعات تجربی انجام شده بر روی TiO_2 ، گاف انرژی اپتیکی و طول موج مرتبطشان را به ترتیب در حالت‌های نانومقیاس از $2/82$ eV الی $3/7$ eV و نیز از 440 الی 335 نانومتر گزارش نموده‌اند [۹، ۱۰ و ۱۴]. همچنین در مطالعات اندکی که روی گاف انرژی اپتیکی و طول موج نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 صورت پذیرفته [۷، ۱۵ و ۱۶]، کوچک‌ترین مقدار گزارش شده برای گاف انرژی اپتیکی

۱. Quantum size effect

۲. Matrix

۳. Aging

به مدت ۵ ساعت ماندگاری یافت. سپس ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج ماورای صوت با شدت ۴۰ kHz (مدل Ultra ساخت کشور کره) قرار گرفت [۱۷] و بعد به مدت ۵ الی ۷ ساعت در دمای 80°C به ژل خشک تبدیل شد. در ادامه این ژل خشک به مدت ۵ ساعت در دمای 120°C قرار گرفت. سرانجام ماده پودری به دست آمده به مدت ۱ ساعت، در کوره (با نرخ رشد $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) با دماهای مختلف 400°C الی 1000°C کلسینه شد.

برای بررسی ساختار نمونه‌ها از دستگاه XRD، ساخت شرکت GBC از کشور استرالیا مدل MMR با ولتاژ ۳۰ kV استفاده شد. ریخت شناسی و بررسی یکنواختی توزیع ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ روبشی SEM، ساخت شرکت فیلیپس، مدل XL۳۰ با ولتاژ ۱۶ kV انجام شد. طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) نیز به منظور تشخیص پیوندهای سطحی و شدت آنها توسط دستگاه Bruker-Tensor۲VIR انجام شده است. از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل T۸۰+ ساخت کمپانی PG Instrument انگلستان برای گرفتن طیف‌های جذبی استفاده شده است.

X

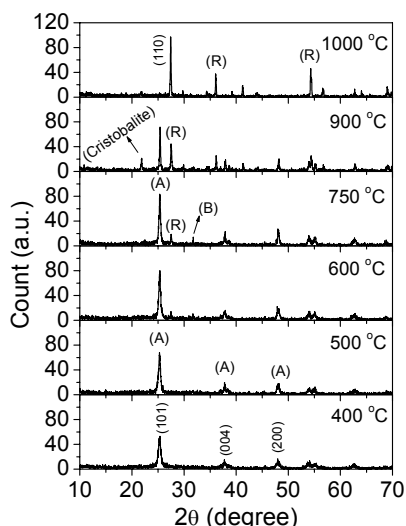
الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها (طول موج 1.54 \AA) به ترتیب برای TiO_2 و نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ در شکل‌های ۱ و ۲ رسم شده است. طبق شکل ۱ در نمونه‌های TiO_2 تا دمای تکلیس 500°C فقط قله‌های پراش فاز آناتاز (۱۰۱) وجود دارد. استحاله فاز از آناتاز به روتایل در دماهای بالاتر از دمای 500°C ایجاد شد و فاز روتایل (۱۱۰) رشد نمود و با افزایش دما میزان رشد افزایش یافت.

مطابق با شکل ۲ در نمونه‌های نانوکامپوزیتی $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ نیز تا دمای تکلیس 500°C فقط قله‌های پراش فاز آناتاز (۱۰۱) وجود دارد. با افزایش دما به 600°C نخستین جوانه‌های

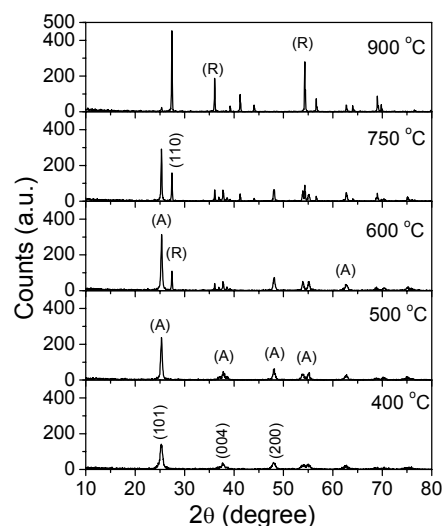
محصول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج ماورای صوت با فرکانس ۴۰ kHz (مدل Ultra ساخت کشور کره) قرار گرفت. مزیت استفاده از امواج ماورای صوت آن است که علاوه بر تکمیل کردن فرآیندهای آبکافت و بسپارش، موجب جدایی مناسب‌تر در رشته‌های O-Ti-O-Ti- تولید شده در آبکافت می‌گردد و نتیجه کار، تولید بیشتر مولکول‌های $\text{Ti}(\text{OH})_4$ در مرحله بسپارش است. هرچه این مولکول‌ها در محلول نهایی بیشتر باشند، بلورک‌های TiO_2 کوچک‌تر و بیشتر براساس معادله $\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{گرما}} \text{Ti}(\text{OH})_4$ تولید می‌شوند [۱۷]. محصول این فرآیند به مدت ۵ الی ۷ ساعت در دمای 80°C به ژل خشک تبدیل شد. در ادامه این ژل خشک به مدت ۵ ساعت در دمای 120°C قرار گرفت. سرانجام ماده پودری به دست آمده به مدت یک ساعت در کوره (با نرخ رشد $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) با دماهای مختلف 400°C الی 900°C کلسینه گردید.

در سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ از شیشه فرآوری شده، استفاده شده است. شیشه پیرکس دارای $85\% \text{ SiO}_2$ و 15% اکسید بور و اکسید سدیم است. ابتدا شیشه پیرکس توسط دستگاه آسیاب ساچمه‌ای به مدت ۲ ساعت خرد گردید و نانو پودر شیشه با اندازه ذرات 220 الی 340 نانومتر (اندازه‌گیری شده با دستگاه آنالیز ذرات^۱) به دست آمد. ۳ گرم از شیشه خرد شده در 10 میلی‌لیتر مخلوط اسید کلریدریک (37%) / اتانول / استن / آب مقطر ریخته و به مدت ۳ ساعت با مگنت با دور تند چرخانده شد. سپس نمونه در چند مرحله شستشو شد و پس از خشک شدن در دمای 120°C ، ۲ گرم از آن در 20 میلی‌لیتر اتانول (Merck- 99%) ریخته شد. ۳ میلی‌لیتر TiCl_4 (Merck- 99%) به صورت قطره‌ای به محلول فوق با دمای 22°C و تحت چرخش اضافه شد. پس از اتمام عملیات اختلاط، pH محلول (خاکستری رنگ) 1.0 الی 1.5 بود. محلول به دست آمده در رطوبت 88% و دمای 22°C به مدت ۲۴ ساعت ژلاتینه شد و در نهایت ژل مرطوبی با رنگ خاکستری روشن به دست آمد. محلول ژله‌ای به دست آمده

۱. Particle analyzer



شکل ۲. الگوهای پراش XRD برای نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ تهیه شده در دماهای تکلیس مختلف.



شکل ۱. الگوهای پراش XRD برای نانو پودر TiO_2 تهیه شده در دماهای تکلیس مختلف. فاز آناتاز با (A) و فاز روتایل با (R) مشخص شده‌اند.

به منظور محاسبه قطر بلورکها می‌توان از رابطه دبی-شرر استفاده کرد که این رابطه عبارت است از [۱]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

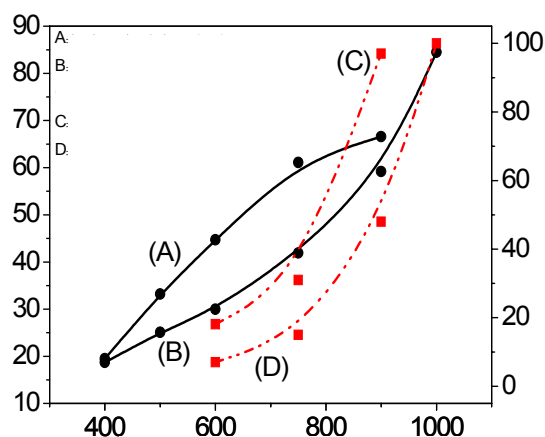
در این رابطه D_{hkl} قطر بلورک، λ طول موج پرتو X، β_{hkl} نیم پهنای قله برای دسته صفحات hkl و θ_{hkl} زاویه براگ است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ آمده است. براساس این نتایج با افزایش دمای تکلیس، اندازه نانوبلورک‌های آناتاز در هر دو نمونه رشد نموده ولی در شرایط دمایی یکسان اندازه آنها در نانوپودرهای TiO_2 بزرگ‌تر از نانوکامپوزیت‌های $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ است.

محاسبه درصد وزنی فاز روتایل (110°) در نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر انجام شد [۱۸]:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.9 \frac{I_A}{I_R}} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه X_R درصد وزنی بلورک‌های فاز روتایل، I_A و I_R به ترتیب شدت قله‌های فاز آناتاز (101) و روتایل (110) می‌باشند. نتایج محاسبات در جدول ۱ نشان داده شده و نیز در شکل ۳ آمده است.

براساس شکل ۳ و در شرایط تکلیس برابر، درصد وزنی فاز



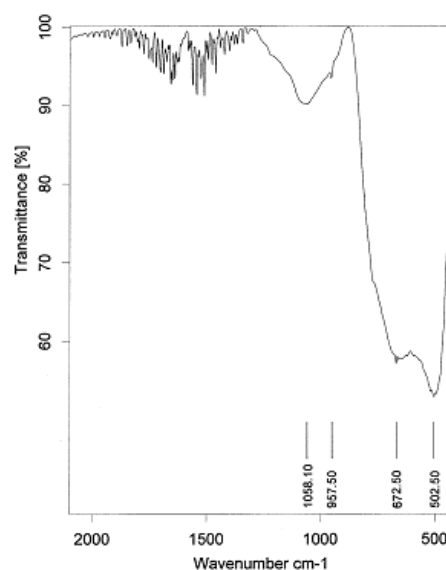
شکل ۳. نمودار اندازه بلورکها و درصد وزنی فاز روتایل در نانو پودر TiO_2 و نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ بر حسب دمای تکلیس.

فاز روتایل (110°) و با درصد وزنی کمتر نسبت به نمونه‌های TiO_2 ایجاد گردید. همچنین حضور سیلیکا در نمونه‌ها موجب کاهش شدت طیف پراش پرتو X در این نمونه‌ها شده است. در نمونه تکلیس شده در دمای 750°C هر سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت تیتانیا وجود دارد. همچنین هیچ پراشی برای اکسید بور و اکسید سدیم در الگوهای پراش در شکل ۲ مشاهده نمی‌شود. به علاوه در نمونه کلسینه شده در دمای 900°C فاز کاملاً بلوری سیلیکا (Cristobalite) مشاهده شده است.

جدول ۱. مقادیر اندازه نانوبلورک‌ها، گاف انرژی اپتیکی مستقیم و غیرمستقیم و درصد وزنی فاز روتایل در نانو پودر TiO_2 و نانوکامپوزیت SiO_2 - TiO_2 .

دمای تکلیس ($^{\circ}\text{C}$)	TiO_2 نانو پودر					SiO_2 - TiO_2 نانوکامپوزیت				
	اندازه بلورک (نانومتر)		E_g (مستقیم) (eV)	E_g (غیرمستقیم) (eV)	X_R (%)	اندازه بلورک (نانومتر)		E_g (مستقیم) (eV)	E_g (غیرمستقیم) (eV)	X_R (%)
	آنتاز (۱۰۱)	روتایل (۱۱۰)				آنتاز (۱۰۱)	روتایل (۱۱۰)			
۴۰۰	۱۲٫۲	۰	۳٫۵۴	۲٫۹۸	۰	۱۲	۰	۳٫۵۶	۲٫۸۳	۰
۵۰۰	۲۰٫۱	۰	۳٫۵۷	۲٫۹۷	۰	۱۹٫۱	۰	۳٫۵۷	۲٫۹۶	۰
۶۰۰	۲۸٫۱	۴۴٫۷	۳٫۵۸	۲٫۸۴	۱۸٫۱	۲۱٫۵	۰	۳٫۵۸	۲٫۷۶	۷
۷۵۰	۳۷٫۹	۵۹٫۷	۳٫۵۹	۳٫۰۵	۳۱	۲۸٫۸	۳۴٫۶	۳٫۵۹	۲٫۹۷	۱۵
۹۰۰	۰	۶۱٫۱	۳٫۶	۳٫۱	۹۷	۳۸٫۶	۴۴٫۸	۳٫۶	۲٫۹۸	۴۸

نکته‌ای دیگر نیز مشهود است و آن بدین قرار است که ظاهراً با افزایش دمای تکلیس و رسیدن اندازه نانوبلورک‌های آنتاز اولیه به مقدار ۲۸ نانومتر، درصد وزنی فاز روتایل در نانوپودرهای تیتانیا و نانوکامپوزیت‌های تیتانیا-سیلیکا به مقادیر ۱۵ الی ۱۸ درصد رسیده است ولی این اتفاق در دو ماده به ترتیب در دماهای تکلیس 600°C و 750°C اتفاق افتاده است. پس حضور سیلیکا در نانوکامپوزیت موجب پایداری گرمایی بیشتر در نانوبلورک‌های فاز آنتاز اولیه شده است.



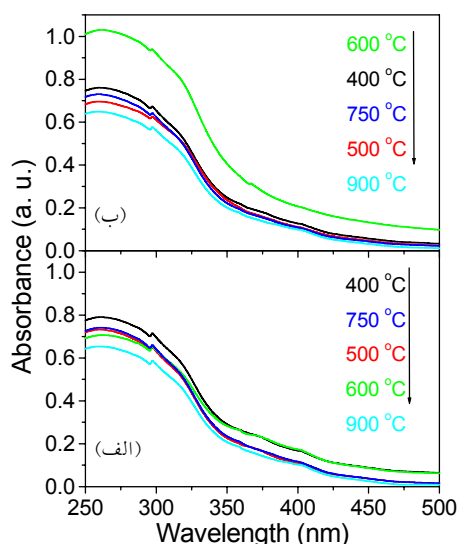
شکل ۴. طیف فروسرخ نمونه نانوکامپوزیت SiO_2 - TiO_2 و تکلیس شده در دمای 500°C .

به منظور نشان دادن پیوند Si-O-Ti در نمونه‌های نانوکامپوزیت TiO_2 - SiO_2 ، طیف فروسرخ (FT-IR) برای نمونه تکلیس شده در دمای 500°C گرفته شده و در شکل ۴ نمایش داده شده است. بر اساس این شکل قله در ناحیه 502 cm^{-1} الی 672 cm^{-1} مربوط به پیوند Ti-O-Ti، قله 1058 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی Si-O-Si و نیز قله 957 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O-Ti می‌باشد [۱۵، ۱۹ و ۲۰].

به منظور بررسی سطح نمونه‌ها تصاویر SEM آنها در شکل ۵ نمایش داده شده است. شکل ۱-۵ نانوپودرهای TiO_2 تولید شده در دمای تکلیس 500°C را نشان می‌دهد. نانوبلورک‌ها در

روتایل در نمونه‌های نانو پودر TiO_2 بیشتر از نمونه‌های نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 است. همچنین در نانوپودر TiO_2 تکلیس شده در دمای 900°C فقط فاز روتایل وجود دارد، در صورتی که در نانوکامپوزیت TiO_2 - SiO_2 تکلیس شده در این دما تنها ۴۸ درصد فاز روتایل موجود است و فرآیند استحاله در نانوکامپوزیت‌های TiO_2 - SiO_2 در دمای 1000°C کامل می‌شود و در این دما، ۱۰۰٪ فاز روتایل در نمونه موجود است.

همچنین با توجه به محاسبات آورده شده در جدول ۱،



شکل ۶. نمودارهای طیف جذبی برای (الف) نانوپودر TiO_2 و (ب) نانوکامپوزیت TiO_2-SiO_2 .

نانوکامپوزیت TiO_2-SiO_2 نسبت به نمونه نانوپودر TiO_2 (در یک دمای تکلیس) بیشتر بوده است. گاف انرژی اپتیکی می‌تواند با استفاده از رابطه تائوک [۲۱] و [۲۲] محاسبه شود:

$$(ahv) = B(hv - E_g)^{\frac{n}{2}}, \quad (3)$$

در این رابطه α ضریب جذب، B ثابت جذب، $h\nu$ انرژی تحریک، E_g گاف انرژی اپتیکی و n نیز برای گذار مستقیم، ۱ و برای گذار غیرمستقیم، ۴ است.

برای محاسبه ضریب جذب از رابطه زیر استفاده شده است [۹ و ۲۲]:

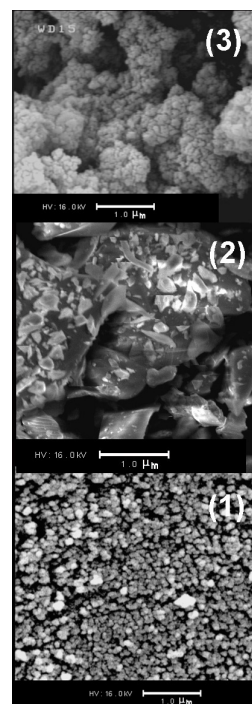
$$\alpha = 2.303 \times 10^3 \left(\frac{A \rho}{L C} \right) \quad (4)$$

که در آن α ضریب جذب، L طول مسیر اپتیکی (۱ cm)، مقدار جذب نمونه در طیف جذب، C غلظت مولی نمونه و ρ چگالی است که به ترتیب برای آناتاز، روتایل و سیلیکا مقادیر 3.85 g/cm^3 ، 4.25 g/cm^3 و 2.2 g/cm^3 می‌باشد.

برای محاسبه چگالی در نمونه‌های دارای فاز ترکیبی نیز از رابطه زیر استفاده شده است [۲۳]:

$$\rho_{Total} = (\rho_{Anatase} \times X_{Anatase}) + (\rho_{Rutile} \times X_{Rutile}) \quad (5)$$

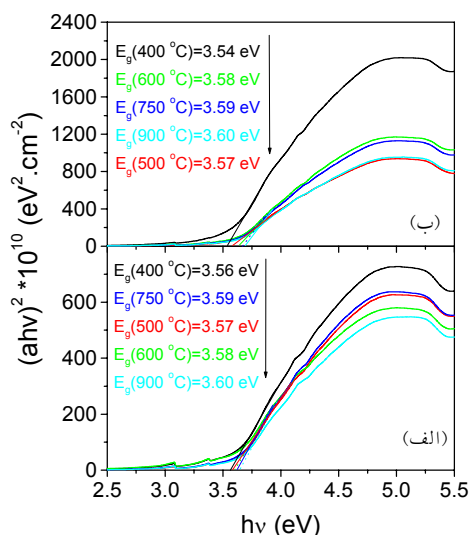
نمودارهای $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ و $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $(h\nu)$ برای



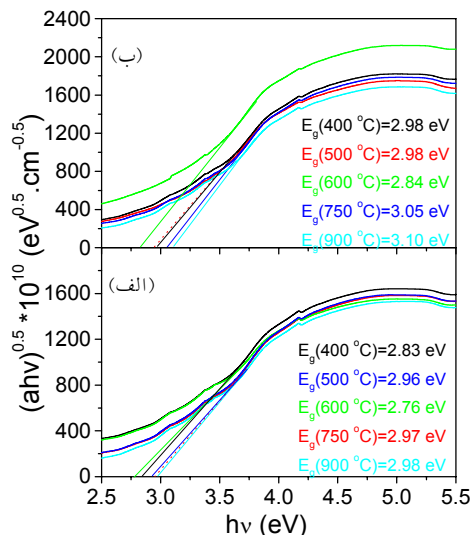
شکل ۵. تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌های (۱) تیتانیا، (۲) سیلیکای خرد شده با آسیاب ساچمه‌ای و (۳) نانوکامپوزیت تیتانیا-سیلیکا.

این تصویر دارای یکنواختی توزیع سطحی، ابعاد نانومتری و ریخت نسبتاً کروی هستند. شکل ۲-۵ از نمونه شیشه خرد شده در آسیاب ساچمه‌ای گرفته شده است و همان گونه که در شکل دیده می‌شود ذرات دارای شکل پاره سنگی بوده و ابعادی در حدود ۲۵۰ nm الی ۴۰۰ nm دارند. شکل ۳-۵ نیز از نانوکامپوزیت تولیدی و تکلیس شده در دمای 500°C گرفته شده است. در این تصویر ذرات سیلیکای اولیه با ابعاد درشت دیده نمی‌شوند و تنها بلورک‌هایی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm و نسبتاً یکنواخت مشاهده شد که مربوط به نانوذرات آناتاز می‌باشند.

طیف جذبی نانوپودر TiO_2 و نانوکامپوزیت TiO_2-SiO_2 در طول موج ۲۵۰ الی ۵۰۰ نانومتر، به ترتیب در شکل ۶ (الف و ب) رسم شده‌اند. شکل‌های ۶ (الف) و ۶ (ب) به‌وضوح نشان می‌دهند که طول موج متناظر با گاف انرژی اپتیکی در هر دو ماده و در دمای تکلیس 600°C جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بلندتر دارند. این تغییر مکان در



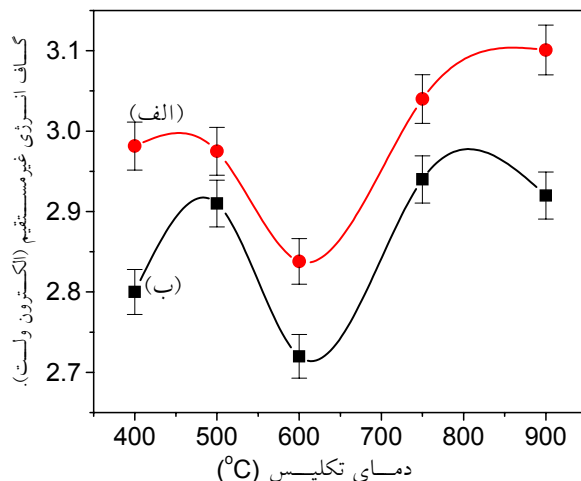
شکل ۸. نمودارهای $(ahv)^2$ برحسب (hv) . (الف) نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ و (ب) نانوپودر TiO_2 .



شکل ۷. نمودارهای $(ahv)^{0.5}$ برحسب (hv) . (الف) نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ و (ب) نانوپودر TiO_2 .

همچنین اگر چه هر دو گذار مستقیم و غیرمستقیم محتمل هستند، مراجع [۹، ۲۱ و ۲۲] پیشنهاد داده‌اند که TiO_2 دارای گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم است. SiO_2 در ناحیه نور UV به دلیل گاف انرژی اپتیکی بالا ($>9 \text{ eV}$) [۱۳]، غیر فعال می‌باشد و حضورش در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ موجب تغییر نوع گذار اپتیکی TiO_2 نمی‌شود. لذا پیشنهاد می‌شود، نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ نیز دارای گذار اپتیکی غیرمستقیم باشد.

بر این اساس، طبق شکل ۷ و نتایج محاسبات آمده در جدول ۱، نمودار گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم نمونه‌ها در شکل ۹ رسم شده است. مطابق شکل ۹، گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم و طول موج متناظر با آن در نانوپودر TiO_2 ، با افزایش دمای تکلیس از 400°C به 500°C تقریباً ثابت باقی مانده است. با افزایش دما به 600°C مقدار گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم و طول موج متناظر به ترتیب کاهش و افزایش یافته و از 2.98 eV به 2.72 eV و نیز از 416 nm به 437 nm تغییر کرده است. پیشنهاد می‌شود علت این کاهش در دمای تکلیس 600°C ، این است که بلورک‌های موجود در نمونه‌ها، استحاله فاز را در حدود این دما آغاز کرده و بلورک‌های فاز روتایل با کسر جرمی کم پدیدار می‌شوند و سپس رشد می‌نمایند (جدول ۱ را مشاهده نمایید).



شکل ۹. نمودار گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم برای (الف) نانوپودر TiO_2 و (ب) نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. خطوط رسم شده در شکل، جهت سهولت دید می‌باشد.

نانوپودر TiO_2 و نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ رسم شده است. برون‌یابی بخش خطی این نمودارها مقدار گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها را می‌دهد [۹ و ۲۲]. نتایج این محاسبات در جدول ۱ آمده است. براساس نتایج جدول ۱ و شکل ۸، گاف انرژی اپتیکی مستقیم هر دو نمونه (در تمامی دماهای تکلیس)، تغییر محسوس نداشت.

نانو پودر تیتانیا و نانوکامپوزیت تیتانیا-سیلیکا توسط روش سل-ژل تولید شدند. با افزایش دمای تکلیس اندازه نانو بلورکهای فاز آاناتاز افزایش یافت و این نتیجه برای نانو بلورکهای فاز روتایل و درصد وزنی تولید آن در نمونه‌ها نیز صادق است. نقطه شروع استحاله تیتانیا در هر دو نمونه، دمای تقریبی 600°C بوده است. گاف انرژی اپتیکی مستقیم در نانو پودر تیتانیا و نانوکامپوزیت تیتانیا-سیلیکا، تغییر محسوسی نداشت. گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم نمونه‌ها در نزدیکی آغاز استحاله نه تنها کاهش محسوس نسبت به نتایج دیگر دماهای تکلیس پیدا کرده، بلکه مقدار آن در نانوکامپوزیت تیتانیا-سیلیکا نسبت به نانو پودر تیتانیا کوچک‌تر هم بوده است. بهترین گاف‌های انرژی اپتیکی غیرمستقیم و طول موج‌های متناظر با آنها در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و نانو پودر TiO_2 در دمای تکلیس 600°C و به ترتیب در مقادیر 2.76 eV و 2.84 eV و نیز 449 و 437 نانومتر مشاهده شده است. بنابراین حضور هسته‌های سیلیکا به دلیل اثرگذاری بر کاهش سایز نانو ذرات آاناتاز اولیه و روتایل (پس از استحاله) و نیز درصد وزنی فاز روتایل در نمونه نانوکامپوزیت تیتانیا-سیلیکا، موجب کاهش گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم در نانوکامپوزیت، نسبت به تیتانیا خالص می‌شود و فعالیت آن در ناحیه نور مرئی را امکان‌پذیر می‌سازد.

گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم و طول موج مرتبط با آن نیز در نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ با افزایش دمای تکلیس از 400°C به 500°C به ترتیب افزایش و کاهش یافته و از مقادیر 2.83 eV و 438 نانومتر به مقادیر 2.96 eV و 419 نانومتر رسیده است. با افزایش دمای تکلیس به 600°C و شروع استحاله فاز در تیتانیا موجود در نمونه نانوکامپوزیت، همراه با افزایش رشد بلورک‌ها، مقدار گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم و طول موج مرتبط با آن به ترتیب به مقادیر 2.76 eV و 449 نانومتر تغییر یافته است. با افزایش دمای کلسینه تا 750°C و سپس 900°C مجدداً گاف انرژی اپتیکی غیرمستقیم افزایش و طول موج مرتبط با آن کاهش یافته است. ظاهراً با افزایش دمای تکلیس تا 500°C و درشت شدن اندازه ذرات یک جا به جایی آبی^۱ (طول موج‌های کوتاه‌تر و انرژی‌های بزرگ‌تر) در گاف انرژی اپتیکی نمونه‌ها ایجاد می‌شود ولی بلافاصله پس از آغاز استحاله (دمای تکلیس 600°C) اگر چه اندازه بلورک‌ها نسبت به دمای تکلیس 500°C افزایش یافته، به دلیل تغییرات ناشی از استحاله در شبکه بلوری یک جا به جایی قرمز^۲ (طول موج‌های بلندتر و انرژی‌های کوچک‌تر) در گاف انرژی اپتیکی پدید می‌آید. این جا به جایی طول موج به سمت طول موج‌های بالاتر از 400 nm مبین این موضوع است که نانوکامپوزیت فوق (در دماهای تکلیس یکسان با تیتانیا) می‌تواند در ناحیه‌ای از طول موج نوری (نور مرئی) فعالیت نماید.

(2010) 378.

- M Strauss, C M Maroneze, J M de Souza e Silva, F A Sigoli, Y Gushikem, and I O Mazali, *Mater. Chem. Phys.* **126** (2011) 188.
- C H Kwon, J H Kim, I S Jung, H Shin, and K H Yoon, *Ceram. Int.* **29** (2003) 851.
- N Serpone, D Lawless, and R Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16646.
- H Lin, C P Huang, W Li, C Ni, S Ismat Shah, and Y H Tseng, *Appl. Catal. B: Environ.* **68** (2006) 1.
- S R Kumar, C Suresh, A K Vasudevan, N R Suja, P Mukundan, and K G K Warriar, *Mater. Lett.* **38** (1999) 161.
- D J Reidy, J D Holmes, and M A Morris, *Ceram. Int.* **32** (2006) 235.

- C Xiaobo and S S Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891.
- O Carp, C L Huisman, and A Reller, *Prog. Solid State Chem.* **32** (2004) 33.
- S C Pillai, P Periyat, R George, D E McCormack, M K Seery, H Hayden, J Colreavy, D Corr, and S J Hinder, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1605.
- M Bonne, S Pronier, F Can, X Courtois, S Valange, J M Tatibouet, S Royer, P Marecot, and D Duprez, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1002.
- A Hilonga, J K Kim, P B Sarawade, and H T Kim, *Powder Technol.* **196** (2009) 286.
- C Kim, M Choi, and J Jang, *Catal. Commun.* **11**

۱. Blue shift

۲. Red shift

17. H Milani Moghaddam and Sh Nasirian, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 4 (2012) 411.
18. R A Spurr and H Myers, *Anal. Chem.* **29** (1957) 760.
19. J Zou and J Gao, *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 710.
20. J S Reddy and R Kumar, *J. Catal.* **130** (1991) 440.
21. J Tauc, R Grigorovici, and A Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627.
22. P M Kumar, S Badrinarayanan, and M Sastry, *Thin Solid Films* **358** (2000) 122.
23. M R Mohammadi, M C Cordero-Cabrera, M Ghorbani, and D J Fray, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **40** (2006) 15.
13. G L Tan, M F Lemon, and R H French, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 1885.
14. L Gonzalez-Reyes, I Hernandez-Perez, L Diaz-Barriga Arceo, H Dorantes-Rosales, E Arce-Estrada, R Suarez-Parra, and J J Cruz-Rivers, *Mater. Sci. Eng. B* **175** (2010) 9.
15. A Nilchi, S Janitabar-Darzi, A R Mahjoub and S Rasouli-Garmarodi, *Colloids, and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **361** (2010) 25.
16. W Dong, C W. Lee, X Lu, Y Sun, W Hua, G Zhuang, S Zhang, J Chen, H Hou, and D Zhao, *Appl. Catal. B* **95** (2010) 197.