



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

گرايش نانوفيزيک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی نانوکامپوزیت MgO/TiO2

نگارنده : زهرا غلامی

اساتيد راهنما

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دكتر محمد ابراهيم قاضى

شهريور ۱۳۹۷



باسمهتعالى

شماره: تاريخ:

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای زهرا غلامی با شماره دانشجویی ۹٤۳٦۳۵٤ رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانو فیزیک تحت عنوان رشد و مشخصه یابی نانوکامپوزیت MgO/TiO2

که در تاریخ ۱۳۹۷/۰۶/۱۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام میگردد:

		مردود 🗌	ول (با درجه: بزیل جوب) 🗹
		عملی 🛄	ع تحقيق: نظرى 🗌
امضاء	مرتبة علمي	نام ونام خانوادگی	عضو هبأت داوران
12	دانشيار	دکتر مرتضی ایزدی فرد	۱_ استادراهنمای اول
S.	دانشيار	دكتر محمد ابراهيم قاضى	۲ – استادراهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
S	استادیار	دکتر سید ایمان حسینی	۴ - نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر محمدباقر رحمانی	۵- استاد ممتحن اول
2	استاد	دکتر حسین عشقی	۶استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر حسامی تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان تامع خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

... تقديم به

يدرومادر عزيزم پر

كهباتام آنجه كدداشتند

. موجبات تحسيل مرافراہم آوردہ و من ھرچہ دارم

مر مون زحات و دعای خیراین بزرگواران است و اقرار می کنم که در جوابثان عاجزم....

تقديروتنكر

. سکروسایس معبودی راکه عثق به آموختن را در دل انسان م^ابه ودیعه نهاد.

امروزکه به بهت پروردگار بی بهتاو به مددعای پدر وماد عزیزتر از جانم و لطف و را بهایی اسانید کرانقدر م برکی دیگر از دفتر بزرک علم و دانش راورق زدم خاضعانه دست بوس تام کسانی ام که باعث دلگر می من بودند.

د. آغاز برخود لازم می دانم کد از اساتید را بهای بردبارم، **جناب آقای دکتر مرتفی ایزدی فرد** و **جناب آقای دکتر محدابرا بیم قامن**ی، که نام روز این که تحت نظارت مثغول به تحقیق بودم سرتار از آموختن توام باعلم واخلاق بود، نهایت تشکر را دارم . در پرتو روحیه پراز امید آنها بود که تام دلسروی نارنک می باخت و در سایه وجود خشکی ناپذیرشان، پرسش بای کاه و بی کاهم پاسخ می یافت . از اساتید فریسخته و دلوز **جناب آقای دکتر حسن مثقی** و **جناب آقای دکتر ممباقررهانی** که زحت داوری این پایان نامه رابر عهده کر فتند با تام وجود تشکر وقدردانی می مایم . بهم چنین از زحات بی منت جناب آقای عسکری، کارشاس محترم آزماییگاه تحقیقاتی فنریک دانشگاه صنعتی شاهرود کال تشکر رادارم . د. آخر از حانواده عزیز مربه پاپ عاطفه سرتار و مجت بای بی در بغثان صمیله تشکر می نایم .

سمر خداکه حرمه طلب کردم از خدا بر نتهای بمت خود کامران شدم

تعهد نامه

اینجانب زهرا غلامی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه : رشد و مشخصه یابی نانوکامپوزیت MgO/TiO₂ ، تحت راهنمائی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک
 یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج
 با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology »
 به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند
 در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها)
 استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

مالكيت نتائج وحق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه
 ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می
 باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیدہ

در این پایان نامه خواص ساختاری، نوری و ریخت شناسی نمونه های دی اکسید تیتانیوم (CiO)، اکسید منیزیم (MgO)، نانوکامپوزیت TiO2/MgO و هسته- پوسته TiO2-MgO با سه نسبت مختلف ۵/۵-۵/۱۰، ۵/۵-۵/۱ و۵/۵-۵/۱۰، تهیه شده با روش سل ژل مطالعه گردید. در ابتدا نمونه دی اکسید تیتانیوم سنتز شد و در دو دمای مختلف تحت عملیات بازپخت قرارگرفت. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دمای بازپخت شاهد تغییر فاز هستیم و هم چنین اندازه پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دمای بازپخت شاهد تغییر فاز هستیم و هم چنین اندازه باورک ها افزایش می یابد. بررسی خواص نوری نشان داد گاف نواری نمونه ها با افزایش دمای بازپخت شاهد مواری نمونه ها با افزایش دمای بازپخت شاهد معیر فاز هستیم و هم چنین اندازه کاهش می یابد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دمای بازپخت شاهد تغییر فاز هستیم و هم چنین اندازه باورک ها افزایش می یابد. الگوی پراش می دامد منیزیم نشان داد که دارای فاز مکعبی پریکلاس می باشد. مطالعه خواص نوری این داد که گاف نواری آن برابر با ۲۹ ۱/۶۵ است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های هسته-پوسته تشکیل ساختار مکعبی پریکلاس است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های داوری این داد که دارای فاز مکعبی پریکلاس می باشد. مطالعه خواص نوری این داد که گاف نواری آن برابر با ۲۹ ۱/۶۵ است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های هده به داران داد که گاف نواری آن برابر با ۲۰ ۱/۵ است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های همته-پوسته تشکیل ساختار مکعبی پریکلاس اکسید منیزیم و ساختار پرتو ایکس نمونه های همته دواص نوری این می دهد. اندازه متوسط بلورک ها با افزایش ضخامت پوسته، افزایش می یابد. مطالعه خواص نوری نمونه های هسته-پوسته نشان داد که گاف نواری با افزایش ضخامت پراس خاص دواری باد

كلمات كليدى: خواص نورى، سل ژل، اكسيد منيزيم،دى اكسيد تيتانيوم، هسته-پوسته.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

غلامی زهرا، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۶)،" بررسی خواص ساختاری واپتیکی نانوذرات TiO2/MgO سنتز شده به روش سل-ژل " همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۴ و۵ بهمن ماه، (دانشگاه یزد).

۱.	فصل اول (مقدمه ومفاهيم اوليه)
۲.	۱–۱مقدمه
٢	۲-۱ نانوکامپوزیت
۴	۲-۱ تیتانیوم(Ti)
۴	۱–۴ دی اکسید تیتانیوم(TiO ₂)
۵	۱–۴–۱ساختار بلوری دی اکسید تیتانیوم
۶.	۵–۱ منیزیم(Mg)
۶.	۱-۶ اکسید منیزیم(MgO)
٨	۷-۱ نانو کامپوزیت TiO2-MgO یست
٩	فصل دوم(روش سنتز و مشخصه یابی)
١	۰۰
١	۲-۲ روش سنتز نانوکامپوزیت
١	۲-۲-۱ روش سل-ژل
١١	۲-۳میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)۳
١	۲-۴ پراش پرتو ایکس(XRD)۴
١	۲-۵ طیفسنجی رامان
۲	۲-۶ طيف سنجي مادون قرمز-تبديل فوريه (FTIR)
۲	۲-۷ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)۱
۲	۲-۸ طیف سنج مرئی – فرابنفش (UV-Vis)۲
۲۱	۲-۸-۲ محاسبه گاف نواری

۲۵	فصل سوم(مروری برمقالات مربوط به نانو نانوکامپوزیت TiO2/MgO)
۴۷	فصل چهارم(سنتز نمونه ها ، بحث و نتیجه گیری)
۴۸	۱-۴ مقدمه
۴۸	۲-۴ مواد اولیه
۴٩	۳-۴ تهیه پودر دی اکسید تیتانیوم (TiO2)
۴٩	۴-۴ بررسی خواص ساختاری،مورفولوژی و خواص اپتیکی پودر TiO ₂
۴٩	۴-۴-۱ بررسی ساختاربلوری
۵۴	۴-۴-۲ بررسی طیف رامان
۵۵	۴–۴–۳ مورفولوژی نمونه ها
۵۷	۴-۴-۴ بررسی آنالیز EDX از نمونه TiO ₂ بازپخت شده در دمای C ⁰ ۶۰۰
۵۷	۴–۴–۵ بررسی خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب
۶۱	۴–۴–۶ بررسی خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب
۶۳	۵-۴ تهیه پودر اکسید منیزیم MgO
۶۴	۴-۶ بررسی خواص ساختاری،مورفولوژی، خواص اپتیکی پودر MgO تهیه شده
۶۴	۴–۶-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه
۶۵	۴-۶-۲ بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه
<i>99</i>	۴–۶–۳ بررسی مورفولوژی نمونه
۶۷	۴–۶-۴ بررسی آنالیز عنصری
۶۸	۴–۶–۵ بررسی خواص اپتیکی نمونه
۶۹	۲-۴ تهیه نانوکامپوزیت TiO2-MgO
۶۹	۴–۷-۲ تهیه محلول منیزیم متواکسید

۸-۸ بررسی خواص ساختاری و خواص اپتیکی نمونه های نانوکامپوزیت MgO/TiO ₂
۲۰–۸۱ بررسی ساختار بلوری نمونه ها
۲-۸-۲ بررسی طیف رامان
۲-۳-۸ بررسی مورفولوژی نمونه ها
۲-۸-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه ها
۹-۲ تهیه هسته- پوسته TiO ₂ -MgO تهیه هسته- پوسته
۲-۹-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه ها ۷۷
۲-۹-۲ بررسی طیف FTIR نمونه ها
۲-۹-۲ بررسی مورفولوژی نمونه ها
۸۲ EDX بررسی طیف ۴–۹-۲
۲–۵–۹ بررسی خواص اپتیکی نمونه ها۸۴
تیجه گیری
یشنهادات
براجع

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱: ساختارهای بلوری TiO2 الف) آناتاز ، ب) روتایل و ج) بروکیت
شکل۲-۱ :فرآیند وساز وکار روش سل ژل برای تهیه نانوذرات
شکل ۲-۲ : نمونه ای از دستگاه FE-SEM مدلHITACHIS-4160 مستقر در دانشگاه تهران۱۴
شکل ۲–۳ : طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO2 تهیه شده در دمای ۶۰۰C°۱۵
شکل ۲-۴ : تصویری ازدستگاه XRD استفاده شده در اینکار
شکل۲-۵: نمونه ای از دستگاه طیف سنجی رامان مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود
۱۹
شکل ۲-۶ : دستگاه طیف سنج FTIR مستقردر دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۰
شکل ۲-۷: نمایی از دستگاه EDX
شکل ۲–۸: طیف سنج UV-VIS مدل -SHIMADZU UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک
دانشگاه صنعتی شاهرود
شکل ۲-۹: یک طرح شماتیک برای الف)گاف نواری مستقیم و ب) گاف نواری غیر مستقیم۳۲
شکل۳-۱: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO2-MgO ، الف) بدون کلسینه , ب) کلسینه شده
در °C , ۵۰۰ °C ج)کلسینه شده در °C و د) کلسینه شده دردمای °C ۹۰۰
شکل ۳-۲: تصاویر FE-SEM نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای °C ۷۰۰ با نسبتهای Ti ⁴⁺
-Mg ²⁺ : مختلف.
شکل۳-۳: تصاویر FE-SEM نمونه های TiO2-MgO کلسینه شده در دمای °C ۹۰۰ با نسبتهای
۳۰ مختلف

شکل ۳- ۴: طیف های بازتاب نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دماهای الف) C ° C ، ب)
۳۲ ۹۰۰ °C (ج ، ۷۰۰ °C
شکل ۳–۵: نمودار تاوک نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای ۷۰۰ ۷۰۰
شکل ۳- ۶: نمودار تاوک نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای ۹۰۰ °C۳۴
شکل۳-۷: طیف فوتولومینسانس نانوذراتTiO2-MgO کلسینه شده در دماهای مختلف الف) °C
۵۰۰ ، ب) C° ۷۰۰ و ج) [°] ۹۰۰ و ج) [°] ۵۰۰
شکل۳-۸: تصاویر SEM نمونه های بدون بازپخت تهیه شده الف) TiO ₂ ، ب) MgO ،ج) -TiO ₂
MgO در مقیاس ۱میکرون
شکل ۳-۹: تصاویر FTIR نمونه های تهیه شده قبل از عملیات بازپخت
شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده الف) TiO ₂ -MgO ، ب) MgO ،ج) TiO ₂ -MgO ۳۸
شکل ۳–۱۱: طیفهای FTIR نمونه ها پس از عملیات بازپخت۳۹
شکل ۳–۱۲: الگوهای XRD نمونه های MgO ،TiO2 و TiO2-MgO بعد از عملیات بازپخت ۳۹
شکل ۳–۱۳: الگوهای XRD نانوکامپوزیت TiO2-MgO بازپخت شده در دو دمای مختلف C ° C و
۶۰۰ °C
شکل ۳–۱۴: تصاویر TEM نانوکامپوزیت TiO2-MgO بازپخت شده در دماهای الف) C° ۵۰۰ و
۴۱۶۰۰ ° C (ب
شکل ۳–۱۵: طیف های FTIR نانوکامپوزیت TiO2-MgO الف)در دمای [°] C ۶۰۰ و ب) [°] C
۴۱۵۰۰
شکل۳-۱۶: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختار هسته – پوسته MgO-TiO ₂ در دماهای الف) °C
۴۵۰ ، ب) C° ۰۵۶ وج) ۸۵۰ ° ۲۵۰.

ی الف) C° ۴۵۰ ، ب) C° ۶۵۰ ،	شکل۳–۱۷: تصاویر SEM نانوذرات TiO ₂ بازپخت شده در دماها
۴۳	ج) ۵۰ ۵۵۰ و د) نانوساختار هسته- پوسته MgO-TiO2
)گاف نواری نانوساختار MgO-TiO2.	شکل ۳–۱۸: الف) طیف جذب و ب) گاف نواری نمونه TiO2 ج)
۴۴	
ماهای الف) C° ۴۵۰ ، ب) C°	شکل۳–۱۹: طیف فوتولومینسانس نمونه های بازپخت شده در د
۴۵	۶۵۰ و ج) C ۵۰ ۸۵۰
، بدون بازپخت، ب) بازپخت شده در	شکل ۴-۱: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های TiO ₂ : الف)
۵۰	دمای 0 ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای 0 C دمای 0
لف) بدون بازپخت ،ب) بازپخت شده	شکل۴-۲: نمودارهای ویلیامسون هال نمونه های های TiO ₂ : ۱۱
۵۲	در دمایC ⁰ ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C ⁰ ۸۰۰
) بازپخت شده در دمای ⁰ C ۶۰۰ و	شکل ۴-۳: طیف های رامان نمونه TiO ₂ : الف)بدون بازپخت ب
۵۵	ج) بازپخت شده در دمای ۲ ۸۰۰ ۸۰۰
⁰ Cخت ب) بازپخت شده در دمای	شکل ۴-۴: تصاویر FE-SEM از نمونه های TiO2 الف) بدون بازپ
ومتر(راست) و ۷۵۰ نانومتر(چپ). ۵۶	۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای ⁰ C ۲۰۰ در دو مقیاس ۲میکر
۵۷۶۰۰	شکل۴–۵: آنالیز عنصری نمونه TiO ₂ بازپخت شده در دمای ⁰
: الف) بدون بازپخت ، ب) بازپخت	شکل ۴-۶: طیف های جذب(چپ) و عبور(راست) نمونه TiO ₂
۵۹	شده در دمای 0 C شده در دمای 0 C وج) بازپخت شده در دمای 0 C
بدون بازپخت ، ب) بازپخت شده در	شکل ۴-۷: نمودار ² (Ahv) برحسب hv برای نمونه TiO ₂ : الف)
۶۰	دمای 0 $^{ m 0}$ $^{ m 0}$ C دمای $^{ m 0}$ $^{ m 0}$ $^{ m 0}$ C دمای $^{ m 0}$
۶۰۰ [°] ۲۰۰ و ب) ۸۰۰ [°] ۲۰۰	شکل۴–۸: طیف بازتاب نمونهTiO2 بازپخت شده در دماهای الف)

2 بازپخت شده در دماهای	شکل۴-۹: تغییرات تابع کوبلکا-مانک برحسب طول موج برای نمونه TiO
۶۲	الف) ۶۰۰ [°] C و ب)C ۸۰۰ [°] ۸۰۰
ن شده در دماهای الف) C	شکل ۴-۱۰: نمودار های ² (F(R) <i>hv</i>) برحسب <i>hv</i> برای نمونهTiO ₂ بازپخه
۶۳	۰۰۰ ۶۰۰ و ب)C ۸۰۰ د
94	شکل ۴–۱۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MgO
۶۵	شكل ۴-۱۲: نمودار ويليام سون هال نمونهMgO
99	شكل ۴-١٣: طيف FTIR نمونهMgO
سمت چپ) و ۷۵۰ نانومتر	شکل ۴–۱۴ : تصاویر FESEM از نمونه MgO در دو مقیاس ۲میکرومتر(
<i>99</i>	(سمت راست)
۶۷	شکل ۴–۱۵: آنالیز عنصری نمونه MgO
۶۸	شکل ۴-۱۶: طیف های عبور و جذب نمونهMgO
۶۹	شکل ۴-۱۷: نمودار ² (Ahv) برحسب <i>hv</i> برای نمونه MgO
بدون بازپخت، ب) بازپخت	شکل ۴–۱۸: الگوهای پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت MgO/ TiO2 : الف)
۷۱	شده در دمای C ⁰ C و ج) بازپخت شده در دمای C ⁰ ۸۰۰
خت، ب) بازپخت شده در	شکل ۴–۱۹: طیف های رامان کامپوزیت MgO/ TiO2 : الف) بدون بازپ
۷۲	دمای C ⁰ ۲۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C ۸۰۰ ۸۰۰
ت ب) بازپخت شده در	شکل ۴-۲۰ : تصاویر FE-SEM از نمونه های TiO2-MgO الف) بدون بازپخ
رومتر و ۷۵۰ نانومتر۷۳	دمای 0 ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای 0 C در دو مقیاس ۲میک

شکل ۴-۲۱: طیف های جذب (سمت چپ) و عبور(سمت راست) نانو کامپوزیت TiO ₂ -MgO : الف)
۲۵۹ بدون بازپخت ب) بازپخت شده در دمای 0 C و ج) بازپخت شده در دمای 0 C بازپخت ب ۱۰ بازپخت ب ۸۰۰ 0
شکل ۴-۲۲: نمودار ² (Ahv) برحسب hV نانوکامپوزیت TiO2-MgO: الف) بدون بازپخت ب) بازپخت
شده در دمای 0 C وج) بازپخت شده در دمای 0 C
شکل ۴–۲۳: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های هسته —پوسته الف) MgTi ، ب) MgTi و ج)
Υλ
شكل۴–۲۴: طيف FTIR نمونه های هسته –پوسته الف) MgTi۱ ، ب) MgTi۲ و ج) ۷۹MgTi۳
شکل ۴–۲۵: تصاویر FESEM از نمونه های هسته پوسته الف) MgTi۱ ، ب) MgTi۲ و ج)
MgTi۳ در دو مقیاس ۲میکرومتر(سمت چپ) و ۷۵۰ نانومتر(سمت راست)۲میکرومتر(سمت ما
شکل ۴-۲۶: آنالیز عنصری نمونه های هسته پوسته الف) MgTi ، ب) MgTi و ج) ۸۳MgTi و ج) ۸۳MgTi
شکل ۴-۲۷: طیف های عبور(سمت راست) و جذب(سمت چپ) نمونه های هسته –پوسته الف)
MgTi۲ (وج) MgTi۲ وج) MgTi۲ وج) MgTi۲
شکل ۴–۲۸: نمودار Ahv) ² (Ahv) برای نمونه های هسته —پوسته الف) MgTi۱ ، ب) MgTi۲ و
ج) MgTi۳

فهرست جداول

۷	ىدول ۱-۱: خواص عمومي اكسيد منيزيم	ę
سینه شده در دماهای مختلف.	بدول۳-۱: اندازه بلورکها و مقادیر گاف نواری نانوذراتTiO2-MgO کا	ج
۲۹		•••
۳۱	ىدول ٣-٢: آناليز EDX براى نانوذرات TiO2-MgO	Ņ
۳۷	ىدول ٣-٣: ارتعاشات نوارى اكسيد پودرها گزارش شده	Ņ
MgO و هسته پوسته MgO	ندول ۴–۱: مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه نمونه های2TiO و	Ņ
۴۸) 2
ی دررفتگی برای نمونه TiO ₂	ندول ۴-۲: متوسط اندازه بلورک ها با استفاده از رابطه شرر و چگا	Ņ
۵۳	ون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ⁰ ۲۰۰ و ^C ۸۰۰ م	بد
رای نمونه TiO2 بدون بازپخت	بدول ۴-۳: اندازه بلورک با استفاده از رابطه ویلیام سون هال و کرنش	ŗ
۵۳	بازپخت شده در دماهای C ⁰ ۶۰۰ و A۰۰ ⁰ ۲۰۰	و
ه شده در دماهای ⁰ ۲۰۰ و	یدول ۴-۴: ثابت های شبکه نمونه های TiO ₂ بدون بازپخت و بازپخت	ŗ
۵۳		С
۵۷	ندول ۴−۵: نسبت عناصر نمونه TiO₂ بازپخت شده در دمای C ⁰ C د	Ņ
هال نمونه MgO	مدول ۴-۶: مقادیر اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر و ویلیامسون	?
۶۷	ىدول ۴-۷ : نسبت عناصر نمونه MgO	ŗ
پوزیت TiO ₂ /MgO پوزیت	یدول ۴–۸: متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر نمونه اننوکاه	ج

و	MgTi۲	، MgTi ۱	سته- پوسته	، های ه	فتگی نمونه	چگالی در	بلورک و	ہ متوسط	ل۴–۹: انداز	جدو
١	۹								Mgʻ	Ti۳

جدول۴-۱۰: درصد عناصر موجود در نمونه های هسته-پوسته MgTi۲ ، MgTi۱ و MgTi۳......

فصل اول

مقدمه ومفاتهم اوليه

ساختار مواد با توجه به ابعاد هندسی آن ها مورد بررسی قرار میگیرد. در علوم وابسته به نانو، نانو ساختار به ساختارهایی گفته می شود که حداقل یکی از ابعاد آنها در مقیاس نانو (کمتر از ۱۰۰ ۱۰۰) باشد. هم چنین به بعدی که در مقیاس نانو نباشد اصطلاحا بعد آزاد گفته می شود، زیرا هر مقداری می تواند داشته باشد [۱]. نانوساختارها براساس تعداد ابعاد آزاد به چهار دسته تقسیم می شوند:

الف : نانو مواد صفر بعدی (•D) ؛ موادی که در هر سه بعد دارای اندازه نانومتری می باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانو ذرات ^۱گفته می شود.

ب : نانو مواد تک بعدی (1D) ؛ نانو مواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می باشند. نانوسیم ها ، نانو لوله ها ^۳، نانو میله ها ^۴همگی جز مواد نانوساختار تک بعدی می باشند.

ج : نانو مواد دو بعدی (TD) ؛ این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتا شامل لایه های نازک ^۵می باشد.

د : نانو مواد سه بعدی (TD) ؛ یعنی هر سه بعد آن ها در مقیاس آزاد است. این دسته شامل نانو کامپوزیت ها ⁵می باشد.

۲-۱ نانوکامپوزیت

دسته آخر از مواد نانوساختار مواد سه بعدی هستند. این مواد دارای سه بعد آزاد هستند که به دلیل اینکه نانو ذرات و نانو سیم ها در داخل آنها قرار می گیرند، به آنها مواد نانو ساختار گفته می شود.

[\] Nano Particles

^r Nano Wires

^r Nano Tubes

^{*} Nano Rods

^a Thin Films

⁹ Nano Composites

بعضی مواد یک سری خواص را ندارند. برای مثال پلاستیک خاصیت رسانایی ندارد. اما اگر یک ماده ای که خاصیت رسانایی دارد مانند ذرات آهن به آن اضافه شود، می تواند خاصیت رسانایی پیدا کند یا فولاد استحکام بالایی دارد اما می توان موادی مانند نانولوله های کربنی که استحکام بیشتری نسبت به فولاد دارند را به آن اضافه کرد و استحکام آن را افزایش داد. به این مواد کامپوزیت یا ماده مرکب گفته می شود. پس بطورکلی کامپوزیت ها موادی هستند که از دو یا چند ماده تشکیل شده اند به گونه ای که این مواد مجزا و در مقیاس ماکروسکوپی قابل تشخیص هستند. هر کامپوزیت از دو قسمت زمینه^۱و تقویت کننده ^۲تشکیل شده است. جزء اصلی، همان ماده زمینه است و موادی که به آن اضافه می شود تا خواص آن را تغییر دهند، مواد تقویت کننده هستند. مواد تقویت کننده معمولا به شکل ذرات و یا الیاف هستند. در صورتی که اجزاء تقویت کننده جزء مواد نانوساختار مانند: نانو ذرات، نانوسیم ها و نانولوله ها باشند، به کامپوزیت حاصله نانو کامپوزیت گفته می شود [۱].

عوامل موثر بر خواص نانو کامپوزیت ها عبارتند از:

۱-نحوه توزیع ماده تقویت کننده داخل ماده زمینه : هرچه ماده تقویت کننده بهتر و یکنواخت تر در ماده زمینه پخش شده باشند، خواص فیزیکی بهتری حاصل می شود.

۲- اندازه ذرات ماده تقویت کننده

۳-مقدار جزء تقویت کننده

۱ Matrix

^r Reinforcement

۱–۳ تیتانیوم

تیتانیوم (Ti) یک فلز واسطه براق نقره ای رنگ است که چگالی کم و مقاومت بالایی دارد و همچنین دارای خاصیت پارامغناطیسی می باشد. این عنصر متعلق به گروه عناصر واسطه با عدد اتمی ۲۲ است. جرم اتمی تیتانیوم امراع ۴۷/۹۰ و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب ۵°۱۶۶۸ و ۵°۳۲۸۷ می باشد. تیتانیوم دارای عددهای اکسایش متداول (۰ و ۴+) است. فراوان ترین ترکیب تیتانیوم، دی اکسید تیتانیوم است که یک فتوکاتالیست معروف است و از آن در تولید رنگدانه های سفید استفاده می شود [۲].

(TiO₂) دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) یک ماده غیرآلی جامد سفید رنگی است که در برابر حرارت پایدار و دارای قابلیت انحلال ضعیف است. نانو ساختار های دی اکسید تیتانیوم به علت کاربردهای فراوان در بین نانو مواد از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. این ترکیب ماده ای نمیرسانا با گاف نواری مستقیم در حدود ۷۲ ۲۲ در فاز آناتاز ، ۳/۲۲۷ در فاز روتایل و ۲/۹۶eV در فاز بروکیت می باشد [۳]، بنابراین دارای گسیل درناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. این ترکیب از پایداری نوری (عدم تجزیه شیمیایی در اثر تابش) و شیمیایی (مقاوم در برابر مواد خورنده) بالایی برخوردار می باشد که این می تواند باعث افزایش طول عمر سیستم های مبتنی براین ماده شود. TiO2 غیر سمی بوده و زیست سازگار می باشد لذا به دلیل زیست سازگار بودن و مقاومت مکانیکی بالا، در پزشکی نیز کاربرد دارد.

امروزه نانوذرات به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. در این میان، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص نوری، الکتریکی و کاتالیزوری بسیار عالی، دارای کاربردهای بسیاری مهمی در صنایع مختلف می باشند. از جمله ی این کاربردها می توان به استفاده در رنگدانه های صنعتی، به عنوان فتوکاتالیست در پاکسازی محیط زیست، در کرمهای ضد آفتاب برای محافظت از پوست، در کاربردهای فتوولتایی برای ساخت سلولهای خورشیدی، در حسگرها، در اجزای دستگاهای الکترونیکی اشاره نمود. خواص نانوذرات دی اکسید تیتانیوم وابستگی شدیدی به اندازه ی ذرات، عناصر یا ترکیبات آلایش شده دارد که اینها به نوبه ی خود تحت تاثیر روش سنتز این نانوذرات می باشند. به همین دلیل امروزه روشهای سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

۱-۴-۱ساختار بلوری دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم در طبیعت در سه فاز اصلی روتایل ^۱ آناتاز⁷ و بروکیت⁷یافت می شود [۴]. از بین این سه فاز، فاز روتایل پایدارتر است و دو فاز دیگر یعنی آناتاز و بروکیت در اثر حرارت به روتایل تبدیل میشوند. از نظر فضایی، فازهای روتایل و آناتاز چهارگوشی هٔستند و بروکیت راست گوشه ^۵ است. در شکل(۱–۱) فازهای ساختاری آناتاز، روتایل و بروکیت آورده شده است. البته برای برخی کاربردها از قبیل فیلترکردن معمولی محلول، نیاز به فازبلوری نیست. فاز بلوری زمانی ضروری است که کاربردها از قبیل فیلترکردن معمولی محلول، نیاز به فازبلوری نیست. فاز بلوری زمانی ضروری است آناتاز در سلول های خورشیدی رنگدانه ای و کاتالیز نوری استفاده میشود و فاز روتایل بیشتر در دی الکتریک ها و حسگرهای اکسیژن دمای بالا به کار میرود [۵]. فاز آناتاز و روتایل برای کاربردهای فوتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی مورد مطالعه بسیاری قرار گرفته است و فاز آناتاز فعال تر از روتایل است زیرا تراز فرمی در آناتاز حدود ۷۲ ۱۰۰ بالاترر از روتایل می باشد [۷–۱].

[\]Rutile

^r Anatase

[&]quot; Brookite

⁺ Tetragonal

^a Orthorhombic



شکل۱-۱: طرحواره ای از شبکه بلوری TiO2 در فاز: الف) آناتاز ، ب) روتایل و ج) بروکیت را نشان می دهد[۶].

۵-۱ منیزیم

منیزیم (Mg) فلزی سبک، سفید رنگ و نسبتا محکم است و دارای خاصیت پارامغناطیسی می باشد. این عنصر متعلق به گروه فلزهای قلیایی خاکی با عدد اتمی ۱۲ است. جرم اتمی منیزیم gr/mol ۲۴/۳۱ و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب ۲۳ ۹۲۹و ۲۳ ۳۶۳ می باشد. منیزیم دارای عددهای اکسایش متداول ۰ و ۲+ است.

(MgO) اکسید منیزیم

اکسید منیزیم با فرمول شیمیایی MgO دارای شکل ظاهری به صورت ، پودری سفید رنگ می باشد MgO یک اکسید مفید است که به طور گسترده ای برای کاربرد های صنعتی مانند: پزشکی، مواد نسوز، دستگاه گرمایی و اپتیک مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد. MgO یک عایق با گاف نواری بزرگ در محدوده Vg مادی و اپتیک مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد. MgO یک عایق با گاف نواری بزرگ در محدوده Vg مادی و اپتیک مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد. MgO یک عایق با گاف نواری بزرگ در محدوده Vg مایی و اپتیک مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد. MgO یک عایق با گاف نواری بزرگ در محدوده Mgo مادی و اپتیک مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرد. MgO یک عایق با گاف نواری دیگر ویژگی های این ترکیب در جدول (۱-۱) گزارش شده است. اخیرا مطالعات بسیاری روی سنتز MgO متمرکز شده است که این روش ها عبارتند از: سل ژل، هیدروترمال، اسپری پایرولیز، رسوب فاز شیمیایی، احتراق و مواد شیمیایی مرطوب آبی [۱۷–۱۲]. در میان این روش ها، سل ژل از اهمیت ویژه ای برای سنتز در حال حاضر برخوردار می باشد به دلیل آنکه روشی ساده، مقرون به صرفه و قادر

به ارائه خواص منحصر بفرد می باشد [۱۸]. با این حال مورفولوژی و ویژگی های ماده MgO متفاوت است و به طور عمده به روش سنتز و شرایط پردازش بستگی دارد [۱۹,۲۰]. عوامل بسیاری مانند زمان بازپخت، دمای بازپخت، PH، عامل کاتالیزوری و همچنین شرایط محیط، خواص و ویژگی های MgO را تحت تاثیر قرار می دهند [۱۸]. اکسید منیزیم یک جامد بلوری عایق به شدت یونی است که به دلیل خواص ویژه آن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. MgO، یک ماده معدنی جامد جاذب رطوبت است که به طور طبیعی به صورت پریکلاس^۱بوده و یک منبع منیزیم در نظر گرفته می شود. اکسید منیزیم بوسیله فرآیند کلسینه سازی کربنات منیزیم یا هیدروکسید منیزیم تولید می شود. اکسید منیزیم به عنوان یک ماده جامد مقاوم در برابر حرارت است که در دماهای بالا خواص فیزیکی و شیمیایی پایداری دارد. این ترکیب دارای دو ویژگی اصلی : هدایت حرارتی بالا و هدایت الکتریکی کم است. بزرگترین مصرف کننده اکسید منیزیم جهان، صنعت مواد نسوز است. اکسید منیزیم به عنوان ماده نسوز پایه برای ساخت ظروف مخصوص ذوب فلز (بوته آهنگری) استفاده می شود.

مكعبى	ساختار
٣/۶	چگالی(g/cm ³)
Fm-۳M	گروه فضایی
2720	نقطه ذوب (C°)
a = 4/211	ثابت شبکه (Å)

جدول ۱-۱ : خواص عمومی اکسید منیزیم.

^{&#}x27; periclase

TiO₂-MgO نانو کامپوزیت ۷-۱

نانوساختارهای برپایه ی اکسیدهای فلزی TiO₂ و MgO خواص گوناگونی از خود نشان داده اند و به همین دلیل برای آنهاکاربردهای گوناگونی در نظر گرفته شده است. از این ترکیبات به عنوان عایق در دمای بالا استفاده می شود. نانو کامپوزیت های اکسید فلزی مانند MgO-MgO اهمیت وسیعی در صنعت الکترونیک دارند. همچنین این ترکیب کاربردهای مفیدی در ساخت سلول های خورشیدی، مسگرها، رنگ دانه ها، خازن ها، کاتالیزورها، جاذب ها یا مواد خام برای رشد سرامیک های خیلی شفاف پیشرفته دارد. MgO-MgO با ساختارهای متفاوتی نظیر نانولوله ها، نانومیله ها، نانوکمربندها و نانوورقه ها تهیه شده است [TiO2-MgO می تواند بازترکیب الکترون ها و حفره ها را به تعویق بیاندازد بروی TiO2 افزایش می یابد. لایه MgO می تواند بازترکیب الکترون ها و حفره ها را به تعویق بیاندازد ، گروهای کربوکسیلی از رنگ های آلی بله آسانی روی سطح جذب میشوند بنابراین بازده سلول های خورشیدی حساس به رنگ را بهبود می دهند. همچنین گزارش شده که، وقتی TiOz با عایق های مختلفی مانند : TiO2, Al2O3, Al2O3, SiO2 همراه می شود گاف نواری افزایش می یابد [T۴,۲۳].

[\]Organic dyes

فصل دوم

روش پری سنتر د مشخصه مایی

۲–۱مقدمه

برای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی هر نمونه به دستگاه هایی با قابلیت تفکیک مناسب نیاز است. در این فصل به معرفی وسایل مورد استفاده در مشخصه یابی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مرئی – فرابنفش (UV-VIS) ، طیف سنجی رامان و طیف سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FTIR) پرداخته شده است.

۲-۲ روش سنتز نانوکامپوزیت

طی دهه ی گذشته، به علت کاربردهای گوناگون نانوکامپوزیت ها تلاش های بسیاری برای رشد آن ها انجام شده است. امروزه روش های متنوعی نظیر مایکروویو، سل ژل ، گرما آبی برّای تهیه نانوکامپوزیت TiO₂/MgO گزارش شده اند [۲۶,۲۵]. در این پایان نامه از روش مرسوم سل –ژل برای تهیه نانوکامپوزیت TiO₂/MgO استفاده شده است که در ادامه به تشریح این روش پرداخته شده است.

۲-۲-۱ روش سل-ژل

روش سل ژل یک روش شیمیایی فیزیکی متداول برای تولید نانوذرات است به این دلیل که انجام فرآیند معمولا دمای اتاق انجام می شود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد. سل محلولی است شامل اجزاء ترکیبی، که این اجزا به صورت ذرات کلوییدی در محلول معلق بوده و پایدار هستند. ابعاد این ذرات حدود نانومتر است که از یک سو باعث پایداری در برابر حل شدن می شود و از سوی دیگر از رسوب آنها جلوگیری می کند. اگر این ذرات قدری رشد کنند و یا خاصیت شیمیایی محلول

^{&#}x27; Microwave

^۲ Sol-gel

^{*} Hydrothermal

تغییر کند، رسوب می کنند. روش سل ژل براین اساس استوار است که ابتدا یک عامل کمپلکس می شود. دهنده با ایجاد پیوندهای هیدروکربنی ضعیف با کاتیون ها، باعث تشکیل یک کمپلکس می شود. سپس یک عامل الکترولیتی (عامل پلیمر ساز) با قطبی کردن سرهای انتهایی کمپلکس ها، آنها رابه هم متصل می کند، به نحوی که خوشه های کلوئیدی رشد می کنند. این خوشه های کلوئیدی به کاتیون ها کمک می کنند تا بدون اتصال به یکدیگر و به طور تصادفی در مجاورت هم قرار بگیرند و جامد کلوئیدی یا ژل ایجاد نمایند. در وضعیت ژل، پیوند زنجیره های کمپلکس در سل با یکدیگر برقرار می شود و با گرمادهی ملایم سل اولیه که معمولا در مدت زمان طولانی انجام می شود. در تقویت شده وسل به آرامی با از دست دادن حلال به ژل، (یا جامد کلوئیدی) تبدیل می شود. در مورت انجام یک مرحله گرمادهی طولانی مدت در دماهای نسبتاًپایین، پیوندهای هیدروکربنی – ولیمری (شامل مواد کمپلکس ساز و پلیمر ساز) به صورت بخار خارج شده و کاتیون ها با شعاع یونی مناسب در کنار یکدیگر باقی می مانند. پس ازاین مرحله، پودر بسیار همگنی شامل دانه های بسیار ریز از ماده مورد نظر تولید می شود. به طور کلی فرآیند سل ژل، شامل دو مرحله اصلی دانه های بسیار اولیه از یک محلول همگن وشغاف و سپس تشکیل ژل می باشد. روش سل ژل شامل یا می با یا در ماه اولیه از یک معلول همگن وشغاف و سپس تشکیل ژل می باشد. روش سل ژل شامل یا جام مرحله اصلی می باشد:

الف- تشکیل سل؛ پس از مرحله ی مخلوط کردن مواد شامل فرآیند های واکنشی هیدرولیز^۲تا تشکیل کمپلکس ها و پلیمریزاسیون اولیه که گاهی با رفلاکس کردن محلول، همراه است.

ب-گرمادهی اولیه و هم زدن؛ که برای چگالش و پلیمری کردن اولیه مونومرها به منظور تشکیل خوشه های ذرات انجام می شود.

ج-رشدخوشه های ذرات.

[\] Complexant

^r Hydrolysis

د-چگالش ذرات؛ که منجر به تشکیل شبکه هایی که در تمام محیط محلول گسترش می یابند، می شود.

ه-گرمادهی نهایی و چگالش محلول؛ که به منظورتهیه ژل انجام می شود.

برای تهیه نانوذرات، ژل تهیه شده را ابتدا خشک نموده و سپس در دمای بالاتر کلسینه می نمایند و به این ترتیب نانوذرات مورد نظر تهیه می شوند. در شکل (۲–۱) به طور الگووار مراحل سنتز مواد به روش سل ژل و تهیه نانوذرات آنها نشان داده شده است. پنج مرحله ذکر شده تحت تاثیر شرایط اولیه واکنشی قرار دارند. عوامل موثر در آهنگ هیدرولیز و چگالش عبارتند از:

الف -غلظت و تركيب مواد و محلولها به ويژه نوع عامل كمپلكس ساز يا پليمرساز.

ب-نوع و غلظت كاتاليزور لمورد استفاده.

ج-دما و زمان واكنش.

د- اثر pH محلول.

ه-شرايط همزدن محلول.

از جمله مزیت های روش سل ژل نسبت به روش های دیگر رشد عبارتند از مراحل سنتز ساده تر، توزیع ذرات همگن تر، واکنش پذیری بیشتر اجزا شیمیایی و کاهش مراحل ساخت. این روش می تواند جایگزین بسیار مناسبی برای روشهایی که در آن استفاده از آسیاب کاری های طولانی مدت و مکرر مورد نیاز است باشد. البته به علت حساسیت شیمیایی واکنش ها، این روش در مقابل ورود ناخالصی ناخواسته بسیار حساس بوده و لذا برای انجام فرآیندها به دقت بیشتری نیاز است.

[\]Calcination

^r Catalyst



شکل۲-۱ :فرآیند وساز وکار روش سل ژل برای تهیه نانوذرات.

۲-۳میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

بر خلاف میکروسکوپ الکترونی روبشی که منبع باریکه الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) آن بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱(FE-SEM) اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. هرچه میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی افزایش یافته و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل افزایش می یابد. الکترون های گسیل شده را می توان به کمک میدان مغناطیسی کانونی کرد و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های بازگشتی نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند، در حالی که پرتو الکترون بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند[۲۷]. در آماده سازی نمونه در مواد غیر رسانا معمولا سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

شود تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نمونه های پودری باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب و محلول های پاک کننده آلی باشند. در شکل (۲-۲) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نشان داده شده است. برای ثبت تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در این پایان نامه از این دستگاه استفاده شد.



شکل ۲-۲ : نمونه ای از دستگاه FE-SEM مدل HITACHIS-4160 مستقر در دانشگاه تهران.

۲-۴ پراش پر تو ایکس

پراش پرتو ایکس (XRD) تکنیکی قدیمی و پرکابرد در بررسی خصوصیات مواد بلوری است. XRD برای تعیین کمیتهای ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین فازهای بلوری، تعیین اندازه بلورک ها، جهت گیری تکبلور، تنش، عیوب شبکه و نظایر آنها قابل استفاده میباشد. از دستگاه XRD در شناسایی انواع ویژگیهای بلوری مواد استفاده میشود. اساس عملکرد آن به این صورت است که پرتوی ایکس در زوایای مختلف به نمونه تابیده و پس از پراکندگی، توسط آشکارساز دریافت میشود و شدت آن براساس زاویههای مختلف برخورد و قانون براگ (۲–۱) به صورت نموداری

[\]X-Ray Diffraction

نمایش داده می شود [۲۸]. طول موج پرتوهای مورد استفاده در محدوده طول موجی ۲/۵-۸/۰آنگستروم می باشد.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{1-1}$$

hkl در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری، θ زاویه پرتو فرودی، λ طول موج پرتو ایکس، hkl اندیس های میلر و n مرتبه پراش است.

در شکل (۲–۳) نمونه ای از طیف XRD مربوط به نانو ذرات TiO₂ سنتز شده به روش سل –ژل در این پایان نامه نشان داده شده است. با استفاده از طیف بدست آمده و اطلاعات ثبت شده در بانک اطلاعاتی دستگاه، نوع ماده و جهت صفحات بلوری مشخص می شود. بدین ترتیب جهت ترجیهی رشد صفحات بلوری را می توان تعیین کرد.



شکل ۲-۳ : طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO₂ تهیه شده در دمای [°]۰۰۶.

بدیهی است در صورت معلوم بودن زاویه پراش وابسته به هر مجموعه از صفحات بلوری می توان فاصله بین صفحات را بدست آورد. اکنون با معلوم بودن d می توان ثابت های شبکه ساختارهای مکعبی، چهار گوشی و راست گوشه را از روابط(۲–۲) ،(۲–۳) و(۲–۴) بدست آورد [۲۹].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{(Y-Y)}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(\mathcal{T}-\mathcal{T})

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(F-T)

در نمونه های بس بلوری می توان با استفاده از رابطه شرر(۲-۵) اندازه بلورک های(D) یک نمونه بلوری را تعیین نمود [۳۰]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{\Delta-Y}$$

در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله در نصف بیشینه برحسب رادیان و θ زاویه براگ است.

علاوه بر این می توان کمیت کرنش (٤) و چگالی در رفتگی ها (δ) (تعداد در رفتگی ها در واحد سطح بلور) را از روابط زیر بدست آورد [۳۱].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \tag{9-1}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{9-1}$$

در این رابطه D اندازه بلورک است. کاهش اندازه ی بلورک ها سبب افزایش پهنای قله های پراش و کاهش شدت آن شده و به دلیل جهت گیری ترجیحی رشد بلورک ها در ساختار، شدت برخی از قله ها افزایش و برخی دیگر کاهش می یابد. همچنین تغییرکسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد می نماید. از این رو تعیین تابع شدت قله های پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می دهد. یکی از ایرادهای استفاده از رابطه شرر برای محاسبه اندازه بلورک ها این است که در این رابطه پهن شدگی قله ها تنها ناشی از اندازه بلورک ها در نظر گرفته شود. در حالی که مطالعات نشان می دهد پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک می تواند به کرنش های شبکه بلوری هم وابسته باشد. ویلیامسون هال اندازه بلورک ها و کرنش های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی قله های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. براساس این نظر ارائه شده توسط ویلیامسون هال پهنای قله در نیم بیشینه تابعی از اندازه بلورک و همچنین کرنش های درون شبکه ای است.

$$\beta = \beta_S - \beta_D \tag{A-T}$$

در این رابطه β_D و β_S به ترتیب پهن شدگی قله وابسته به اندازه بلورک و کرنش های شبکه ای است. کرنش های شبکه ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می شوند. براساس قانون براگ با تغییر فاصله بین صفحات بلوری زوایای قله های پراش تغییر می کند. از این رو تغییر فاصله بین صفحات بلوری می تواند منجر به پهن شدگی قله های پراش گردد.

برای تعیین اندازه بلورک ها وکرنش در شبکه بلور، از رابطه ویلیامسون هال (۲-۹) می توان استفاده نمود.

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \tag{9-7}$$

.در این رابطه D اندازه بلورک، β پهنای قله در نصف بیشینه، \mathfrak{s} کرنش و λ طول موج می باشند

مشخصه یابی ساختاری نمونه های پودری تهیه شده در اینکار توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Advance Bruker D8 ، با تابش پرتو ایکس ۲۵ (۵۰ مالا ۲۰ ۵۰) (۸= ۵) انجام شد. در شکل (۲-۴) نمایی از دستگاه XRD مورد استفاده در این مطالعه نشان داده شده است.



شکل ۲-۴ : تصویری ازدستگاه XRD استفاده شده در اینکار.

۲-۵ طیفسنجی رامان

طیف سنجی رامان یک روش طیف سنجی مولکولی است یعنی با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد، نه اتمها. استفاده ازروش رامان بر خلاف سال های ابتدایی ابداع آن، امروزه بسیار متداول شده و در علوم پایه و کاربردی استفاده فراوانی پیدا کرده است. روش رامان کاربرد گسترده خود را مدیون پیشرفت های دستگاهی زیادی است که تاکنون در این زمینه پدید آمده و این روش را بیش از پیش ساده تر، قابل دسترس تر و مقرون به صرفه تر کرده است. البته با وجود پیشرفت های به عمل آمده، هنوز در برخی موارد تفسیر یک طیف رامان دشوار بوده و نیازمند مهارت ویژه ای می باشد تا از تفسیر های نادرست اجتناب شود. از نظر دستگاهی می توان مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثرا لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۸۸۸ و m ۵۱۴/۵ ، یون

¹Raman Spectroscopy
۸۲/۲۸ ، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰۳ و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ سنیا در انتخاب منبع مورد استفاده با که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت قله های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. دستگاه های رامان جدید عمدتا بر مبنای دو نوع کلی از طیف سنج ها مورد استفاده قرار می گیرند؛ یکی طیف سنج های پاشنده و دیگری هم طیف سنج های تبدیل فوریه . استفاده از طیف سنج در^۲ دستگاه رامان به دو دلیل عمده : الف – به جهت جدا کردن تابش ناشی از پراکندگی رایلی ^۳از تابش های رامان که با پس زدن تابش رایلی که توسط سیستم تکفامساز، فیلتر یا تداخل سنج مورد استفاده در بخش طیف سنج انجام می شود. ب- تجزیه و تحلیل سیگنال های نوری جمع آوری شده، صورت می پذیرد. دستگاه طیف سنج رامان برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله شناسایی، تأیید و بررسی خواص متفاوت مواد مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. نمونه ای از یک دستگاه طیف سنج رامان استفاده شده در این کار در شکل (۲–۵) نشان داده شده است که طول موج تحریک آن ۵۳۲ ۵۳



شکل۲-۵: نمونه ای از دستگاه طیف سنجی رامان مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود .

¹ Dispersive Spectroscopy

^r Fourier Transform Spectroscopy

[&]quot; Rayleigh Scattering

۲-۶ طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه

طیف سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه براساس جذب تابش و بررسی جهش های ارتعاشی مولکول ها و یون های چند اتمی صورت می گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه گیری نمونه های شیمیایی به کار می رود. همچنین این روش عمدتا برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می رود، زیرا طیف های این ترکیبات معمولا پیچیده هستند و تعداد زیادی قله های بیشینه و کمینه دارند که می توانند برای اهداف مقایسه ای به کار گرفته شوند. برخی اطلاعاتی که می توان از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بدست آورد شامل : شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول های آن. محدوده طیفی این دستگاه ۴۰۰ – ^{۲۰} ۴۰۰۰ می باشد. در شکل (۲–۶) نمایی از دستگاه مورد استفاده در این کار نشان داده شده است.



شكل ۲-۶: دستگاه طيف سنج FTIR مستقردر دانشكده شيمي دانشگاه صنعتي شاهرود.

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

EDX) طيف سنجى پراش انرژى پر تو ايكس (EDX)

EDX یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می رود. این روش بر بررسی برهمکنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه متکی است. قابلیت های توصیفی این روش به طور کلی براساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصربفرد است که مجموعه منحصر بفردی از قله ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می سازد. در این روش سطح نمونه توسط یک اشعه الکترونی درون میکروسکوپ تحت بمباران قرار گرفته و با برخورد الکترون های این اشعه با الکترون های مربوطه به اتمهای نمونه، برخی از این الکترون ها از جای خودشان خارج می شوند. با توجه به اینکه جای اتم ها نمی تواند خالی مانده و بایستی به حالت تعادل برسند، الکترون هایی از لایه های بالاتر اتمی به این جای خالی مهاجرت کرده و جای آن را پر می کنند. برای انجام این عمل الکترون های لایه های بالاتر که انرژی بیشتری دارند، بایستی بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی لایه جدید رسیده و پایدار باشند که این انرژی بصورت اشعه ایکس منتشر می گردد. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی موجود در اشعه این انرژی مورت اشعه ایکس منتشر می گردد. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی موجود در اشعه ایکس آزاد شده می توان نوع اتم موجود را مشخص نمود.که نمایی از دستگاه آن در شکل ۲–۷ نشان داده شده است.



شکل ۲–۷: نمایی از دستگاه EDX.

^{&#}x27; Energy Dispersive X-ray

۸-۲ طیف سنج مرئی - فرابنفش

طیف سنج مرئی – فرابنفش⁽(UV-Vis)، دستگاهی برای اندازه گیری طیف های جذب و عبورنمونه ها می باشد شکل (۲–۸). به طور کلی میزان نور جذب شده در یک ماده در حالت مایع بستگی مستقیم با غلظت آن ماده در مایع دارد. درصورتی که نمونه مورد آنالیز، پودری باشد ابتدا باید در حلال مناسب پخش می شود تا قابل اندازه گیری باشد. نمونه به همراه حلال در ظرفی از جنس کوارتز ریخته شده و در مقابل نور عبوری دستگاه قرار می گیرد. این دستگاه شامل دو جایگاه می باشد که در یک جایگاه نمونه تهیه شده (پودر حل شده در حلال مناسب) و در جایگاه دیگر حلالی که پودرها را در آن حل کردیم قرار می گیرد. ایزه طول موجی قابل اندازه گیری در این دستگاه از ۲۰۰۳تا mm ۱۱۰۰ می باشد.



شکل ۲-۸ : طیف سنج UV-Vis مدل -SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

[\] UV-Visible spectroscopy

با استفاده از دادههای طیف عبور و جذب نمونهها می توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری ماده را محاسبه کرد. درمواد نیمرسانا گاف نواری ممکن است مستقیم یا غیر مستقیم باشد. گاف نواری مستقیم به این معنی است که بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش ذر یک بردار موج باشند. در شکل ۲-۹ گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم نشان داده شده است.



شکل ۲-۹: یک طرح شماتیک برای الف)گاف نواری مستقیم و ب) گاف نواری غیر مستقیم.

۲-۸-۱ محاسبه گاف نواری

گاف نواری نانوذرات را می توان با استفاده از رابطه تاوک^۳(۲–۱۰) محاسبه کرد. هرگاه انرژی فوتون فرودی (vh) از انرژی گاف نواری (E_g) بیشتر یا برابر باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می شود، و اگر کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور می کند[۳۲].

$$(\alpha hv)^m = A(hv - E_q) \tag{1.1}$$

Valence Band

^r Conduction Band

[&]quot; Tauc

که در آن hv انرژی فوتون، E_g گاف نواری ماده، α ضریب جذب نمونه و A مقداری ثابت است. در این معادله m شاخص مربوط به نوع فرآیند جذب اپتیکی است. این پارامتر در نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم بترتیب برابر با ۲ و (-1) است. با رسم نمودار (αhv) برحسب انرژی فوتون hv و با برون یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می توان گاف نواری نمونه را به دست آورد. همچنین ضریب جذب نمونه (α) از رابطه (۱۱–۲) بدست می آید.

$$\alpha = \Upsilon/\Upsilon \cdot \Upsilon \times \frac{A}{d} \tag{(Y-11)}$$

که در این رابطه A ، جذب نمونه می باشد. گاف نواری می تواند با استفاده از معادله کوبلکا-مانک $(f(R)hv)^2$ (رابطه۲-۲۱) واندازه گیری بازتاب R نیز محاسبه شود که $[F(R)hv]^2$ برای گذار مستقیم و $(F(R)hv)^{1/2}$ برای گذار غیر مستقیم به کار می رود.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
(17-7)

عوامل گوناگونی می تواند بر گاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارند از آن جمله می توان به پدیده های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری آناشی از ناخالصی ها ی بلوری اشاره کرد.

[\] Kubelka Munk

^r Quntum Confinement

 $^{^{}r}$ Band tail

فصل سوم

مروری بر مقالات مربوط به مانوکامپوزیت TiO2/MgO

در سال ۲۰۱۴ نیشا بایال و همکارانش نانوذرات TiO2-MgO را با روش سل ژل تهیه کردند[۳۳]. آنها در این تحقیق از تیتانیوم ایزوپروپوکساید، منیزیم ترنینگ، اسید استیک گلسیال، متانول و آب مقطر برای تهیه نانوذرات TiO2-MgO استفاده کردند. ژل سنتز شده توسط این گروه در دمای $^\circ{
m C}$ ۰۰۰ خشک سازی گردید. پودر TiO₂-MgO حاصله در دماهای [°]C ، ۵۰۰ [°]C و ۲۰۰ [°]C کلسینه شدند. درشکل (۳–۱) الگوهای XRD نانوذرات TiO2-MgO بدست آمده نشان داده شده است. شكل (۳−۱–الف) الكوهاي XRD نانوذرات TiO2-MgO تهيه شده با غلظت هاي مختلف منيزيم متو اكسيد و تيتانيوم ايزويرويوكسايد را نشان مي دهد. الكو XRD نمونه ها تشكيل فاز آناتاز را نشان می دهد (کارت استاندارد شماره : ۱۲۸۶-۸۴). شکل (۳-۱-ب) الگوهای XRD نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای °C ۵۰۰ را نشان می دهد. درالگوهای XRD نانوذرات -TiO2 را نشان می دهد. TiO_2 تهیه شده با مقادیر منیزیم بیشتر($Ti^{4+}:Mg^{2+}=1:2$, 1:1 ,1:0.5)هر دو قله آناتاز MgO تهیه شده با مقادیر منیزیم ایشتر و MgO حضور دارند. اگرچه در الگوهای XRD نانوذرات TiO2-MgO تهیه شده با غلظت کمتر منيزيم متواكسيد (1:0.1 , 1:0.25]=[1:0.25 , 1:0.1]) تنها قله هاى ساختار آناتاز مشاهده مى شود. همچنین حضور دو قله در موقعیت های ° ۸۵ /۵۵ و ° ۳۳/۰۵ و ۲۵ XRD درالگوی XRD نانوذرات -TiO2 تهیه شده با غلظت منیزیم بیشتر ($[Ti^{4+}:Mg^{2+}]=1:2$, 1:1) تهیه شده با غلظت منیزیم ایشتر (MgOMgTiO₃ می باشد (کارت استاندار شماره :۷۹-۰۸۳۱). شکل(۳-۱-ج) الگوهای XRD نانوذرات TiO₂-MgO کلسینه شده در دمای ^oC ۲۰۰ را نشان می دهد. در الگوی XRD نمونه های تهیه شده با غلظت منيزيم بالاتر (1:1 , 1:2=[Ti⁴⁺:Mg²⁺]) تنها حضورقله هاى مربوط به تشكيل MgTiO₃ مشاهده می شود. در الگوی XRD نمونه های تهیه شده با غلظت منیزیم کمتر (Ti⁴⁺:Mg²⁺]=1:0.25, 1:0.1]) شدت قله های ساختار آناتاز قابل توجه می باشد. با افزایش بیشتر دمای کلسینه تا [°]C ۹۰۰ شاهد تغییر فاز TiO2 از آناتاز به روتایل هستیم. در الگوی XRD، قله های مربوط به تشكيل نانوذرات TiO2-MgO تهيه شده با غلظت منيزيم بالاتر (Ti⁴⁺:Mg²⁺]=1:2 , 1:1)).

^{&#}x27; Nisha Bayal

به $MgTiO_3$ نسبت داده شد. برای نمونه های تهیه شده با غلظت منیزم کم ($1:0.5 = [Ti^{4+}:Mg^{2+}]$ Iti نتایج (1:0.25 , 1:0.1 نتایج XRD الگوهای XRD تشکیل هر دو فاز آناتاز و روتایل را نشان دادند. از بررسی نتایج XRD نتیجه گرفته شد که حضور MgO مانع ازتغییر کامل فاز آناتاز به روتایل در نانوذرات تهیه شده XRD با غلظت منیزیم اکسید کم حتی در نمونه های کلسینه شده دردمای O



ج)کلسینه شده در $^\circ$ ۲۰۰ و د) کلسینه شده دردمای $^\circ$ ۹۰۰[۳۳].

محققین اندازه بلورک های MgO و TiO در نانوذرات TiO₂-MgO را با استفاده از رابطه شرر (۲-۵) محاسبه کردند که نتایج آن در جدول (۳–۱) گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که به طور کلی، اندازه بلورک TiO₂ خالص بزرگتر از اندازه بلورک نانوذرات اکسید فلزی مخلوط -TiO₂ MgO است. تصاویر FE-SEM خالص بزرگتر از اندازه بلورک تانوذرات اکسید فلزی مخلوط -MgO را MgO است. ماویر MgO محد که به در شکل (۳–۲) نشان داده شده است. تصاویر FE-SEM نمونه های TiO₂-MgO کلوخه شدن ذرات کروی کوچک را نشان می دهد. در نمونه های تهیه شده با نسبتهای TiO₂:1:2=[1:2] دانه ها شکل دمبل بوده، اما در نمونه های تهیه شده با نسبتهای 1:0.1, 5:1:2=[1:4] دانه ها شکل دمبل بوده، اما در نمونه های تهیه شده با نسبتهای 1:0.2, 1:0.2 در این نمونه ها باشد.





شکل ۳- ۲ : تصاویر FE-SEM نانوذرات TiO₂-MgO کلسینه شده در دمای °C ۷۰۰ با نسبتهای +Mg²⁺ :Mg²⁺ مختلف [۳۳].

جدولTiO2-MgO : اندازه بلورکها و مقادیر گاف نواری نانوذراتTiO2-MgO کلسینه شده در دماهای مختلف[۳۳].

[Tī ⁴⁺ : Mg ²⁺]	500 °C			700 °C			900 °C					
	Crystallite size (nm)		Band gap (eV)	Crystallite size (nm)		Band gap (eV)	Crystallite size (nm)		Band gap (eV)			
	MgO	^a TiO ₂	MgTiO ₃		^a TiO ₂	rTiO ₂	MgTiO ₃		^a TiO ₂	rTiO2	MgTiO ₃	
1:0	_	9.5	_	3.29	35.1	58.9	-	3.03, 3.74	_	67.6	-	2.98
1:0.1	-	5.6	-	3.31	20.9	25.8	-	3.06	36.2	58.6	-	2.93, 3.45
1:0.25	-	6.9	-	3.35	19	22	-	3.25	34.5	52.7	-	2.53
1:0.5	7.8	6.9	-	3.33	12.3	10.2	-	3.11	32.3	46.9	-	2.97, 3.30
1:1	7.6	4.5	-	3.42	-	-	23.8	4.31	-	-	29.4	4.18
1:2	11.15	-	-	3.65	-	-	27.7	4.32	-	-	34.5	4.30

a- anatase, r- rutile.

تصاویر FE-SEM ثبت شده برای نمونه های TiO₂-MgO که دردمای FE-SEM کلسینه شده اند در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. مقایسه تصاویرFE-SEM نمونه نشان می دهد که نحوه دانه بندی آنها به طور قابل توجهی با تغییر نسبتهای +Ti⁴⁺:Mg²⁺ تغییر می کند.



شکل۳-۳ : تصاویر FE-SEM نمونه های TiO2-MgO کلسینه شده در دمای °C ۹۰۰ با نسبتهای +Ti⁴⁺:Mg²⁺ مختلف. [۳۳]

نسبت درصد اتمی Ti/Mg توسط آنالیزEDX در نمونه های نانوکامپوزیت Ti/Mg انجام شده است که در جدول ۳-۲ گزارش شده است. در حالت کلی، نسبت Ti/Mg نزدیک به تیتانیوم ایزوپروپوکسید و منیزیم متواکسید مورد استفاده در طول سنتز مشاهده می شود. در نمونه -TiO2 MgO تهیه شده با نسبت 1:2=[+Ti⁴⁺:Mg²⁺] توزیع عناصر ناهمگن می باشد اما نمونه با نسبت [Ti⁴⁺:Mg²⁺]=1:1 بهترین همگن در مقایسه با سایر نسبت های نمونه دارد.

[Ti ⁴⁺ : Mg ²⁺] ratio used to prepare the mixed metal oxide papoparticles	Observed Ti/Mg ratio					
nince inclusional nanoparticles	Calcination temperature=500 °C	Calcination temperature = $700 \degree C$	Calcination temperature=900 °C			
1:0.1	11.14	8.20	9.40			
1:0.25	4.46	3.70	4.00			
1:0.5	2.30	1.96	1.45			
1:1	1.02	1.07	0.89			
1:2	0.78	0.65	0.58			

جدول ۳-۲ :آنالیز EDX برای نانوذرات TiO2-MgO

خواص اپتیکی TiO₂ خالص و نانوذرات TiO₂-MgO با اندازه گیری ازطیف های بازتاب و همچنین فوتولومینسانس آنها بررسی شد. در شکل (۳–۴) طیف بازتاب نانوذرات TiO₂-MgO کلسینه شده دردمای C ۰ ۵۰۰ ، C و C ۰ ۹۰۰ نشان داده شده است.





C (م الف الف) ک م م در دماهای الف $^{\circ}$ C (ماهای الف) TiO2-MgO شکل ۳– ۴ : طیف های بازتاب نانوذرات $^{\circ}$ TiO2-MgO (م م الف) $^{\circ}$

در طیف بازتاب نمونه های، TiO₂ خالص و تمام نانوذرات TiO₂-MgO کلسینه شده در دمای C^o ۵۰۰ جذب در محدوده گاف نواری (۳۴۰ ۳۴۰ ۳۲۵) مشاهده می شود که مشخصه حضور فاز آناتاز [Ti⁴⁺:Mg²⁺] (= [Ti⁴⁺:Mg²⁺] TiO₂-MgO تهیه شده با غلظت منیزیم کم (= [Ti⁴⁺:Mg²⁺] TiO₂-MgO مشاهده می شود در حالی که 1:0.1 , 5.1:0.5 , 1:0.5) جذب در محدوده طول موجی ۳۶۰ ۳۴۰ ۳۲۵ دیده می شود در حالی که برای نمونه های شامل غلظت منیزیم بالاتر (1:2,1:1=[Ti⁴⁺:Mg²⁺]) جذب در ناحیه طول موجی کوتاهتر(۲۹۰ ۳۹۰ ۲۹۰ ۲۹۰) بعلت تشکیل فاز MgTiO₃ مشاهده می شود.

مقادیر گاف نواری (Eg) برای نمونه های TiO₂ خالص ونانو ذرات TiO₂-MgO با استفاده از معادله تاک (۲–۱۰) بدست آمد که نتایج آن در جدول (۳–۱) گزارش شده است. نمودار تاک نانو ذرات TiO₂-MgO کلسینه شده در دمای C^o ۲۰۰ در شکل(۳–۵) نشان داده شده است. در نمونه های با غلظت منیزیم بالاتر (Ti²+1:Mg²=[-1:2,1:1]) گاف نواری ۴/۳ eV بعلت تشکیل فاز MgTiO₃ مشاهده می شود. در حالی که در نمونه های با غلظت پایین تر مقادیر گاف V۰۰ eV و ۳/۲۵ eV، ۳/۱۱ eV



شکل ۳–۵ : نمودار تاوک نانوذرات TiO₂-MgO کلسینه شده در دمای $^{\circ}$ ۷۰۰ [۳۳].

نمودار تاک نانو ذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای °C ۲۰۰ در شکل(۳–۶) نشان داده شده است. نمونه تهیه شده با غلظت پایین MgO (1:0.5 =[Ti⁴⁺:Mg²⁺]) دارای دو گاف نواری جذبی یکی در ۲/۹۷ eV بعلت تشکیل فاز روتایل TiO₂ و دیگری در ۳/۳۰ eV بعلت تشکیل فاز آناتاز می باشد .



شکل ۳– ۶ :نمودار تاوک نانوذرات TiO2-MgO کلسینه شده در دمای $^\circ$ ۹۰۰ [۳۳].

در شکل (۳–۷) طیف فوتولومینسانس (PL) نانوذرات TiO₂-MgO و TiO₂-MgO در تمام نمونه ها به دماهای مختلف نشان داده شده است. گسیل نواری مشاهده شده در ۳۶۰nm در تمام نمونه ها به گذار مستقیم نوار به نوار نسبت داده شده است. گسیل در ناحیه مرئی در محدود ۴۰۰-۵۰۰ مربوط به بازترکیب های اکسیتونی، تهی جاهای اکسیژن و نقص های سطح نسبت داده شده است. گسیل در ناحیه nm ۴۵۰ به بازترکیبهای اکسیتونهای مقید و گسیل در nm ۴۷۰ به نقص های وابسته به اکسیژن مانند تهی جاهای اکسیژن نسبت داده شده است.



°C (محتلف الف) °C (۵۰۰ °C کلسینه شده در دماهای مختلف الف) °C (۵۰۰ °C ب) °C ب. ۵۰۳ م. ب. ۵۰۳ م. ۲۵۰ °C (۵۰۰ °C م وج)° ۹۰۰ [۳۳].

در سال ۲۰۱۴دنیل کالیتا و همکاران او نانو پودرهای MgO، TiO2 MgO و TiO2 را با روش سل ژل سنتز کردند[۳۴]. در این تحقیق از تیتانیوم اتوکسید(4(Ti(OCH2CH3)) و منیزیم نیترات (Mg(NO3)2) به عنوان مواد اولیه، اتیل الکل به عنوان حلال، آب به عنوان هیدرولیز وآمونیوم به عنوان کاتالیزور استفاده شد. نمونه های تهیه شده تحت عملیات بازپخت نیز قرار گرفتند (TiO2 در O MgO ، ۳۰۰ ، C در SeO در O در MgO ، ۴۵۰ ، میان در SeO). در این کار خواص ساختاری نمونه ها مطالعه شد. تصاویر SEM نمونه های MgO، TiO2-MgO ، TiO2 در شکل (۳-۸) نشان داده شده

^{&#}x27; Daniela C.Culita

است. مقایسه تصاویر SEM تغییر نحوه دانه بندی نمونه ها را به خوبی نشان می دهد. نمونه TiO₂ داست. دارای دانه بندی بزرگتر و تخلخل بیشتر از سایر نمونه ها است.



شکل۳–۸ :تصاویر SEM نمونه های بدون بازپخت تهیه شده الف) TiO₂-MgO ، ب) MgO ،ج) TiO₂-MgO در مقیاس μ ۱m

طیف FTIR نمونه ها در شکل (۳–۹) نشان داده شده است. مدهای ارتعاشی مربوط به پیوندهای موجود در ترکیبات MgO ، TiO2 MgO وTiO2 ارتعاشات پیوندهای مربوط به مواد آلی، نیترات ها، یون های هیدروکسیل وآب در این طیف مشاهده می شود. در این نمونه ها پیوندهای ارتعاشی -M یون های هیدروکسیل وآب در این طیف مشاهده شده است. در طول موج های بالاتر هم ارتعاشات پیوندهای مربوط به مواد آلی، نیترات ها، یون های هیدروکسیل وآب در این طیف مشاهده می شود. ارتعاشات پیوندهای اکسید پودرها (MgO، TiO₂-MgO و TiO₂-MgO) گزارش شده از سایر مقالات در جدول ۳-۳ خلاصه شده است.



شکل ۳-۹: تصاویر FTIR نمونه های تهیه شده قبل از عملیات بازپخت[۳۴].

As-prepared oxide powders			Assignment		
TiO2	MgO	MgO-TiO ₂			
3395	3434	3383, 3211	$\nu_{\rm as}({\rm OH})$		
2904	2909	2909	$\nu_{as}(CH_3)$		
2843	2843	2843	ν (CH)		
1630	1619	1646	$\nu_{\rm s}$ (OH) in water		
		1535	$\nu_{\rm as}$ (CO)		
1441	1435		$\nu(\mathrm{CO}_3^{2-})$		
1387	1381	1384	$\nu(NO_3)$		
	1094		$\nu_{\rm as}(\text{C-O-C})$ group		
	852		$\nu_{\rm s}({ m CO})$		
	666		v(Mg-O)		
		601	bending modes of -O-Ti-O-Mg-O-		
586			v(Ti-O)		
	440		$\nu(\text{Mg-O})$ of condensed octahedra		

جدول ۳-۳ : ارتعاشات نواری اکسید پودرها گزارش شده [۳۴].

تصاویر SEM نمونه ها بعد از عملیا ت بازپخت در شکل (۳–۱۰) نشان داده شده است. مقایسه تصاویر SEM نمونه های قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد که نحوه دانه بندی آنها پس از عملیات بازپخت تغییر کرده است. به عنوان مثال در نمونه های MgO، عملیات بازپخت منجر به تشکیل ساختار رشته ای شده است. هرچند ساختار نمونه TiO₂-MgO بعد از عملیات بازپخت از دانه های ریز و بهم چسبیده و متراکمی تشکیل شده است.



شكل ٣-١٠ : تصاوير SEM نمونه هاى بازپخت شده الف) TiO₂-MgO ، ب) MgO ،ج) TiO₂-MgO .

طیف FTIR نمونه ها بعد از عملیات بازپخت نیز در شکل (۳–۱۱) نشان داده شده است. در این طیف FTIR مفهود ها حضور مدهای ارتعاشی غالب وابسته به ساختار نمونه ها ی TiO2، MgO، MgO، مشهود است. پیوندهای ارتعاشیM-O-M در طول موج های کم در مقایسه با نمونه های تهیه شده مختصرشدند. این نتیجه، باعث بهتر شدن ساختار نمونه ها بعد از عملیات بازپخت می باشد. مدهای ارتعاشی بین ۱۰۰۰و^۲ - ۲۵۵ مشاهده شده در طیف مربوط به CO₂، H₂O و مواد آلی می باشند.



شکل ۳–۱۱: طیفهای FTIR نمونه ها پس از عملیات بازپخت[۳۴].

الگوهای XRD نمونه های TiO₂-MgO ، MgO ، TiO₂ یس از عملیات بازپخت در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. بررسی این الگوها نشان داد که نمونه های TiO₂ TiO₂ دارای فاز آناتاز، نمونه های MgO دارای فاز پریکلاس و نمونه های TiO₂-MgO نیز دارای هر دو فاز بلوری منیزیم دی تیتانات و آناتاز می باشند.



شکل ۳-۱۲: الگوهای XRD نمونه های IGO ، TiO2 و TiO2-MgO بعد از عملیات بازپخت[۳۴].

در تحقیق دیگری ون کاتوارا و همکاران او در سال ۲۰۱۵ نانوکامپوزیت های Mg(CH₃COO)₂)، تیتانیوم روش میکرو موج سنتز کردند[۳۵]. در این تحقیق از مواد منیزیم استات (Mg(CH₃COO)₂)، تیتانیوم ایزوپروپوکساید(C₁₂H₂₈O₄Ti)، سدیم هیدروکسید(NaOH) و BF4 به عنوان مواد اولیه استفاده شد. نانوذرات MgO و TiO و MgO بطور جداگانه تهیه و سپس به کمک آسیاب مکانیکی با هم ترکیب شدند. درادامه نانوذرات TiO₂-MgO و موج ماهی تامده در دماهای C^o ۵۰۰ و C^o ۶۰۰ بازپخت شدند. در نهایت خواص ساختاری نمونه ها مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. الگوهای XRD نمونه های تهیه شده در شکل (۳–۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۳–۱۳: الگوهای XRD نانوکامپوزیت TiO₂-MgO بازیخت شده در دو دمای مختلف ۵۰۰ و C[°] ۶۰۰ [۳۵] .

تصاویر TEM نانوکامپوزیت TiO2-MgO سنتز شده در اینکار در شکل (۳–۱۴) نشان داده شده است. شکل و ابعاد دانه ها و همچنین فاصله صفحات بلوری نمونه ها در این تصاویر قابل مشاهده می باشد.

¹ Venkateswara Rao K



شکل ۳–۱۴: تصاویر TEM نانوکامپوزیت TiO₂-MgO بازپخت شده در دماهای الف) C° ۵۰۰ و ب) C° ۶۰۰ [۳۵].



شکل ۳–۱۵: طیف های FTIR نانوکامپوزیت TiO₂-MgO الف)در دمای [°]C ۶۰۰ و ب) [°]C ۲۰۵[۳۵].

در سال ۲۰۱۲ پریانکا باسیاچ و همکارانش نانوساختار هسته – پوسته MgO-TiO₂ با روش سل-ژل سنتز کردند[۳۶]. در این کار نانو ذرات TiO₂ با روش سل ژل سنتز شدند و محلول Mg(OH)₂ به پودر سنتز شده اضافه شد تا اینکه لایه ای از MgO روی سطح نانوذرات TiO₂ تشکیل شود. در نهایت نمونه های تهیه شده تحت دماهای مختلف بازپخت شدند و خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مطالعه شد. الگوهای XRD نانوساختارهسته – پوسته MgO-TiO₂ با بازپخت هسته در دماهای ^o TiO₂ با بازپخت هسته در دماهای مختلف بازپخت شدند و خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مطالعه شد. الگوهای AGN نانوساختارهسته – پوسته MgO-TiO₂ با بازپخت هسته در دماهای ^o TiO₂ را در نمونه و یک تغییر فاز از آناتاز به روتایل در بازپخت دماهای بالاتر را تایید می کند.

[\] Priyanka Basyach



°C (ب الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختار هسته – پوسته MgO-TiO₂ در دماهای الف) °C ۴۵۰ °C ، ب) °C سکل۳–۱۶: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختار هسته – پوسته MgO-TiO₂ در دماهای الف) °C ۰ ۴۵۰ °C.

تصاویر SEM نانوذرات TiO₂ بازپخت شده در دماهای [°]C ۴۵۰ [°]C و [°]C ۹۵۰ و نانوساختار هسته- پوسته MgO-TiO₂ در شکل (۳–۱۷) نشان داده شده است. افزایش در اندازه ذرات با افزایش در دمای بازپخت مشاهده می شود.



شکل۳–۱۷: تصاویر SEM نانوذرات TiO₂ بازپخت شده در دماهای الف) C[°] ۴۵۰ ، ب) C[°] ۶۵۰ ، ج) ۸۵۰ و د) نانوساختار هسته- پوسته MgO-TiO₂ [۳۶].

طیف جذب و گاف نواری نمونه ها در شکل ۳–۱۸ نشان داده شده است. گاف نواری برای نمونه ها $E_g(TiO_2/MgO \ ۶۵ \ = 7/۸۵ \ eV \ E_g(TiO_2/MgO \ ۶۵ \ = 7/۲۵ \ eV$ ، $E_g(TiO_2) = 7/۲۵ \ eV$ $E_g(TiO_2) = 7/۲۵ \ eV$ می کند که Eg(TiO_2/MgO \ ۸۵ \ = 7/۷۵ \ eV) = 7/۷۵ \ eV مواد تمایل به جذب بیشتر در ناحیه مرئی دارند که یکی از معیارهای اصلی برای ساخت قطعات فتوولتایی است[۳۶].



شكل ۳-۱۸ : الف) طيف جذب و ب) گاف نوارى نمونه TiO₂ ج)گاف نوارى نانوساختار MgO-TiO₂ [۳۶].

طیف فوتولومینسانس نمونه ها در شکل ۳–۱۹ نشان داده شده است. منحنی * ، طیف PL نانوذرات nm TiO₂در حالی که منحنی \$ ، طیف PL نانوساختارMgO-TiO₂ را نشان می دهد. قله پیک mm ۴۳۳ در شکل الف به گسیل اکسایتون خود به دام افتاده و همین قله در شکل ج به بازترکیب الکترون های آزاد نسبت داده شده است. این قله در شکل ب وجود ندارد و به تهی جاهای اکسیژن وابسته است.



شکل۳–۱۹ :طیف های فوتولومینسانس نمونه های بازپخت شده در دماهای الف) C° ۴۵۰ ، ب) C° ۶۵۰ و ج) C° ۸۵۰[۳۶].

فصل جهارم منترنمونه ۵، بحث ونتیجه کمیری

در این فصل ابتدا به سنتز نمونه های MgO-TiO₂ با نسبت های مولی مختلف به روش سل - ژل می پردازیم و سپس نتایج حاصل از اندازه گیری های انجام شده بررسی و تحلیل می شوند. به منظور بررسی خواص ساختاری نمونه ها از یک دستگاه پراش پرتو ایکس XRD (مدل: Bruker-AXS) و طیف سنجی رامان استفاده شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها از یک طیف سنج ناحیه مرئی – فرابنفش (مدل: 1800 Shimadzo) در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر استفاده گردید. FE-SEM همچنین مورفولوژی نمونه ها توسط یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FE-SEM

۴-۲ مواد اوليه

برای تهیه نانوذرات TiO₂ و MgO و همچنین هسته-پوسته MgO-TiO₂ از مواد اولیه ای که مشخصات آنها در جدول ۴-۱ گزارش شده است، استفاده شد.

خلوص	شركت توليد كننده	جرم مولکولی	فرمول شیمیایی	نام مواد
٩٨٪.	Merck	274/22	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	تیتانیوم ایزوپروپوکساید
۹۹ ٪.	Merck	۶ • / • ۵	C ₂ H ₄ O ₂	اسید استیک گلاسیال
٩٨%	Merck	۲۵۶/۴	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	منیزیم نیترات شش آبه
٩٨%	Merck	٣٩/٩٩	NaOH	سديم هيدروكسيد
٩٩%.	Merck	۶۰/۱۰	C ₃ H ₈ O	۲-پروپانول

جدول ۴-۱ : مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه نمونه هایTiO2 و MgO و هسته پوسته MgO-TiO2 .

(TiO₂) تهیه پودر دی اکسید تیتانیوم

شرای تهیه پودر دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، ابتدا به T/۵ ml از محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید، ۵ml اسید استیک اضافه شد و سپس Ml ۵۵/۵ آب مقطر نیز به صورت قطره قطره به این محلول اضافه \mathcal{P} ردید. که پس از گذشت ۱۵ دقیقه یک محلول شفاف بدست آمد. محلول به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی هم خورد. سر انجام سل حاصل در کوره در دمای C $^{\circ}$ ۰۸ برای ژلاتینه شدن به مدت ۱ ساعت قرار داده شد و در ادامه در دمای C $^{\circ}$ ۰۰۰ به مدت ۶ ساعت خشک گردید. سپس

۴-۴ بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری پودر TiO₂

۴-۴-۱ بررسی ساختاربلوری

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید تیتانیوم TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس ماهیت بس بلوری نمونه ها و تشکیل ساختارآناتاز برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای C[°] ۶۰۰ دی اکسید تیتانیوم را تایید می کند (شماره کارت ۲۵۶۲–۰۰۱–۰۰ برای نمونه بدون بازپخت و شماره کارت ۴۰۶–۰۰۲– ۰۰ برای نمونه بازپخت شده دردمای C[°] ۶۰۰[°]). در این الگو هیچ قله اضافی مبنی برتشکیل فازهای ثانویه یا ناخالصی مشاهده نمی شود.



شکل ۴–۱ : الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های TiO₂ : الف) بدون بازپخت، ب) بازپخت شده در دمای°[°]۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C[°] ۸۰۰.

این درحالی است که بررسی الگوی XRD نمونه TiO₂ بازیخت شده در دمای C ° ۸۰۰ نشانگر تغییر از فاز آناتاز به فاز روتایل می باشد (کارت استاندارد ۱۲۹۲-۲۰۰۱). در نمونه های بدون بازیخت و بازیخت شده در دمای C ° ۶۰۰، شدت نسبی قله پراش (۱۰۱) نسبت به سایر قله ها بیشتر است که این می تواند نشان دهنده راستای ترجیحی رشد بلور TiO₂ باشد. مقادیر اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از روابط شرر و ویلیامسون هال ۲–۵ و ۲–۹ برای هر سه نمونه بدون بازیخت و بازیخت شده محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۴–۲ و ۴–۳ گزارش شده است. برای محاسبه اندازه بلورک از رابطه شرر برای نمونه های بدون بازیخت و بازیخت شده در دمای C ° ۶۰۰ از اطلاعات مربوط به قله یراش (۱۰۱) استفاده شد. همچنین برای محاسبه اندازه بلورک نمونه بازیخت شده در دمای C ° ۸۰۰ از قله پراش(۱۱۰) استفاده شد. مقادیر ثابت های شبکه با استفاده از رابطه ۲-۳ محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۴-۴ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده در توافق با مقادیر ثابت های شبکه در کارت های استاندارد به شماره ۰۵۶۲-۰۰۱-۰۰ برای نمونه بدون بازیخت و شماره ۰۴۰۶-۰۰۲-۰۰ برای نمونه بازیخت شده دردمای C °۶۰۰ و شماره ۱۲۹۲-۰۰۱-۰۰ برای نمونه بازیخت شده دردمای C ° ۸۰۰ می باشد. نمودارهای ویلیامسون هال رسم شده برای محاسبه اندازه متوسط بلورک ها و همچنین کرنش شبکه بلوری در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. اندازه متوسط بلورک بدست آمده از روابط شرر و ویلیامسون هال برای نمونه ها اندکی اختلاف دارند که این می تواند بدلیل حضور کرنش در شبکه بلوری باشد. مقادیر اندازه بلورک بدست آمده از هر دو روش نشان می دهند که با عمليات بازپخت اندازه متوسط بلورک ها افزايش مي يابد که نشانگر بهبود بلورينگي مي باشد.



شکل۴-۲:نمودارهای ویلیامسون هال نمونه های های TiO₂ : الف) بدون بازپخت، ب) بازپخت شده در دمایC [°] ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C [°] ۸۰۰

جدول ۴-۲ : متوسط اندازه بلورک ها با استفاده از رابطه شرر و چگالی دررفتگی برای نمونه TiO₂ بدون بازپخت و ۸۰۰ ۴ . بازپخت شده در دماهای C[°]۰۰ ۶۰۰ و ۲[°]۰۰۰

نمونه	دمای بازپخت (C°)	D (nm)	$(rac{1}{D^2})$ چگالی دررفتگی $(rac{1}{D^2})$
TiO ₂	بدون بازپخت	۶/۳۳	4/49×1+-4
TiO ₂	۶	۲۹/۸۰	1/1 T ×1+ ⁻ "
TiO_2	٨٠٠	۵۳/۲۶	4/21×1+-4

جدول ۴–۳ : متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه ویلیام سون هال و کرنش برای نمونه TiO2 بدون بازیخت و بازیخت شده در دماهای C°۰۶۰ و C°۰۸۰.

نمونه	دمای بازپخت (C°)	D (nm)	كرنش
TiO ₂	بدون بازپخت	٨/٦٢	۵/•۸×۱۰ ^{-۳}
TiO ₂	۶	26/08	4/21×1+-2
TiO ₂	٨٠٠	44/11	1/91×1+ ⁻⁴

جدول ۴-۴ : ثابت های شبکه نمونه های TiO2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای C[°] ۶۰۰ و A۰۰[°]C.

نمونه	دمای بازپخت (C°)	a(Å)	b (Å)	c (Å)
TiO ₂	بدون بازپخت	٣/٧٩	٣/٧٩	٩/١٣
TiO ₂	۶۰۰	٣/٧۴	٣/٧۴	9/49
TiO ₂	٨٠٠	۴/۵۵	۴/۵۵	7/97

۴-۴-۲ بررسی طیف رامان

طیف نگاری رامان یک ابزاری قدرتمند برای مطالعه خواص ساختاری نانوذرات است. طیف های رامان نمونه TiO₂ بدون بازیخت و بازیخت شده در شکل ۴–۳ نشان داده شده است. در طیف رامان نمونه ها دامنه وسیعی از ارتعاش ها در محدوده ^{۱۰} ۱۵۰ تا ^{۱۰} ۶۴۰ cm قابل مشاهده است. گروه اوساکا و همکاران شش مد فعال برای فاز آناتاز TiO₂ در (E_g) ۱۹۴۴cm (E_g)، ۱۹۷cm (E_g)، ۱۹۷cm (B_{1g})، ۱۹۷cm ورش کرده اند[۳۷]. مد E_g مربوط به ارتعاش کششی E_g مربوط به ارتعاش کششی E_g مربوط به ارتعاش کششی $(A_{1g}+B_{1g})$ متقارن O-Ti-O، مد B₁g مربوط به ارتعاش خمشی متقارن پیوندO-Ti-O و مد A_{1g}مربوط به ارتعاش خمشی نامتقارن پیوند O-Ti-O می باشند. همچنین فرکانس های پیوند برای فاز روتایل در موقعیت های ^۱- ۶۱۲۲۵ cm ^۱٬۲۳۵ cm ^۱٬۲۳۵ cm ^۲ ۶۱۲cm ^۱ ۶۱۲cm ^۱ ۶۱۲cm ^۱ گزارش شده است. فاز روتایل یک پیوند یهن و قوی غیر عادی در موقعیت ^۱ ۲۳۵ cm بعلت پراکندگی چندباره فوتون نشان میدهد[۳۸]. بررسی طیف رامان نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای C $^\circ$ ۶۰۰ نشان می دهد که این نمونه ها در فاز آناتاز هستند. با افزایش دمای بازیخت به C ° ۶۰۰، شاهد افزایش شدت و کاهش پهنای قله ها هستیم که این می تواند به دلیل بهبود بلورینگی این نمونه باشد. همچنین با افزایش دمای بازیخت، C ° ۸۰۰ شاهد تغییر فاز آناتاز به روتایل هستیم. نتایج بدست آمده تاییدی بر تشکیل ساختار بلوری دی اکسید تیتانیوم می باشدکه در توافق با الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها می باشد.

^{&#}x27; Ohsaka


شکل ۴–۳ : طیف های رامان نمونه های TiO₂ : الف)بدون بازپخت ب) بازپخت شده در دمای C [°] ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C [°] ۸۰۰.

۴–۴–۳ ریخت شناسی نمونه ها

به منظور مطالعه بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FE-SEM نمونه های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت مشده در دو شده در دماهای C $^{\circ}$ C مقیاس شده در دماهای C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C مقیاس شده در دماهای C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C مقیاس مقیاس ۲µm و ۲µm د ۲۵۰ در شکل $^{\circ}$ $^{\circ}$ C نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد که ساختار نمونه های ۲۵۰ بدون بازپخت (فاز آناتاز) و بازپخت شده در دمای C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C $^{\circ}$ C مقیاس ۲µm و ۲µm د $^{\circ}$ C $^$

و کمی نیز فاز روتایل باهم در نمونه باشد. سطح نمونه بازپخت شده در دمای C ° ۲۰۰ نسبت به سایر نمونه ها دارای دانه بندی یکنواخت تری است. اندازه متوسط دانه ها برای این نمونه حدود ۷۰ nm می باشد.



شکل ۴–۴ : تصاویر FE-SEM از نمونه های TiO₂ : الف) بدون باز پخت ب) باز پخت شده در دمای $^{\circ}$ C و ج) باز پخت شده $^{\circ}$ ۴–۴ : شده در دمای $^{\circ}$ C شده در دمای $^{\circ}$ C شده در دمای $^{\circ}$ C : من انومتر (چپ).

۴−۴−۴ بررسی آنالیز EDX از نمونه TiO2 بازپخت شده در دمای 6۰۰°C

برای بررسی عناصر و درصد آن ها در نمونه ها آنالیز EDX انجام شد. طیف EDX برای نمونه دی اکسید تیتانیوم بازپخت شده در دمای C °۶۰۰ در شکل ۴–۵ نشان داده شده است . حضور عناصر O



وTi دراین نمونه با درصدهای اتمی بدست آمده می تواند نشانگر تشکیل فاز TiO2 باشد.

جدول ۴-۵ : نسبت عناصر نمونه TiO2 باز پخت شده در دمای C $^\circ$ C .

عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی
(0) اكسيژن	۵۶/۱۹	۳۰/۷۸
(Ti) تيتانيوم	۴۳/۸۱	۷۰/۸۲

۴-۴-۵ بررسی خواص اپتیکی با استفاده از طیف جذب

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه های TiO₂ بدون بازپخت و باز پخت شده در دماهای C[°] ۶۰۰ و C[°] منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه های TiO₂ بدون بازپخت و باز پخت شده در دماهای C[°] ۲۰۰ [°] C[°] مده ۸۰۰ [°]C سنج نوری اندازه گیری شدند. برای این کار ابتدا به ۲۰/۰۶رم از هریک از پودرهای بدست آمده ۳۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و سپس در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا کاملا در آب مقطر پخش شوند. نمودار طیف های جذب و عبور نمونه ها در شکل ۴–۶ نشان داده شده است. مقایسه طیف های جذب نمونه ها نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت لبه جذب نانوذرات TiO₂ به سمت طول موجهای بلندتر(انتقال قرمز) انتقال می یابد. انتقال قرمز لبه جذب با انتقال فاز از آناتاز به روتایل همراه است و همچنین می تواند نشانگر این واقعیت باشد که با افزایش دمای بازپخت اندازه بلورک ها افزایش یافته است که این با نتایج XRD و طیف رامان مطابقت دارد. یک افزایش کمی نیز در میزان جذب در نمونه بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۸۰۰ مشاهده می شود که می تواند به جذب بیشتر نور فرودی در این نمونه مربوط باشد.





شکل ۴-۶ : طیف های جذب(چپ) و عبور(راست) نمونه TiO₂ : الف) بدون بازپخت ، ب) بازپخت شده در دمای C° ۶۰۰ وج) بازپخت شده در دمای C° ۸۰۰.

برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به رابطه تاوک (۲–۱۰) نمودار $^{2}(\alpha hv)$ بر حسب hv رسم گردید و با برونیابی بخش خطی نمودار با محور hv گاف انرژی نمونه ها محاسبه شدند. ضریب جذب نمونه ها (۵) از رابطه (۲–۱۱) محاسبه گردید. نمودارهای مربوطه در شکل ۴–۷ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این تحلیل حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم ایتیکی در نمونه های دی اکسید تیتانیوم بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ محاسبه گردید. نمودارهای مربوطه در شکل ۴–۷ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این تحلیل حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم ایتیکی در نمونه های دی اکسید تیتانیوم بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ محمد به در نمونه های دی اکسید تیتانیوم بدون بازپخت و بازپخت مده در دماهای $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ محمد به معای بدست آمده در توافق با گزارش گروه های تحقیقاتی دیگر برای فازهای آناتاز و روتایل دی اکسید تیتانیوم می باشد[۳۳]. کاهش گاف نواری با افزایش دمای بازپخت به $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ به دایل افزایش دمای بازپخت به $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ به دلیل تغییر فاز ماده می باشد و همچنین اختلاف گاف نواری با نواری با افزایش دمای بازپخت و بازپخت محمد برای با مای برست آمده در توافق با گزارش نواری با نواری با نوازی با نواری با نواری با نوازی می باشد و همچنین اختلاف گاف نواری با افزایش دمای بازپخت و بازپخت $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ به دلیل بازپخت نمونه می باشد و همچنین اختلاف گاف نواری با نواری با نوازی با نوازی با نوزیت $2^{\circ} \cdot 9 \cdot 9$ بدلیل بازپخت نمونه می باشد.



شکل ۴-۷ : نمودار $^2(ahv)^2$ برحسب hv برای نمونه TiO_2 : الف) بدون بازپخت ، ب) بازپخت شده در دمای $^\circ\mathrm{C}$ ۳۰۰ : مودار $^\circ\mathrm{C}$ ۲۰۰ : مودار $^\circ\mathrm{C}$: مای $^\circ\mathrm{C}$

۴-۴-۶ بررسی خواص اپتیکی با استفاده از طیف بازتاب

به منظور محاسبه گاف نواری نمونه ها، خواص اپتیکی نمونه اکسید تیتانیوم بازپخت شده در دو دمای C[°] ۶۰۰ و C[°] ۸۰۰ با استفاده از طیف بازتاب نیز مطالعه شد. بدین منظور با استفاده از چسب پلی وینیل الکل (PVA) پودر را به شکل قرص درآورده سپس طیف بازتاب قرص اکسید تیتانیوم اندازه گیری شد. نمودارهای طیف بازتاب برحسب طول موج برای این نمونه ها در شکل ۴-۸ رسم شده است. بررسی طیف بازتاب نمونه ها نشان می دهد که با افزایش طول موج تا حدود nm



شکل۴-۸-۲ طيف بازتاب نمونه TiO₂ بازپخت شده در دماهای الف) C [°] ۶۰۰ و ب)C [°] ۸۰۰.

برای بررسی میزان جذب نور در نمونه اکسید تیتانیوم از تابع کوبلکا-مانک رابطه (۲-۱۲) استفاده شد. تغییرات تابع کوبلکا-مانک برحسب طول موج در شکل ۴-۹ نشان داده شده است.



شکل۴-۹: تغییرات تابع کوبلکا-مانک برحسب طول موج برای نمونه TiO₂ باز پخت شده در دماهای الف) C ° ۶۰۰ و ب)C ° ۰۰۰



۵° C(ب از بمودار های 2°(F(R)*hv) برحسب hv* برای نمونه TiO₂ بازپخت شده در دماهای الف) C° ۶۰۰ و ب)C° شکل ۴−۰۰: نمودار های 2. ۸۰۰ و ب)C° . ۸۰۰

MgO تهیه پودر اکسید منیزیم -۴

برای تهیه پودر اکسید منیزیم از محلول آبی نیترات منیزیم استفاده شد. برای اینکار ابتدا ۲/۹۷ گرم ماده اولیه نیترات منیزیم شش آبه در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. محلول حاصل با سدیم هیدروکسید هیدروکسید تیتر گردید. pH اولیه محلول ۶/۴۰ بود که با اضافه کردن قطره قطره سدیم هیدروکسید به محلول مقدار آن به حدود ۱۱ رسید. این محلول به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی هم خورد و سپس به مدت ۱ ساعت در دستگاه التراسونیک در دمای C $^{\circ}$ ۰۵ حرارت داده شد. سپس رسوب حاصل فیلتر شسته التانول شسته شد. این رسوب در دمای C $^{\circ}$ ۰۵ میلی ایتر این این و دو مرتبه با اتانول شسته شد. این رسوب در دمای C $^{\circ}$ ۰۱۰ میلی مدت ۲ ساعت در دمای C $^{\circ}$ ۰۱۰ میلی مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی مرسوب حاصل فیلتر شد و چهار بار با آب و دو مرتبه با اتانول شسته شد. این رسوب در دمای C $^{\circ}$ ۰۱۰ مدت ۲ ساعت در دمای C ماعت در دمای C ماعت در دمای C مدت ۲ ساعت در کوره خشک گردید و پس از کوبیدن در هاون به مدت ۲ ساعت در دمای C

۴-۴ بررسی خواص ساختاری، ریخت شناسی، نوری پودر MgO تهیه شده

۴-۶-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اکسید منیزیم (MgO) در شکل ۴–۱۱ نشان داده شده است. درالگوی پراش پرتو ایکس این نمونه، قله های پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) واقع در زوایای پراش پرتو ایکس این نمونه، قله های پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۲۱) و (۲۲۲) واقع در زوایای پریکلاس (شماره کارت استاندارد ۹۹۶۰–۰۴۵) مشاهده می شود. در الگوی XRD این نمونه قله اضافی مربوط به تشکیل فاز ثانویه یا ناخالصی دیده نمی شود. متوسط اندازه بلورک با استفاده از روابط شرر(۲–۵) و ویلیامسون هال (۲–۹) و مقادیر ثابت شبکه با استفاده از رابطه (۲۰۰) و(۲۰۰) شدند. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر از قله های پراش (۲۰۰) و(۲۰۰) استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴–۶ گزارش شده است. نمودار ویلیامسون– هال مربوطه در شکل



شكل ۴–۱۱ : الگوى پراش پرتو ايكس نمونه MgO .

نمونه	D از رابطه شرر (nm)	چگالی در رفتگی (<u>1</u>)	D از ویلیامسون هال (nm)	کرنش (٤)	ثابت شبکه (Å)
MgO	۷/۴۴	•/•11.•9	۷/۸۶	•/••١٢	a=b=c=f/t1

جدول ۴-۶: مقادیر اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر و ویلیامسون هال نمونه MgO.



شكل ۴-۱۲ : نمودار ويليام سون هال نمونه MgO.

اختلاف کم اندازه متوسط بلورک ها بدست آمده از روابط شرر و ویلیامسون-هال نشانگر این است که میزان کرنش در شبکه کوچک است.

۴-۶-۲ بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه

طیف FTIR نمونه اکسید منیزیم در شکل ۴–۱۳ نشان داده شده است. این طیف در محدوده طول موجی موجی¹⁻FTIR نمونه اکسید منیزیم در شکل ۴–۱۳ نشان داده شده ست. این طیف در محدوده طول موجی روجی ¹⁻Mg-O اندازه گیری شده است. فرکانس های مشاهده شده در محدوده طول موجی زیر¹⁻Mg-O می باشند. (۳۹]. قله جذب در موقعیت ¹⁻ ۱۴۳۷ دس¹⁻ مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای O–H می باشند.

قله جذب در موقعیت ^۱-۱۶۳۹ cm و ۳۴۲۷cm مربوط به ارتعاش خمشی و کششی در مولکولهای آب است[۴۰].



۴-۶-۳ ریخت شناسی نمونه

.

جهت بررسی ریخت شناسی پودر MgO سنتز شده تصاویر FESEM آن ثبت شدند. در شکل ۴–۱۴ تصویر FESEM نمونه MgO در دو مقیاسmm ۲ و ۷۵۰nm نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ها مشاهده می شود پودر MgO سنتز شده از دانه های ریزو بهم چسبیده و کرمی شکلی به طول متوسط ۲۰۰nm تشکیل شده است.



شکل ۴-۱۴ : تصاویر FESEM از نمونه MgO در دو مقیاس ۲میکرومتر (سمت چپ) و ۷۵۰ نانومتر (سمت راست).

۴-۶-۴ بررسی آنالیز عنصری(EDX)

برای بررسی عناصر و درصد آن ها در نمونه MgO سنتز شده آنالیز عنصری انجام شد. طیف EDX این نمونه در شکل ۴–۱۵نشان داده شده است. نتایج آنالیز عنصری مربوط به نمونه سنتز شده حضور قابل توجه عناصر Mg و O در پودر MgO سنتز شده را تایید می کند.

جدول ۴-۷ : نسبت عناصر نمونه MgO .

عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی
اكسيژن	۶۷/۳۱	۵۷/۵۴
منيزيم	۳۲/۶۹	47/48



۴-۶-۵ بررسی خواص اپتیکی نمونه

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه MgO، طیف های جذب و عبور آن در ناحیه طول موجی ۲۰۰-۲۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج نوری اندازه گیری شد. برای این کار ابتدا ۴ میلی گرم از پودربدست آمده به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده تا کاملا در آب مقطر پخش شود. نمودار طیف جذب و عبور این نمونه در شکل ۴–۱۶ نشان داده شده است. همانطور که در طیف عبور مشاهده می شود عبور متوسط نمونه در ناحیه طول موج مرئی حدود ۲۵٪ می باشد.



شکل ۴–۱۶ : طیف های عبور و جذب نمونه MgO.

برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم نمونه ابتدا ضریب جذب آن(α) با استفاده از رابطه ۲–۱۱ محاسبه شد و سپس نمودار ²(α*hv*) برحسب *hv* رسم گردید و با برونیابی بخش خطی نمودار با محور *hv* گاف انرژی محاسبه شد. این نمودار در شکل ۴–۱۷ نشان داده شده است. مقدار گاف نواری۵/۴۱ eV بدست آمد که کوچکتر از مقدار ۲/۰۸ می باشد که به حضور جاهای خالی اکسیژن و آنیون ها نسبت داده می شود و همچنین در توافق با گزارشات دیگران است[۴۹۹].



.Mg0 شکل ۲-۴ : نمودار $(\alpha hv)^2$) برحسبhv برای نمونه Mg0.

۲iO2-MgO تهيه نانوکامپوزيت γ-۴

برای تهیه نانو کامپوزیت TiO2-MgO، ابتدا به ml ۲/۵ از محلول تیتانیوم ایزوپروپوکساید (C12H28O4Ti)، ml ۵۵/۵ آب مقطر نیز به صورت ۵۵/۵ آب ۵۵/۵ آب مقطر نیز به صورت قطره قطره به این محلول اضافه شد که پس از گذشت ۱۵ دقیقه یک محلول شفاف بدست آمد. سپس محلول منیزیم متواکسید را به نسبت ۲/۰ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به این محلول اضافه شد و ترکیب محلول منیزیم متواکسید را به نسبت ۲/۰ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به این محلول اضافه شد و ترکیب محلول منیزیم متواکسید را به نسبت ۲/۰ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به این محلول اضافه شد و ترکیب محلول منیزیم متواکسید را به نسبت ۲۰۱۰ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به این محلول اضافه شد و ترکیب محلول منیزیم متواکسید را به نسبت ۲۰ تیتانیوم ایزوپروپوکساید به این محلول اضافه شد و ترکیب حاصل به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی هم خورد. سر انجام سل حاصل در یک آون در دمای $^{\circ}$ ۲۰ برای ژلاتینه شدن به مدت ۱ ساعت قرار داده شد و در ادامه در دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۶ ساعت خشک گردید. سپس پودر بدست آمده در این فرآیند به طور مجزا در دو دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۱ ساعت خشک گردید. سپس پودر بدست آمده در این فرآیند به مور مجزا در دو دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۱ مدت ۲ ساعت خشک گردید. سپس پودر بدست آمده در این فرآیند به مور مجزا در دو دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۲ مدت ۲ مدت ۲ مد محلول محزا در دو دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۶ ساعت خشک گردید. سپس پودر بدست آمده در این فرآیند به طور مجزا در دو دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ به مدت ۲ مد ۲۰۰ به مدت ۲ مد ۲۰۰ به مدت ۲ مد مد ۲ ساعت خشک گردید. سپس پودر بدست آمده در این فرآیند به طور مجزا در دو دمای $^{\circ}$

۴-۷-۴ تهیه محلول منیزیم متواکسید

ابتدا به gr از منیزیم ترنینگ، ۲۵۰ ml متانول اضافه گردید و سپس در یک بالون ته گرد متصل به رفلاکس ریخته شد. محلول حاصل روی یک گرمکن در دمای C ° ۲۰ قرار داده شد و تا حل شدن تمام منیزیم ترنینگ به مدت ۲۴ ساعت این فرایند ادامه یافت. در ادامه محلول از رسوب باقی مانده

جدا گردید. محلول بدست آمده داخل یخچال قرار داده شد تا اینکه بلور Mg(OH)₂ بعد از یک هفته تشکیل شود. سپس مجددا محلول رویی را جدا کرده و بلور بدست آمده وزن گردید (۰/۹ گرم). برای بدست آمدن محلول منیزیم متواکسید ۱۰٪، بلور حاصل در ۱۰ میلی لیتر متانول خشک حل شد.

۸-۴ بررسی خواص ساختاری و نوری نمونه های نانوکامپوزیت MgO/TiO2

۴–۸–۱ بررسی ساختار بلوری نمونه ها

الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت های MgO/TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل ۴–۸۸ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه نشان می دهد که این کامپوزیت دارای ساختار دی اکسید تیتانیوم با فاز آناتاز(شماره کارت ۵۵/۲۰–۰۰۱) می باشد. احتمالا بدلیل مقدار کم منیزیم متواکسید در ترکیب، قله های TiO2 غالب هستند. قله های در[°] ۳۲, [°] ۶۲= 76 احتمالا مربوط به تشکیل ساختار بلوری MgO هستند که بدلیل مقدار بیشتر تیتانیوم در ترکیب توسط قله های پراش ساختار 102 همپوشانی دارند. اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر برای نانوذرات TiO2 و نانوکامپوزیت102 محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۴–۸ گزارش شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دمای بازپخت به 2° ۸۰۰، فاز غالب به روتایل تغییر کرده است.



C شکل ۴–۱۸: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت MgO∕ TiO₂ /MgO : الف)بدون بازپخت، ب) بازپخت شده در دمای C شکل ۴ ° ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای ℃

جدول ۴-۸ : متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر نمونه نانوکامپوزیت MgO/MgO .

نمونه	اندازہ بلورک TiO ₂	اندازہ بلورک MgO/TiO ₂
بدون بازپخت	۶/۳۳	۶/۰۸
بازپخت C ° ۶۰۰	۲۹/۸۰	۲ <i>۳</i> /9 <i>۳</i>
بازپخت C [°] ۸۰۰	۵۳/۲۶	40/44

۴-۸-۴ بررسی طیف رامان

طیف رامان نانوکامپوزیت TiO₂ /MgO بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل ۴–۱۹ نشان داده شده است. در طیف رامان نمونه ها دامنه وسیعی از ارتعاش ها در محدوده ^{۱۰} ۱۵۰ تا ^{۱۰} ۴۴۰ قابل مشاهده است. قله مشاهده شده در موقعیت ^{۱۰} ۴۷۴ cm مربوط به ارتعاش پیوندهای Mg-O است که این دلیلی بر تشکیل ساختار MgO می باشد[۴۱]. بقیه قله ها مربوط به مدهای ارتعاشی وابسته به ساختار TiO₂ می باشد. که با افزایش دمای بازپخت شدت نسبی آنها در نتیجه بهبود بلورینگی، افزایش یافته است. همچنین در نمونه بازپخت شده در دمای C° ۸۰۰ شاهد حضور قله های ارتعاشی جدید^۱- TiO cm، ^۱- ۴۲۴ cm، ^۱- ۴۷۴ cm، ^۱ ۶۱۰ cm جدیل تغییر فازTiO از آناتاز به روتایل هستیم. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج بدست آمده از اندازه گیری های XRD می باشد.



شکل ۴–۱۹: طیف های رامان کامپوزیت MgO/TiO_2 : الف) بدون بازپخت، ب) بازپخت شده در دمای $m C^\circ$ و ج) بازپخت شده در دمای $m C^\circ$ ۸۰۰.

۴-۸-۳ بررسی ریخت شناسی نمونه ها

به منظور مطالعه بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FE-SEM نمونه های کامپوزیت MgO - MgO بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای C° ۶۰۰ و C° ۸۰۰ ثبت شدند. نمونه ای از تصاویر ثبت شده در دو مقیاس ۲μm و ۲۵۰ nm در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می دهد که ساختار نمونه ها شامل ذرات تقریبا کروی و یکنواختی می باشد. یکنواختی این ذرات در کامپوزیت MgO- TiO₂ بازپخت شده دردمای C[°] ۶۰۰ از سایر نمونه ها بیشتر است. چسبندگی دانه ها (تشکیل کلوخه) در نمونه MgO- MgO- TiO₂ بدون بازپخت و نمونه بازپخت شده در دمای C[°] ۸۰۰ مشهود است. اندازه دانه ها در همه نمونه ها تقریبا یکسان و حدود Nm ۷۵ است. مقایسه تصاویر FE-SEM نشان می دهد که نحوه دانه بندی نمونه ها با افزایش دمای بازپخت تغییر می کند. نمونه های الف و ب تاحدی شبیه بهم هستند درحالی که نمونه ج متفاوت از دو نمونه است.



شکل ۴–۲۰ : تصاویر FE-SEM از نمونه های TiO₂MgO : الف) بدون بازپخت ب) بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۲۰۰ در دو مقیاس ۲میکرومتر و ۷۵۰ نانومتر.

۴-۸-۴ بررسی خواص نوری نمونه ها

به منظور بررسی خواص نوری نانو کامپوزیت MgO -MgO بدون بازپخت و باز پخت شده در دماهای $^{\circ}$ ۰۰۶ و $^{\circ}$ ۲[°] ۰۰۸، طیف جذب و عبور نمونه ها در ناحیه طول موجی ۳۰۰–۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج نوری اندازه گیری شد. برای این اندازه گیری ابتدا gr ۲۰/۰۲ از نمونه مورد نظر به I ۲۵ ۲۸ آب مقطر اضافه شد و این مجموعه در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا مونه پودری در آب مقطر کاملا پخش شود. نمودار طیف جذب و عبور نمونه ها در شکل ۴–۲۰ نشان داده شد تا ۲۵ ۲۰ ۲۰ از نمونه مورد نظر به نمونه پودری در آب مقطر کاملا پخش شود. نمودار طیف جذب و عبور نمونه ها در شکل ۴–۲۰ نشان داده شده است. عبور در نمونه ها بعد از لبه جذب با افزایش طول موج روند افزایشی دارد و به حدود ۸۰۰۰ ۰۰۰ ۲۰۰۰ و ۲۲٪ به ترتیب برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای $^{\circ}$ ۰۰۰۶ و $^{\circ}$ ۰۰۰۶ می رسد. علت کمتر بودن عبور در نمونه بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۰۰۰۶ و ۲۰ ۲۰ زین در این مرود این مرونه باز پخت و بازپخت شده در دماهای $^{\circ}$ ۰۰۰۶ و ۲۰ مرود این مونه بازیخت شده در دماهای موج روند افزایشی دارد و به حدود ۸۰۰۰ می رسد. علت کمتر بودن عبور در نمونه بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۰۰۰۶ و ۲۰ در این مرود بیشتر در این مرونه بازی خانه بیشتر می باشد.





شکل ۴-۲۱ : طیف های جذب (سمت چپ) و عبور(سمت راست) نانو کامپوزیتTiO₂-MgQ : الف) بدون بازپخت ب) بازپخت شده در دمایC ° ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای C

برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم نمونه ها ابتدا ضریب جذب آنها (α) را از رابطه ۲–۱۱بدست آوردیم و سپس با توجه به رابطه(۲–۱۰) نمودار $^{(}\alpha hv)$) برحسب hv رسم گردید و با برونیابی بخش خطی نمودار با محور hv گاف انرژی محاسبه شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴–۲۲ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این تحلیل حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم اپتیکی در نمونه های های TiO₂-MgO و $^{\circ}$ ۲/۶۴ وV به ترتیب برابر با [۳7].



شکل ۴-۲۲ : نمودار $^2(ahv)$ برحسب h نانوکامپوزیت Mg . mg : الف) بدون بازپخت ب) بازپخت شده در مکل ۴-۲۲ : نمودار 2 ۸۰۰ (ahv) دمای 2 ۶۰۰ و ج) بازپخت شده در دمای 2 ۸۰۰.

۹−۴ تهیه هسته – پوسته TiO₂-MgO تهیه

برای سنتز پوسته، تیتانیوم ایزوپروپوکسید با ۲-پروپانول مخلوط شد. سپس محلول پوسته(TiO₂) به پودر اکسید منیزیم با نسبت های مولی مختلف Ti:Mg برابر با ۲۵/۵۰:۰/۰، ۲۵/۵ و ۲۵/۵۰:۰/۰ اضافه شد. محلول های هسته-پوسته در دمای C° ۶۰ خشک شدند و در نهایت در دمای C° ۶۰۰ بازپخت شدند. این نمونه ها به ترتیب با MgTi1 ، MgTi1 و MgTi3 نام گذاری شدند.

۴-۹-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه ها

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های هسته –پوسته MgTi MgTi و MgTi در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که الگوی XRD نمونه ها شامل قله های پراش اکسید تیتانیوم (TiO2) با ساختار چهارگوشی در فازآناتاز(شماره کارت استاندارد ۲۷۲۲–۲۰۱) و همچنین قله های پراش ساختار چهارگوشی در فازآناتاز(شماره کارت استاندارد ۲۷۲۲–۲۰۱) و پریکلاس(شماره کارت استاندارد ۹۴۶-۹۴۰) و قله های پراش مربوط به تشکیل فاز ثانویه منیزیم تیتانات (MgO) با ساختار مکعبی (شماره کارت استاندارد ۱۵۲۲–۲۰) می باشند که در شکل مشخص شده است. حضور قله های پراش هسته و پوسته نشانگر تشکیل ساختار هسته-پوسته می باشد. با افزایش بیشترتیتانیوم(در شکل۴–۲۳–ج) شاهد تشکیل فاز ثانویه جدید MgTi2Os با ساختار راست لوزی (شماره کارت استاندارد ۱۹۶۰–۴۰۰) می باشیم. اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از راست لوزی (شماره کارت استاندارد ۱۹۰۰–۲۰۹) می باشیم. اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر (۲–۵) و چگالی دررفتگی نمونه ها با استفاده از رابطه (۲–۷) محاسبه شده است که نتایج آن در جدول ۴–۹ گزارش شده است. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از قله های پراش (۱۰۱) برای فازیTiO و (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۲۲۲) برای فاز MgO استفاده شد.



شكل ۴-۲۳ :الگوهای پراش پرتو ايكس نمونه های هسته –پوسته الف) MgTi ، ب) MgTi و ج) MgTT

مقادیر جدول ۴-۹ نشان می دهد که با افزایش نسبت پوسته به هسته اندازه متوسط بلورک های هسته (MgO) کاهش و پوسته (TiO₂)افزایش می یابد.

نمونه	هسته/پوسته	اندازه متوسط بلورک (nm)	چگالی دررفتگی(²⁻ nm)
MgTi۱	هسته (MgO)	۱۰/۳۴	٩/٣×١٠-٣
	پوسته(TiO ₂)	۲۳/۵۳	۱/٨×۱۰-٣
MgTi۲	هسته(MgO)	१/४१	۱/۱×۱۰ ^{-۲}
	پوسته(TiO ₂)	74/44	\/ % ×\•-٣
MgTi۳	هسته(MgO)	٩/• ۴٧	۱/۲×۱۰ ^{-۲}
	پوسته(TiO ₂)	Δ/Λ	۱/۵×۱۰ ^{-۳}

جدول۴–۹:اندازه متوسط بلورک و چگالی دررفتگی نمونه های هسته- پوسته MgTi۲ ، MgTi۱ و MgTi۲ ، MgTi۲.

۲-۹-۴ بررسی طیف FTIR نمونه ها

- ¹- ¹ ۶۲۳ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای Mg-O و دره جذبی مشاهده شده در¹- ۲۵۲ cm⁻¹ نیز مربوط به پیوند Ti-O-Ti می باشد. دره های مشاهده شده در موقعیت های¹- ۲۳۹ cm⁻¹ و ¹- ۳۴۳۵ نیز به ترتیب مربوط به پیوندهای OH خمشی و کششی می باشند. بنابراین مطابق با آنالیز FTIR و فاز های مشاهده شده در هر یک از نمونه ها حضور ترکیبات مورد نظر تایید می شود[۳۵و۳۹].



شکل۴-۲۴ : طیف FTIR نمونه های هسته –پوسته الف) MgTi۱ ، ب) MgTi۲ و ج) MgTi۳.

۳-۹-۴ بررسی ریخت شناسی نمونه ها

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FESEM نمونه ها ثبت شدند. تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها در دو مقیاسmm ۲ و ۷۵۰ nm در شکل ۴–۲۵ نشان داده شده است. تصاویر الف تا ج به ترتیب مربوط به نمونه های هسته – پوسته MgTi۱ ، MgTi۱ و MgTi۳ می باشند. بررسی تصاویر FESEM ثبت شده نشان می دهد که دانه بندی هسته- پوسته برای تمامی نمونه ها تقریبا کرمی شکل و به طول متوسط حدود T۰۰ nm می باشند. مقایسه تصاویر FESEM نشان می دهد که قطر این ساختار کرمی شکل در نمونه MgTi۲ بیشتر از نمونه های دیگر است.



شکل ۴–۲۵ : تصاویر FESEM از نمونه های هسته پوسته الف) MgTi ، ب) MgTi و ج) MgTi در دو مقیاس (سمت چپ) و ۲۵۰ nm (سمت راست).

برای بررسی عناصر و درصد آنها در نمونه ها آنالیز عنصری انجام شد. طیف های EDX نمونه های مسته –پوسته MgTi۱، MgTi۱ و MgTi۳ درشکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. با توجه به آنالیزعنصری مربوط به نمونه های سنتز شده حضور عناصر Ti هر Mg و O در نمونه هسته – پوسته، آنالیزعنصری مربوط به نمونه های سنتز شده حضور عناصر Ti هر Mg و Mg و Ti در نمونه هسته – پوسته، تشکیل فازهای 200 و Mg را تایید می کند. با افزایش نسبت پوسته (TiO) به هسته (MgO) درصد اتمی افزایش نسبت پوسته (TiO) به هسته درصد اتمی افزایش نسبت پوسته (TiO) به هسته (MgO)

ىر	عنص	اكسيژن	منيزيم	تيتانيوم
MgTi1	درصد اتمی A./	۶۰/۷۸	۳۴/۷۸	4/44
MgTi1	درصد وزنی W٪	۵۷/۵۹	۵۰/۰۶	١٢/۵٩
MgTi2	درصد اتمی A./	۶۰/ <i>۸۶</i>	۳۳/۲۹	۵/۸۵
MgTi2	درصد وزنی W٪	۵۸/۱۶	۴۸/۳۳	18/77
MgTi3	درصد اتمی A./	۶١/٢٢	87/44	۶/۳۳
MgTi3	درصد وزنی W٪	۵۷/۴۰	48/21	17/77

جدول۴-۱۰۰:درصد عناصر موجود در نمونه های هسته-پوسته MgTi۲ ، MgTi۱ و MgTi۳.



شکل ۴-۲۶ : آنالیز عنصری نمونه های هسته پوسته الف) MgTi۱، ب) MgTi۲ و ج) MgTi۳.

۴-۹-۴ بررسی خواص نوری نمونه ها

به منظور بررسی خواص نوری نمونه های هسته –پوسته، طیف های جذب و عبور نمونه ها در ناحیه طول موجی ۲۰۰–۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج نوری اندازه گیری شد. برای این کار ابتدا به ۲۰۰۳ گرم از پودربدست آمده ۱۰ میلی لیتر ۲پروپانول اضافه شد و در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا پودرهسته-پوسته مورد نظر در ۲پروپانول کاملا پخش شود. نمودار طیف های جذب و عبور نمونه ها در شکل ۴–۲۷ نشان داده شده است. بررسی طیف های عبور نمونه ها نشان می دهد که میزان عبور در ناحیه مرئی به سمت طول موج های بلند به طور قابل توجهی افزایش می یابد. همچنین یک جابجایی در لبه جذب نمونه ها به دلیل تغییر گاف نواری مشاهده می شود، که با افزایش نسبت پوسته به هسته این جابجایی به سمت طول موج های بلندتر می باشد که نشان دهنده کاهش گاف نواری است. پراش اتفاق افتاده در طول موج حدود mm ۲۰۰ در نمونه MgTi۲





شکل ۴-۲۷ : طیف های عبور(سمت راست) و جذب(سمت چپ) نمونه های هسته -پوسته الف) MgTi۱، ب) MgTi۲ و ج) MgTi۲.

برای بدست آوردن گاف نواری مستقیم نمونه ها پس از محاسبه ضریب جذب آنها (α) نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب hv رسم گردید و با برونیابی بخش خطی نمودار با محور hv گاف انرژی محاسبه شد. نمودار های مربوطه در شکل + 7 ۲۰ نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار پوسته به هسته ، گاف نواری از مقدار ۲/۲۲eV به ۳/۷۸eV کاهش یافته است. این کاهش به دلیل این است که گاف نواری از مقدار MgO کمتر می باشد و با افزایش نسبت پوسته به هسته به هسته میزان 20 مربوطه در نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار معاوسته به در شکل از مقدار کار ۲۰۷۴ به ۲/۷۸eV کاهش یافته است. این کاهش به دلیل پوسته به هسته ، گاف نواری از مقدار MgO کمتر می باشد و با افزایش نسبت پوسته به هسته ضخامت این است که گاف نواری 2002 از MgO کمتر می باشد و با افزایش نسبت پوسته به هسته میزان 2002 از TiO



.MgTi۲ (و ج) MgTi۲ (سکل ۲۰–۲۸ : نمودار $(ahv)^2 - hv$ برای نمونه های هسته –پوسته الف) MgTi۲، ب

نتيجه گيرى

در این تحقیق خواص ساختاری، ریخت شناسی و نوری نمونه های اکسید منیزیم(MgO)، دی اکسید تيتانيوم(TiO₂) و هسته-پوسته (MgO-TiO₂) با سه نسبت مختلف تهيه شده با روش سل-ژل مطالعه گردید. در ابتدا نمونه دی اکسید تیتانیوم سنتز و سپس در دو دمای مختلف \circ° ۶۰۰ و \circ° بازپخت شده و نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو X این نمونه ها نشان داد ک نمونه بدون بازپخت و بازیخت شده در دمای C°۶۰۰ دارای ساختار آناتاز و نمونه بازیخت شده در مایC ° ۸۰۰ دارای ساختار روتایل بوده و با افزایش دمای بازپخت اندازه متوسط بلورک ها افزایش می یابد. تصاویر FESEM این نمونه ها نشان دهنده کلوخه های بهم چسبیده که از دانه های تقریبا کروی تشکیل شده اند، می باشند که نمونه بازپخت شده در دمای $^\circ$ ۶۰۰ دارای دانه بندی یکنواخت تری نسبت به دو نمونه دیگر است. مطالعه خواص نوری این نمونه نشان داد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری کاهش می یابد. طیف سنجی رامان این نمونه ها مد ارتعاشی O-Ti-O در شبکه TiO₂ را نشان می دهد که تاییدی بر تشکیل ساختار بلوری دی اکسید تیتانیوم می باشد. الگوی پراش پرتو X نمونه MgO، تشکیل ساختار مکعبی با فاز پریکلاس را نشان داده است. تصاویر FESEM این نمونه از دانه های ریز و بهم چسبیده و کرمی شکل تشکیل شده است. مطالعه خواص نوری این نمونه گاف نواری ۵/۴۱ eV را نشان داد. طیف FTIR این نمونه حاکی از تشکیل پیوندهای Mg-O می باشد. الگوى پراش پرتو X نمونه هاى هسته-پوسته MgO-TiO2، تشكيل ساختارآناتاز دى اكسيد تيتانيوم و ساختار مكعبي اكسيد منيزم را نشان مي دهد. با افزايش نسبت پوسته به هسته اندازه متوسط بلورك های هسته(MgO) کاهش و پوسته (TiO2) افزایش می یابد. تصاویر FESEM این نمونه ها نشان دهنده دانه بندی تقریبا کرمی شکل می باشد. مطالعه خواص نوری نمونه ها نشان داد که گاف نواری نمونه ها با افزایش مقدار پوسته به هسته، از مقدار ۴/۲۲ به ۳/۷۸ کاهش یافته است.

پیشنهادات

.MgO-TiO₂ نسبت های دیگر پوسته به هسته و هسته به پوسته MgO-TiO₂.

۲-مطالعه خواص فتوكاتاليستی ساختار هسته-پوستهMgO-TiO₂ .

۳-بررسی امکان تغییر در شرایط و روش سنتز ساختار هسته و پوسته جهت دستیابی به دانه بندی یکنواختر. [1] حسینی نسب ف، افسری ولایتی م، قاسمی نژاد م، (۱۳۹۱)، "علوم و فناوری نانو ۱ (مباحث عمومی) "، انتشار ات کوچک آموز.

[2] Krebs, Robert E, (2006), The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide (2nd ed).

[3] D. Chen, R.A. Carus, (**2013**), Recent progress in the synthesis of spherical titania nanostructures and their applications, **Adv.Funct.Mater**, 23, **1356–1374**.

[4] Y. Liao, W.Que, Q.Jia, Y.He, J.Zhang, P. Zhong, (**2012**), Controll able synthesis of brookite/anatase/rutile TiO2 nanocomposites and single- crystalline rutile nanorod sarray, **J.Mater.Chem**, 22,**7937–7944**.

[5] X. Xiao, K. Ouyang, R. Liu, J. Liang, (**2009**), Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing, **Applied Surf. Sci**, 255, **3659**.

[6] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott and R. Amal, (2004), Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis, J. of Nanoparticle Research, 6, 193.

[7] I.X. Green, W.Tang, M.Neurock, J.T.Yates, (2013), Mechanism tic insights in to the partial oxidation of acetic acid by O_2 at dual perimeter sites of a Au/ TiO₂ catalyst, Faraday Discuss, 162, 247–265.

[8] Y. Yang, J.Wen, J.Wei, R.Xiong, J.Shi, C.Pan, (**2013**), Polypyrrole-decorated Ag– TiO_2 nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination, **ACS Appl.Mater.Interfaces**, 5, **6201–6207**.

[9] X. Ma, Y.Dai, M.Guo, B.Huang, (**2013**), In sight in to the role of surface distortion in promoting the separation and transfer of photogenerated carriers in anatase TiO₂, **J.Phys.Chem**.C,117, **24496–24502**.

[10] L.A.Ma, Z.X. Lin, J.Y.Lin, Y.A.Zhang, L.Q.Hu and T.L.Guo, (**2009**), Optical Band Gap Energies of Magnesium Oxide (MgO) Thin Film and Spherical Nanostructures, **Physica E**, 41, p.**1500-1503**.

[11] V. Kumar, M.K. Sharma, J.Gaur, T.P.Sharma, (2008), Polycrystalline ZnS thin films by screen printing method and its characterization, Chalcogenide letters, 5 (11), p. 289 – 295.

[12] A.Kumar and J.Kumar, (2008), On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 69, Issue 11, Pages 2764-2772.

[13] T.Selvamani, T.Yagyu, S.Kawasaki, I.Mukhopadhyay, (**2010**), Easy and effective synthesis of micrometer-sized rectangular MgO sheets with very high catalytic activity, **J.Catalysis Communications**, 11, p. **537-541**.

[14] J. Jiu, K.I. Kurumada, M. Tanigaki and S. Yoshikawa, (2004) Preparation of nanoporous MgO using gel as structure-direct template, Materials Letters, Volume 58, Issues 1–2, Pages 44-47.

[15] A.V. Chadwick, I.J.F. Poplett, D.T.S. Maitland and M.E Smith, (**1998**), Oxygen speciation in nanophase MgO from solid-state ¹⁷O NMR, **Chem. Mater**. 10, **864-870**.

[16] X. Bokhimi, A. Morales, M. Portila and A.G. Ruiz, (1999), Hydroxides as precursors of nanocrystalline oxides, Nanostructured Materials, Volume 12, Issues 1–4, Pages 589-592.

[17] A. Subramania, G.V. Kumar, A.R. Priya and T. Vasudevan, (2007), Polyolmediated thermolysis process for the synthesis of MgO nanoparticles and nanowires, Nanotechnology 18, p. 1-5.

[18] J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, M. E. Lianos and E.L Salinas, (**1998**), Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol–gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO, **Materials Letters**, volume 35, issues5-6, p. **317–323**.
[19] T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete and E.L. Salinas, (**1998**), Evidence for Lewis and Bronsted Acid Sites on MgO Obtained by Sol-Gel, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, p. **1043-1047**.

[20] S. Utamapaya, K.J. Klabunde and J.R. Schlup, (**1991**), Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents.Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide, **Chem. Mater.** 3, 1, pp. **175-181**.

[21] Lopez T, Hernandez J, Gomez R, Bokhimi X, Boldu JL, (**1999**), Synthesis and Characterization of TiO₂-MgO Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel Method. Langmuir, 15, 5689-5693.

[22] Hu H, Yu K, Zhu J, Zhu Z, (2006), ZnO nanostructures with different morphologies and their field emission properties, Applied Surface Science, 252, 8410-8413.

[23] D.ArunKumar, J.AlexXavier, J.MerlineShyla, F.P.Xavier, (2013), Synthesis and structural, optical and electrical properties of TiO₂/SiO₂ nanocomposites, J.Mater. Sci., 48, 3700–3707.

[24] S.Wu, H.Han, Q.Tai, J.Zhang, S.Xu, C.Zhou, Y.Yang, H.Hu, B. Chen, B.Sebo, X.Z.Zhao, (2008), Enhancement in dye-sensitized solarcells based on MgO-coated TiO₂ electrodes by reactive DC magnetron sputtering, Nanotechnology, 19, 215704-1–215704-6.

[25] Ashok CH, Rao VK, Chakra SCH, (2014), Structural Analysis of CuO Nanomaterials Prepared by Novel Microwave Assisted Method, J Atoms and Molecules, 4, 803-806.

[26] Basyach P, Choudhury A, (2012), Structural and Optical Properties of Core-Shell TiO₂/MgO Nanostructures at Different Annealing Temperatures, International Journal of Innovative Research & Development, 1, 175-180.

[27] Elton N. Kaufmann, (2003), *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc, 371.

[28] Brent Fultz and James Howe, (2007), Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer, 236.

[29] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, and Y. Xia, (2002) ,Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium, Advanced Functional Materials, vol.12, p.219.

[30] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, (2006), Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, Applied Surface Science, Volume 252, Issue 22, Pages 7844-7848.

[31] D.Gopalakrishna, K.Vijayalakshmi, C.Ravidhas, (**2012**), Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano- Structured CuO optimized for ethanol sensing applications, **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 24(3), pp **1004**.

[32] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, (2009), Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis, Applied Surface Science, volume 255, Issue 8, 4579–4584.

[33] N. Bayal, P. Jeevanandam, (**2014**), Synthesis of TiO₂-MgO mixed metal oxide nanoparticles via a sol-gel method and studies on their optical properties, **Ceramics International**, 40, **15463–15477**.

[34] L. Todan, (**2014**), Porous nanosized oxide powders in the MgO-TiO₂ binary system obtained by sol-gel method, **Ceramics International**, vol.40, pp.**15693-15701**.

[35] Ashok CH, Venkateswara Rao K, Shilpa Chakra CH, (**2015**), Synthesis and Characterization of MgO/ TiO₂ Nanocomposites, **J Nanomed Nanotechnol**, 6 (329), **2**.

[36] P.Basyach, A.Choudhury, (2012), Structural And Optical Properties Of Core-Shell

Tio₂/Mgo Nanostructures At Different Annealing Temperatures, **International Journal Of Innovative Research & Development**, 1, **175-180.**

[37] S. Pau, (**2014**), Magnetic property study of Gd doped TiO₂ nanoparticles, **Journal** of Alloys and Compounds, 601, **201–206**.

[38] U. Balachandran, (**1982**), Raman Spectra of Titanium Dioxide, **Journal of solid state chemistry**, Volume 42, Issue 3, Pages **276-282**.

[39] B.Choudhury and A.Choudhury, (**2014**), Microstructural, optical and magnetic propertiesstudy of nanocrystalline MgO, **Mater. Res. Express1**, 025026.

[40] Rajesh Kumar, Ashwani Sharma, Nawal Kishore, (**2013**), Preparation and Characterization of MgO Nanoparticles by Co-Precipitation Method, **International Journal of Engineering September**, Vol **07**, Issue **01**.

[41] D. Varshney, (**2015**), On the synthesis, structural, optical and magnetic properties of nano-size Zn-MgO, **Superlattices and Microstructures**, volume **85**, p **886-893**.

[42] Karthikeyan Krishnamoorthy, Jeong Yong Moon, Ho Bong Hyun, Somi Kim Cho and Sang-Jae Kim, (**2012**), Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells, **J. Mater. Chem**, 22, **24610–2461**.

Abstract

In this thesis, the structural, optical and morphological properties of titanium dioxide TiO_2 , magnesium oxide (MgO), TiO_2 / MgO nanocomposite and TiO_2 -MgO core-shell with three different ratios of core/shell 0.5:0.25, 0.5:0.5 and 0.5:0.75 prepared by sol-gel method were studied. Initially, the titanium dioxide sample was synthesized and annealed at two different temperatures. The results of the X-ray diffraction pattern showed that with increasing the annealing temperature, the phase changes and the size of the crystallites increases. Investigation of the optical properties showed that the band gap of the samples decreases with increasing the annealing temperature. The X-ray diffraction pattern of magnesium oxide showed that it has a periclase cubic phase. The study of optical properties of this sample indicated that the band gap is equal to 5.41 eV. The x-ray diffraction patterns of the core-shell structures revealed formation of a cubic structure of magnesium oxide and the tetragonal structure of titanium dioxide (anatase phase). The average crystalite size of the samples increases with increasing shell thickness. Studying the optical properties of the samples showed that the band gap decreases with increasing the shell thickness.

Key word: optical property, sol-gel, magnesium oxide, titanium dioxide, core-shell.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano physics

Growth and Characterization of MgO/TiO2 Nanocomposites

By: Zahra Gholami

Supervisors: Dr. Morteza Izadifard Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

September 2018