

اثر زمان فرآیند هیدرو ترمال بر نحوه رشد اکسید تنگستن (WO_3) هگزاگونال

حمید حسنی^۱، احسان مرزبان راد^۱، نوشین جعفری^۱، سیروس زمانی^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشگاه بارسلونا، اسپانیا

ehsan327@yahoo.com

چکیده: اکسید تنگستن (WO_3) در میان اکسید فلزات واسطه به دلیل داشتن خصوصیات نیمه هادی نوع n و پهنای باند وسیع کاندیدای مناسبی جهت ساخت ادوات الکترونیکی است. در این تحقیق نانومیله های اکسید تنگستن از طریق یک فرآیند هیدرو ترمال در مدت زمانی کوتاه ساخته شدند. بدین منظور ابتدا یک محلول آبی از نمک حاوی تنگستن ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) و نمک طعام ($NaCl$) ساخته و توسط اسید کلریدریک ۱ مولار به $2H$ رسید، و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۹ ساعت در داخل یک اتوکلاو عایق در دمای $180^\circ C$ قرار گرفت. نمونه های بدست آمده بررسی های انجام شده به وسیله دستگاه پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) نشان دادند که بهترین نانو میلها با طول تقریبی ۲-۳ میکرومتر و قطر تقریبی ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر در مدت زمان ۳ ساعت حاصل می شوند.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، نانو میل، فرآیند هیدرو ترمال، سرامیک، نانو مواد، اکسید فلز.

۱- مقدمه

اخیرا به واسطه ی افزایش دانش در زمینه ی نیمه هادیها، زمینه های تحقیقاتی بسیاری پدید آمده است. یکی از این زمینه ها، که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است، ساخت اکسید فلزات نیمه هادی با ساختار نانومتری است. زیرا در این ساختار اکسید فلزات نیمه هادی دارای بیشترین نسبت سطح به حجم، سطح ویژه زیاد و خواص فیزیکی مناسب جهت کاربردهای الکتریکی و نوری هستند [۱-۴]. در میان تمامی این اکسید فلزات، اکسید تنگستن (WO_3) به دلیل خواص استثنایی جایگاه ویژه ای کسب کرده است. اکسید تنگستن یک نیمه هادی نوع n با پهنای باندی بین ۲٫۴ تا ۲٫۸ الکترو ولت است. هدایت در این اکسید، ذاتی و ناشی از نقص جای خالی اکسیژن می باشد [۵، ۶]. این خواص ذاتی، اکسید تنگستن را برای کاربردهای وسیعی مانند ساخت دستگاه های الکترو کرومیک [۷]، فوتو کاتالیست [۸]، حسگرهای رطوبت و دما و حسگرهای گاز مناسب کرده است [۹]. نتایج تحقیقات دانشمندان ثابت کرده است که اگر در ساخت این دستگاه ها به جای قطعات حجیم اکسید تنگستن از نانو ساختارهای یک بعدی اکسید تنگستن، مانند نانو میلها، استفاده شود نتایج بسیار بهتری با حساسیت و دقت بیشتری حاصل می شود، زیرا محدودیت ابعادی در ساختارهای یک بعدی سبب بهبود پدیده انتقال می شود [۱۰]. به علاوه نانو میلها ی اکسید تنگستن دارای نسبت سطح به حجم زیاد و خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فردی هستند که سبب کار آمدی آنها به عنوان ماده ی اولیه مناسب جهت ساخت ادوات مذکور می گردد [۹، ۱۱-۱۳].

روش های متعدد و متفاوتی برای ساخت نانو میلها ی اکسید تنگستن تا کنون به کار رفته است که از این میان می توان به حکاکی به روش الکترو شیمیایی [۱۴]، رسوب دهی فیزیکی/شیمیایی از فاز بخار [۱۵]، ساخت از روی مدل [۱۶]، رسوب دهی از محلول کلئیدی [۱۴]، هیدرو ترمال [۱۷]، تبخیر حرارتی [۱]، قوس الکتریکی [۱]، رسوب دهی لیزری [۱]، استفاده ی همزمان از فاز بخار و جامد در فشار اتمسفر [۹] و سل ژل [۱۸] اشاره کرد. از میان تمامی این روش ها، روش هیدرو ترمال موثرتر است. زیرا در این روش به راحتی می توان ابعاد ذرات نانو را کنترل کرد [۳]، هزینه کمتری صرف تولید می شود [۱۹]، روش انجام کار

بسیار ساده است و هیچکدام از پیچیدگی‌های روش‌های دیگر را ندارد [۲۰]، و مهم‌تر از تمامی دلایل ذکر شده اینکه فرایند رشد ذرات نانو در دمای پائین‌تری اتفاق می‌افتد [۱]. به عنوان نمونه شخصی به نام ژو با کمک همکارانش با حرارت دادن ورقی از جنس تنگستن پوشیده شده با SiO_2 در دمای 1600°C و در حضور گاز آرگون موفق به ساخت یک ساختار تک بعدی از اکسید تنگستن شد [۳، ۹] در حالی که جان ما و همکارانش با کمک یک روش ساده‌ی هیدروترمال در دمای 180°C نانو میله‌ی اکسید تنگستن تولید کردند [۲۰]. بسته به نوع مواد اولیه مصرفی، زمان‌های مختلفی برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن به روش هیدروترمال گزارش شده است. تا آنجایی که نویسندگان این مقاله مطلع هستند، کوتاهترین زمان انجام واکنش را شخصی به نام کیم گزارش کرده است [۳]. کیم و همکارانش در مدت زمان ۴ ساعت با استفاده از تنگسترات سدیم، نمک آمونیوم و سولفات سدیم به نانو سیم‌های در هم تنیده‌ی اکسید تنگستن دست پیدا کردند. در تحقیقی دیگر چند روز زمان صرف شد تا اکسید تنگستن یک بعدی ساخته شود [۲۱]. این مثال‌ها نشان می‌دهند که برای رسیدن به نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن بایستی دقت زیادی صرف کرد به طوری که بتوان نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن را در یک واکنش ساده و بدون نیاز به عملیات حرارتی تولید کرد [۲۱]. عوامل متعددی نظیر دما، غلظت و ترکیب اولیه واکنش دهنده‌ها و زمان انجام فرایند هیدروترمال در تولید نانو میله‌های یکنواخت اکسید تنگستن نقش کلیدی بازی می‌کنند. در این تحقیق اثر زمان فرایند هیدروترمال بر روی نحوه رشد نانو میله‌های اکسید تنگستن از یک محلول با غلظت ثابت یون W^{6+} در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت.

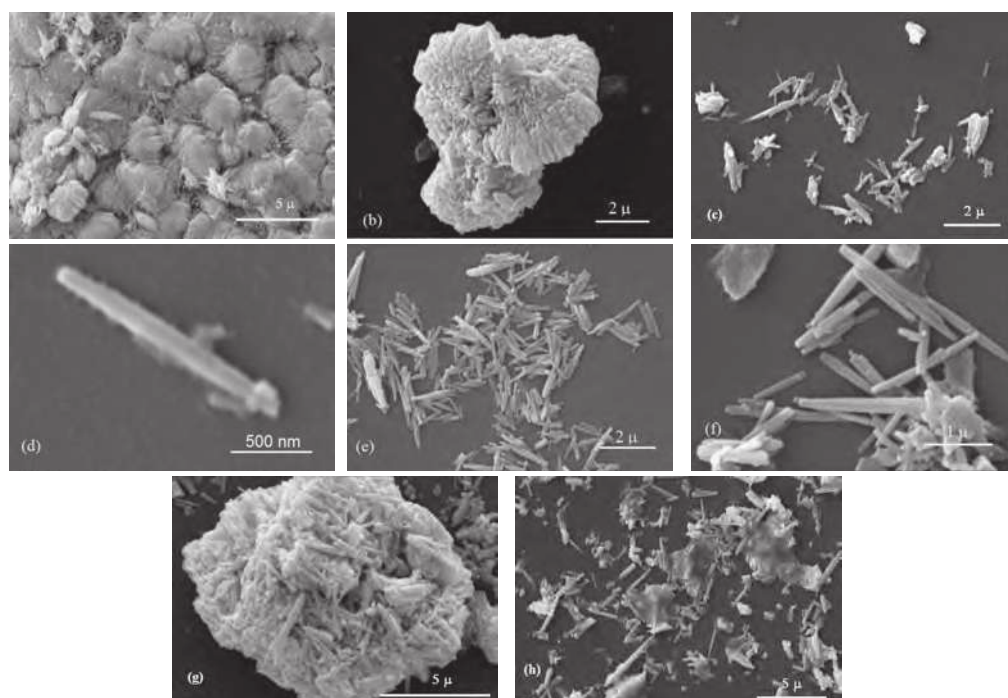
۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن به روش هیدروترمال نیاز به ساخت محلولی از نمک حاوی یون W^{6+} است. به این منظور 0.002 مول $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Art. No: 6672) و 0.005 مول NaCl (Merck-Art. No: 6404) در 20 میلی لیتر آب مقطر حل شد. محلول حاصل توسط اسید کلریدریک 1.1 مولار به pH ۲ رسید، و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۹ ساعت در داخل یک اتوکلاو عایق در دمای 180°C قرار گرفت. مخلوط پودر سبز رنگ حاصل با آب مقطر و اتانول چندین بار با سانتیفریوژ شستشو داده شد و در دمای 80°C خشک شد. نمونه‌های بدست آمده به وسیله دستگاه پراش اشعه X (Unisantix-XMD300)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM(Cambridge-S360))، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM(JEOL 2100)) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

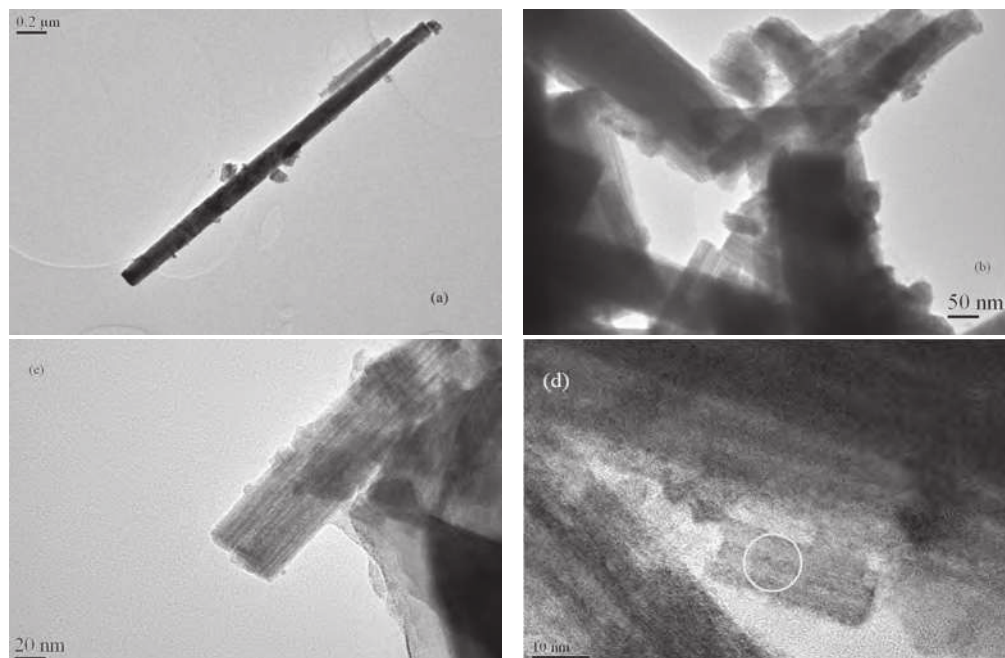
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله‌های اکسید تنگستن ساخته شده به روش هیدروترمال در شکل ۱ آورده شده‌اند. همانطور که در شکل ۱a,b مشاهده می‌شود، زمان انجام واکنش بر ابعاد و هندسه نانومیله‌ها اثر می‌گذارد. در این شکل ترکیبی از اگلومره نانومیله‌های کوچک و صفحات متشکل از نانومیله‌های کوچک مشاهده می‌شود. براساس این شکل، در خلال ۱ ساعت واکنش جوانه‌زنی انجام و رشد آغاز شده است. به علاوه می‌توان ادعا کرد که اگلومره حاصله در خلال فرایند شستشو و خشکایش پودر حاصل شده است زیرا اگر اگلومره‌ها پیوند شیمیایی می‌داشتند، نانو میله‌های کوچک تولید نمی‌شدند. بنابراین می‌توان حضور نانومیله‌ها در فرآیند طولانی‌تر را به شیمیایی نبودن پیوند بین اگلومره‌ها و رشد نانو میله‌ها در جهات مختلف با سرعت‌های مختلف نسبت داد. مطابق شکل ۱c بعد از گذشت ۲ ساعت از فرایند هیدروترمال، نانو میله‌های منفرد اکسید تنگستن به وجود می‌آیند. در اینجا نانو میله‌ها یکنواخت‌ترند و به صورت منفرد قابل تفکیک، با وجود این برخی نانو میله‌های کوتاه در این شکل به چشم می‌آیند. شکل ۱d

یک نانو میله منفرد به طول تقریبی ۱٫۶ میکرومتر و قطر تقریبی ۱۶۰ نانومتر را که بعد از ۲ ساعت فرایند هیدرو ترمال در دمای 180°C به دست آمد. این شکل می‌تواند نقطه برجسته این تحقیق از نظر مصرف انرژی و مسائل اقتصادی باشد. چرا که شخصی به نام ترمال و همکارانش [۲۱] بعد از ۷ روز فرآیند هیدرو ترمال، به نانو میله‌هایی با طول ۲۵۰-۱۵۰ نانومتر و قطر ۵۰-۵ نانومتر دست یافتند. به علاوه اشکال ۱c,d موید این مطلب هستند که جوانه زنی در کنار رشد ادامه دارد. پس از گذشت ۳ ساعت از فرآیند هیدرو ترمال، یکنواخت‌ترین نانو میله‌ها با کمترین نسبت طول به عرض در قیاس با سه زمان دیگر (۱، ۲ و ۹ ساعت) حاصل شد (شکل ۱e, f). طول تقریبی این نانو میله‌ها ۲ میکرومتر و قطر آنها ۱۲۵ نانومتر بود. جان ما [۲۰] و همکارانش در تحقیقی با مواد اولیه مشابه در مدت زمان ۲۴ ساعت به نانو میله‌هایی با این طول دست یافتند. در تحقیق آنها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حکایت از یکنواختی کامل نانو میله‌ها داشت در حالی که در تحقیق حاضر اندازه نانو میله‌ها یکنواخت نیست و افزایش زمان فرآیند به ۹ ساعت سبب ایجاد نانو ذراتی در کنار نانو میله‌ها شد (شکل ۱g, h). برای درک بهتر این مطلب بایستی جوانه زنی اکسید تنگستن را در نظر گرفت. به نظر می‌رسد که سیستم ما توانایی بالایی برای جوانه زنی دارد، بنابر این ممکن است جوانه زنی فاز جامد حتی بعد از تشکیل و رشد نانو میله‌ها ادامه داشته باشد که این پدیده منجر به ایجاد توزیع اندازه نانو میله‌ها می‌شود. از طرف دیگر، هنگامی که نانو میله‌ها بلندتر می‌شوند سرعت رشد کاهش می‌یابد و سیستم تمایل به افزایش سرعت برای ثابت نگهداشتن نسبت طول به عرض پیدا می‌کند، در غیر این صورت سرعت رشد کاهش می‌یابد. می‌دانیم که سرعت رشد تابع غلظت محلول و عوامل فرآیند نظیر دما و فشار است. دما و فشار در طول یک فرآیند هیدرو ترمال ثابت است، پس منطقی به نظر می‌رسد اگر بگوییم که سرعت واکنش ثابت است یا کاهش می‌یابد زیرا یون W^{+6} از محلول خارج می‌شود و تشکیل فاز جامد اکسید تنگستن می‌دهد. بنابراین، این نتیجه حاصل می‌شود که با افزایش طول نانو میله‌ها سرعت رشد کاهش می‌یابد و سرعت رشد نانو میله‌های کوچکتر بیشتر است زیرا به میزان کمتری از یون W^{+6} جهت تبدیل به اکسید تنگستن نیاز دارند. این فرضیه می‌واند دلیل یکنواختی نانو میله‌های جان ما [۲۰] و همکارانش را در زمان طولانی‌تر توجیه کند.



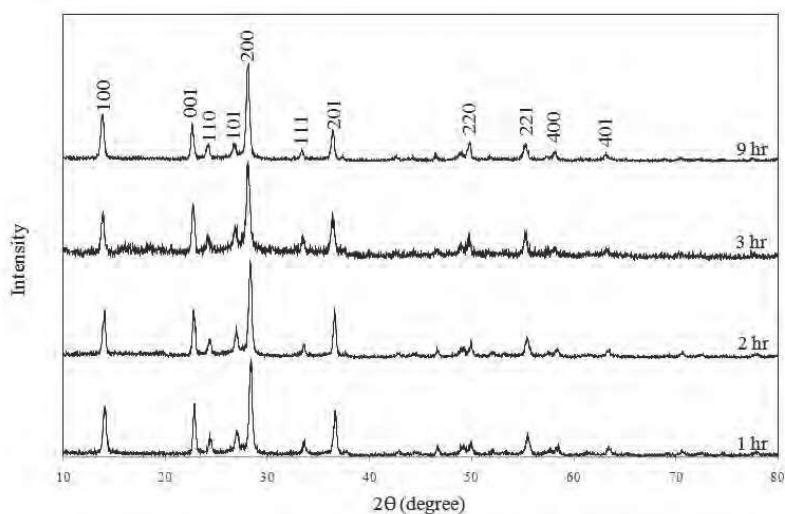
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های ساخته شده در دمای 180°C به مدت: ۱۸۰ ساعت، ۳ ساعت، ۲ ساعت، ۹ ساعت

جهت حصول اطمینان بیشتر از ساختار کریستالی و هندسه پودر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا استفاده شد. شکل a-d ۲ شمای کلی از نانو میله‌های منفردی را نشان می‌دهد که در دمای 180°C به مدت ۹ ساعت ساخته شد. مطابق شکل d ۲ فاصله بین شبکه‌های کریستالی 0.383 نانومتر محاسبه شد که این منطبق بر صفحه‌ی (۰۰۱) در ساختار هگزاگونال است. به علاوه این محاسبه نشان دهنده رشد فاز جامد در یک جهت (رشد جهت دار) نیز هست.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا از نمونه‌ی ساخته شده در دمای 180°C به مدت ۹ ساعت

در شکل ۳ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های تولید شده مشاهده می‌گردد. این الگوها منطبق بر کارت JCPDS به شماره ۰۳۳-۱۳۸۷ است ($a = 7.289\text{\AA}$, $c = 3.889\text{\AA}$). از ترکیب نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه X و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا می‌توان نتیجه گرفت که نانو میله‌ها در ساختار هگزاگونال رشد کرده‌اند و هیچ نشانی از ناخالصی در نمونه‌ها دیده نمی‌شود.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده در دمای 180°C به مدت: ۱ ساعت، ۲ ساعت، ۳ ساعت و ۹ ساعت

۴- نتیجه گیری

نانو میله‌های اکسید تنگستن در ساختار کریستالی هگزاگونال از طریق یک فرآیند هیدروترمال بهینه شده در دمای 180°C بدست آمدند. بعد از ۳ ساعت، نانومیله‌هایی با طول تقریبی ۲-۳ میکرومتر و قطر تقریبی ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر حاصل شد. بنا به نتایج بدست آمده نانو میله‌های ساخته شده در زمان کوتاه‌تر از نظر جهت‌گیری یکنواخت‌ترند هر چند از نظر رشد طولی کوتاه‌ترند. افزایش زمان فرآیند هیدروترمال باعث بلندتر شدن نانو میله‌ها می‌شود ولی از طرفی دیگر سبب رشد همزمان نانو میله‌های کوتاه‌تر نیز می‌شود.

مراجع

1. S. Rajagopal, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Djaoued, J. Robichaud, O. Khyzhun, "Controlled Growth of WO_3 Nanostructures with Three Different Morphologies and Their Structural, Optical, and Photodecomposition Studies", *Nanoscale Res. Lett.* 4, 1335 (2009).
2. S. F. Abdullah, S. Radiman, M. Hamid, N. Ibrahim, "Effect of calcination temperature on the surface morphology and crystallinity of tungsten (VI) oxide nanorods prepared using colloidal gas apheresis method", *Colloids Surf. A* 280, 88 (2006).
3. J. H. Ha, P. Muralidharan, D. K. Kim, "Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h- WO_3 nanowires/nanorods using EDTA salts", *J. Alloys Compd.* 475, 446 (2009).
4. Y. S. Kim, "Thermal treatment effects on the material and gas-sensing properties of room-temperature tungsten oxide nanorod sensors" *Sens. Actuators B* 137, 297 (2009).
5. On-uma Nimitrakoolchai, S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic", *Mater. Chem. Phys.*, 112, 270 (2008).
6. S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method", *Ceram. Intl.* 33, 931 (2007).
7. H. S. Shim, J. W. Kim, Y. E. Sung, W. B. Kim, "Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 2062 (2009).
8. R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. A. Albiter, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, "Synthesis and characterization of WO_3 nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method" *Mater. Charact.* 60, 932 (2009).
9. M. Gillet, K. Masek, V. Potin, S. Bruyere, B. Domenichini, S. Bourgeois, E. Gillet, V. Matolin, "An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO_3 nanorods on mica" *J. Cryst. Growth* 310, 3318 (2008).
10. X. C. Song, Y. F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, "Large-scale hydrothermal synthesis of WO_3 nanowires in the presence of K_2SO_4 " *Mater. Lett.* 61, 3904 (2007).
11. M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, "Growth, structure and electrical conduction of WO_3 nanorods", *Appl. Surf. Sci.* 254, 270 (2007).
12. Zh. Xiao, L. Zhang, Zh. Wang, Q. Lu, X. Tian, H. Zeng, "Low-temperature synthesis and structural characterization of single-crystalline tungsten oxide nanorods" *Mater. Lett.* 61, 1718 (2007).
13. R. Delamare, M. Gillet, E. Gillet, P. Guaino, "Structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods epitaxially organized on a mica substrate", *Surf. Sci.* 601, 2675 (2007).
14. Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Maa, J. Ya, "Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals", *J. Solid State Chem.* 180, 98 (2007).
15. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, " WO_3 nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process", *Chem. Phys. Lett.* 367, 214 (2003).
16. N. Shankar, M. F. Yu, S. P. Vanka, N. G. Glumac, "Synthesis of tungsten oxide (WO_3) nanorods using carbon nanotubes as templates by hot filament chemical vapor deposition", *Mater. Lett.* 60, 771 (2006).
17. R. F. Mo, G. Q. Jin, X. Y. Guo, "Morphology evolution of tungsten trioxide nanorods prepared by an additive-free hydrothermal route", *Mater. Lett.* 61, 3787 (2007).
18. A. K. Srivastava, S. A. Agnihotry, M. Deepa, "Sol-gel derived tungsten oxide films with pseudocubic triclinic nanorods and nanoparticles", *Thin Solid Films* 515, 1419 (2006).
19. K. Byrappa, T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials", *Pro. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 117 (2007).
20. E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, "Electrophoretic deposition (EPD) of WO_3 nanorods for electrochromic application", *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 1139 (2009).
21. H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, "Facile large scale synthesis of WS_2 nanotubes from WO_3 nanorods prepared by a hydrothermal route", *Solid State Sci.* 7, 67 (2005).

