

اثر زمان فرآیند هیدروترمال بر نحوه رشد اکسید تنگستن (W₀۳) هگزاگونال

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

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

e h s a n 327@yahoo.com

چکیده: اکسید تنگستن (WO₃) در میان اکسید فلزات واسطه به دلیل داشتن خصوصیات نیمه‌هادی نوع II و پهنای باند وسیع کاندیدای مناسبی جهت ساخت ادوات الکترونیکی است. در این تحقیق نانومیله‌های اکسید تنگستن از طریق یک فرآیند هیدروترمال در مدت زمانی کوتاه ساخته شدند. بدین منظور ابتدا یک محلول آبی از نمک حاوی تنگستن (Na₂WO₄.2H₂O) و نمک طعام (NaCl) ساخته و توسط اسید کلریدریک ۱,۱ مولار به pH ۲ رسیله، و به مدت ۱,۳, ۲, ۳ ساعت در داخل یک انوکلاو عایق در دمای ۱۸۰°C قرار گرفت. نمونه‌های بدست آمده بررسی‌های انجام شده به وسیله دستگاه پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) نشان دادند که بهترین نانو میله‌ها با طول تقریبی ۲-۳ میکرومتر و قطر تقریبی ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر در مدت زمان ۳ ساعت حاصل می‌شوند.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، نانو میله، فرآیند هیدروترمال، سرامیک، نانو مواد، اکسید فلز.

۱- مقدمه

اخیراً به واسطه‌ی افزایش دانش در زمینه‌ی نیمه هادیها، زمینه‌های تحقیقاتی بسیاری پدید آمده است. یکی از این زمینه‌ها، 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 (WO₃) به دلیل خواص استثنایی جایگاه ویژه‌ای کسب کرده است. اکسید تنگستن یک نیمه هادی نوع II با پهنای باندی بین ۲,۴ تا ۲,۸ الکتروولت است. هدایت در این اکسید، ذاتی و ناشی از نقص جای خالی اکسیژن می‌باشد[۵, ۶]. این خواص ذاتی، اکسید تنگستن را برای کاربردهای وسیعی مانند ساخت دستگاه‌های الکتروکرومیک[۷]، فتو کاتالیست[۸]، حسگرهای رطوبت و دما و حسگرهای گاز مناسب کرده است[۹]. نتایج تحقیقات دانشمندان ثابت کرده است که اگر در ساخت این دستگاه‌ها به جای قطعات حجیم اکسید تنگستن از نانو ساختارهای یک بعدی اکسید تنگستن، مانند نانو میله‌ها، استفاده شود نتایج بسیار بهتری با حساسیت و دقت بیشتری حاصل می‌شود، زیرا محدودیت ابعادی در ساختارهای یک بعدی سبب بهبود پدیده انتقال می‌شود[۱۰]. به علاوه نانو میله‌های اکسید تنگستن دارای نسبت سطح به حجم زیاد و خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فردی هستند که سبب کار آمدی آنها به عنوان ماده‌ی اولیه مناسب جهت ساخت ادوات مذکور می‌گردد[۱۱-۱۳].

روش‌های متعدد و متفاوتی برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن تا کنون به کار رفته است که از این میان می‌توان به حکاکی به روش الکتروشیمیایی[۱۴]، رسوب دهی فیزیکی/شیمیایی از فاز بخار[۱۵]، ساخت از روی مدل[۱۶]، رسوب دهی از محلول کلوئیدی[۱۴]، هیدروترمال[۱۷]، تبخیر حرارتی[۱]، قوس الکتریکی[۱]، رسوب دهی لیزری[۱]، استفاده از همزمان از فاز بخار و جامد در فشار اتمسفر[۹] و سلول[۱۸] اشاره کرد. از میان تمامی این روش‌ها، روش هیدروترمال موثرتر است. زیرا در این روش به راحتی می‌توان ابعاد ذرات نانو را کنترل کرد[۳]، هزینه کمتری صرف تولید می‌شود[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 میله‌ای 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 نویسنده‌گان 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 تنگستنات سدیم، نمک آمونیوم و سولفات سدیم به نانو سیم‌های در هم تبینده 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 نظریه 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 فرآیند 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.

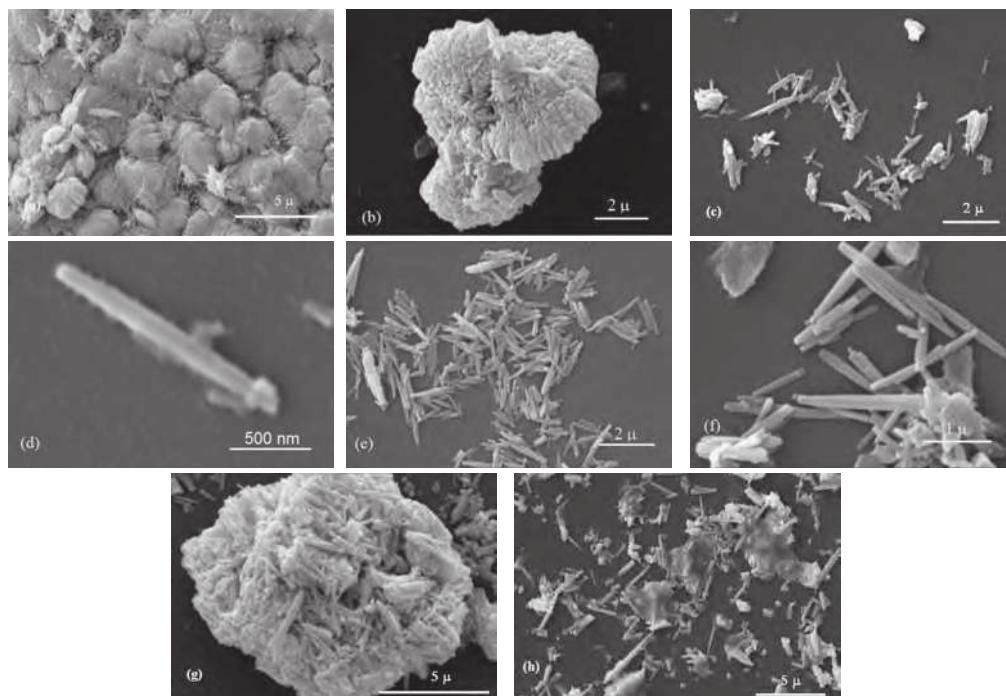
۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت نانو میله‌های اکسید تنگستن به روش هیدروترمال نیاز به ساخت محلولی از نمک حاوی یون W^{+6} است. به این منظور ۰،۰۰۵ مول $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Art No: 6672) و ۰،۰۰۵ مول NaCl (Merck-Art No: 6404) در ۲۰ میلی لیتر آب م قطر حل شد. محلول حاصل توسط اسید کلریدریک ۱،۱ مولار به ۲ pH رسید، و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۶ ساعت در داخل یک اتوکلاو عایق در دمای 180°C قرار گرفت. محلول پودر سبز رنگ حاصل با آب م قطر و اتانول چندین بار با سانتریفیوژ شستشو داده شد و در دمای 80°C خشک شد. نمونه‌های بدست آمده به وسیله دستگاه پراش اشعه X (Unisantis-XMD 300)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM(Cambridge-S 360)، 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 اگلومرمه نانومیله‌های کوچک و صفحات متسلک 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 اگلومرمه حاصله در خلال فرایند شستشو و خشکایش پودر حاصل شده است زیرا اگر اگلومرمه‌ها پیوند شیمیایی می‌داشتند، نانو میله‌های کوچک تولید نمی‌شدند. بنابراین می‌توان حضور نانومیله‌ها در فرآیند طولانی‌تر را به شیمیایی نبودن پیوند بین اگلومرمه‌ها 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

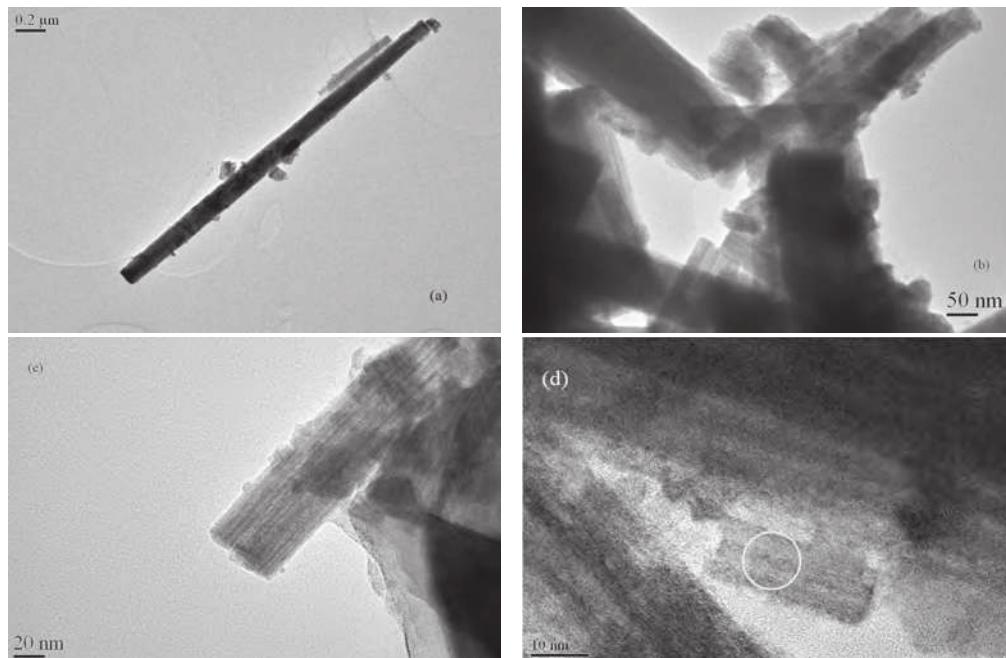
یک نانو میله منفرد به طول تقریبی $16\text{ }\mu\text{m}$ و قطر تقریبی 160 nm را که بعد از ۲ ساعت فرآیند هیدروترمال در دمای 180°C به دست آمد. این شکل می‌تواند نقطه بر جسته این تحقیق از نظر مصرف انرژی و مسائل اقتصادی باشد. چرا که شخصی به نام ترمل و همکارانش [۲۱] بعد از ۷ روز فرآیند هیدروترمال، به نانو میله‌هایی با طول $150\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$ و قطر $5\text{--}50\text{ nm}$ دست یافتند. به علاوه اشکال $1c, d$ مovid این مطلب هستند که جوانه زنی در کنار رشد ادامه دارد. پس از گذشت ۳ ساعت از فرآیند هیدروترمال، یکنواخت‌ترین نانو میله‌ها با کمترین نسبت طول به عرض در قیاس با سه زمان دیگر ($1e, f$ و g ساعت) حاصل شد (شکل $1e$). طول تقریبی این نانو میله‌ها $2\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر و قطر آنها 125 nm متر بود. جان ما [۲۰] و همکارانش در تحقیقی با مواد اولیه مشابه در مدت زمان 24 h ساعت به نانو میله‌هایی با این طول دست یافتند. در تحقیق آنها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حکایت از یکنواختی کامل نانومیله‌ها داشت در حالی که در تحقیق حاضر اندازه نانو میله‌ها یکنواخت نیست و افزایش زمان فرآیند به 9 ساعت سبب ایجاد نانو ذراتی در کنار نانو میله‌ها شد (شکل $1g$, h و i). برای درک بهتر این مطلب بایستی جوانه زنی اکسید تنگستن را در نظر گرفت. به نظر می‌رسد که سیستم ما توانایی را برای جوانه‌زنی دارد، بنابر این ممکن است جوانه زنی فاز جامد حتی بعد از تشکیل و رشد نانو میله‌ها ادامه داشته یاشد 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 نگهداشت نسبت طول به عرض پیدا می‌کند، در غیر این صورت 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 هیدروترمال 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:
۱ ساعت، ۲ ساعت، ۳ ساعت و ۹ ساعت

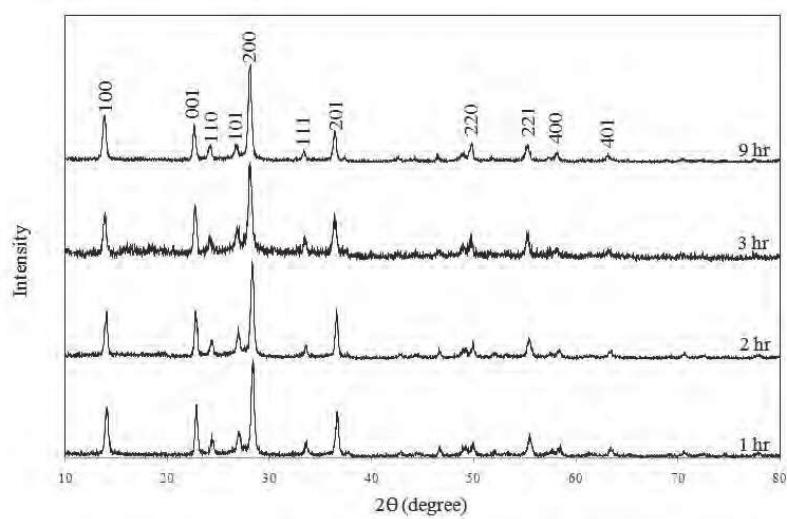


جهت حصول اطمینان بیشتر از ساختار کریستالی و هندسه پودر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا استفاده شد. شکل ۲ a-d ۲ شمای کلی از نانو میله‌های منفردی را نشان می‌دهد که در دمای 180°C به مدت ۹ ساعت ساخته شد. مطابق شکل ۲ فاصله بین شبکه‌های کریستالی 0.383 nm محاسبه شد که این منطبق بر صفحه (۱۰۰) 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 $1387-1387$ است (a). 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- نتیجه‌گیری

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 نانو متر 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 WO₃ 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 aphrons method", *Colloids Surf. A* 280, 88 (2006).
3. J. H. Ha, P. Muralidharan, D. K. Kim, "Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h-WO₃ nanowires/hanorods 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 Nimittrakoolchai, 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. Int.* 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 WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method" *Mater. Charact.* 60, 932 (2009).
9. M. Gillet, K. Masek, V. Potin, S. Bruye`re, B. Domenichini, S. Bourgeois, E. Gillet, V. Matolin, "An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO₃ nanorods on mica" *J. Crys. Growth* 310, 3318 (2008).
10. X. C. Song, Y. F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, "Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄" *Mater. Lett.* 61, 3904 (2007).
11. M. Gillet, R. Delamare, E. Gillet, "Growth, structure and electrical conduction of WO₃ 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. Ma, 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, "WO₃ nanorods/hanobelts 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 (WO₃) 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. Adschari, "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 WO₃ 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 WS₂ nanotubes from WO₃ nanorods prepared by a hydrothermal route", *Solid State Sci.* 7, 67 (2005).

