ساخت و بررسی خاصیت گازوکرومیک نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن فعال شده با کاتالیست پلاتین

طهماسبی ، نعمت[۱] ؛ مهدوی ، سیدمحمد[۲]

[۱] گروه فیزیک ، دانشگاه صنعتی جندی شاپور، دزفول

[۲] دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

در این مقاله از روش کندوسوز لیزری درون محلول برای ساخت نانوذرات اکسید تنگستن غوطه‌ور در محلول استفاده شد. بلافاصله پس از کندوسوز، مقدار مشخصی محلول آبکی نمک پلاتین (۱ mM) به آن اضافه می‌شود. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با آنالیزهایی ازقبیل AFM، XRD و XPS بررسی شد. نتایج XPS نشان می‌دهد پس از اضافه شدن محلول نمک پلاتین مقداری از یونهای آن احیا شده و حالت فلزی پلاتین در داخل محلول کلوییدی تشکیل می‌شود. پاسخ گازوکرومیکی نمونه‌های کلوییدی PtCl2/WO3 با ورود گازهای هیدروژن و اکسیژن به ترتیب برای رنگی شدن و شفاف شدن آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد در حالت شفاف نمونه‌های کلوییدی عبور اپتیکی بالایی (< ۶۰٪) درناحیه مرئی از خود نشان می‌دهند. تغییرات طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها از حالت شفاف به حالت رنگی در ناحیه مادون قرمز نزدیک (۹۵۰ nm) حدود ۶۵٪ است. همچنین پاسخ رنگی و شفاف شدن نمونه‌ها نسبتا سریع بوده و به ترتیب ۳۱ s و ۹ s است. در ادامه تاثیر غلظت نمک پلاتین بر پاسخ گازوکرومیک نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن بررسی شد.

Synthesis and investigation of gasochromic response of platinum activated colloidal tungsten oxide nanoparticles

Tahmasebi, Nemat[1]; Mahdavi, Seyed Mohammad[2]

[1] Department of Physics, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful
[2] Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

In this study, colloidal tungsten oxide nanoparticles were fabricated by pulsed laser ablation method. After ablation, a PtCl2 aqueous solution (1 mM) was added into as-prepared colloidal nanoparticles. The morphology and chemical composition of the synthesized nanoparticles were studied by AFM, XRD and XPS techniques. XPS analysis reveals that Pt ions' reduction happens after adding PtCl2 solution into as-prepared colloidal tungsten oxide nanoparticles. The gasochromic behaviour was investigated by H2 and O2 gases bubbling into the produced colloidal PtCl2/WO3 nanoparticles for coloring and bleaching, respectivelly. Results indicate that colloidal samples displays a high transmittance (<60%) over the visible wavelength and also exhibits wide optical modulation (65%) through NIR spectra. The gasochromic reponse and recovery times are 31 s and 9 s, respectively. In addition the effect of PtCl2 concentration on gasochromic response of WO3 colloidal nanoparticles was also investigated.

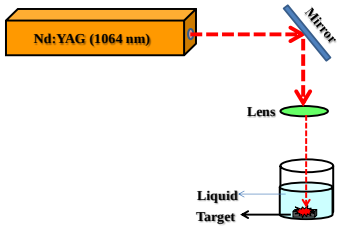
PACS No. (11 Times New Roman, italic)

مقدمه

مواد کروموژنیک موادی هستند که تحت تاثیر تحریک خارجی تغییرات اپتیکی برگشت‌پذیر از خود نشان می‌دهند. این دسته از مواد در سالیان اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. مواد کروموژنیک براساس عامل ایجاد تغییرات اپتیکی به چهار دسته فتوکرومیک، ترموکرومیک، الکتروکرمیک و گازوکرومیک تقسیم می‌شوند [۱]. کاربرد آنها در پنجره‌های هوشمند و نمایشگرها است. اکسید تنگستن بدلیل آنکه روش‌های مختلفی برای ایجاد تغییر رنگ در آن وجود دارد، یکی از پرکاربردترین مواد کروموژنیک است. استفاده از خاصیت گازوکرمیک بدلیل ساختار ساده و هزینه ساخت پایین آنها مورد توجه قرار گرفته است. تا به امروز در اکثر مطالعات به بررسی خاصیت گازوکرومیک و جذب اپتیکی در لایه‌های نازک و هم چنین نانوسیم‌ها تحت اثر گاز هیدروژن پرداخته شده است [۲]. ضخامت لایه‌های نازک می‌تواند از مرتبه‌ی چند صد نانومتر تا یک میکرومتر باشد. به دلیل ضریب نفوذ نسبتا پایین هیدروژن و اکسیژن درون لایه، زمان پاسخ این دسته از مواد نسبتا طولانی است [۲]. خاصیت گازوکرومیکی نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن در حضور کاتالیست مناسب از جمله دیگر ساختارهایی است که در سالیان اخیر خاصیت گازوکرومیک آنها مورد توجه قرار گرفته است. در این دسته از مواد بدلیل سطح موثر بزرگ نانوذرات و عمق نفوذ کوچک (nm ۷۰-۳۰) الکترون و پروتون به درون نانوذرات WO3، در واکنش با گاز هیدروژن، انتظار می‌رود خاصیت گازوکرومیکی بهتری در مقایسه با لایه‌های نازک از خود نشان دهند. مهمترین ویژگی‌های یک ماده گازوکرمیک شامل جذب اپتیکی بالا در ناحیه مادون قرمز نزدیک، عبور بالا در ناحیه مرئی و زمان پاسخ مناسب آن است. تا به امروز خاصیت گازوکرومیک نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن فعال شده با کاتالیست‌های پالادیم و طلا گزارش شده است [۳،٤]. با وجود پاسخ زمانی مناسب، یکی از معایب نمونه‌های فعال شده با کاتالیست پالادیم عبور پایینی در ناحیه مرئی است که استفاده از آن در ساخت پنجره‌های هوشمند را محدود می‌کند. از طرف دیگر در نمونه‌های فعال شده با کاتالیست طلا با وجود عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و جذب بالا در ناحیه مادون قرمز نزدیک، زمان پاسخ آن بسیار کند است. بنابراین با توجه به تاثیر فوقالعاده زیاد کاتالیست بر پاسخ گازوکرمیک نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن در این مقاله قصد داریم خاصیت گازوکرمیک نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن فعال شده با کاتالیست پالاتین را مورد بررسی قرار دهیم.

مراحل تجربی

در این مقاله از روش کندوسوز لیزری درون محلول (PLAL) برای ساخت نانوذرات غوطه‌ور در محلول استفاده شد. لیزر مورد استفاده در این کار لیزر اندیاگ با طول موج ۱۰٦٤ nm با بیشینه انرژی ۱/٦ J/pulse است. نانوذرات اکسید تنگستن با کندوسوز یک قطعه فلز تنگستن (خلوص ۹۹/۹۹٪) در محیط آب DI بدون اضافه کردن هیچ گونه افزودنی شیمیایی ساخته شدند.



شکل (۱) طرحواره ای از روش ساخت نانوذرات با استفاده از روش کندوسوز ماده هدف درون محلول.

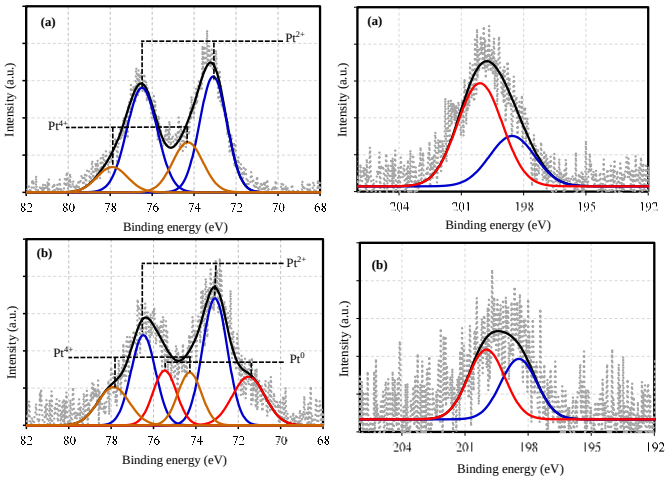
برای ساخت نانوذرات هدف فلزی در ته ظرف شامل ۸۰cc آب DI قرار داده شد و پالس‌های لیزر با استفاده از قطعات اپتیکی مناسب به صورت عمودی بر سطح هدف برخورد کردند (شکل (۱)) و با کندوپاش ذرات تنگستن در آب DI باعث بوجود آمدن ذرات اکسید تنگستن می‌شود. یکی از روشهای مناسب برای رشد کاتالیست روی سطح نانوذرات ساخته شده روش الکترولس است. یکی از ویژگی‌های مهم زیرلایه‌های مورد استفاده در روش الکترولس داشتن سطحی فعال برای احیاء یون‌ها است. از آنجائی که برای نانوذرات ساخته شده با روش لیزر پالسی، در لحظات اولیه پس از ساخت، انتظار می‌رود سطع فعال مناسبی برای احیای یونهای داشته باشند. بنابراین در این مقاله از این روش برای رشد کاتالیست فلزی روی سطح نانوذرات غوطه‌ور در محلول استفاده می‌شود. برای انجام این کار مقدار مشخصی از محلول نمک $PtCl_2$ در لحظات اولیه پس از کندوسوز به محلول نانوذرات اکسید

تنگستن اضافه می‌شود. برای تهیه محلـول $PtCl_2$ مقـدار g ۰/۰۲۹ پودر PtCl2 را به lit ۰/۱ آب DI اضـافه شـده و در نهایـت cc ۱ اسیدکلریک به آن اضافه شده و محلول PtCl2 با غلظت یک میلـی مولار ساخته می‌شود.

نتایج و بحث

توزیع اندازه نانوذرات اکسید تنگستن با آنالیزهای DLS و AFM تخمین زده شد. همانطور که در کارهای قبلی نویسندگان گزارش شده است میانگین اندازه نانوذرات اکسید تنگستن ساخته شده حدود nm ۸۵ است [۳،٤].

برای شناسایی ترکیب شیمیایی سطح نمونه‌ها از آنالیز XPS استفاده شد. در شکل (۲) طیف وضوح بالای قله‌های Cl2p و Pt4f نمک $PtCl_2$ و محلول کلوییدی $PtCl_2/WO_3$ خشک شده روی سیلیکن آورده شده است. طیف وضوح بالا از قله‌ی Pt4f نمک $PtCl_2$ در شکل (۲-a) نشان داده شده است. این قله از دو دسته بیشینه‌ی دوتایی مربوط به حالات Pt4f7/2 و Pt4f5/2 تشکیل شده است. در این قله دو بیشینه برازش شده در انرژی‌های eV ۷۳/۱ و eV ۸٦/٤ (۷٤٪) به ترتیب مربوط به حالات Pt4f7/2 و Pt4f5/2 است که نشان دهنده‌ی حضور پلاتین در حالت Pt^{2+} مربوط به $PtCl_2$ است [۵]. دو بیشینه برازش شده‌ی دیگر (٪ ۲٦ ~) در انرژی‌های 3eV ۷٤/۳ و ۷۷/۹ مربوط به Pt در حالت Pt^{4+} است [۵]. همان طور که مشاهده شد در این حالت بیشتر پلاتین موجود در حالت شیمیایی +2 قرار دارد. در شکل (۲-b) طیف وضوح بالا از قله‌ی Pt4f مربوط به محلول کلوییدی نانوذرات اکسید تنگستن پس از اضافه شدن ml ۱ محلول $PtCl_2$ را نشان می‌دهد. در این حالت قله Pt4f از سه دسته بیشینه‌ی دوتایی تشکیل شده است. دسته اول بیشینه‌های دوتایی که ٪ ۲۷ ~ از کل سطح بیشینه را در بر می‌گیرند مربوط به حالت فلزی پلاتین (Pt0)، دسته دوم بیشینه‌های مربوط به حالت Pt^{2+} است که ٪ ۵۰~ از سطح زیر قله را تشکیل می‌دهد و دسته‌ی سوم از بیشینه‌های دوتایی، مربوط به حالت Pt^{4+} است که ٪ ۲۳~ از سطح زیر قله Pt4f را تشکیل می‌دهد. مقایسه نتایج بدست آمده از آنالیز قله‌ی Pt4f در شکل (۲-b) نشان می‌دهد مقداری از یون‌های Pt^{2+}



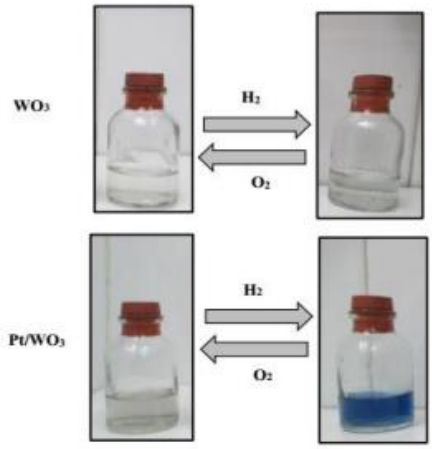
شکل (۲) طیف وضوح بالای آنالیز XPS از قله‌های Pt4f و Cl2p برای (a) محلول آبکی $PtCl_2$، و (b) نانوذرات کلوییدی $PtCl_2/WO_3$

احیا شده و حالت فلزی پلاتین تشکیل می‌شود. مقایسه طیف وضوح بالا از قله‌ی Cl_{2p} محلول آبکی $PtCl_2$ و محلول کلوییدی $PtCl_2/WO_3$ در شکل ٤ آورده شد است. مشاهده می‌شود بیشینه مربوط به Cl_{2p} از بین نرفته است که در تایید قسمت قبل نشان می‌دهد تجزیه کامل نمک $PtCl_2$ و حذف کلر موجود در نمک $PtCl_2$ اتفاق نیفتاده است.

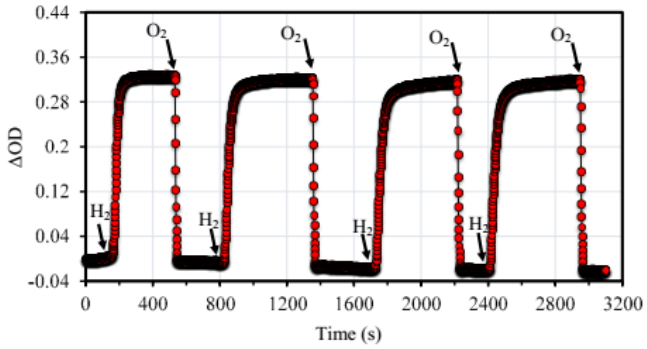
شکل (۳) عکس نمونه‌های کلوییدی WO_3 و $PtCl_2/WO_3$ در حضور گازهای هیدروژن و اکسیژن را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود با ورود گاز هیدروژن به درون محلول رنگ نمونه WO_3 خالص تغییر قابل مشاهده‌ای از خود نشان نمی‌دهد اما برای نمونه $PtCl_2/WO_3$ با ورود گاز هیدروژن طی یک فرایند برگشت-پذیر رنگ آن از حالت شفاف به آبی تغییر پیدا می‌کند. با حذف گاز هیدروژن و ورود گاز اکسیژن رنگ این نمونه به حالت اول برمی‌گردد..

دینامیک رنگی شدن نمونه‌ها با تغییرات تابع چگالی اپتیکی (ΔOD) اندازه‌گیری می‌شود [۳،٤]. شکل (٤) تغییرات تابع چگالی اپتیکی در حضور گازهای هیدروژن و اکسیژن با گذشت زمان را نشان می‌دهد. در دمای اتاق با ورود گاز هیدروژن تابع چگالی اپتیکی از حالت شفاف به حالت جاذب تغییر پیدا می‌کند و به مارکزیمم مقدار خود می‌رسد. این تغییر برگشت پذیر است و با حذف گاز هیدروژن و ورود گاز اکسیژن تابع چگالی اپتیکی سریعا به مینیمم مقدار خود می‌رسد. زمان پاسخ و زمان برگشت این نمونه به

ترتیب ۳۱ s و ۹ s بدست آمد. در شکل (٤) چند سیکل رنگی و شفاف شدن محلول کلوییدی PtCl2/WO3 آورده شده است. که مشاهده می‌شود این نمونه از برگشت‌پذیری مناسبی برخوردار است.

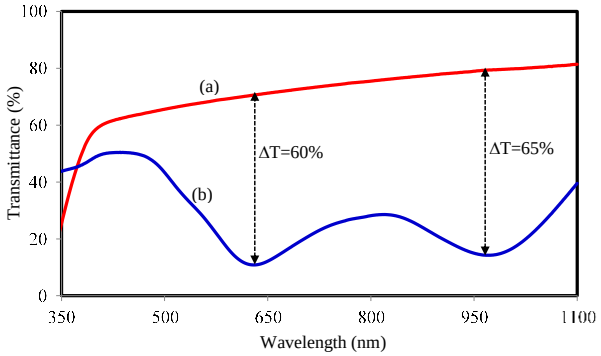


شکل (۳) عکس محلول کلوییدی WO_3 و $PtCl2/WO_3$ در حضور گازهای هیدروژن و اکسیژن



شکل (٤) سیکل‌های مختلف پاسخ دینامیکی محلول کلوییدی ن$PtCl_2/WO_3$ در حضور گازهای هیدروژن و اکسیژن

طیف عبور اپتیکی محلولهای کلوییدی در محدوده طول موج nm ۱۱۰۰–۳۵۰ در شکل (۵) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در حالت شفاف این نمونه عبور اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک از خود نشان می‌دهد (شکل (۵–a)). که در حضور گاز هیدروژن عبور اپتیکی محلول کلوییدی بشدت کاهش می‌یابد (شکل (۵–b)). در این شکل مشاهده می‌شود عبور در حالت شفاف و رنگی در طول موج ۹۵۰ nm به ترتیب برابر با ۸۰٪ و ۱۵٪ است. بنابراین انتظار می‌رود تغییرات اپتیکی ٦۵٪ در ناحیه مادون قرمز نزدیک مقدار مناسبی برای استفاده در پنجره‌های هوشمند و فیلترهای حرارتی خورشیدی است.



شکل (۵) طیف عبور اپتیکی محلول کلوییدی $PtCl_2/WO_3$ (a) در حضور گاز اکسیژن و (b) پس از رنگی شدن با گاز هیدروژن

نتیجه گیری

نانوذرات کلوییدی اکسید تنگستن با اندازه میانگین حدود ۸۵ nm با روش کندوسوز لیزری ساخته شدند. برای فعال سازی نانوذرات ساخته شده در مقابل گاز هیدروژن ml ۱ از محلول یک میلی مولار نمک پلاتین به ml ۳ از محلول کلوییدی نانوذرات اکسید تنگستن اضافه شد. آنالیز XPS نشان می‌دهد مقداری از یونهای پلاتین احیا شده و حالت فلزی پلاتین درون محلول کلوییدی تشکیل می‌شود. بررسی خاصیت گازوکرمیک محلول کلوییدی $PtCl_2/WO_3$ نشان می‌دهد در حضور گاز هیدروژن طی یک فرایند برگشت‌پذیر این محلول از حالت شفاف به حالت آبی تغییر رنگ می‌دهد. زمان پاسخ و زمان برگشت نمونه به ترتیب ۳۱ s و ۹ s بدست آمد. علاوه بر این طیف عبور اپتیکی نشان می‌دهد تغییرات اپتیکی بین حالت شفاف و حالت رنگی در ناحیه NIR (۹۵۰ nm) حدود ٦۵٪ است. که انتظار می‌رود مقدار مناسبی برای استفاده در پنجره‌های هوشمند و فیلترهای حرارتی نور خورشید باشد.

مرجع‌ها

[1] M.M. Seyfouri, R. Binions, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 159 (2017) 52
[2] H. Chen, et al. Nanotechnology 18 (2007) 205701
[3] Tahmasebi et al. Applied Physics A 108 (2012) 401
[3] N. Tahmasebi et al. Applied Surface Science 355 (2015) 884
[4] X. Liu, et al. Sens. Actuators B: Chem. 156 (2012) 918