

# ساخت و شناسایی نانومیله‌های دی اکسید وانادیم به روش هیدروترمال

فاطمه عسجدی\* و خطیب الاسلام صدرنژاد\*\*

پژوهشگاه مواد و انرژی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۲/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۱/۸)

EDTA

EDTA

چکیده -

/

EDTA

واژگان کلیدی :

## Production and Identification of VO<sub>2</sub> Nanorods Using Hydrothermal Synthesis Method

F. Asjadi and S. Khatiboleslam Sadrnezhad

Materials and Energy Research Center  
Materials Engineering Department, Sharif University of Technology

**Abstract:** In this paper, VO<sub>2</sub> nanorods were produced by hydrothermal assisted synthesis of equimolar aqueous NH<sub>4</sub>Cl and NaVO<sub>3</sub> solution. Effect of time and the amount of ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) additive on morphology and composition of the final product was determined. The optimum concentration of EDTA was determined to be 0.007 gm/cm<sup>3</sup> and the optimum time of the synthesis was 24 h.

**Keywords:** hydrothermal, EDTA, nanorod, vanadium oxide.

\*\* - استاد

\* - دانشجوی دکتری

ترکیبات وانادیم در ابعاد نانو به دلیل خواص فیزیکی و مغناطیسی خاص وانادیم دارای کاربردهای فراوانی است. در بین نانو ساختارهای مختلف ساختارهای یک بعدی امروزه بیشتر مورد توجه است و در سالهای اخیر تلاشهای زیادی برای ساخت چنین ساختارهایی صورت گرفته است. این مواد و ترکیبات دارای پتانسیل بالایی در کاربردهای صنعتی است، این پتانسیل از تنوع در ساختارها و انعطاف پذیری وانادیم در تبدیل به ساختارهای مختلف همراه با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه نشأت گرفته است [۱].

وانادیم مانند اغلب فلزات انتقالی، می تواند در ظرفیتهای مختلف ظاهر شود و اکسیدهای متنوعی ایجاد کند. از جمله این اکسیدها عبارتند از:  $V_2O_5$ ،  $VO_2$ ،  $V_2O_3$ ،  $V_2O$ .

در بین این اکسیدها، دی اکسید وانادیم دارای خواص و کاربردهای ویژه است. این اکسید دارای چهار شکل پلی مرفیک شامل: نوع R با ساختار روتایل، نوع M با ساختار مونوکلینیک، نوع A با ساختار تراگونال و نوع B که نیمه پایدار است دارای ساختار مونوکلینیک است [۲ و ۳]. دی اکسید وانادیم نوع B به دلیل ساختار ورقه ای [۲] و تبدیل به دی اکسید وانادیم ترموکرومیک در دمای بالا [۳] مورد توجه است. این ترکیب از دو لایه  $VO_6$  مختلف که بین اکتاهدرالهای آنها پیوند وجود دارد تشکیل شده است.

دی اکسید وانادیم نوع B به عنوان الکتروود در باتریهای لیتیومی به کار برده می شود. ظرفیت بیشینه برگشت پذیر آن  $320 \text{ mAhg}^{-1}$  در محدوده ۱ تا ۴ ولت است [۴ و ۵]. اخیراً کاربرد این اکسید در حسگرهای رطوبتی گزارش شده است و مشاهده شده است که در RH پایین این حسگرها حساسیت بالایی نشان می دهند. بدین معنی که می توان از آن در شناسایی رطوبت کم که اغلب حسگرهای تهیه شده از سایر اکسیدها قادر به تشخیص آن نیستند، استفاده کرد [۲].

از آنجا که این نوع از دی اکسید وانادیم نسبت به گرما و نیز محیط احیایی حساس است، ساخت آن با روشهای معمول

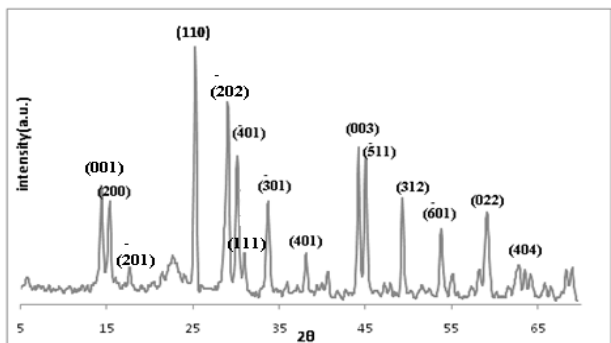
بسیار مشکل است. این اکسید توسط احیای سالترومال پنتا اکسید وانادیم [۵-۷]، احیای پنتا اکسید توسط اسید اکسالیکی در شرایط هیدروترمال و احیای پنتا اکسید توسط آنیلین و گلوکز [۸] تهیه شده است. همچنین نانوبلتهای این اکسید توسط اسید فرمیک و متوانادات آمونیوم و اتیلن گلیکول به عنوان ماده کاهنده تهیه شده اند [۳].

در این تحقیق نانومیله های  $VO_2$  با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک EDTA تولید شدند. EDTA در ساخت نانو ساختارها کاربرد فراوانی دارد از این ماده برای ساخت نانوذرات فسفات کلسیم [۹]، اکسید تنگستن [۱۰]، سولفید روی [۱۱] و مواد دیگر استفاده شده است.

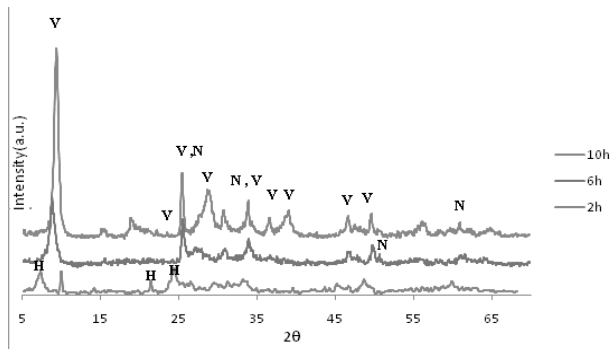
گرچه متوانادات سدیم یکی از معمولترین نمکهای وانادیم محسوب می شود بنابر مطالعات ما تحقیق جامعی درباره ساخت نانواکسید وانادیم با استفاده از این نمک و روش هیدروترمال انجام نشده است. در این پژوهش ذرات اکسیدی وانادیم با روش هیدروترمال و به کمک EDTA تهیه شد و بررسی شرایط سنتز بر مورفولوژی و ترکیب انجام شد. نتایج حاصل می تواند در طراحی فرایندهای تولید این اکسید مفید واقع شود.

## ۲- روش آزمایش

ابتدا ۲ میلی مول متوانادات سدیم برابر با  $0.243 \text{ گرم}$  و ۲ میلی مول کلرید آمونیوم با ترازوی دیجیتالی وزن شد. متوانادات سدیم توسط همزن مغناطیسی در آب دی یونیزه حل شد و پس از آن کلرید آمونیوم به محلول اضافه شد. در هر آزمایش، عامل کمپلکس ساز به میزان لازم در آب حل شده و به محلول اضافه شد و حجم محلول با افزودن آب دی یونیزه به  $35 \text{ میلی لیتر}$  رسانده شد. با افزودن تدریجی اسید سولفوریک pH محلول به ۲ رسانده شد. محلول حاصل در اتوکلاو به حجم  $70 \text{ میلی لیتر}$  وارد شده و با نوار تفلون و گریس آب بندی شد و پس از گرم کردن آن تا دمای مورد نظر، نمونه ها داخل آن قرار داده شد. با گذشت زمان مورد آزمایش اتوکلاوها از آن خارج شده و بعد از اینکه به دمای اتاق رسیدند (حدود ۳ ساعت) مایع حاوی



شکل ۲- طیف XRD نمونه حاوی ۰/۵ گرم EDTA با گذشت ۲۴ ساعت.



شکل ۱- طیف XRD نمونه‌های حاوی ۰/۵ گرم EDTA در سه زمان مختلف.

تکمیل فرایند کریستالیزاسیون و بلوری شدن محصولات نهایی می‌شود. زمینه مملو از ناهمواری که در زمانهای کمتر به وضوح مشاهده می‌شود بیانگر آمورف بودن اغلب ترکیبات داخل رسوب است.

شکل (۲) نتیجه XRD همین نمونه‌ها با زمان واکنش ۲۴ ساعت را نمایش می‌دهد.

اندازه کریستالیتها با استفاده از رابطه دبی-شرر در هر چهار زمان محاسبه شد. در زمانهای ۲، ۶ و ۱۰ ساعت اندازه کریستالیتهای  $V_6O_{13}$  محاسبه شد تا بررسی تأثیر زمان بر اندازه کریستالیتها ممکن باشد و در زمان ۲۴ ساعت اندازه کریستالیتهای مربوط به دی‌اکسیدوانادیم که قسمت عمده رسوب نهایی را تشکیل می‌دهد، به دست آمد. شکل (۳) نمودار اندازه کریستالیت بر حسب زمان که با استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه شده است را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اندازه کریستالیتها درشت تر شده است و از ۹ نانومتر در ۲ ساعت به ۱۴ نانومتر در ۱۰ ساعت رسیده است.

با مقایسه محصولات و فازهای به وجود آمده در زمانهای مختلف می‌توان ترتیبی برای تبدیل مواد پیشنهاد کرد. در زمان ۲ ساعت رسوب شامل فاز  $(NH)_2V_6O_{16}$  است. با گذشت زمان ۶ ساعت تمام رسوب تبدیل به اکسید  $V_6O_{13}$  می‌شود. در زمان ۱۰ ساعت تغییری در نوع محصول مشاهده نمی‌شود و تنها درجه بلورشدگی افزایش می‌یابد.

شکل (۲) نتیجه XRD نمونه حاوی EDTA پس از گذشت

رسوبات از داخل اتوکلاوها خارج شد. رسوبات توسط سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه جدا شده و برای جدا کردن یون‌های اضافی با اتانول و آب شستشو داده شدند.

برای بررسی تأثیر مقدار EDTA نمونه‌هایی با مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱ گرم EDTA مورد مطالعه قرار گرفت. در این آزمایشات زمان برابر ۲۴ ساعت و دما برابر با ۱۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد.

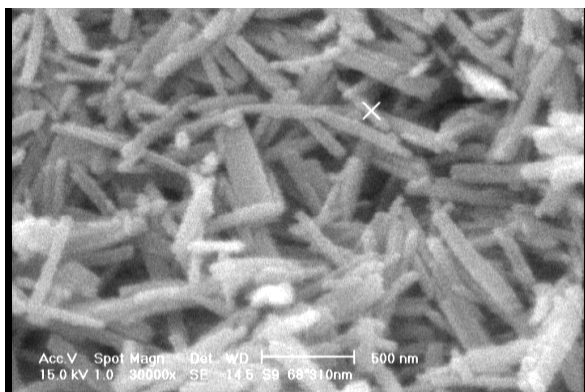
بررسی اثر زمان نیز در دمای ۱۸۰ درجه و مقدار ۰/۲ گرم EDTA انجام شد. در این مرحله از آزمایشات، نمونه‌ها در زمانهای ۲، ۶، ۱۰ و ۲۴ ساعت تحت تحلیل قرار گرفتند.

برای شناسایی فازهای تولید شده از تحلیل XRD استفاده شد. دستگاه پراش اشعه ایکس مدل X'Pert فیلیپس و اشعه تابیده به نمونه  $K_2Cu$  بود. برای بررسی مورفولوژی رسوبات تولید شده پس از آماده سازی نمونه از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. مدل دستگاه مورد استفاده در این مرحله XL30 فیلیپس بود.

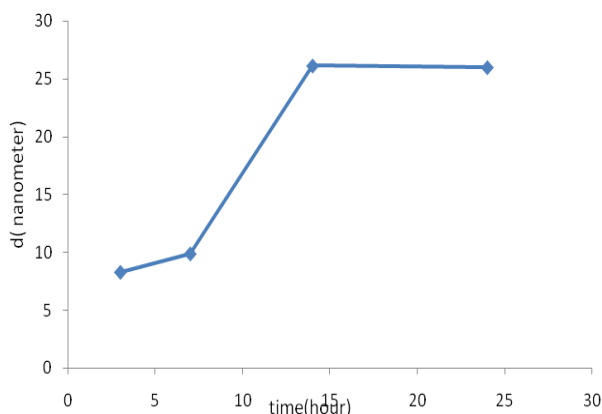
## نتایج و بحث

### ۳- بررسی اثر زمان

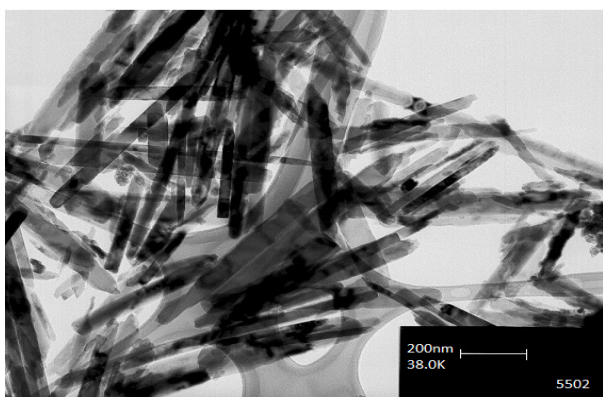
شکل (۱) طیفهای XRD نمونه‌های آزمایش شده با EDTA و اثر زمان بر نوع فاز و بلوری شدن محصولات را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با گذشت زمان ارتفاع قله‌ها افزایش می‌یابد، این مطلب تأیید می‌کند که افزایش مدت گرما دادن باعث



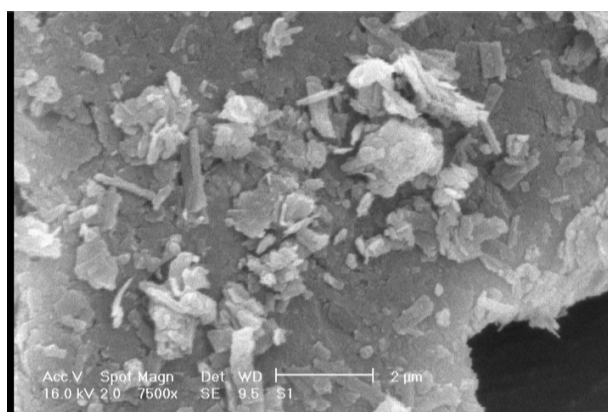
شکل ۵- تصاویر SEM از نمونه حاوی ۰/۵ گرم EDTA و زمان ۲۴ ساعت.



شکل ۳- نمودار اثر زمان بر اندازه کریستالیتها.



شکل ۶- تصاویر TEM از نمونه حاوی ۰/۵ گرم EDTA و زمان ۲۴ ساعت.



شکل ۴- تصاویر SEM از نمونه حاوی ۰/۲ گرم EDTA و زمان ۲۴ ساعت.

#### ۴- بررسی اثر نسبت عامل کمپلکس ساز

شکل (۴) تصاویر SEM نمونه حاوی ۰/۲ گرم EDTA را نشان می‌دهد.

در تصویر مشاهده می‌شود که ساختار شکل نامنظمی دارد و با اینکه در قسمتهایی از نمونه نوارهایی دیده می‌شود ولی در بیشتر قسمتها ذرات شکل منظمی ندارند و بیشتر زمینه از ذرات آمورف تشکیل شده است.

شکل (۵) ساختار تشکیل شده در حضور ۰/۵ گرم EDTA را نشان می‌دهد. ساختار به طور یکنواخت از نانومیله‌های با ابعادی حدود ۳۰ نانومتر تشکیل شده است و ساختار مطلوبی است. شکل (۶) تصویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری از همین نمونه را نشان می‌دهد. این تصویر نیز

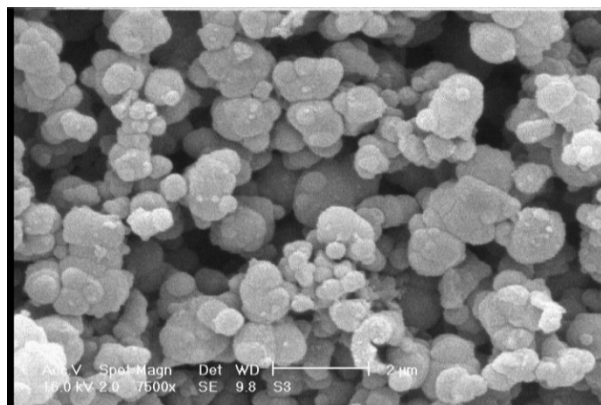
۲۴ ساعت را نمایش می‌دهد. کریستاله شدن محصولات در این نمونه کاملاً مشخص است. محصول تقریباً VO<sub>2</sub> خالص است، همه قله‌های با شدت بالا مربوط به این اکسید هستند و اندک ناخالصی هم مربوط به دو اکسید V<sub>2</sub>O و V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> است. V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> اکسید ناپایدار و نادیم به شمار می‌رود و تبدیل آن به اکسید پایدار VO<sub>2</sub> کاملاً قابل پیش‌بینی است. به نظر می‌رسد اگر زمان گرما دادن افزایش می‌یافت محصول نهایی VO<sub>2</sub> خالص می‌بود. گرچه محصولی با همین خلوص نیز کاربردهای کاتالیستی منحصر به فرد دارد. VO<sub>2</sub> در دمای محیط دارای ساختار مونوکلینیک است. اندازه کریستالیت‌های دی اکسید و نادیم تولید شده در این نمونه با استفاده از رابطه دبای- شرر ۲۶ نانومتر به دست آمد.

۱ گرم EDTA را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ساختار رشته‌ای کاملاً از بین رفته و ذرات کروی شکلی تشکیل شده‌اند. اندازه ذرات یکنواخت نیست و در محدوده ۲۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر است. البته همان‌طور که در شکل مشخص است ذرات بزرگتر از به هم پیوستن و آگلومره شدن ذرات کوچکتر تشکیل شده‌اند. مرز قسمتهای اتصال یافته بین ذرات در شکل دیده می‌شود.

با توجه به تصاویر SEM به دست آمده از نمونه اخیر مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار EDTA شکل ذرات کاملاً متحول شده و میله‌های تشکیل شده در حضور مقادیر کم EDTA به ذرات کروی تبدیل می‌شوند. تفاوت این نمونه‌ها را می‌توان با استفاده از بحث انجام گرفته در توجیه عمل EDTA توضیح داد. در این مرحله به دلیل زیاد بودن مقدار EDTA، این ماده جذب صفحات خاص نمی‌شود و روی تمام صفحات می‌نشیند و باعث ایجاد ذرات کروی می‌شود.

## ۵- نتیجه‌گیری

۱. دی‌اکسیدوانادیم با روش هیدروترمال و افزودن EDTA با موفقیت ساخته شد.
۲. در فرایند انجام واکنش با بررسی اثر زمان، ماده اولیه تشکیل شده  $(NH_4)_2V_6O_{10}$  تعیین شد، که با گذشت زمان به ترتیب به  $NH_4V_4O_{10}$ ،  $V_6O_{13}$  و نهایتاً  $VO_2$  تبدیل شد.
۳. با استفاده از رابطه دمای-شیر اندازه کریستالیتها ۱۰ نانومتر در دو ساعت و حدود ۲۵ نانومتر در ۱۰ ساعت زمان واکنش محاسبه شد.
۴. با افزودن ۰/۲ گرم EDTA ذرات شکل مشخصی نداشتند، با افزایش مقدار این افزودنی به ۰/۵ گرم نانومیله‌های اکسیدوانادیم با اندازه یکنواخت تشکیل شد. مقدار بیشتر EDTA موجب تشکیل ذراتی به شکل کره و با ابعاد بالاتر از ۱۰۰ نانومتر شد.



شکل ۷ - تصاویر SEM از نمونه حاوی ۱ گرم EDTA و زمان ۲۴ ساعت.

یکنواخت بودن این ساختار را تأیید می‌کند. نسبت طول به قطر حدود ۵۰ است، که رقم بالایی است.

EDTA به دلیل ساختار ویژه‌ای که دارد تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس با یونهای فلزات مختلف نشان می‌دهد. این امر در مورد وانادیم نیز مصداق دارد. به خصوص با شرایط موجود داخل اتوکلاو امکان تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل از XRD می‌توان تا حدودی عملکرد EDTA را توجیه کرد: با بالا رفتن دما در اتوکلاو وانادیم و EDTA تشکیل کمپلکس می‌دهند. از آنجا که در این مرحله از آزمایشات مقدار EDTA کمتر از وانادیم در نظر گرفته شده است انتظار می‌رود تشکیل کمپلکس تا پایان یافتن EDTA ادامه پیدا کند. با استناد به نتایج XRD وانادیم آزاد باقی مانده در محلول با آمونیوم ترکیب شده و تبدیل به ترکیب اکسیدوانادیم آمونیوم می‌شود.

با کاهش غلظت وانادیم در محلول واکنش تشکیل کمپلکس اندکی در جهت عکس پیش می‌رود و وانادیمهای آزاد شده نیز با یونهای آمونیوم واکنش می‌دهند و این ترکیب نیز با گذشت زمان نه چندان طولانی (۶ ساعت) به ترکیب اکسیدوانادیم تبدیل می‌شود. در این زمان EDTA روی صفحات خاصی از رسوب قرار می‌گیرد و باعث رشد آن در جهات مرجح می‌شود، و به این ترتیب بر مورفولوژی رسوب تأثیر می‌گذارد.

شکل (۷) تصویری با بزرگنمایی ۷۵۰۰ از نمونه حاوی

- Tracey, A., and Willsky, G. R., and Takeuchi, E. R., *Vanadium Chemistry Biochemistry Pharmacology and Practical applications*, p. 217, CRC press, U.S.A., 2007.
- Yin, H., Yu, K., Zhang, Z., Zeng, M., Lou, L., and Zhu, Z., "Humidity Sensing Properties of Flower-Like VO<sub>2</sub>(B) and VO<sub>2</sub>(M) Nanostructures," *Electroanalysis*, Vol. 23, pp.1752 – 1758, 2011.
- Zakharova, G., Hellmann, I., Volkov, V., Taschner, Ch., Bachmatiuk, A., Leonhardt, A., Klingeler, R., and Buchner, B., "Vanadium Dioxide Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties," *Materials Research Bulletin*, Vol. 45 , pp. 1118–1121, 2010.
- Billik, P., Caplovicova, M., Manka, J., Caplovic, L., Cigan, A., Konakovsky, A., Bystricky, R., and Dvurecenskij, A., "Synthesis and Transport Properties of Nanostructured VO<sub>2</sub> by Mechanochemical Processing," *journal of the Institute of Measurement Science*, Vol.11, pp.29-33, 2011.
- Liu X., Huang C., Yi S., Xie G., Li H., and Luo, Y., "A New Solvothermal Method of Preparing VO<sub>2</sub> Nanosheets and Petaloid Clusters," *Solid State Communications*, Vol. 144, pp. 259-263, 2007.
- Zhiyou, L., Dumeng, C., and Kechao, Z., "Review on Synthetic Technology of Vanadium Dioxide Powder," *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 35 , pp. 316-320, 2006.
- Zeng, H., Zhao, Y., Hao, Y., Lai, Q., Huang, j. and Ji, X., "Preparation and Capacitive Properties of Sheet V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> for Elechthrochemical Supercapacitor," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol, 477, pp. 800-804, 2009.
- Chen, Xi., Wang, F., and Xu, J., "Preparation of VO<sub>2</sub>(B) Nanoflake with Glycerol as Reductant Agent and its Catalytic Application in the Aerobic Oxidation of Benzene to Phenol," *Topics in Catalysis*, DOI: 10.1007/s11244-011-9713-y.
- Xin, R., Ren, F., and Leng, Y., "Synthesis and Charecterization of Nano-Crystallin Calcium Phosphate with EDTA-assisted Hydrothermal Method," *Material and Design*, Article in Press, 2009.
- Ha, J., Muralidharan, P. and Kim, D., "Hydrothermal Synthesis and Charecterization of Self-assembled WO<sub>3</sub> Nanowires/Nanorods Using EDTA Salts," *Journals of Alloys and Compounds*, Vol.475, pp. 446-451, 2009.
- Panda, S., and Chaudhuri, S., "Chelating Ligand-Mediated Synthesis of Hollow ZnS Microspheres and its Optical Properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 313, pp. 338-344, 2007.