

## بررسی اثر عامل احیاء شیمیایی بر سنتز و ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های دوبعدی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$

علی شیرپای<sup>۱</sup>، محمدمهدی باقری محقق<sup>۲\*</sup>

۱- گروه فیزیک، مرکز علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء(ص)، تهران، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۳/۲۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۶/۳۱)

**چکیده:** تهیه نانو ساختارهای دوبعدی  $\text{WTe}_2$  و  $\text{MoTe}_2$  به روش‌های سنتز از محلول شیمیایی اهمیت بسیاری دارد. در روش‌های مختلف سنتز، از پیش ماده‌ها و غلظت‌های متفاوت استفاده می‌شود. در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  و  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  بر پایه واکنش احیاء شیمیایی از محلول، با دو عامل احیاء: بوروهیدرات سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) و هیدرازین در جو گاز ازت تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها پس از احیاء شیمیایی بررسی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در ترکیب دوتایی  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، پس از احیاء شیمیایی با  $\text{NaBH}_4$ ، قله‌های پراش ترکیب‌های  $\text{TeO}_2$  و  $\text{WO}_3$  بطور مستقل تشکیل شده‌اند و پس از پازپخت در حضور هیدرازین، شدت آنها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. بر پایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، ریختار نمونه‌ها بصورت نانوذرات کروی شکل یکنواخت است. در ترکیب  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  با احیاء شیمیایی، فازهای دیگر  $\text{Te}_2\text{O}_5$  و  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  تشکیل می‌شوند و ریختار نانوذرات به شکل‌های شبه کره، میله‌ای و چندوجهی بوده که بیانگر تشکیل فازهای ترکیبی است. همچنین پیوندهای شیمیایی ترکیب‌ها و گاف انرژی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR)، و UV-Vis بررسی شدند.

**واژه‌های کلیدی:** واکنش احیاء شیمیایی؛ ویژگی‌های ساختاری  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ؛ ویژگی‌های ساختاری  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ ؛ ویژگی‌های اپتیکی؛ گاف انرژی.

### مقدمه

مناسب در ناحیه مرئی طیف خورشید، استحکام و پایداری شیمیایی بالا در کاربردهای فوتوکاتالیزوری و سلول‌های فوتوالکترو شیمیایی (PEC) استفاده می‌شود [۶]. از دیگر مزایای  $\text{WO}_3$ ، پایداری آن در برابر خوردگی سریع و کاربرد آن در فوتوآنها است. افزون بر این،  $\text{WO}_3$  برای ساخت پیوندهای PECs همجنس با موفقیت به کار رفته [۷]. گاف انرژی  $\text{WO}_3$  در گستره طیف خورشید قرار دارد و این ماده برای فعالیت فوتوکاتالیزوری و رسانش فوتوکاتالیزوری مناسب است [۸-۱۱].  $\text{MoO}_3$  یک اکسید نیمرسانای فلزات واسط و دارای چند ساختار بلوری، شامل فازهای راستگوشی ( $\alpha\text{-MoO}_3$ )، تک-میله‌ای ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) و ششگوشی ( $h\text{-MoO}_3$ ) است که به

به تازگی، نانو ساختارهای دوبعدی کالکوژنی  $\text{WTe}_2$  و  $\text{MoTe}_2$  در فازهای مختلف به عنوان عایق‌های توپولوژیک، عایق‌های گرمایی و قطعه‌های الکترونیکی و اسپینترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{WO}_3$  و  $\text{TeO}_2$  به صورت ترکیبی با مواد دیگر نیز برای کاربردهای مختلف بررسی شده‌اند. ترکیب‌های شیشه‌ای دربردارنده  $\text{TeO}_2$  دارای ویژگی‌های برتر نسبت به سایر ترکیب‌های شیشه‌ای هستند و با افزودن اکسیدهای فلزات واسط، می‌توان محدودیت‌های کاربردی آن را کاهش داد [۱-۵].

تری اکسید تنگستن ( $\text{WO}_3$ ) به رنگ زرد ملایم، به دلیل جذب

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۲۰۲۱۴۱، نامبر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۳۸۴، پست الکترونیکی: bmohagheghi@du.ac.ir

اکسیژن غیرپیوندی نیز به تعداد پیوندهای دوگانه  $Mo = O$  و مختصات یون  $Mo$  بستگی دارد. افزایش غلظت به بیش از ۴۰ درصد، با تبدیل از  $Mo^{4+}$  به یونهای  $Mo^{6+}$  همراه است که در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی کاهش می‌یابد. در این زمینه، انتخاب  $MoO_3$  به عنوان یک اکسید فلزی بلوری فعال در ترکیب‌های ممکن است نقش "اتصال داخلی"  $^2$  دوتایی، در شبکه میزبان، داشته باشد. انتظار می‌رود که در ترکیب دوتایی  $MoO_3-TeO_2$  سازوکار رسانایی، بر پایه ظرفیت‌های مختلف یونهای  $Mo$  بوده و از این رو، انرژی فعال‌سازی نسبت به ترکیب شیشه‌ای وانادیومی بیشتر باشد [۲۰، ۱۹]. به تازگی، بیشتر ترکیب‌های دوتایی  $MoO_3-TeO_2$  برای استفاده در ترکیب شیشه‌ای به روش ذوب فلزات تهیه شده و ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی آنها بررسی و گردیده است [۲۰-۲۴].

اغلب برای سنتز ترکیب‌های دوتایی، روش ذوب پودرهای با خلوص بالا در دماهای به نسبت بالا که پرهزینه است به کار می‌رود. روش دیگر سنتز نانو ساختارهای ترکیب‌های دوتایی بر اساس احیاء محلول‌های شیمیایی است که از نظر دمای سنتز پایین، فرایندهای ساده و ارزان بودن مواد اهمیت دارد. البته در فرایندهای سنتز امکان ورود برخی مواد ناخواسته وجود دارد که در مراحل شستشو مقدار آنها کاهش می‌یابد. نویسندگان پژوهش‌هایی پیرامون اثر پیش ماده متفاوت در شکل‌گیری فازهای ترکیبی به روش واکنش جامد و احیاء شیمیایی، بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی  $WO_3-TeO_2$  [۲۵، ۲۶] و همچنین اثر pH و دما بر شکل‌گیری ترکیب سه‌تایی  $TeMo_5O_{16}$  [۲۷] انجام داده‌اند. از کاربردهای مهم احیاء شیمیایی در ترکیب‌های دوتایی  $WO_3-TeO_2$  و  $MoTe_2$  و  $WTe_2$  رسیدن به مواد دوبعدی مهم در شرایط ویژه‌ای است از این رو در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی  $WO_3-TeO_2$  و  $MoO_3-TeO_2$  به روش واکنش گرمایی حالت جامد سنتز شده و پس از احیاء شیمیایی در دو مرحله، ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی ایجاد شده، بررسی شد.

#### سنتز

در این پژوهش، برای سنتز نانو پودرهای ترکیب‌های دوتایی  $WO_3/TeO_2$  و  $MoO_3/TeO_2$  از روش واکنش احیاء شیمیایی استفاده شد. برای سنتز اکسید دوتایی  $WO_3-TeO_2$ ، محلول  $WO_3$  و  $TeO_2$  در دو ظرف جداگانه تهیه شد، بطوری که

ترتیب از نظر ترمودینامیکی پایدار، شبه پایدار و نیمه پایدار هستند.  $MoO_3$  یک نیم‌رسانای ذاتی از نوع n بوده و برای آن، گاف انرژی مستقیم حدود ۳eV و نیز گاف انرژی غیرمستقیم حدود ۳٫۵۵ eV گزارش شده است [۱۲، ۱۳].

همچنین،  $TeO_2$  دارای فازهای  $\beta-TeO_2$  با ساختار راستگوشی و  $\alpha-TeO_2$  با ساختار چارگوشی و یک فاز نیمه پایدار  $\gamma-TeO_2$  است.  $\alpha-TeO_2$  در فشار بالا به  $\beta-TeO_2$  تبدیل می‌شود. یاخته یکه، هر دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  دارای چهاراتم Te با اتم‌های اکسیژن در چهار گوشه‌ی یک دوهرمی سه گوشه است [۱۴].

بطور کلی، برای یک ترکیب دو مولفه‌ای شامل عناصر مختلف X و Y، نیروهای پیوندی X-X، Y-Y، X-Y در انرژی بستگی مشارکت دارند. دو نوع ذره با ضرایب فیزیکی مختلف چون ثابت همیگر<sup>۱</sup> و بار سطحی متفاوت در ترکیب حضور دارند. به طور همزمان، عامل‌هایی چون کسر پکیدی و نسبت انرژی کل ذرات در ترکیب، بر سیستم کلونیدی اثر می‌گذارد. پایداری سیستم چندگانه نه تنها به بسیاری از عامل‌های اساسی چون ماهیت حلال و ذرات، قدرت پیوند یونی و اندازه و بار ذرات بستگی دارد، بلکه به برهمکنش‌های بین ذرات، از جمله نیروی‌های الکتروستاتیکی و واندروالس نیز وابسته است [۱۵]. از این رو با انتخاب  $WO_3$ ،  $MoO_3$  و  $TeO_2$  به عنوان مولفه‌های X و Y، عوامل مختلفی در شکل‌گیری ترکیبات نهایی نقش دارند. این مواد، گزینه‌های مناسبی به عنوان ناخالصی و فلز میزبان در کاربردهای مختلف هستند. در سال‌های اخیر، جنبه‌های مختلف ترکیب دوتایی  $WO_3-TeO_2$  از جمله حفاظت در برابر تابش رادیویی [۱۶]، ویژگی‌های گرمایی، آرایش، ضریب جذب گروه هیدروکسیل، افت جذب در شیشه و پایداری گرمایی بلور [۱۷]، ریزساختار و ویژگی‌های گرمایی آنها [۱۸] بررسی شده است.

در ترکیب دوتایی  $TeO_2-MoO_3$ ، چگونگی قرارگیری اتم‌های Mo به مقدار  $MoO_3$  بستگی دارد. اگر ترکیب شامل کمتر از ۲۵ درصد Mo باشد، بخشی از ساختارهای  $MoO_6$ ، با Te چندوجهی پیوند کوتاه Te-O-Mo برقرار می‌کنند. با افزایش غلظت  $MoO_3$  تا ۴۰ درصد، واحدهای  $TeO_4$  به واحدهای  $TeO_3$  تبدیل شده و در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی در شبکه افزایش می‌یابد که منجر به کاهش پایداری ترکیب می‌شود. برای همه ترکیب‌ها، افزایش مقدار

**بحث و بررسی****مشخصه یابی ساختاری**

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های سنتز شده  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  و  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  پس از مرحله نخست و مرحله دوم احیا در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود که نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  دارای فازهای  $\text{WO}_3$ ،  $\text{TeO}_2$  و  $\text{Te}$  است. البته، با توجه به روش سنتز، وجود فازهای دیگر از اکسید تلوریوم چون  $\text{Te}_4\text{O}_8$ ،  $\text{Te}_2\text{O}$ ،  $\text{TeO}_3$  و فازهای ناپایدار اکسید تنگستن چون  $\text{WO}_2$ ،  $\text{WO}_{2.72}$ ،  $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ،  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ،  $\text{W}_5\text{O}_{14}$  و  $\text{W}_4\text{O}_{12}$  و  $\text{W}_3\text{O}_8$  با درصدی کم در فرآورده نهایی وجود دارد. قله‌های شدید در شکل ۱ نشان می‌دهند که در سنتز  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  فاز تلوریوم ماده غالب است و ماده احیا کننده درصد بیشتری از اکسید  $\text{TeO}_2$  را بخاطر اختلاف الکترونگاتیوی کم تلوریوم و اکسیژن احیاء نموده است. همچنین دیده می‌شود که در نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  پس از مرحله نخست بازپخت، فاز غالب اکسید  $\text{TeO}_2$  است.

با احیاء دوباره نیز می‌توان بین دو ماده اکسیدی متفاوت واکنش شیمیایی ایجاد نمود. از این رو با مرحله دوم احیاء، بازپخت در حضور هیدرازین و جو گاز ازت، با کاهش اکسیژن در ترکیبات دوتایی سنتز شده، ایجاد ترکیب‌های دیگر نیز ممکن می‌گردد. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، احیای دوم اثر مهمی بر ترکیب دوتایی  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$  نداشته و فقط شدت قله‌ها را کمی تغییر داده است. این در حالی است که پس از احیای مرحله دوم، ترکیب دوتایی  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  فازهای جدید  $\text{Te}_2\text{O}_5$  و  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  نیز تشکیل شده است. در سنتز ترکیب دوتایی  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  و احیا با  $\text{NaBH}_4$ ، فاز  $\text{TeO}_2$  سریع احیا و به  $\text{Te}$  تبدیل می‌شود. در مرحله دوم احیاء، با اینکه محیط احیاء شیمیایی در جو گاز ازت بوده، اما در اثر ارتعاش-های پیوندهای مختلف در شبکه، فاز  $\text{TeO}_2$  به  $\text{Te}_2\text{O}_5$  تبدیل شده است. در سیستم‌های شامل دو نوع ذرات مختلف، احیاء شیمیایی ممکن است بر بلورینگی ترکیب اثر گذاشته و سبب تشکیل بلور  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  یا آلیاژ  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  و حتی ترکیب  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  گردد.

شکل ۱ نشان می‌دهد که با مرحله دوم احیاء، شدت قله‌های  $\text{TeO}_2$  کاهش و  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  افزایش می‌یابد. با کاهش اکسیژن در ترکیب  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  و یا استفاده از پیش ماده‌های مناسب در سنتز شیمیایی، می‌توان به ساختار دوبعدی  $\text{MoTe}_2$  دست یافت.

$\text{WO}_3$  در محلول آب دوبار یونیزه + آمونیاک + هیدرازین و  $\text{TeO}_2$  را در محلول آمونیاک + اسید نیتریک جوشان حل شدند. در این فرآیند،  $\text{WO}_3$  در محلول تقریباً حل شد و محلول به رنگ شیری مات تبدیل گردید. سرانجام، محلول دربردارنده  $\text{TeO}_2$  به محلول شامل  $\text{WO}_3$  اضافه شد. سپس مرحله نخست احیا در بشر سه دهانه با افزودن  $\text{NaBH}_4$  (۰/۵ مولار) با آهنگ ۲۰ قطره در دقیقه به محلول دربردارنده  $\text{WO}_3/\text{TeO}_2$  در محیط گاز ازت انجام شد. در اثر احیاء شیمیایی، رسوب سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش با عبور دادن آن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای  $50^\circ\text{C}$  خشک گردید. مرحله دوم احیای پودر به دست آمده با بازپخت در جو گاز نیتروژن و در حضور بخار هیدرازین در دمای  $230^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت انجام شد.

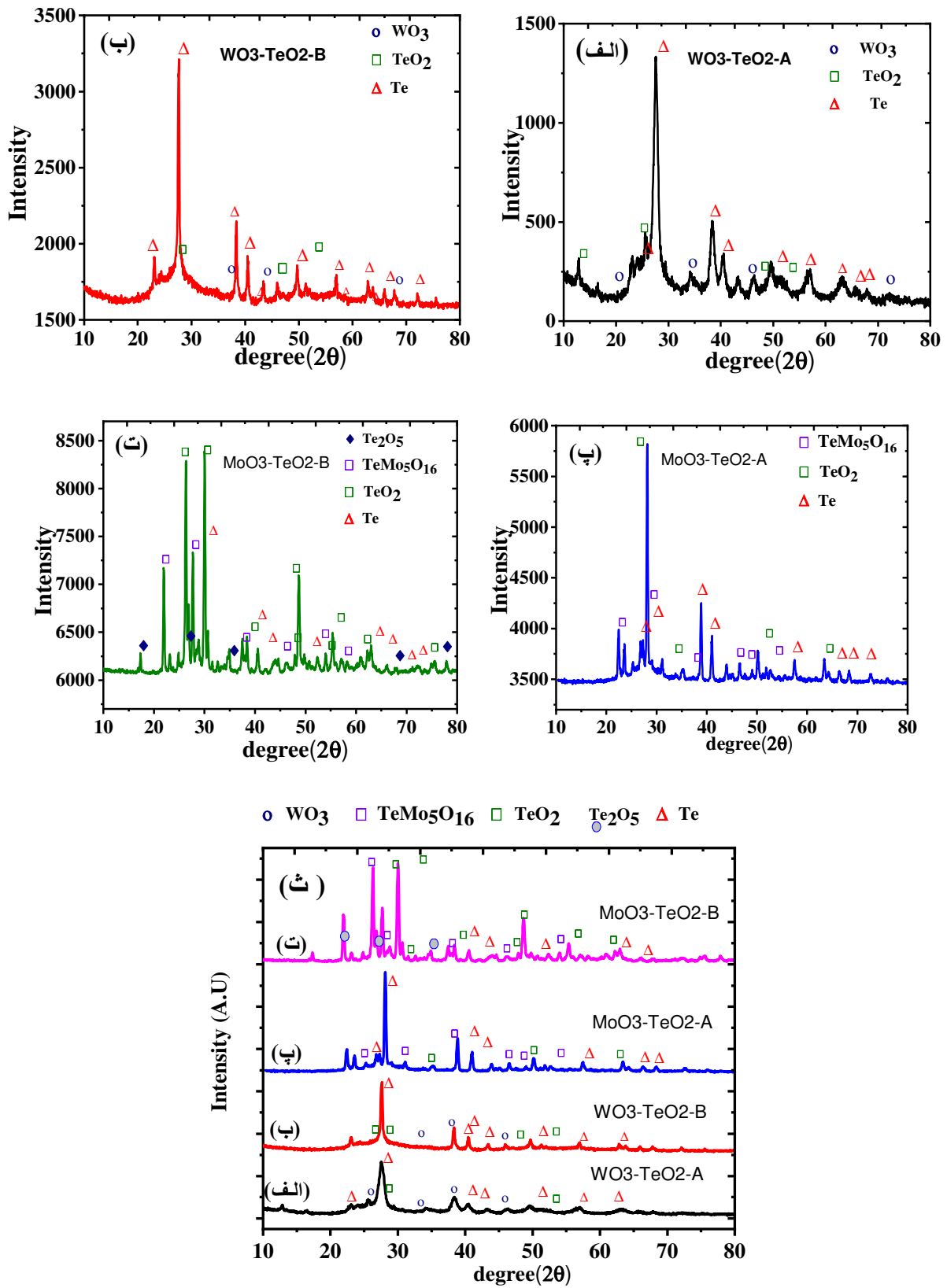
نمونه پس از مرحله نخست احیا با  $\text{NaBH}_4$  نمونه  $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$  و پس از مرحله دوم احیا با هیدرازین  $\text{WO}_3/\text{TeO}_2\text{-B}$  نامگذاری شد.

برای سنتز ترکیب اکسید دوتایی  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ ، نخست  $\text{MoO}_3$  در محلول آب دوبار یونیزه، آمونیاک و  $\text{TeO}_2$  در اسید نیتریک+آمونیاک در دو بالن جدا حل شدند. سپس محلول  $\text{MoO}_3$  به محلول  $\text{TeO}_2$  افزوده شد. محلول به دست آمده در بشر سه دهانه ریخته شد و مرحله نخست احیاء شیمیایی محلول در  $\text{NaBH}_4$  در حضور گاز ازت انجام شد. در اثر احیای شیمیایی، رسوبی سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش و عبور دادن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای  $50^\circ\text{C}$  خشک گردید. مرحله دوم احیا با بازپخت پودر در جو گاز نیتروژن و بخار هیدرازین در دمای  $230^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت انجام شد.

نمونه پس از مرحله نخست احیاء با  $\text{NaBH}_4$  نمونه  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$  و پس از مرحله دوم احیاء با هیدرازین  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$  نامگذاری شد.

**مشخصه یابی**

همه نمونه‌های سنتز شده با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل D8 Advance Bruker با طول موج تابشی  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$  در دانشگاه دامغان، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 در شرکت آریا الکترون اپتیک، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) دوپرتوی PerkinElmer در محدوده  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  و طیف سنج UV-Vis در دانشگاه دامغان، مشخصه یابی ساختاری و اپتیکی شدند.



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های (الف)  $WO_3-TeO_2-A$ ، (ب)  $WO_3-TeO_2-B$ ، (پ)  $MoO_3-TeO_2-A$ ، (ت)  $MoO_3-TeO_2-B$ ، و (ث) نمودار مقایسه‌ای همه نمونه‌ها، پس از احیاء مرحله اول و دوم.

شرایط محیطی را طوری تغییر داد که اکسیژن این ترکیب کاهش یابد و یا حذف گردد، می‌توان به ماده دوبعدی  $MoTe_2$  دست یافت.

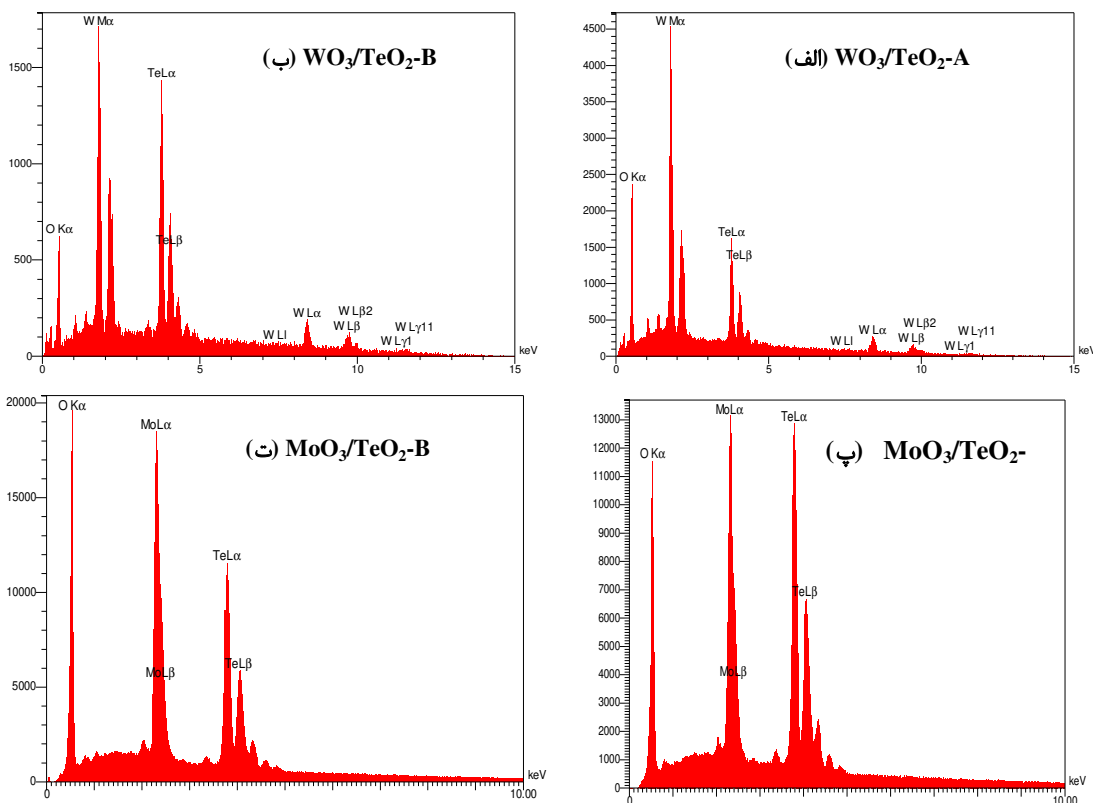
تغییر مقدار اکسیژن در ترکیب‌های دوتایی سنتز شده با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) بررسی شد. طیف‌های EDX نمونه‌های بازپخت شده پس از مرحله اول احیاء و دوم در شکل ۲ و نتایج به دست آمده (مقدار عناصر W, Mo, Te و O) در جدول ۲ آورده شده‌اند. که پس از مرحله دوم احیاء، مقدار اکسیژن در ترکیب دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته و  $TeO_2$  با بیشترین اثرپذیری به تلوریم تبدیل شده است. این در حالی است که در ترکیب دوتایی  $MoO_3$ - $TeO_2$  احیاء مرحله دوم اثر چندانی بر مقدار عناصر ترکیب نداشته است.

از مشکلات سنتز شیمیایی  $MoTe_2$  با استفاده از پیش ماده  $TeO_2$ ، احیای زود هنگام  $TeO_2$  و اختلاف الکترون‌گاتیوی کم اکسیژن و Te (0.3-0.4 eV) است [۲۵]. رفع این مشکل، نیازمند تغییراتی در محیط سنتز است. یکی از این تغییرات، روش احیاء شیمیایی با تغییر pH محلول است. در واقع، با تغییر pH محلول می‌توان به فازهای مهم  $WTe_2$  یا  $MoTe_2$  دست یافت.

با استفاده از نرم‌افزار XRD (HighScore Plus) می‌توان درصد فازهای تشکیل شده در هر ترکیب را بدست آورد. نتایج به دست آمده بر این اساس در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود که در مرحله دوم احیاء، اکسید تلوریوم بیشتر از اکسید تنگستن تأثیر پذیرفته است. همچنین درصد ترکیب  $TeMo_5O_{16}$  پس از احیاء مرحله دوم کاهش می‌یابد. اگر بتوان

جدول ۱ درصد وزنی فازهای ترکیبی حاصل از، نمونه‌های  $WO_3$ - $TeO_2$ -A،  $WO_3$ - $TeO_2$ -B،  $MoO_3$ - $TeO_2$ -A و  $MoO_3$ - $TeO_2$ -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های XRD

نمونه	$WO_3$ (wt%)	$TeMo_5O_{16}$ (wt%)	$TeO_2$ (wt%)	$Te_2O_5$ (wt%)	Te (wt%)
$WO_3$ - $TeO_2$ -A	۴۶.۸	-	۲۸.۳	-	۲۸.۲
$WO_3$ - $TeO_2$ -B	۷۱.۷	-	۳	-	۲۵.۳
$MoO_3$ - $TeO_2$ -A	-	۳۹	۶	-	۵۵
$MoO_3$ - $TeO_2$ -B	-	۳۱	۳۰	۳۲	۷



شکل ۲ طیف EDX، نمونه‌های (الف)  $WO_3$ - $TeO_2$ -A، (ب)  $WO_3$ - $TeO_2$ -B و (پ)  $MoO_3$ - $TeO_2$ -A، (ت)  $MoO_3$ - $TeO_2$ -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

جدول ۲ درصد عنصری نمونه‌های  $WO_3-TeO_2-A$ ،  $WO_3-TeO_2-B$ ،  $MoO_3-TeO_2-A$ ،  $MoO_3-TeO_2-B$  سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های EDX

نمونه	O (at%)	Te (at%)	W یا Mo (at%)
$WO_3-TeO_2-A$	۴۰٫۰۵	۴۷٫۱۲	۱۲٫۸۳
$WO_3-TeO_2-B$	۱۷٫۸۵	۶۹٫۸۴	۱۲٫۳۱
$MoO_3-TeO_2-A$	۳۹٫۱۰	۳۱٫۷۹	۲۹٫۱۰
$MoO_3-TeO_2-B$	۴۰٫۸۴	۲۸٫۶۲	۳۰٫۵۴

### ریختار نانو پودرها

برای بررسی ریختار پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل روبشی FE-SEM استفاده شد. فازهای  $TeO_2$ ،  $WO_3$  و Te بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی یا هشت وجهی، و ششگوشی هستند. براساس تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل ۳، تقریباً همه نانوذرات بصورت نانوبلورک‌های جدا یا متصل بهم دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های  $WO_3-TeO_2-B$  و  $WO_3-TeO_2-A$  در گستره ۱۴۰-۷۵ نانومتر تعیین شد. همچنین در ترکیب  $MoO_3-TeO_2$ ، فازهای  $TeO_2$ ،  $Te_2O_5$ ،  $Te$  و  $TeMo_5O_{16}$  بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی، ششگوشی و هشت وجهی هستند، و بر پایه تصاویر FE-SEM، نمونه‌ها تقریباً بصورت نانو ذرات شبه کروی به هم چسبیده دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های  $MoO_3-TeO_2-A$  حدود ۲۵ نانومتر و برای نمونه‌های  $MoO_3-TeO_2-B$  حدود ۴۰ نانومتر تعیین شد.

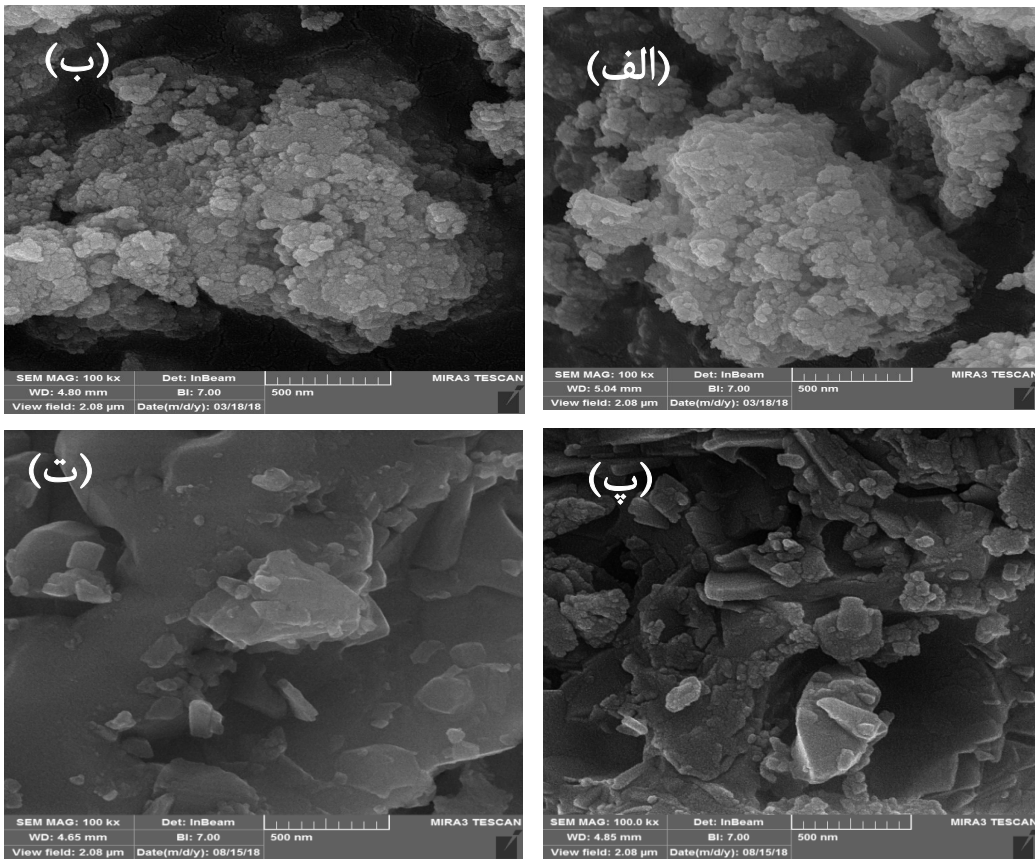
### ساختار پیوندهای شیمیایی

ساختار مولکولی نمونه‌های سنتز شده یا طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) بررسی شد. طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء در شکل ۴ نشان داده شده است.

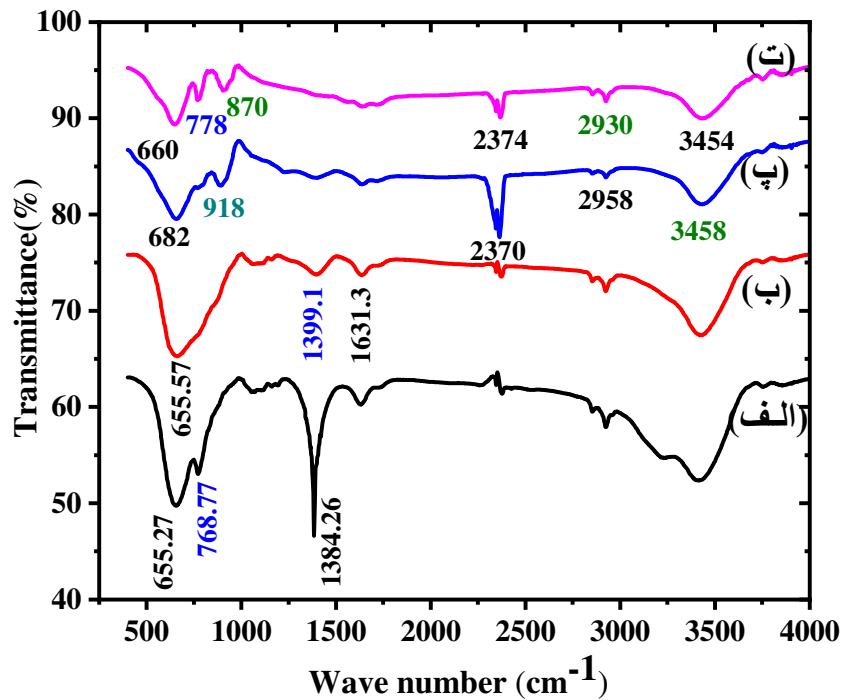
در ساختار بلوری  $WO_3$ ، اتم تنگستن در مرکز شبکه هشت وجهی  $WO_6$  و اکسیژن در رأس آن جای دارد. برای چنین آرایه‌ای، ارتعاش‌های فعال از پیوندهای  $W=O$ ،  $W-O$  و  $W-O-W$  هستند. بطور کلی، نوارهای FT-IR ترکیب  $WO_3-TeO_2$  در گستره  $352-318$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش  $W-O-W$  از  $WO_6$  بوده در حالی که در گستره  $470-439$   $cm^{-1}$  متناظر با ارتعاش یا تغییر طول پیوند  $Te-O-Te$  یا  $Te-O-W$  هستند. قله‌های در  $638-606$   $cm^{-1}$  و  $731$   $cm^{-1}$  -  $700$  مربوط به ارتعاش پیوند  $Te-O$  دو هرمی قاعده مثلثی  $TeO_4$  و قله در گستره  $776-708$   $cm^{-1}$  از ارتعاش کششی هرم قاعده مثلثی  $TeO_3$  یا  $TeO_{3+1}$  هستند. قله در  $852$   $cm^{-1}$  -  $830$  متناظر با ارتعاش  $W-O-W$  مربوط به  $WO_4$  یا  $WO_6$

است. قله در گستره  $938-912$   $cm^{-1}$  بیانگر ارتعاش پیوند  $W-O^-$  و  $W=O$  مربوط به  $WO_4$  و  $WO_6$  است، سرانجام قله-های حدود  $1400$  و  $1600$   $cm^{-1}$  بیانگر ارتعاش پیوند  $W-OH$  [۲۶] و در  $1645-1640$   $cm^{-1}$  و  $3477-3478$   $cm^{-1}$  بترتیب مربوط به پیوند  $O-H$  و  $Te-O-H$  هستند [۲۷]. قله-های دیده شده در شکل ۴ با نتایج مراجع [۲۸-۳۰] همخوانی دارند.

همچنین در ترکیب دوتایی  $MoO_3-TeO_2$ ، قله در  $682-660$   $cm^{-1}$  به ناشی از مد کششی متقارن پیوند  $Te-O_{ax}$ ، قله در  $805-771$   $cm^{-1}$  بیانگر ارتعاش پیوند  $O-Te-O$  و قله در  $928-910$   $cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند  $Mo-O-Te$  هستند [۱۹]. از آنجا که ساختار  $MoO_3$  از چندوجهی‌های  $MoO_6$  تشکیل شده و همچنین در فرآیند سنتز ممکن است خم‌شدن و شکستن پیوندهای  $Te-O-Te$  موجود در  $TeO_2$  موجب تبدیل آن به ساختار  $TeO_4$  یا  $TeO_{3+1}$  شوند، این تغییرات ساختاری ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر همسایه در ترکیب‌هاست. همچنین افزودن یک فلز واسطه به ساختار بر پایه  $Te$  می‌تواند پیوند  $Te-O-Te$  را بشکند و به‌عنوان یک اصلاح‌کننده در شبکه عمل کرده و پیوندی شبیه  $Te-O-X$  را تشکیل دهد. این ارتعاش‌ها در سیستم ترکیب دوتایی  $TeO_2-MoO_3$  ممکن است رخ دهد. در ترکیب دوتایی  $TeO_2/MoO_3$ ، افزایش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه نیز به پیوندهای  $Mo=O$  و مختصات یون  $Mo$  بستگی دارد. با افزایش غلظت  $MoO_3$ ، در اثر کاهش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه انتقال از  $Mo^{+4}$  به یون‌های  $Mo^{+6}$  وجود دارد. از شکل ۴ دیده می‌شود که طیف FT-IR ترکیب دوتایی  $WO_3-TeO_2$  پس از مرحله دوم احیاء تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده است که در نتایج XRD نیز مشاهده شد. (ترکیب  $WTe_2$  پس از مرحله دوم احیاء دیده نشد). همچنین به دلیل ترکیب‌های تقریباً یکسان ولی با درصد‌های ترکیب متفاوت، نمونه‌های پس از احیاء مرحله اول و دوم طیف تقریباً یکسانی دارند.



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های (الف)  $WO_3-TeO_2-A$ ، (ب)  $WO_3-TeO_2-B$  و (پ)  $MoO_3-TeO_2-A$ ، (ت)  $MoO_3-TeO_2-B$ ، سنتز شده پس از احیاء.



شکل ۴ طیف FT-IR نمونه‌های (الف)  $WO_3-TeO_2-A$ ، (ب)  $WO_3-TeO_2-B$  و (پ)  $MoO_3-TeO_2-A$  و (ت)  $MoO_3-TeO_2-B$ ، سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

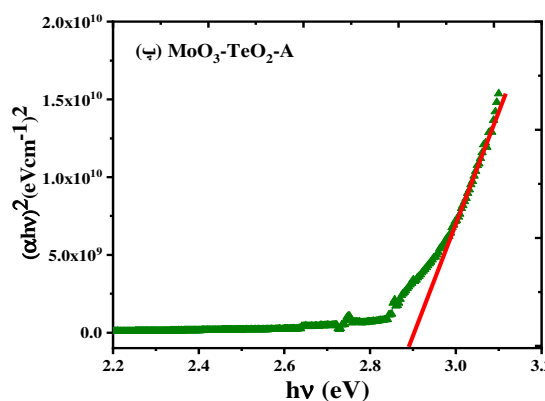
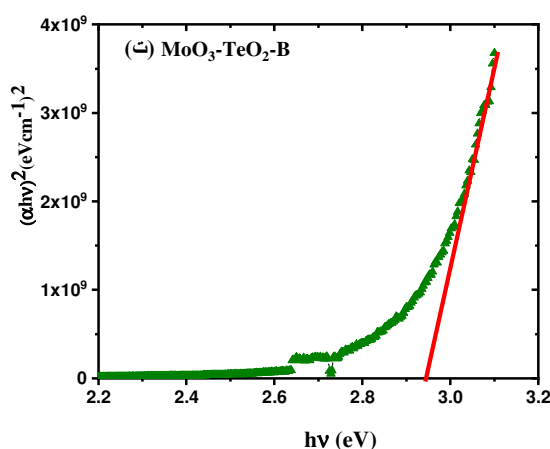
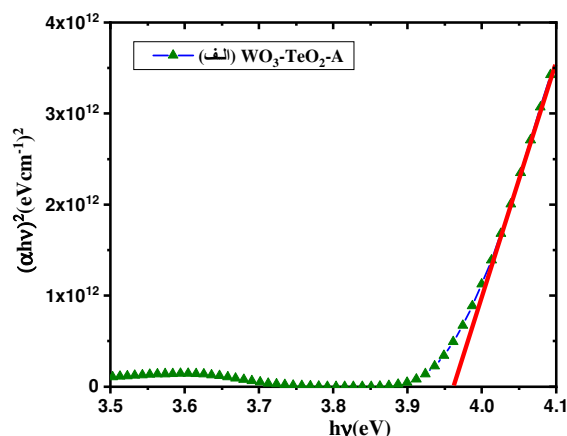
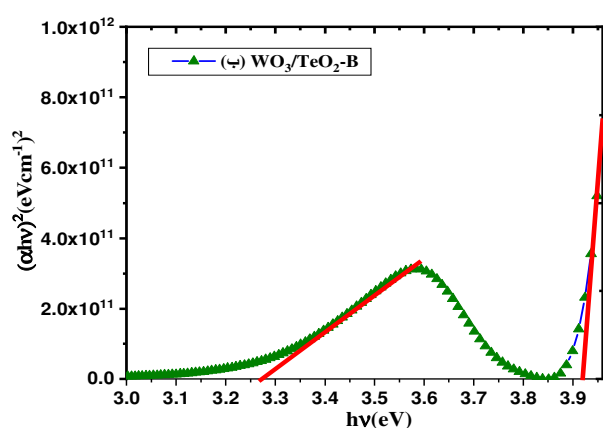
## گاف اپتیکی

ترکیب دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  پس از مرحله دوم احیا، دارای دو گاف انرژی است. به عبارتی، این ترکیب پس از احیای مرحله دوم به حالت  $WO_3$ - $TeO_2$  تبدیل شده که گاف کوچک مربوط به  $TeO_2$  و گاف بزرگتر مربوط به  $WO_3$  است. همچنین در ترکیب دوتایی  $MoO_3$ / $TeO_2$  پس از احیای مرحله دوم، گاف انرژی افزایش یافته، اما تغییری در ساختار بلور ایجاد نشده است که با نتایج XRD همخوانی دارد.

گاف انرژی ( $E_g$ ) ترکیب‌های دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  و  $TeO_2$ - $MoO_3$  پس از مرحله اول و دوم احیا با رسم نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به  $(h\nu)$  و براساس رابطه  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  که ضریب جذب،  $A$  یک ثابت و  $h\nu$  انرژی فرودی است تعیین شد (شکل ۵) در جدول ۳ آورده شده که گستره تغییرات آن در  $2.796 - 3.227$  eV است. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که

جدول ۳ مقدار گاف انرژی ترکیب‌های دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  و  $MoO_3$ - $TeO_2$  پس از مرحله اول و دوم احیا.

نوع سنتز	$E_{g1}$ (ev)	$E_{g2}$ (ev)
$WO_3$ - $TeO_2$ - A	-	۳٫۹۶
$WO_3$ - $TeO_2$ - B	۳٫۲۷	۳٫۹۲
$MoO_3$ - $TeO_2$ - A	۲٫۸۴	-
$MoO_3$ - $TeO_2$ - B	۲٫۹۱	-



شکل ۵ نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به  $h\nu$  برای نمونه‌های  $WO_3$ - $TeO_2$ -A (الف)،  $WO_3$ - $TeO_2$ -B (ب)،  $MoO_3$ - $TeO_2$ -A (پ) و  $MoO_3$ - $TeO_2$ -B (ت) و B، سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.



## برداشت

- [4] R. Bhimanapati G., Lin Z. et al., "Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", ACS Nano, 9 (2015) 11509–11539.
- [5] Chhowalla M., Shin H. S., Eda G., Li L. J., Loh K. P., Zhang H., "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", NATURE CHEMISTRY, 5 (2013) 263–275.
- [6] Oka N., Murata A., Nakamura S.I., Jia J., Iwabuchi Y., Kotsubo H., Shigesato Y., "Visible-light active thin-film  $WO_3$  photocatalyst with controlled high-rate deposition by low-damage reactive gas flow sputtering", APL Mater., 3 (2015) 104407.
- [7] Yoona H., Malia M. G., Kima M., Al-Deyabc S. S., Yoon S. S., "Electrostatic spray deposition of transparent tungsten oxide thin-film photoanodes for solar water splitting", Catalysis Today 260 (2016) 89–94.
- [8] Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G., "Rational Band Gap Engineering of  $WO_3$  Photocatalyst for Visible light Water Splitting", Chemcatchem, 4 (2012) 476-478.
- [9] Bignozzi C.A., Caramori S., Cristino V., Argazzi R., Meda L., Tacca A., "Nanostructured photoelectrodes based on  $WO_3$ : applications to photooxidation of aqueous electrolytes", Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 2228-2246.
- [10] Lewis N.S., "Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surfaces", Inorg. Chem., 44 (2005) 6900-6911.
- [11] Maldotti A., Molinari A., "Design of Heterogeneous Photocatalysts Based on Metal Oxides to Control the Selectivity of Chemical Reactions", Photocatalysis, 303 (2011) 185-216.
- [12] Wongkrua P., Thongtem T., Thongtem S., "Synthesis of  $h$ - and  $\alpha$ - $MoO_3$  by refluxing and calcination combination: Phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization", Journal of Nanomaterials, 79 (2013) 702679.
- [13] Maia L., Yanga F., Zhaoa Y., Xua X., Xua L., Hua B., Luoa Y., Liu H., "Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties", Materials today, 14 (2011) 7–8.
- [14] Li Y., Fan W., Sun H., Cheng X., Li P., Zhao X., "Structural, electronic, and optical properties

در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  و  $MoO_3$ - $TeO_2$  بر پایه واکنش احیاء شیمیایی سنتز شدند. تهیه محلول در دو مرحله احیاء شیمیایی با بوروهیدرات سدیم و هیدرازین، انجام شد. نتایج پراش پرتو X نشان داد که پس از مرحله نخست احیاء، برای ترکیب  $WO_3$ - $TeO_2$  فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و اکسید تنگستن تشکیل شده است و پس از مرحله دوم احیاء، امکان تشکیل فاز  $WTe_2$  وجود دارد. در ترکیب دوتایی  $MoO_3$ - $TeO_2$  پس از مرحله نخست احیاء فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و ترکیب سه‌تایی  $TeMo_5O_{16}$  تشکیل شده‌اند و پس از مرحله دوم احیاء امکان تشکیل فازهای دیگری از جمله  $Te_2O_5$  و  $MoTe_2$  وجود دارند. در واقع از آنجا که در سنتز ترکیب دوتایی  $MoO_3/TeO_2$ ، براحتی ترکیب سه‌تایی  $TeMo_5O_{16}$  شکل گرفته است، می‌توان با بهینه کردن شرایط احیاء شیمیایی به ماده دوبعدی  $MoTe_2$  دست یافت. برای رسیدن به ترکیب  $WTe_2$  در سنتز ترکیب دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$ ، نیاز به جو بدون اکسیژن در دمای بالاست. همچنین ریخت‌شناسی با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که ذرات در نانوپودرها به شکل‌های کروی و مکعبی هستند. طیف‌سنجی FT-IR تشکیل ترکیب‌های دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  و  $MoO_3$ - $TeO_2$  پس از احیاء مرحله دوم ترکیب دوتایی را تایید کرد. نتایج طیف‌سنجی UV-vis نشان داد که در ترکیب دوتایی  $WO_3$ - $TeO_2$  با احیاء مرحله دوم، نوار انرژی از حالت تک گاف به حالت گاف دوگانه تبدیل می‌شود.

## مراجع

- [1] Mazhar N. A., Xiong J., Flynn S., Tao J., Gibson Q. D., Schoop L. M., Liang T., Haldolaarachchige N., Hirschberger M., Ong N. P., Cava R. J., "Large, non-saturating magnetoresistance in  $WTe_2$ ", NATURE, 514 (2015) 205–208.
- [2] Zeng H., Liu G.B., Dai J., Yan Y., Zhu B., He R., Xie L., Xu Sh., Chen X., Yao W., Cui X., "Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides", SCIENTIFIC REPORTS, 3 (2013) 1608.
- [3] Qian X., Liu J., Fu L., Li J., "Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides", Materials and Methods, 346 (2014) 6215.

metal oxide glasses within the  $WO_3$ - $MoO_3$ - $TeO_2$  system to investigate the shielding properties of radiation applications”, *Progress in Nuclear Energy*, 104 (2018) 280-287.

[24] Mekki A., Khattak G.D., Wenger L.E., “Structural and magnetic properties of  $MoO_3$ - $TeO_2$  glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 2493-2500.

[25] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., “The effect of pH and annealing temperature on  $TeMo_5O_{16}$  ternary compound: investigation of structural and optical properties”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 91 (2019) 233-245.

[26] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., “The effect of chemical reduction conditions on the structural and optical properties of  $WO_3$ - $TeO_2$  binary compounds by controlled synthesis from oxide precursors”, *Applied Physics A*, 124 (2018) 627.

[27] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., “The precursor solution effect on the synthesis, structure, and optical properties of the  $WO_3$ - $TeO_2$  binary compound”, *Applied Physics A*, 125 (2019) 262.

[28] Chen K., Chen Z., Wan X., Zheng Z., Xie F., Chen W., Gui X., Chen H., Xie W., Xu J., “A Simple Method for Synthesis of High-Quality Millimeter-Scale 1T' Transition-Metal Telluride and Near-Field Nanooptical Properties”, *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1700704.

[29] Elkhoshkhany N., Abbas R., El-Mallawany R., Fraih A. J., “Optical properties of quaternary  $TeO_2$ - $ZnO$ - $Nb_2O_5$ - $Gd_2O_3$  glasses”, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 14477-14481.

[30] Celikbilek M., E.Ersundu A., Aydin S., “Glass Formation and characterization studies in the  $TeO_2$ - $WO_3$ - $Na_2O$  System”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(5) (2013) 1470-1476.

of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ - $TeO_2$ ”, *J Appl Phys.*, 107 (2010) 093506

[15] ZHANG X., ZHANG Y., CHEN H., GUO L., “Effect of pH on rheology of aqueous  $Al_2O_3$ - $SiC$  colloidal system”, *Journal of Advanced Ceramics*, 3 (2014) 125-131.

[16] Sayyed M.I., Qashou S. I., Khattari Z.Y., “Radiation shielding competence of newly developed  $TeO_2$ - $WO_3$  Glasses”, *Journal of Alloys and Compounds*, 696 (2017) 632-638.

[17] Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Lobanov A.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M., “High-purity  $TeO_2$ - $WO_3$ - ( $La_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ) glasses for fiber-optics”, *Optical Materials*, 33 (2011) 1911-1915.

[18] Celikbiek M., Ersundu A.E., Solak N., Aydin S., “Investigation on thermal and microstructural characterization of  $TeO_2$ - $WO_3$  system”, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 5646-5654.

[19] Gomes Jr. J. L., Piazzetta R. L. S., Gonçalves A., Somer A., Cruz G. K., Serbena F. C., Novatskia A., “Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the  $TeO_2$ - $Li_2O$ - $MoO_3$  glassy system”, *J. Mater. Res.*, 30 (2015) 16.

[20] Manisha P., Hirota K., Tsujigami Y., Sakata H., “Structural and electrical properties of  $MoO_3$ - $TeO_2$  glasses”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34 (2001) 459-464.

[21] Gedikoğlu N., Ersundu A.E., Aydin S., Çelikbilek Ersundu M., “Crystallization behavior of  $WO_3$ - $MoO_3$ - $TeO_2$  glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501 (2018), 93-100.

[22] Moiseev A.N., et al., “Production and properties of high purity  $TeO_2$ - $ZnO$ - $Na_2O$ - $Bi_2O_3$  and  $TeO_2$ - $WO_3$ - $La_2O_3$ - $MoO_3$ ”, *J. Opt. Mater.*, 33 (2011) 1858-1861.

[23] Ersundu A.E., Büyükyıldız M., Çelikbilek Ersundu M., Şakar E., Kurudirek M., “The heavy