

ساخت نانوذرات Pd/MoO_{3-x} با ترکیب روش کندوسوز لیزری مولیبدن در محیط مایع و احیای خودبخودی پالادیم

مهدی رنجبر، نوید متقی، پرویز کاملی و هادی سلامتی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

مریم خشوعی

حسین فرخ پور و محمود تبریزی

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان موسسه بیوشیمی ماکس پلانک، دانشکده بیولوژی ساختارهای ملکولی، آلمان

محمدرضا جلیلیان نصرتی

دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز

(دریافت مقاله: ۹۲/۰۴/۳۰ - پذیرش مقاله: ۹۲/۰۹/۱۷)

چکیده

در این مقاله استفاده متوالی از دو روش کندوسوز لیزری و احیای خودبخودی به عنوان یک روش ترکیبی موفق برای تولید نانوذرات دوتایی Pd-MoO_{3-x} گزارش می‌شود. در ابتدا نانوذرات اکسید مولیبدن به روش کندوسوز لیزری در محیط مایع، شامل H_2O یا H_2O_2 با استفاده از لیزرهای پالسی اگزایمر (KrF , $\lambda=248 \text{ nm}$) و یا حالت جامد (Nd:YAG , $\lambda=1064 \text{ nm}$) ساخته شدند. سپس محلول PdCl_2 با غلظت‌های مختلف به نانوذرات کلوییدی افزوده شد تا نانوذرات پالادیم فلزی به روش احیای خودبخودی بر سطح نانوذرات اولیه رشد کرده و تشکیل شوند. تاثیر طول موج لیزر، غلظت پالادیم و محیط مایع بر خواص نانوذرات تولید شده با استفاده از تکنیک‌هایی همچون تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اسپکتروفتومتری UV-Vis و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت. واژه‌های کلیدی: کندوسوز لیزری، احیای خودبخودی، نانوذرات Pd/MoO_{3-x} هسته-پوسته، TEM

Pd-MoO_{3-x} nanoparticles by combining the methods of pulsed laser ablation in liquid and saponaceous reduction of PdCl_2

M. Ranjbar, N. Mottaghi, P. Kameli, H. Salamati
Department of Physics, Isfahan University of Technology

H. Farrrokhpour and M. Tabrizchi
Department of Chemistry, Isfahan University of Technology

M. Khoshouei
Max Planck Institute of Biochemistry, Department of Molecular Structural Biology, AmKlopferspitz
M. JalilianNosrati

Department of Physics, Islamic Azad University Central Tehran Branch

(Received 21 July 2013, accepted 8 December 2013)

Abstract

In this paper successive method involving laser ablation followed by autocatalytic reduction has been developed for fabrication of Pd-MoO_{3-x} . First molybdenum oxide nanoparticles were prepared by laser ablation in H_2O or H_2O_2 liquid using excimer (KrF , $\lambda=248 \text{ nm}$) or solid state (Nd:YAG , $\lambda=1064 \text{ nm}$) lasers. Then PdCl_2 solution with different concentrations were added to the colloidal solution with the hope palladium nanoparticles are deposited upon the initial nanoparticles. The effect of laser wavelength on palladium solution and ablation environment were studied by means of Transmission Electron Microscopy (TEM), UV-Vis spectrophotometry and Atomic Force Microscopy (AFM).

Key words: Laser ablation, Autocatalytic reduction, Pd/MoO_{3-x} nanoparticles, Core-shell, TEM.

mail of corresponding author: ranjbar@cc.iut.ac.ir

مقدمه

آشکارسازی گازها با درجه حساسیت بالا اهمیت زیادی از نقطه نظر خطرات بهداشتی مربوط به گازهای سمی تولید شده در صنعت و آلاینده‌های خروجی خودروها دارند. بنابراین، لازمه سنسورهای گاز این است که بی چون و چرا بتوانند گازهای سمی را آشکار کنند. برای رفع این نیاز سیستم‌هایی لازم است که بتوانند مقادیر بسیار ناچیز گازهای سمی را تشخیص دهند [۱].

یک روش، استفاده از فن‌آوری مواد پیشرفته است. حساسیت سیستم‌های آشکارساز حالت جامد به طور مستقیم با نسبت سطح به حجم ماده فعال در معرض گاز متناسب است. از این رو، نانو ذراتی که به عنوان سنسور گازی استفاده شوند حداکثر نسبت سطح به حجم را ایجاد کرده و بیشترین پاسخ را از خود نشان خواهند داد [۲-۴].

امروزه لایه‌ها و پوشش‌های نازک موادی همچون اکسید تنگستن و اکسید مولیبدن به دلیل خواص کاتالیزوری و حسگری خود در مقابل بسیاری از انواع گازها کاربرد زیادی در علم و فن‌آوری پیدا کرده‌اند. همچنین به دلیل خاصیت الکتروکرومیک^۱ و گازوکرومیک^۲ برای کاربرد در ادوات مرتبط با انرژی خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵-۲۰]. در پدیده گازوگرمیک، که عمدتاً در اکسید تنگستن مشاهده شده است یک لایه نازک پالادیم یا پلاتین روی سطح آن لایه‌نشانی می‌شود و هنگامی که این سیستم در معرض گاز هیدروژن قرار گیرد حالت اپتیکی اکسید تنگستن از بی‌رنگی (شفاف) به آبی تیره (جاذب اپتیکی) تغییر می‌کند. این فرآیند برگشت پذیر بوده و زمانی که گاز حاوی H₂ با گاز حاوی O₂ جایگزین گردد حالت رنگی به طور برگشت‌پذیر به حالت شفاف تبدیل می‌شود.

اخیراً نانو ذرات کلوییدی (نانو ذرات معلق در محیط مایع) به عنوان موادی مناسب در افزایش جذب انرژی خورشیدی از طریق جذب مستقیم انرژی پیشنهاد شده‌اند [۲۱]. بر این اساس، شبیه به سیستم‌های دوبعدی (لایه‌ها و پوشش‌های نازک گازوکرومیک) مزایای بیشتر برای کاربردهای خورشیدی به ارمغان خواهند آورد زیرا در این رویکرد کنترل پیکربندی نانوذرات و بهینه‌سازی جذب نور امکان‌پذیر است. در پژوهش‌های قبلی، ما سیستم نانوذرات کلوییدی Pd/WO₃ را ساخته و برای اولین بار محلول کلوییدی با خاصیت گازوکرومیک را معرفی کرده‌ایم [۱۸]. از آنجا که اکسید مولیبدن نیز دارای خاصیت گازوکرومیک است [۲۲] بر آن شدیم تا ویژگی‌های گازوکرومیک محلول کلوییدی Pd/MoO_{3-x} را نیز بررسی کنیم. در بخش اول این پژوهش که نتایج آن در این مقاله ارائه شده است صرفاً سعی شده که فرایند ساخت و مشخصه‌یابی این محلول کلوییدی گزارش شود که در آن نانوذرات پالادیم-اکسید مولیبدن به یک روش متوالی ترکیبی ساخته شده‌اند. مراحل ساخت ابتدا شامل تولید نانوذرات اکسید مولیبدن در محیط مایع به روش کندوسوز لیزری می‌باشد. در مرحله دوم محلول کلرید پالادیم به عنوان دارنده یون‌های پالادیم به محلول کلوییدی قبلی اضافه شده با این امید که ساختارهای هسته-پوسته یا ترکیبی Pd/MoO_{3-x} از احیای پالادیم بر سطح نانوذرات اکسید مولیبدن به دست آید. خصوصیات نمونه‌های آماده شده با کمک TEM، اسپکتروفتومتری UV-Vis و AFM به خوبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

مواد و روش تحقیق

به منظور ساخت نانو ذرات اکسید مولیبدن و بررسی تأثیر PdCl₂ بر آن از روش ساخت متوالی^۳ استفاده شد. ابتدا نانوذرات MoO_{3-x} به روش کندوسوز لیزری در محیط مایع ساخته و سپس محلول نمکی ۰.۲ gr/l PdCl₂ با غلظت‌های مختلف به آن افزوده شد. شکل ۱ چیدمان

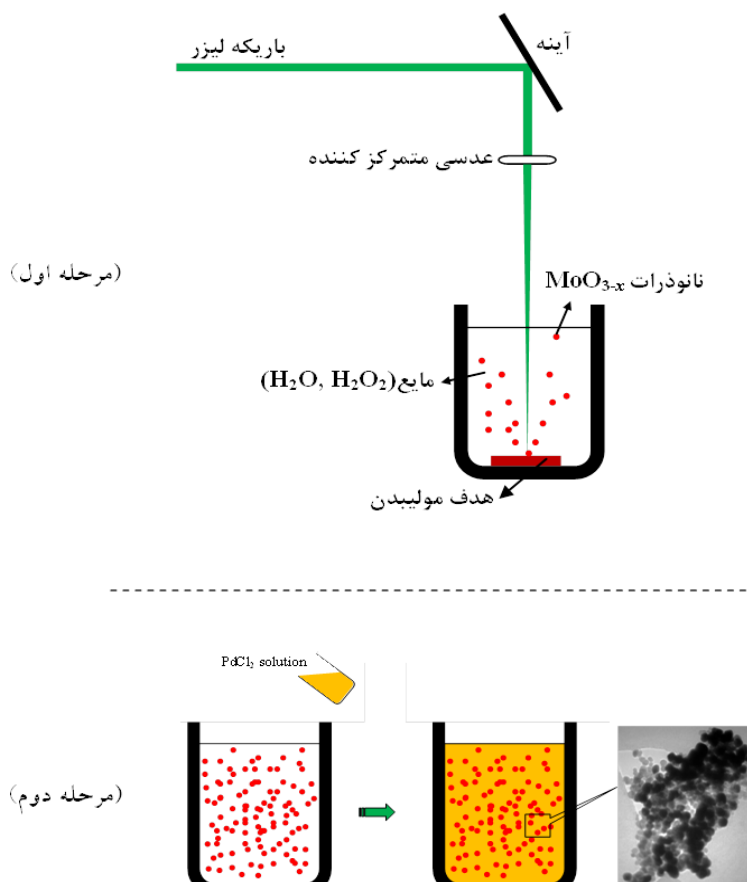
^۱Electrochromic^۲Gasochromic^۳Successive method

طیف‌های عبور اپتیکی نیز توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Perkin Elmer Lambda 25 تهیه شده‌اند. اندازه‌ی گاف اپتیکی آن‌ها مطابق رابطه (۱) محاسبه شده است.

$$Ah\nu = \alpha(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

در معادله بالا α ضریب جذب اپتیکی، A ضریب ثابت، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، E_g اندازه‌ی گاف اپتیکی و n به نوع گذار (مستقیم یا غیرمستقیم) بستگی دارد. برای نمونه‌های ساخته شده $n = 0.5$ برآزش مناسبی را می‌دهد. با استفاده از مقدار n گاف اپتیکی قابل محاسبه می‌باشد [۱۱]. شکل ۶ تصاویر AFM را نشان می‌دهد که پس از خشکاندن بر روی بستر سیلیکونی توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی ساخت شرکت Bruker آلمان تهیه شده‌اند.

فرآیند کندوسوز لیزری و افزودن PdCl₂ را نشان می‌دهد. باریکه لیزر توسط آینه به یک عدسی هدایت شده و سپس روی هدف واقع در محیط مایع متمرکز می‌شود. در این مقاله دو طول موج مختلف شامل $\lambda = 248 \text{ nm}$ (ایجاد شده توسط لیزر اگزایمر، KrF, excimer laser) و $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (Energy/pulse=148 mj) Nd:YAG (Energy/pulse=300 mj) شده توسط لیزر استفاده شده‌اند. این نمونه‌ها به ترتیب به صورت کلی S₂₄₈ و S₁₀₆₄ در حالت بدون افزودن PdCl₂ و S_{Pd248} و S_{Pd1064} در حضور PdCl₂ نامگذاری شدند. تصاویر TEM توسط دستگاه‌های Tecnai F20 200 kV و Philips گرفته شد.

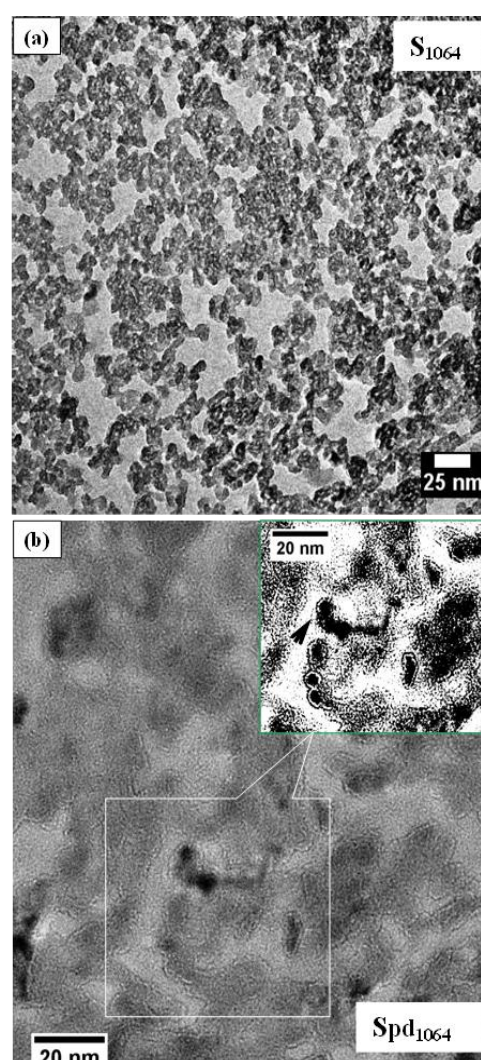


شکل ۱. شماتیک چیدمان فرایند کندوسوز لیزری و افزودن محلول PdCl₂.

نتایج و بحث

آنالیز TEM

در شکل ۲ (a و b) به ترتیب تصاویر TEM نمونه‌های نوعی S1064 و SPd1064 نشان داده شده‌اند. در قسمت a نانوذراتی با ابعاد کمتر از ۱۰ nm مشاهده می‌شوند که توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی دارند. پس از افزودن PdCl₂ نانوذرات هسته-پوسته تشکیل می‌شوند که در قسمت (b) می‌توان آن‌ها را مشاهده کرد.



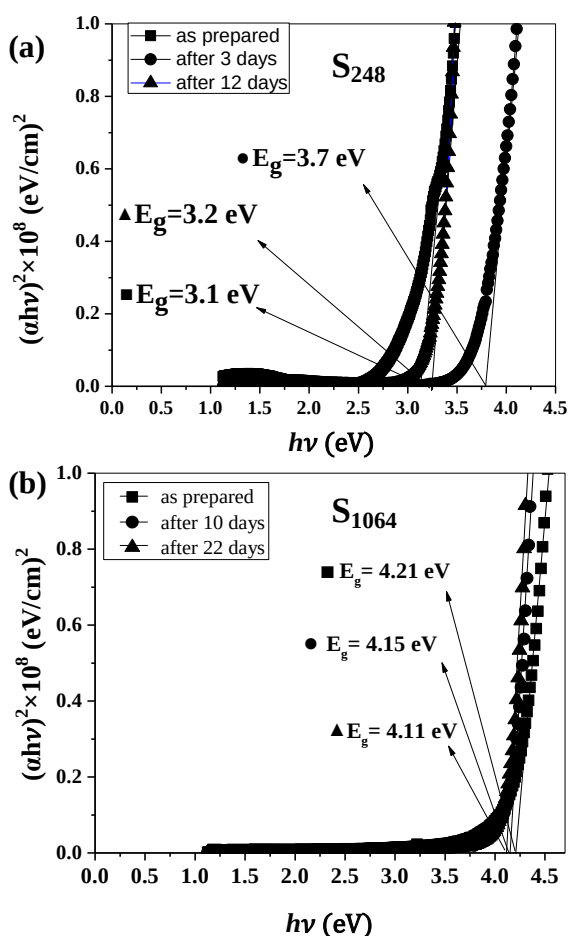
شکل ۲. تصاویر TEM نمونه‌های نوعی S1064 و SPd1064.

برای تشخیص بهتر ساختار هسته-پوسته‌ای کنتراست تصویر توسط نرم افزار Imagej افزایش و به حالت

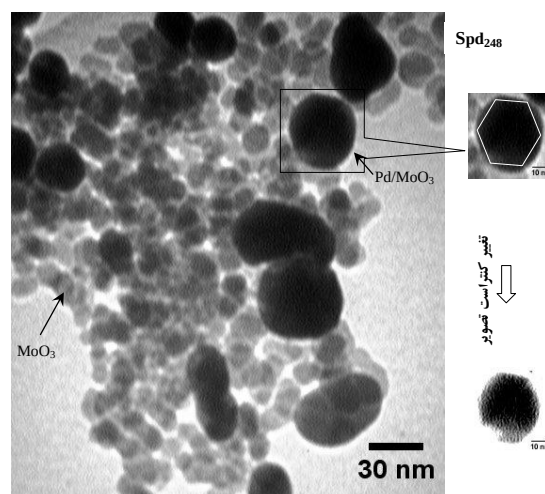
دوتایی^۱ تغییر داده شده است. این نانو ذرات در برخی موارد با هسته‌ای با رنگ تیره‌تر نیز مشاهده می‌شوند که می‌تواند به ترکیب فلزی هسته و اکسید-فلزی پوسته مربوط باشد. در هر دو تصویر نانوذرات شش گوشه قابل مشاهده هستند که به تشکیل MoO₃-x نسبت داده می‌شوند. پس از افزودن فاز دوم یک پوسته با ضخامت حدود ۱ nm دور آن‌ها تشکیل شده است. قبلاً نیز در تشخیص بهتر ساختارهای هسته-پوسته، کنتراست تصویر توسط نرم افزار Imagej افزایش یافته و به حالت دوتایی تغییر داده شده است. این نانو ذرات در برخی موارد با هسته‌ای با رنگ تیره‌تر مشاهده می‌شوند که می‌تواند به ترکیب فلزی هسته و اکسید-فلزی پوسته مربوط باشد که در پژوهشی ساختار Pd/WO₃ نیز مشاهده شده است [۱۸]. بنابراین آن را به تشکیل یک لایه فلزی پالادیم نسبت می‌دهیم. در شکل (۳) تصویر TEM نمونه SPd248 نشان داده شده است. در این شکل می‌توان دو نوع ذره مختلف را مشاهده کرد. بخش اول نانوذرات شش گوشه‌ای هستند که دارای لبه‌های کاملاً صاف بوده که در تصویر خاکستری نیز دیده می‌شوند. ابعاد آنها کمتر از ۱۵ nm است. بخش دوم نانوذراتی با ابعاد بیش از ۳۰ nm بوده که در تصویر با رنگی تیره نمایان‌اند. نانوذرات نوع اول را به اکسید مولیبدن نسبت می‌دهیم زیرا با شکل (۲-a) مطابقت دارند. اما بخش دوم را به نانوذرات Pd/MoO₃-x هسته-پوسته‌ای نسبت می‌دهیم. اگر چه ساختار هسته-پوسته در آن کاملاً واضح نیست، اما چنانچه کنتراست در محل یکی از این ذرات را تغییر دهیم می‌توانیم ذره شش گوشه‌ای را پیدا کنیم که دارای وجوه کاملاً صافی بوده و روی سطح آن‌ها را ماده دیگری پر کرده است (سمت راست تصویر ملاحظه شود).

¹Binary

افزایش یافته و گاف اپتیکی نیز به همان شیوه افزایش - یابد. شکل (۴-ا) نشان می‌دهد که با گذشت زمان به طور کلی گاف انرژی افزایش می‌یابد که بیان فوق را تصدیق می‌کند. با این حال در نمونه‌های S1064 شکل (۴-ب) در مقایسه با نمونه‌های S248 اولاً مشاهده می‌شود که گاف اپتیکی بیشتر است و ثانیاً با گذشت زمان تغییر بسیار اندکی در اندازه آن‌ها ایجاد می‌شود. این تغییر که کاهش بسیار اندکی است می‌تواند ناشی از افزایش اندازه ذرات باشد (رابطه ۲ را ببینید). در مقابل، افزایش ناشی از اکسیداسیون که به دلیل کوچک بودن اندازه‌ی اولیه ذرات و در نتیجه فعال‌تر بودن شیمی سطح آن‌ها که در همان لحظات اولیه رشد اتفاق افتاده و سپس به پایان رسیده است بسیار کمتر خواهد بود.



شکل ۴. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نمونه‌های سری S248.



شکل ۳. تصویر TEM نمونه Spd248.

همچنین مقایسه شکل (۳و۲) نشان می‌دهد اندازه ذرات ایجاد شده با طول موج $\lambda = 1064 \text{ nm}$ کمتر از طول موج $\lambda = 248 \text{ nm}$ است. به طور کلی از تصاویر TEM می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های پالادیم (Pd^{2+}) در مجاورت نانوذرات اکسید مولیبدن به پالادیم فلزی تبدیل شده و طبق قاعده واکنش‌های اکسیداسیون-احیا، فاز دیگری یعنی همان مولیبدن، باید اکسید شده باشد. بعداً خواهیم دید که این اثر در تغییر گاف اپتیکی و همچنین مورفولوژی به دست آمده از AFM نیز مشاهده می‌شود.

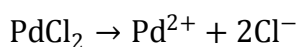
خواص اپتیکی MoO₃-x و Pd/MoO₃-x

نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نمونه‌های سری S248 در شکل (۴-ا) نشان داده شده است. در این شکل تأثیر زمان ماندگاری بر اندازه‌ی گاف اپتیکی نیز قابل بررسی است. مشاهده می‌شود که اولاً اندازه‌ی گاف اپتیکی بین ۳٫۱ تا ۳٫۷ eV قرار دارد که با داده‌های گاف اپتیکی اکسید مولیبدن در منابع دیگر نیز در توافق است [۲۳] وجود لبه‌ی جذب در نمودار گاف اپتیکی نشان می‌دهد که در کندوسوز لیزری هدف فلز مولیبدن در محیط آب (H_2O) فاز اکسیدمولیبدن ($\text{MoO}_3\text{-x}$) تشکیل می‌شود. انتظار می‌رود با گذشت زمان و برهم‌کنش بیشتر نانو ذرات $\text{MoO}_3\text{-x}$ با آب، درجه اکسیداسیون آن‌ها

ساخت نانوذرات Pd-MoO₃-x، تأثیر غلظت PdCl₂

بر خواص اپتیکی و ریخت‌شناسی

همانطور که گفته شد، به منظور ساخت نانوذرات هسته-پوسته Pd-MoO₃-x، غلظت‌های مختلف محلول PdCl₂ ۰/۲gr/lit را مطابق با جدول ۱ به نمونه‌های "بلافاصله پس از ساخت" MoO₃-x^۱ اضافه کردیم. این امید که طی واکنش اکسیداسیون-احیای زیر پالادیم در مجاورت ذرات اکسید مولبدن احیا شده، دانه‌بندی و رشد^۲ کند:



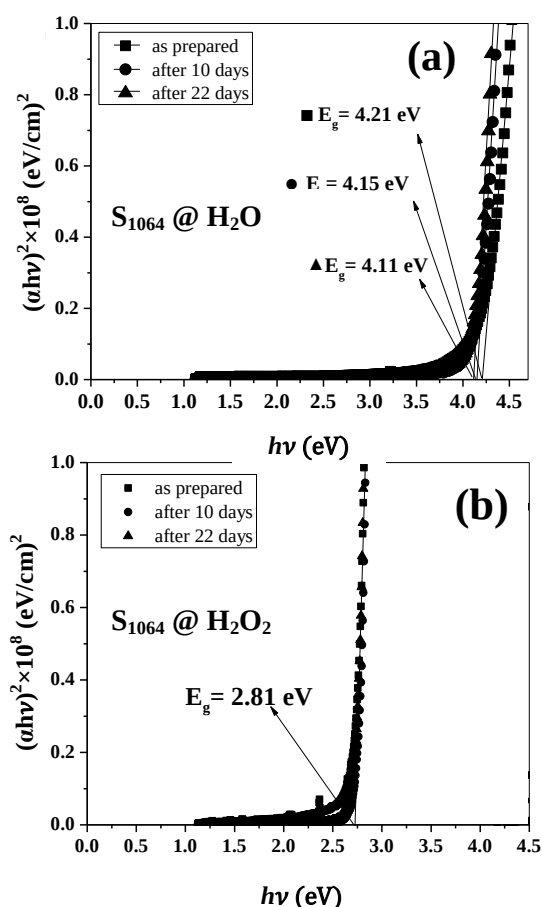
جدول ۱. مشخصات ساخت نانوذرات PdCl₂/MoO₃-x

Sample	λ (nm)	Medium	MoO ₃ -x volume (ml)	0.2 g/l PdCl ₂ volume (ml)
S ₂₄₈	248	H ₂ O	3	0
				0.1
				0.15
				0.2
				0.25
S ₁₀₆₄	1064	H ₂ O	6	0.3
				1
				2
				3
				4
S ₁₀₆₄	1064	H ₂ O ₂	6	5
				1
				2
				3
				4
				5

شکل (۶) تصاویر AFM نمونه‌های سری SPd248 با نسبت‌های PdCl₂/MoO₃-x مختلف که بر روی سیلیکون پنخس و در دسیکاتور خشک شده‌اند را نشان می‌دهد. تصویر AFM نمونه بدون افزودن PdCl₂ به طور کلی متشکل از بستر نسبتاً یکنواختی است که از به هم پیوستن ذرات بسیار ریز به هم ایجاد شده است. افزودن

تأثیر محیط مایع بر خواص اپتیکی نانوذرات MoO₃-x

به منظور بررسی تأثیر محیط مایع بر گاف اپتیکی، دو محیط H₂O و H₂O₂ که هر دو اکسند محسوب می‌شوند با هم مقایسه شدند. در این قسمت از مطالعه از طول موج ۱۰۶۴ nm استفاده شد. در شکل (۵) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای محیط H₂O (مجدداً) و H₂O₂ نشان داده شده است. در مورد محیط آب در بخش قبل توضیح داده شد ولی محیط H₂O₂ گاف اپتیکی حدود ۲٫۸ eV ایجاد می‌کند که با گذشت زمان بدون تغییر باقی می‌ماند. علت کاهش گاف اپتیکی را می‌توان به تشکیل کمپلکسهای مولبدن با لیگاندهای پروکسو در برهمکنش آب اکسیژنه با هدف فلزی یا نانوذرات مولبدن نسبت داد.



شکل ۵. اندازه ی گاف اپتیکی نانو ذرات اکسید مولبدن ساخته شده

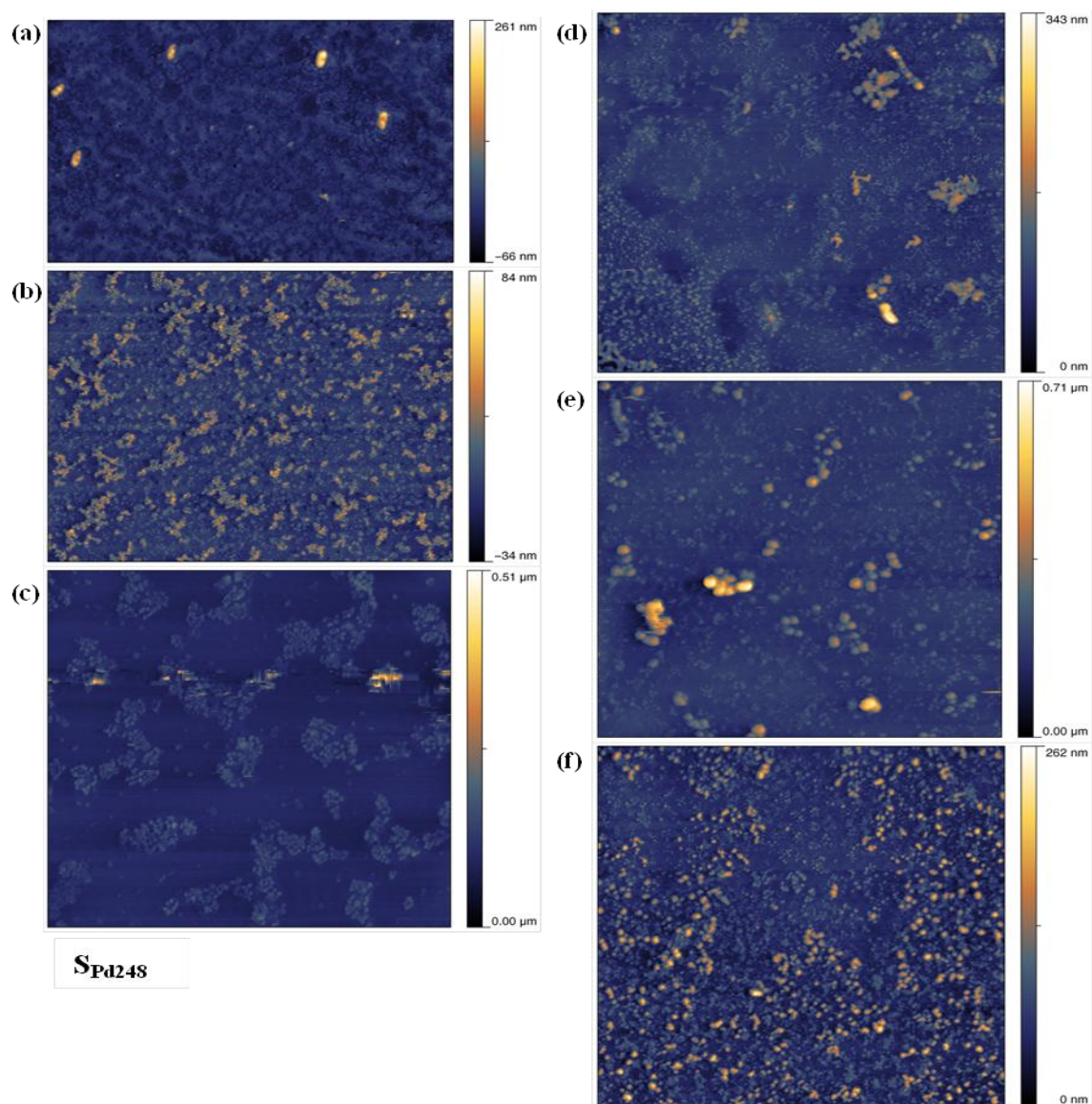
در H₂O (a)، H₂O₂ (b)

^۱As-prepared

^۲Nucleation and growth

ذرات ریز در درون محلول حرکت براونی داشته و پس از برخورد به ذرات ثابت دیگر می‌توانند متوقف شده و به دلیل حرکت کتره‌ای نهایتاً ساختارهای فرکتالی تشکیل می‌دهند [۱۹]. می‌توان دید با افزایش حجم PdCl₂ تا ۰.۱۵ cc اندازه دانه‌های منفرد افزایش یافته و در عین حال اشکال فرکتالی دیده می‌شوند ولی تعداد انشعاب‌ها فرکتالی آن‌ها کمتر است.

۰.۱ cc PdCl₂ به ۶ cc محلول کلوییدی اولیه باعث تشکیل دانه‌های بزرگتری می‌شود که این ذرات درشت کلوخه‌های فرکتال مانند واضحی را تشکیل داده‌اند. تشکیل این نوع تجمعات فرکتالی پس از خشک شدن محلول‌های کلوییدی از پدیده‌ای به نام کلوخه شوندگی منحصر به پخش^۱ (DLA) ناشی می‌شود. در این پدیده



شکل ۶. تصاویر AFM نمونه‌های سری SPd248 با نسبت‌های PdCl₂/MoO₃-x.

^۱Diffusion limited aggregation (DLA)

گاف اپتیکی به اندازه نانوذرات جستجو کرد. طبق رابطه ۲ بر اساس تقریب جرم موثر بین گاف اپتیکی نانو ذره و گاف اپتیکی توده‌ی همان ماده داریم [۲۴]:

$$E_g^{\text{Nano}} = E_g^{\text{Bulk}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (۳)$$

که در این رابطه E_g^{Bulk} و E_g^{Nano} به ترتیب گاف اپتیکی نانوذره و توده هستند. همچنین $\hbar$ ثابت پلانک، m_e^* جرم موثر الکترون، m_h^* جرم موثر حفره و R شعاع ذره است. این رابطه نشان می‌دهد با افزایش اندازه‌ی ذره، گاف اپتیکی نانو ذره کاهش می‌یابد. شکل (۷) (a, b) این موضوع را نشان می‌دهند.

علاوه بر این با افزایش غلظت PdCl₂ گاف اپتیکی کاهش یافته و به مقدار مشخصی نزدیک می‌شود. کاهش گاف برای تمام زمان‌های ماندگاری با افزایش غلظت PdCl₂ می‌تواند دلیلی بر اکسید شدن بیشتر ذرات MoO₃-x باشد.

چنانچه از محیط H₂O₂ به جای H₂O استفاده کنیم گاف اپتیکی بر حسب غلظت PdCl₂ تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند شکل (۷) (c)). این موضوع نشان از تأثیرگذاری محیط بر انجام واکنش‌های اکسیداسیون-احیا بین نانوذرات کندوسوز شده و PdCl₂ و افزایش پایداری بیشتر در محیط‌های اکسده‌تر می‌شود. البته مجدداً یادآوری می‌کنیم که در حضور H₂O₂ کمپلکس‌های مرکب از مولبدن تشکیل می‌شود که ویژگی اپتیکی مخصوص به خودشان را دارند.

با افزایش غلظت بیشتر PdCl₂ اندازه‌ی دانه‌ها باز هم بیشتر شده و ساختارهای فرکتالی دیگر دیده نمی‌شوند. می‌توان علت این موضوع را به این نسبت داد که با افزایش اندازه‌ی دانه‌ها حرکت آن‌ها در حرکت بروانی کاهش یافته و تمایلی به تشکیل فرکتال ندارند. در مجموع

نتایج AFM نشان‌دهنده‌ی حضور دانه‌های بزرگتر (رشد بیشتر) در غلظت‌های بالاتر PdCl₂ هستند. بر همین اساس وجود دانه‌های اضافی را به تشکیل نانوذرات Pd-MoO₃-x در فرایند احیای یون‌های پالادیم توسط هسته‌های اولیه MoO₃-x نسبت می‌دهیم.

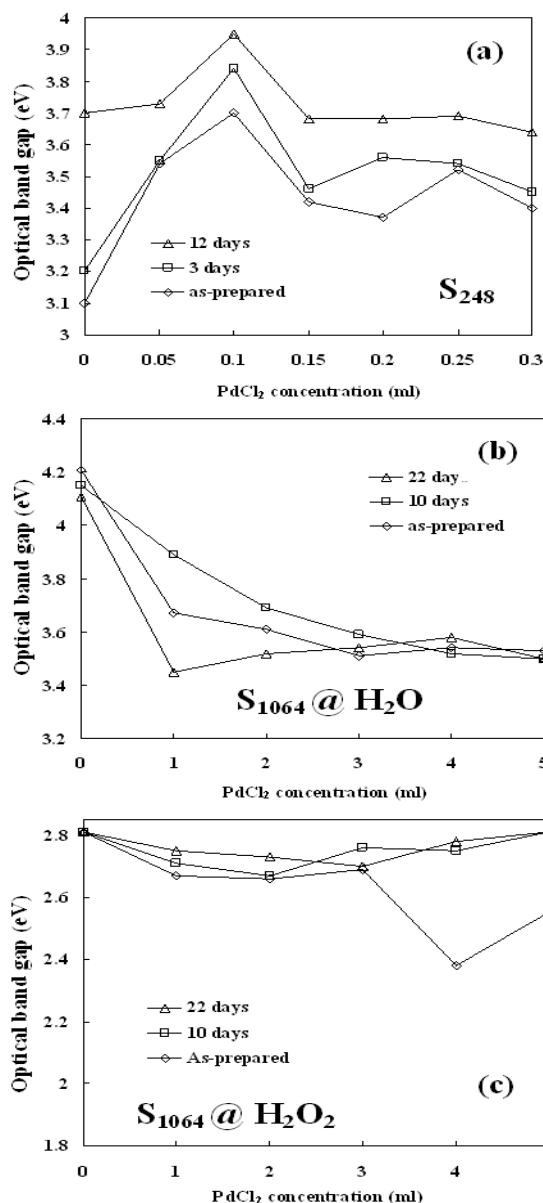
نمودار گاف اپتیکی بر حسب غلظت محلول PdCl₂ برای زمان‌های ماندگاری مختلف شامل: بلافاصله پس از ساخت، ۳ و ۱۲ روز پس از ساخت در شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود اولاً برای غلظت‌های یکسان با افزایش زمان ماندگاری گاف اپتیکی افزایش می‌یابد که آن را به افزایش اکسیداسیون در نمونه‌های سری S248 نسبت داده‌ایم. ثانیاً با افزایش غلظت PdCl₂ گاف اپتیکی نیز افزایش یافته و در ۰.۱ cc حد اکثر مقدار را نشان می‌دهد. با افزایش بیشتر غلظت PdCl₂ می‌توان گفت که گاف اپتیکی تقریباً ثابت می‌ماند. در نمونه با ماندگاری ۱۲ روز، گاف در سراسر بازه‌ی غلظت نسبتاً ثابت است که می‌توان آن را به سهم واکنش قابل توجه بین PdCl₂ و MoO₃-x نسبت داد. زیرا با گذشت زمان فعالیت شیمیایی سطح نانوذرات MoO₃-x کاهش و حتی پایان می‌یابد. نمونه‌های ساخته شده با لیزر Nd:YAG (S1064) نیز به لحاظ تأثیر غلظت

PdCl₂ بر گاف اپتیکی و روند آن در طی زمان ماندگاری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج برازش گاف اپتیکی بر حسب غلظت در شکل (۷) (a) در مقایسه با قسمت (b) به طور کلی بیانگر این موضوع است که گاف اپتیکی نمونه‌های سری S248 کمتر از گاف نمونه‌های سری S1064 است. دلیل این تفاوت را می‌توان در وابستگی

بستگی دارد که در طول موج ۲۴۸ nm ذرات بزرگتر از طول موج ۱۰۶۴ nm هستند. به موازات آن گاف اپتیکی نانوذرات نه تنها به طول موج لیزر بلکه به زمان ماندگاری نیز بستگی دارد. بر اساس تصاویر AFM معلوم شد با افزایش غلظت PdCl₂ دانه‌های بزرگتری تشکیل می‌شوند که احیای خودبخودی و تشکیل ساختارهای دوتایی Pd-MoO_{3-x} را تایید می‌کند.

منابع

1. Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Cantalini C, Passacantando M, Santucci S, et al. "Carbon monoxide response of molybdenum oxide thin films deposited by different techniques". Sensors and Actuators, B: Chemical. 2000;68:168-74.
2. Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, Li Y. "Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors". Chemistry of Materials. 2006;18:867-71.
3. Li WY, Xu LN, Chen J. "Co₃O₄ nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors". Advanced Functional Materials. 2005;15:851-7.
4. Kolmakov A, Klenov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M. "Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles". Nano Letters. 2005;5:667-73.
5. Zhang J, Tu JP, Du GH, Dong ZM, Wu YS, Chang L, et al. "Ultra-thin WO₃ nanorod embedded polyaniline composite thin film: Synthesis and electrochromic characteristics". Solar Energy Materials and Solar Cells. 2013;114:31-7.
6. Zhang J, Tu JP, Cai GF, Du GH, Wang XL, Liu PC. "Enhanced electrochromic performance of highly ordered, macroporous WO₃ arrays electrodeposited using polystyrene colloidal crystals as template". Electrochimica Acta. 2013;99:1-8.
7. Wisitsoorat A, Ahmad MZ, Yaacob MH, Horpratum M, Phakaratkul D, Lomas T, et



شکل ۷. نمودار گاف اپتیکی بر حسب غلظت محلول PdCl₂ برای زمان‌های ماندگاری مختلف در سه محیط مایع کندوسوز مختلف با دو طول موج گوناگون: (a)- 248 nm، (b) H₂O، (c) H₂O₂، 1064 nm

نتیجه گیری

در این مقاله نانو ذرات کلوییدی Pd/MoO_{3-x} به روش متوالی شامل احیای خودبخودی محلول PdCl₂ در محیط کلوییدی MoO_{3-x} ساخته شده به روش کندوسوز لیزری ایجاد شده است. نتایج TEM نشان داد که نانوذرات هسته-پوسته می‌توانند به این روش تشکیل شوند. همچنین اندازه‌ی ذرات MoO_{3-x} به طول موج لیزر

- al. "Optical H₂ sensing properties of vertically aligned Pd/WO₃ nanorods thin films deposited via glancing angle rf magnetron sputtering. *Sensors and Actuators*", B: Chemical. 2013;182:795-801.
8. Vuong NM, Kim D, Kim H. "Electrochromic properties of porous WO₃-TiO₂ core-shell nanowires". *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1:3399-407.
9. Nagata S, Katsui H, Hoshi K, Tsuchiya B, Toh K, Zhao M, et al. "Recent research activities on functional ceramics for insulator, breeder and optical sensing systems in fusion reactors". *Journal of Nuclear Materials*. 2013.
10. Kostis I, Vasilopoulou M, Soultati A, Argitis P, Konofaos N, Douvas AM, et al. "Highly porous tungsten oxides for electrochromic applications. *Microelectronic Engineering*". 2013.
11. Karuppasamy A. "Electrochromism in surface modified crystalline WO₃ thin films grown by reactive DC magnetron sputtering". *Applied Surface Science*. 2013.
12. Bertus LM, Faure C, Danine A, Labrugere C, Campet G, Rougier A, et al. "Synthesis and characterization of WO₃ thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications". *Materials Chemistry and Physics*. 2013;140:49-59.
13. Alves RD, Rodrigues LC, Andrade JR, Fernandes M, Pinto JV, Pereira L, et al. "Gelatin Zn(CF₃SO₃)₂ polymer electrolytes for electrochromic devices". *Electroanalysis*. 2013; 25: 1483-90.
14. TahmasebiGaravand N, Ranjbar M, Mahdavi SM, Irajizad A. "Colouration process of colloidal tungsten oxide nanoparticles in the presence of hydrogen gas". *Applied Surface Science*. 2012;258:10089-94.
15. Ranjbar M, Zad AI, Mahdavi SM. "Gasochromic tungsten oxide thin films for optical hydrogen sensors". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;41.
16. Ranjbar M, TahmasebiGaravand N, Mahdavi SM, Irajizad A. "Electroless plating of palladium on WO₃ films for gasochromic applications". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94:201-6.
17. Ranjbar M, Mahdavi SM, Irajizad A. "Pulsed laser deposition of W-V-O composite films: Preparation, characterization and gasochromic studies. *Solar Energy*" *Materials and Solar Cells*. 2008;92:878-83.
18. Ranjbar M, Kalhori H, Mahdavi SM, Zad AI. "New gasochromic system: Nanoparticles in liquid". *Journal of Nanoparticle Research*. 2012;14.
19. Ranjbar M, Fardindoost S, Mahdavi SM, Irajizad A, Tahmasebi G N. "Palladium nanoparticle deposition onto the WO₃ surface through hydrogen reduction of PdCl₂: Characterization and gasochromic properties". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011;95:2335-40.
20. Hemati A, Allaf B M, Ranjbar M, Kameli P, Salamati H. Gasochromic "tungsten oxide films with PdCl₂ solution as an aqueous Hydrogen catalyst". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013;108:105-12.
21. Prasher R, Bhattacharya P, Phelan PE. "Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluids)". *Physical Review Letters*. 2005; 94:025901.
22. Chang CC, Luo JY, Chen TK, Yeh KW, Huang TW, Hsu CH, et al. "Pulsed laser deposition of (MoO₃)₁ - X(V₂O₅)_x thin films: Preparation, characterization and gasochromic studies". *Thin Solid Films*. 2010;519:1552-7.
23. Bouzidi A, Benramdane N, Tabet-Derraz H, Mathieu C, Khelifa B, Desfeux R. "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique". *Materials Science and Engineering: B*. 2003;97:5-8.
24. Sattler KD. "Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots". Boca Baton: GRS press; 2011.