

سنتر اکسید تنگستن مزومتخلخل به روش قالب‌گیری نرم با استفاده از پیش‌ماده‌ی تنگستیک اسید

بنفشه میرطاهری، علی بیت‌الهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

beitolla@iust.ac.ir

چکیده:

در پژوهش حاضر پودر مزومتخلخل اکسید تنگستن به روش قالب‌گیری نرم با مکانیزم خودچینی القا شده توسط تبخیر^۱ و با استفاده از پیش‌ماده‌ی تنگستیک اسید و قالب آلی P123 سنتز شد. به منظور بررسی فازی، آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) پس از کلسینه کردن پودر به مدت ۱ ساعت در دماهای ۲۳۰°C، ۴۵۰°C و ۵۰۰°C انجام شد. طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) خروج قالب آلی پس از کلسینه کردن در دمای ۴۵۰°C را تأیید کرد. آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن با هدف تعیین سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات نمونه‌ی کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C انجام شد. نتایج XRD و همچنین آنالیز جذب واجذب گاز نیتروژن نشان داد که پودر مزومتخلخل حاصل دارای ساختار بلورین ارتورمبیک و سطح ویژه‌ی معادل ۲۹۳m²/g می‌باشد. آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس در زوایای پایین (LA-XRD) بیانگر عدم وجود نظم در ساختار حفرات مزومتخلخل حاصل بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ شهریور ۱۳۹۴

پذیرش: ۱ بهمن ۱۳۹۴

کلید واژه:

مزومتخلخل، اکسید تنگستن، قالب‌گیری نرم، تنگستیک اسید، سطح ویژه

۱- مقدمه

مواد مزومتخلخل به دلیل دارا بودن سطح ویژه‌ی بالا و ویژگی‌هایی از جمله حجم بالای تخلخل، قابلیت کنترل شکل و توزیع اندازه تخلخل‌ها، قابلیت تنظیم ترکیب دیواره‌ها و همچنین قابلیت اصلاح سطوح، در حوزه‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند[۱]. وجود چنین

ویژگی‌هایی این مواد را به انتخاب مناسبی برای جاذب‌ها، مبدل‌های یونی، کاتالیست‌ها، پایه‌ی کاتالیست‌ها، جداسازها، سنسورها و کاربردهای پزشکی مبدل ساخته است [۲، ۳]. از جمله روش‌های سنتز مواد مزومتخلخل می‌توان به روش قالب‌گیری نرم اشاره نمود که در آن از خودچینی یک قالب آلی مولکولی مانند سورفکتانت‌ها و یا کوپلیمرهای بلوکی جهت ایجاد تخلخل‌ها استفاده می‌شود و شبکه‌ی معدنی از طریق انجام فرایند سل-ژل حول آن شکل می‌گیرد [۴]. اما روش قالب‌گیری نرم با وجود تمام مزایایی

¹ Evaporation induced self-assembly



مزومتخلخل این اکسید به طور معمول زیر $200\text{ m}^2/\text{g}$ در منابع ذکر شده است [۱۲-۱۶]. تاکنون بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی سنتز مزومتخلخل اکسید تنگستن به روش قالب‌گیری نرم با استفاده از پیش‌ماده‌ی گران قیمت و سمی کلرید تنگستن بوده است [۱۲-۱۵] اما در پژوهش حاضر مزومتخلخل اکسید تنگستن با استفاده از پیش‌ماده‌ی تنگستیک اسید و کوپلیمر بلوکی P123 سنتز شد و برخی از ویژگی‌های پودر حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه چگونگی انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی ذکر خواهد شد و سپس نتایج به دست آمده از آن‌ها مورد بررسی و تحلیل قرار خواهد گرفت.

۲- شرح آزمایش

۵ گرم از پودر تنگستیک اسید به همراه 100 g آب یون زدایی شده و 33 g هیدروژن پراکسید در بالن ریخته شد و تحت سیستم رفلاکس در حمام روغن با دمای 50°C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلولی نسبتاً شفاف و بی‌رنگ حاصل شد. جهت جدا سازی مقدار بسیار اندک پودر واکنش نکرده، محلول حاصل به مدت 7 دقیقه با 12000 rpm انتریفیوژ شد که در نتیجه محلولی کاملاً شفاف و بی‌رنگ به دست آمد. سپس محلول حاصل در دمای 50°C خشک گردید تا پودر پراکسوتنگستیک اسید (PTA) حاصل شود.

1 g از پودر PTA به دست آمده در $4/21\text{ g}$ اتانول و مقدار مناسبی آب یون زدایی شده انحلال یافت. به منظور تهیه محلولی از قالب آلی، $0/357\text{ g}$ کوپلیمر بلوکی P123 $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70})$ در 7 g اتانول حل شد و به مدت 1

که دارد روش مناسبی جهت سنتز مزومتخلخل اکسیدهای فلزی با ساختار آمورف است [۵]. در واقع عملیات حرارتی در چنین سیستم‌هایی به دلیل حذف قالب و استحاله‌های فازی مختلف و تغییر آرایش اتم‌ها اغلب منجر به تخریب مزومتخلخل‌ها در این اکسیدها می‌گردد. به همین دلیل تبلور گامی بحرانی در سنتز اکسیدهای فلزات انتقالی است و کنترل دقیق شرایط عملیات حرارتی جهت ممانعت از تخریب تخلخل‌ها بسیار ضرورت دارد. با توجه به مشکلات ذکر شده معمولاً مزومتخلخل اکسیدهای فلزات انتقالی دارای سطح ویژه‌ی بسیار پایین‌تری نسبت به سیستم‌های سیلیکایی و یا کربنی هستند [۷۶]. از جمله اکسیدهای فلزات انتقالی می‌توان به نیمه‌هادی اکسید تنگستن اشاره نمود. این ترکیب در کاربردهایی از جمله تولید فوتوالکتروشیمیایی گاز هیدروژن، کاربردهای فتوکاتالیستی، حسگرهای گازی از نوع مقاومتی و یکی از ویژگی‌های جالب توجه این اکسید توانایی تغییر رنگ بسیار آن با تغییرات اندکی در میزان اکسیژن و یا میزان الکترون تزریق شده به سیستم است. این ویژگی باعث شده است که این ترکیب به یکی از بهترین کاندیداها برای کاربردهای الکتروکرومیک، فتوکرومیک و ترموکرومیک تبدیل شود. در اغلب کاربردهای مذکور میان‌کنش ماده و عاملی خارجی (مثلاً گاز در سنسورهای گازی و یا الکترولیت در کاربرد الکتروکرومیک) مد نظر است. به همین دلیل افزایش سطح ویژه از طریق مزومتخلخل نمودن ساختار می‌تواند عمل کرد سیستم را افزایش دهد [۱۱]. البته لازم به ذکر است که به دلیل مشکلات ذکر شده، سطح ویژه‌ی



سل-ژل در روش قالب‌گیری نرم، سل ناپایدار بوده و رسوب خواهد داد [۱۷]. یکی دیگر از مشکلات پیش‌ماده‌ی تنگستیک اسید عدم انحلال پودر آن در آب و اتانول است اما جهت انجام فرایند سل-ژل نیاز به محلولی از پیش‌ماده-ی معدنی در آب و اتانول وجود دارد. برای حل این مشکلات در پروژه‌ی حاضر از هیدروژن پراکسید به عنوان عامل ایجاد کننده‌ی کمپلکس جهت تشکیل سل پایدار پراکسوتنگستیک اسید استفاده شد. پراکسوتنگستیک اسید حاصل قابل حل در حلال‌های قطبی مانند آب و الکل می‌باشد [۱۹، ۱۸].

۳-۲- بررسی فازی

طیف مربوط به آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس ژل خشک شده در دمای 70°C و نمونه‌های کلسینه شده در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که ژل خشک شده و نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 220°C در حد دقت دستگاه XRD آمورف هستند اما در نمونه‌های کلسینه شده در دمای 450°C و 500°C پیک‌های تبلور دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، در نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C دو پیک در زوایای 2θ برابر $14/0^{\circ}$ و $36/5^{\circ}$ وجود دارد که در نمونه‌ی 500°C حذف شده‌اند. این دو پیک، پیک‌های مشخصه‌ی اکسید تنگستن هگزاگونال به ترتیب مربوط به پراش صفحات (۱۰۰) و (۲۰۱) می‌باشند (کارت XRD با شماره ۱۳۸۷-۰۳۳-۰۰). همچنین پیکی که در این نمونه در زاویه‌ی 2θ برابر $28/18^{\circ}$ وجود دارد (پیک اصلی ساختار WO_3 هگزاگونال) در نمونه‌ی 500°C به زاویه‌ی 2θ برابر $28/6^{\circ}$ (مربوط به WO_3 ارتورمبیک) تغییر موقعیت داده است. در طیف مربوط به

ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در مرحله بعد محلول PTA قطره قطره به محلول P123 که در دمای محیط در حال هم خوردن بود اضافه شد. سپس به مجموعه‌ی حاصل به مدت ۱ ساعت دیگر روی همزن مغناطیسی زمان داده شد.

سُل تهیه شده پس از $2/5$ روز پیرسازی در دمای محیط، به صورت فیلمی نازک داخل پتری دیش ریخته شد و ابتدا در هوا و سپس در دمای 70°C خشک گردید. پتری دیش پس از خارج شدن از خشک کن تراشیده شد و سپس پودر خشک شده تحت عملیات کلسینه کردن در دماهای 220°C ، 450°C و 500°C قرار گرفت. در مورد ژل خشک شده و پودرهای کلسینه شده آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Jeol-GDX 8030 و همچنین طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه BRUKER مدل IFS 48 انجام شد. در مورد پودر کلسینه شده در دمای 500°C آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن با استفاده از دستگاه BELSORP و در دمای 77 K و آنالیز پراش اشعه ایکس در زوایای پایین به کمک دستگاه PANalytical(LA-XRD) مدل X'PertProMPD و در محدوده‌ی زاویه‌ای $10^{\circ}-20^{\circ}$ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- علت تبدیل تنگستیک اسید به

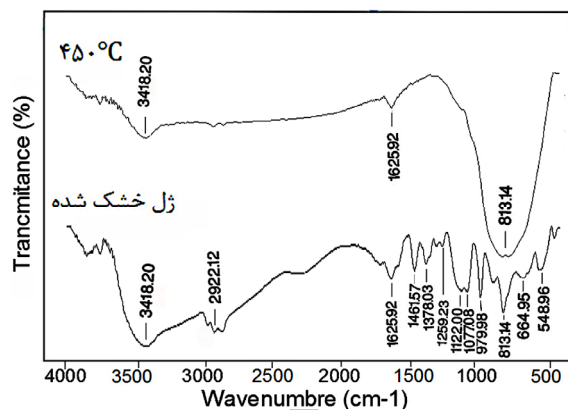
پراکسوتنگستیک اسید

از آن‌جا که فرآیند تراکم و بسپارش (پلیمریزاسیون) تنگستیک اسید خیلی سریع است، حین انجام واکنش‌های



پیوندهای موجود و همچنین بررسی خروج کوپلیمر آورده شده است.

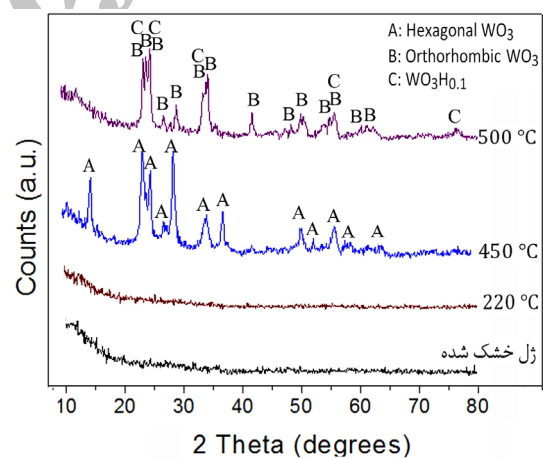
پیک‌های جذبی محدوده‌ی $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ به نوسانات کششی پیوند CH_2 موجود در کوپلیمر و باندهای جذبی ناحیه‌ی $1500-1340\text{ cm}^{-1}$ به نوسانات خمشی $-\text{CH}_2-$ و $-\text{CH}_3$ نسبت داده شده است [۲۱،۲۰]. همچنین پیک‌های جذبی محدوده‌ی $1280-1094\text{ cm}^{-1}$ به کشش پیوندهای C-O-H و O-H و پیک‌های جذبی موجود در $1625/92\text{ cm}^{-1}$ و $3484/45\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H موجود در مولکول آب‌های جذب شده ارتباط دارد. پیک‌های ناحیه‌ی $900-600\text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاشات کششی پیوند O-W-O نسبت داده شده است [۲۲].



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به ژل خشک شده و نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C

با توجه به شکل ۲ می‌توان دریافت که با کلسینه کردن ژل خشک شده در دمای 450°C ، باندهای جذبی مربوط به کوپلیمر P123 حذف شده و به ازای آن بر شدت باندهای جذبی مربوط به پیوندهای O-W-O افزوده شده است. علت این امر تراکم یافتن گروه‌های W-OH و شکل‌گیری ساختار WO_3 در دمای 450°C می‌باشد. همان‌طور که ذکر

نمونه‌ی 500°C یک پیک نیز در زاویه‌ی 2θ برابر $41/65^\circ$ وجود دارد که بیان‌گر پراش از صفحه‌ی بلورین (۲۲۱) مربوط به ساختار اکسید تنگستن ارتورمبیک است (کارت XRD با شماره ۱۳۲۴-۲۰-۰۰). پس به نظر می‌رسد که فاز تبلور یافته در نمونه‌ی 450°C اکسید تنگستن هگزاگونال است که با افزایش دمای کلسینه کردن به 500°C تمامی این فاز هگزاگونال به ارتورمبیک تبدیل شده است. همچنین در نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 500°C پیک مشخصه‌ی کوچکی در زاویه‌ی 2θ برابر $76/3^\circ$ مشاهده می‌شود که به فاز بلورین $\text{WO}_3\text{H}_{0.1}$ نسبت داده شد. سایر پیک‌های این فاز با فاز اکسید تنگستن ارتورمبیک هم‌پوشانی دارد و به نظر می‌رسد که در نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C هنوز این فاز تبلور نیافته است.



شکل ۱- طیف پراش اشعه‌ی ایکس ژل خشک شده و

نمونه‌های کلسینه شده در دمای 220°C و 450°C و 500°C

۳-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

در شکل ۲ طیف‌های عبوری مادون قرمز ژل خشک شده و نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 450°C به منظور بررسی



جدول ۱- برخی از داده‌های حاصل از آنالیز جذب و

واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 50.0°C

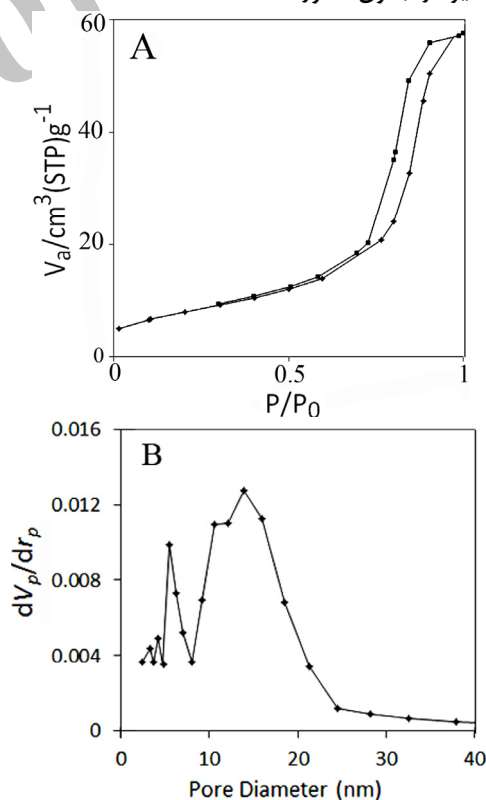
سطح ویژه اکثریت اندازه حفرات حجم کلی تخلخلها (m^2/g)	(nm)	(cm^3/g)
۲۹	۵/۴ و ۱۳/۸۸	۰/۰۹

در توجیه این امر که سطح ویژه‌ی این نمونه چندان بالا نیست می‌توان دلایلی را ذکر نمود. در صورتی که تراکم جزء معدنی سریع بوده و پیش از نظم‌گیری قالب آلی رخ دهد، مایسل‌ها قادر نخواهند بود شکل‌گیری مناسبی پیدا کنند [۲۴]. در اینجا نیز ممکن است به دلیل حضور آب در فرآیند سنتز، سرعت هیدرولیز و تراکم گروه‌های W-OH بالا باشد. بنابراین پیش از آن که طی انجام فرآیند خودچینی القا شده توسط تبخیر کریستال مایع مناسبی از کopolymerها تشکیل شود، شکل‌گیری جزء معدنی صورت گرفته و در نتیجه مایسل‌ها پس از خروج حفرات مناسب و متصل به هم بر جای نگذاشته‌اند. لازم به ذکر است که حضور آب در فرآیند سنتز به منظور انحلال پودر PTA ضرورت دارد [۲۵]. در منحنی توزیع اندازه حفرات تخلخل‌هایی با قطرهای ۴nm و ۵/۴ nm وجود دارند که می‌توانند ناشی از خروج کopolymer باشند. دلیل دوم می‌تواند عدم حضور اتصال کاملاً ۳ بعدی میان پیش‌ماده‌ی معدنی باشد. در منابع ذکر شده است که بر خلاف سیلیکا، فیلم‌های PTA ساختار ۳ بعدی مستحکم ندارند و در واقع از تعدادی خوشه‌های PTA تشکیل شده‌اند. این عامل در کنار انجام فرآیند تراکم که با از دست دادن مقدار زیادی آب همراه است (با توجه به حضور مقدار نسبتاً زیادی آب ساختاری) می‌تواند موجب فروپاشی ساختار شده و درصد زیادی از تخلخل‌های ناشی از مایسل‌ها را از بین برده باشد [۲۶]. دلیل سوم را می‌توان

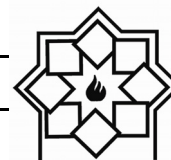
شد، نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نیز وجود فاز WO_3 هگزاگونال در این دما را نشان می‌دهد.

۳-۴- آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن

در شکل ۳ ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن و همچنین توزیع سایز تخلخل‌های نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 50.0°C آورده شده است. مشاهده می‌شود که منحنی ایزوترم متعلق به دسته‌ی IV می‌باشد که مشخصه‌ی مواد مزومتخلخل بوده و اثباتی برای وجود مزومتخلخل‌ها در این نمونه است. هیستریزیس مشاهده شده در این منحنی از نوع H1 است [۲۳]. سطح ویژه‌ی این نمونه با استفاده از تئوری BET، $29\text{m}^2/\text{g}$ محاسبه شد. برخی از داده‌های حاصل از این آنالیز در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۳- (A) منحنی جذب و واجذب گاز نیتروژن نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 50.0°C (B) منحنی توزیع سایز حفرات



شد ذکر گردد که مجموعه‌ی آن‌ها بر فروپاشیده شدن ساختار و عدم وجود نظم دلالت دارد.

۴- نتیجه‌گیری

پودر مزومتخلخل اکسید تنگستن به روش قالب‌گیری نرم با استفاده از پیش‌ماده‌ی تنگستیک اسید و قالب‌گیر آلی P123 سنتز شد. نتایج پراش اشعه‌ی ایکس نشان داد که فاز حاصل از کلسینه کردن پودر دمای 450°C اکسید تنگستن هگزاگونال بوده است اما با افزایش دمای کلسینه کردن به 500°C تمامی این فاز به اکسید تنگستن ارتورمبیک تبدیل شده است. سطح ویژه‌ی نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 500°C با استفاده از تئوری BET، $29\text{ m}^2/\text{g}$ و اکثریت اندازه حفرات آن $5/4\text{ nm}$ و $13/88\text{ nm}$ به دست آمد. نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس در زوایای کوچک (LA-XRD) بر عدم وجود نظم در تخلخل‌های این نمونه دلالت داشت.

مراجع

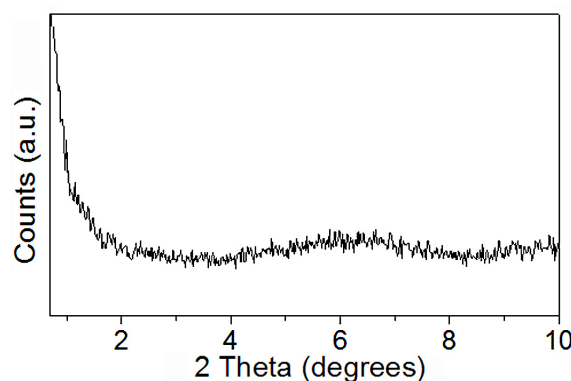
- [1] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, and H. Zou, "Recent advances of mesoporous materials in sample preparation", *J. Chromatogr. A*, vol. 1228, pp. 193–204, (2012).
- [2] N. Pal and A. Bhaumik, "Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 189–190, pp. 21–41, (2013).
- [3] A. Vinu, T. Mori, and K. Ariga, "New families of mesoporous materials", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 7, pp. 753–771, (2006).
- [4] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, "Chemistry of Zeolites and Related

تبلور WO_3 آمورف با افزایش دما دانست که منجر به برهم ریختن ساختار شده است. خصوصاً این که اکسید تنگستن تغییرات فازی زیادی دارد و همان‌طور که در آنالیزهای پراش اشعه‌ی ایکس نشان داده شد (شکل ۱)، اکسید تنگستن در ابتدا آمورف است و در دمای 450°C به فاز هگزاگونال تبلور می‌یابد و سپس در محدوده‌ی دمایی $450-500^{\circ}\text{C}$ از هگزاگونال به ارتورمبیک تبدیل می‌شود.

وجود پیک تخلخل‌هایی با قطر $13/88\text{ nm}$ در منحنی توزیع اندازه حفرات می‌تواند ناشی از فرو ریختن دیواره‌های تخلخل‌های کوچک‌تر و در نتیجه بزرگ شدن حفرات باشد.

۳-۵- بررسی نظم تخلخل‌ها

جهت بررسی نظم احتمالی تخلخل‌ها آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس در زوایای کوچک (LA-XRD) در مورد نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 500°C انجام شد. طیف مربوط به این آنالیز در شکل ۴ آورده شده است.

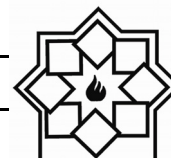


شکل ۴- طیف پراش اشعه‌ی ایکس در زوایای کوچک (LA-XRD) مربوط به نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 500°C

در این منحنی پیکی مبنی بر وجود نظم میان تخلخل‌ها مشاهده نمی‌شود که در توجیه آن می‌توان دلایلی مشابه با آنچه در بخش قبلی در توجیه پایین بودن سطح ویژه ارائه



- Hu, "New templated method to synthesize electrochromic mesoporous tungsten oxides", *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 1114–1117, (2007).
- [15] Y. Li, W. Luo, N. Qin, J. Dong, J. Wei, W. Li, S. Feng, J. Chen, J. Xu, A. a. Elzatahry, M. H. Es-Saheb, Y. Deng, and D. Zhao, "Highly Ordered Mesoporous Tungsten Oxides with a Large Pore Size and Crystalline Framework for H₂S Sensing", *Angew. Chemie*, vol. 126, pp. 9181–9186, (2014).
- [16] W. Feng, G. Wu, and G. Gao, "Ordered mesoporous WO₃ film with outstanding gasochromic properties", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 585, (2014).
- [17] J. Livage and G. Guzman, "aqueous precursor for electrochromic tungsten oxide hydrates", *solid state Ionics*, vol. 84, pp. 205–211, (1996).
- [18] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, M. S. El Nouby, and A. M. Abosehly, "Effect of Hydrogen Peroxide and Oxalic Acid on Electrochromic Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 258–271, (2012).
- [19] B. Pecquenard, S. Castro-garcia, J. Livage, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Structure of Hydrated Tungsten Peroxides [WO₂(O₂)H₂O].nH₂O", *Chem. Mater.*, vol. 10, pp. 1882–1888, (1998).
- [20] L. G. Teoh, J. Shieh, W. H. Lai, I. M. Hung, and M. H. Hon, "Structure and optical properties of mesoporous tungsten oxide", *J. Alloys Compd.*, vol. 396, no. 1–2, pp. 251–254, (2005).
- [21] K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, "Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, pp. 6639–50, (2012).
- [22] S. Liu, F. Zhang, H. Li, T. Chen, and Y. Wang, "Acetone detection properties of Porous Materials: Synthesis and Structure" John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, (2007).
- [5] D. Gu and F. Schüth, "Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 313–44, (2014).
- [6] L. Samiee, a. Beitollahi, and a. Vinu, "Effect of calcination atmosphere on the structure and photocatalytic properties of titania mesoporous powder", *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, pp. 1467–1482, (2012).
- [7] J. N. Kondo and K. Domen, "Crystallization of Mesoporous Metal Oxides", *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 835–847, (2008).
- [8] L. Deng, X. Ding, D. Zeng, S. Tian, H. Li, and C. Xie, "Visible-light activate mesoporous WO₃ sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature", *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 163, no. 1, pp. 260–266, (2012).
- [9] B. Yang, H. Li, M. Blackford, and V. Luca, "Novel low density mesoporous WO₃ films prepared by electrodeposition", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 436–439, (2006).
- [10] L. G. Teoh, Y. M. Hon, J. Shieh, W. H. Lai, and M. H. Hon, "Sensitivity properties of a novel NO₂ gas sensor based on mesoporous WO₃ thin film", *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 96, pp. 219–225, (2003).
- [11] A. Georg, A. Georg, W. Graf, and V. Wittwer, "Switchable windows with tungsten oxide", *Vacuum*, vol. 82, pp. 730–735, (2008).
- [12] L. G. Teoh, J. Shieh, W. H. Lai, and M. H. Hon, "Effects of mesoporous structure on grain growth of nanostructured tungsten oxide", *J. Mater. Res.*, vol. 19, pp. 2687–2693, (2011).
- [13] L. G. Teoh, I. M. Hung, J. Shieh, W. H. Lai, and M. H. Hon, "High Sensitivity Semiconductor NO₂ Gas Sensor Based on Mesoporous WO₃ Thin Film", *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, pp. 108–111, (2003).
- [14] J. Yuan, Y. Zhang, J. Le, L. Song, and X.



single crystalline tungsten oxide plates synthesized by hydrothermal method using cetyltrimethyl ammonium bromide supermolecular template”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 162, pp. 259–268, (2012).

- [23] S. Lowell, J. E. Shields, M. a. Thomas, and M. Thommes, "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Published by Kluwer Academic Publishers, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, (2004).

[۲۴] عالیہ افضل القوم، "سنتز و بررسی اثر افزودنی و فرآیند بر رفتار اپتیکی و خواص مزومتخلخل تیتانیا"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۰.

- [25] Wei Wang • Yongxin Pang • Simon N. B. Hodgson, "On key factors for the fabrication of mesoporous tungsten oxide films from tungstic acid”, *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 58, pp.135–141, (2011).

- [26] Z-M. Qi, H-S. Zhou, T. Watanabe, and I. Honma, "Synthesis, characterization and optical gas-sensing application of block copolymer templated mesostructured peroxopolytungstic acid films”, *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 24, p. 3540, (2004).