

تاثیر پگیله کردن بر مشخصه‌های نوری و ساختاری نانوساختارهای WO_3 سنتز شده با روش سل-ژل

محبوبه عباسپور، مریم علیان‌نژادی* و فاطمه شریعتمدار طهرانی
دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

امروزه اکسید تنگستن کاربرد گسترده‌ای در کاربردهای متفاوت پزشکی و صنعتی یافته است. پلی‌اتیلن گلیکول می‌تواند به عنوان عاملی مناسب برای کنترل ویژگی‌های نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین، در این مقاله تاثیر غلظت‌های مختلف پلی‌اتیلن گلیکول بر نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده با روش سل-ژل مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج موید تاثیر قابل توجه پگیله کردن این نانوساختار بر مشخصه‌های نوری و ساختاری آنها است. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که پگیله کردن باعث کاهش کیفیت بلوری ساختار اکسید تنگستن می‌شود و ساختار از حالت تکفاز (فاز اورتورومبیک) به حالت چند فاز تبدیل می‌شود. بررسی ریختار نشان می‌دهد که پگیله کردن اکسید تنگستن با غلظت‌های کمتر پلی‌اتیلن گلیکول باعث ایجاد ساختارهای کوچکتر نسبت به ساختار غیرپگیله WO_3 می‌شود در حالیکه صفحات بزرگتر در غلظت‌های بالاتر پلی‌اتیلن گلیکول ظاهر می‌شود. بررسی مشخصه‌های نوری نشان می‌دهد که پگیله کردن باعث افزایش بازتاب نور می‌شود و انتقال به آبی در لبه جذب و انرژی گاف نواری با پگیله کردن اتفاق می‌افتد. همچنین، قله‌های مشخصه WO_3 در طیف FTIR تمام نمونه‌های اکسید تنگستن پگیله و غیرپگیله مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسید تنگستن، پلی‌اتیلن گلیکول، سنتز سل-ژل، درمان سرطان

ایمیل نویسنده مسئول: m_aliannezhadi@semnan.ac.ir

۱- مقدمه

اکسید تنگستن نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری مستقیم در حدود $2/8 \text{ eV}$ و گاف نواری غیر مستقیم در حدود $3/4 \text{ eV}$ است که کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های متفاوت از ساخت کاتالیزورها، باتری‌ها، فوتولومینسانس، قطعات الکتروکرومیک و فتوکرومیک و حسگرهای گازی تا درمان سرطان و انتقال دارو در پزشکی دارد [۱]. سرطان یکی از مهم‌ترین علل مرگ و میر جهانی و چالش عمده بهداشت عمومی در سراسر جهان است که پژوهشگران را بر آن داشته است که پژوهش گسترده‌ای را برای درمان غیرتهاجمی این بیماری با کمترین اثرات جانبی انجام دهند. روش‌های متفاوتی برای درمان سرطان وجود دارد اما درمان فوتوترمال^۱ (PTT) و فتودینامیک^۲ (PDT) به دلیل ویژگی‌های متمایز و اثرات جانبی اندک آنها و با توجه به رشد روز افزون لیزر و نانوساختارها به عنوان دو فناوری ف موثر در این روش‌های درمانی، مورد توجه خاص قرار دارند. اساس فرایند درمان فوتوترمال، برهمکنش نور با نانوذرات برای تولید گرما و

تخریب سلول‌های سرطانی است و درمان با روش درمان فتودینامیک بر مبنای برهم‌کنش نور با مواد حساس به نور یا اکسیدهای فلزی و تولید گونه‌های اکسیژن فعال اتفاق می‌افتد [۲].

همچنین، نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که اکسید تنگستن می‌تواند به عنوان ماده مناسب برای درمان سرطان مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال، نانوذرات WO_3 -x/Dpa-Mel برای درمان سرطان مورد استفاده قرار گرفته است و نتایج نشان داده است که نانوذرات WO_3 -x/DpaMel می‌توانند به عنوان یک عامل درمانی چند منظوره برای استفاده از اثرات هم-افزاینده PTT و PDT مورد استفاده قرار گیرند و این امر نویدبخش توسعه نسل جدیدی از درمان سرطان است [۳].

نتایج و دستاورد عالی درمان سرطان، انتقال دارو، حذف آلاینده و ساخت حسگرهای گازی با نانوساختارهای اکسید تنگستن باعث شده است که مقالات و پژوهش‌ها بر این نانوذرات رو به افزایش باشند و این ماده مورد توجه خاص قرار بگیرد. اکسید تنگستن را می‌توان به روش‌های متفاوتی از قبیل رسوب بخار [۴]، آب‌گرمایی [۵]، سل-ژل [۶]، روش اسیدی کردن [۷] و روش رسوب الکترونی [۸] سنتز کرد. روش سل-ژل یک روش شیمیایی

^۱ Photothermal treatment

^۲ Photodynamic therapy

با توجه به مطالب فوق پگیله کردن نانوساختارها در اغلب موارد موجب بهبود عملکرد نانوذرات می‌شود. در این مقاله سنتز نانوذرات اکسید تنگستن با توجه به ویژگی‌های متمایز و دایره گسترده کاربرد آن انتخاب شده است و تاثیر غلظت‌های متفاوت پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ (PEG-1000) در کنترل ریختار، ویژگی‌های بلوری، نوری و پیوندهای شیمیایی نانوذرات اکسید تنگستن مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که پگیله کردن و نیز غلظت PEG-1000 بر ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده بسیار موثر است.

۲- مواد و روش‌ها

برای سنتز، سدیم تنگستات دو آبه ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹ درصد و پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک خریداری و بدون هیچگونه خالص‌سازی اضافی برای سنتز مورد بهره برداری قرار گرفتند.

برای سنتز نانوذرات پگیله اکسید تنگستن، در ابتدا ۳ گرم سدیم تنگستات دو آبه با نسبت‌های جرمی متفاوت سدیم تنگستات دو آبه به پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ (نسبت‌های ۱:۱۰، ۱:۵، ۱:۲، ۱:۱۵ و ۱:۲۰) انتخاب و بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل شد. اسید هیدروکلریک ۲ مولار پس از انحلال کامل ماده توسط قطره-چکان به محلول اضافه شد تا مقدار pH به ۱ برسد. محلول حاصل به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در مرحله بعد، محلول در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد و پس از آن رسوب حاصل سه بار با آب بدون یون و در آخر با اتانول شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. در نهایت، پودر برای بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ بر ویژگی‌های نانوذرات اکسید تنگستن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور سهولت در ادامه مقاله نمونه ۱:۱۰ که فاقد PEG-1000 است با عنوان WO_3 و سایر نمونه‌ها با نسبت سدیم تنگستات دو آبه به پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ برچسب زده شدند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱ آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف‌های FTIR نمونه‌های غیرپگیله و نمونه‌های پگیله شده با نسبت‌های متفاوت (۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۱۵، ۱:۲۰) در شکل ۱ نشان داده شده است. به منظور مقایسه طیف FTIR پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ نیز در این شکل نمایش داده شده است. مقایسه قله‌های جذب نمونه‌های PEG-WO_3 با ساختارهای WO_3 و پلی‌اتیلن گلیکول نشان می‌دهد که در تمام نمونه‌های اکسید تنگستن قله‌های جذبی در حوالی 401 cm^{-1} و نیز در بازه عدد موج‌های 1000 cm^{-1} - ۴۷۰ ظاهر شده که مشخصه ایجاد ساختارهای اکسید تنگستن است. قله جذب در 401 cm^{-1} مربوط به پیوند خمشی W-O و قله‌های جذب در بازه مذکور

تک مرحله‌ای و ارزان است که از دیگر مزایای این روش می‌توان به واکنش در دماهای پایین، تولید نانوذرات با کیفیت و خلوص بالا اشاره کرد [۹، ۱۰].

سنتز بلورهایی با شکل و اندازه کنترل‌شده به ویژه با ابعاد نانومتر و زیر میکرومتر برای کاربردهای متفاوت بسیار مهم است [۱۱، ۱۲]. برای تحقق کنترل ریخت‌شناسی معمولاً از عوامل پوشاننده^۳ استفاده می‌شود که در طی آن مولکول‌هایی در فرایند سنتز افزوده می‌شوند که می‌توانند به صورت انتخابی بر روی وجوه خاصی از بلورها جذب شوند و انرژی سطحی آن‌ها را کاهش دهند و رشد آن‌ها را تقویت کنند. معمولاً حلال‌های واکنش، خود به عنوان عاملی پوشاننده عمل می‌کنند [۱۳-۱۵]. پژوهش‌های انجام شده نشان داده است که پلی‌اتیلن گلیکول^۴ (PEG) می‌تواند به عنوان عاملی مناسب برای کنترل اندازه و بهبود ویژگی‌های ساختاری نانوذرات به کار گرفته شود. PEG پلیمری آلی محلول در آب با ساختار $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ است که n نشان دهنده میانگین تعداد گروه‌های اکسی اتیلن است. این پلیمر می‌تواند برای افزایش سطح یا بهبود ویژگی‌های نانوذرات مورد بهره‌برداری قرار گیرد [۱۶]. به عنوان مثال، پلی‌اتیلن گلیکول در سال ۲۰۱۸ برای بهبود پایداری نانوساختارهای سلولز در محیط‌های آبی با نسبت‌های ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی (PEG:CNS) استفاده شده است [۱۷]. نتایج این گروه نشان داد که اصلاح نمونه با PEG باعث افزایش پایداری نانوساختارها به میزان قابل توجهی شده است و نتایج بررسی ریختار و ویژگی‌های بلوری نمونه نشان داد که پگیله کردن باعث تغییرات قابل توجهی در مشخصه‌های بلوری و ریختار نمونه‌ها نشده است. علاوه بر این، نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن ۲ درصد وزنی PEG باعث افزایش پایداری حرارتی می‌شود و پگیله کردن روشی کارآمد و سازگار با محیط زیست برای بهبود پایداری نانوساختارهای سلولزی است. همچنین، اصلاح سطحی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با پلی-اتیلن گلیکول گزارش شده است [۱۸]. نتایج نشان می‌دهد که پگیله کردن Fe_3O_4 باعث اصلاح سطح نانوذرات، افزایش پایداری و زیست‌سازگاری این نانوذرات می‌شود. همچنین، نتایج این گروه نشان داد که این نانوذرات پگیله دارای خواص فیزیکی شیمیایی و مغناطیسی مناسب برای کاربردهای ضد میکروبی هستند. اکسید تنگستن یکی دیگر از نانوذراتی است که به اصلاح سطحی آن با پلی‌اتیلن گلیکول پرداخته شده است [۱۶]. این نانوذرات با روش هم‌رسوبی و در غلظت ثابت پلی-اتیلن گلیکول سنتز و در زمان‌های متفاوت کلسینه شدند و در نهایت برای حذف NO_x به کار گرفته شدند. نتایج بررسی این گروه نشان داد که پگیله کردن نانوذرات اکسید تنگستن بر روی ریختار و ویژگی‌های نوری نانوذرات تاثیرگذار است و باعث بهبود فعالیت فتوکاتالستی نانوذرات در واکنش اکسیداسیون NO تحت تابش نور فرابنفش می‌شود.

^۳ Capping agent

^۴ poly ethylen glycol

فازها افزایش می‌یابد و نمونه‌ها دارای چند فاز متفاوت می‌شوند. خصوصیات بلوری نانوساختارها در جدول ۱ گردآوری شده‌اند.

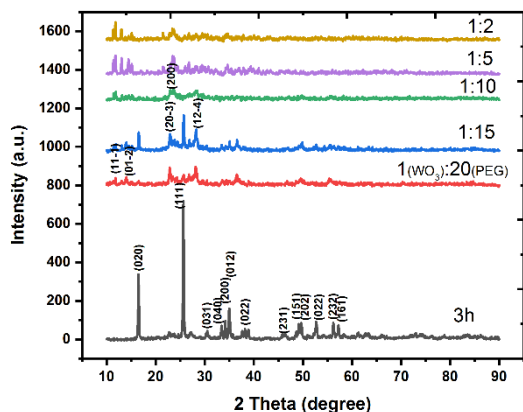
اندازه بلورک ساختارهای سنتز شده را می‌توان با روش ویلیامسون-هال^۵ به دست آورد. روش ویلیامسون-هال در واقع تعمیم یافته روش شرر است به طوری که اثر میکرو کرنش‌ها را هم در پهن شدگی در نظر می‌گیرد. میانگین اندازه بلورک با این روش، D_{W-H} ، به صورت زیر قابل محاسبه است [۲۴، ۲۵]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در اینجا D اندازه میانگین بلورک بر حسب نانومتر است β پهنای قله در نصف شدت بیشینه، θ زاویه پراش مربوط به قله‌های پراش بر حسب درجه، λ طول موج پرتو X ، ε نشانگر کرنش‌های شبکه و K معکوس فاصله بین صفحات بلوری است.

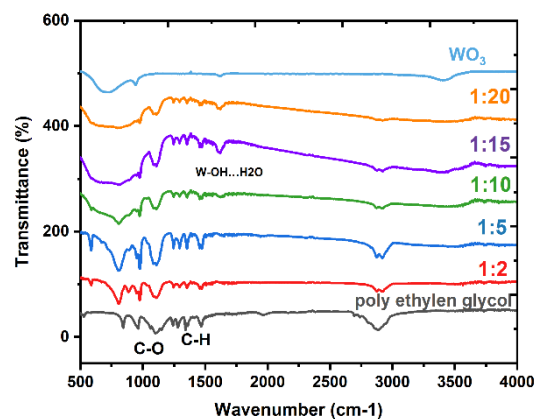
با برازش تابع خطی به نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ و از روی عرض از مبدا و شیب خط می‌توان به ترتیب میانگین اندازه بلورک و کرنش شبکه را محاسبه کرد. در شکل ۳ نمودار $\beta \cos \theta$

برحسب $\sin\theta$ به عنوان نمونه برای ساختار اکسید تنگستن غیرپیگله رسم و تابع خطی به آن برازش شده است. و مقدار این کمیت برای ساختارهای سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده به‌ازای نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول-۱۰۰۰.

به پیوندهای کششی $W=O$ ، $W-O$ و $O-W-O$ ، $W-O-W$ و $W-O-O$ نسبت داده می‌شوند [۱۹]. بنابراین، این نتایج نشانگر ایجاد ساختار شیمیایی تقریباً مشابه در این نانوساختارها است. قله‌های جذبی در بازه $1064-1550\text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌های PEG- WO_3 به چشم می‌خورد که به طور مشابه در نمونه پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ نیز وجود دارد. نوارهای واقع در 1342 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} به ترتیب ناشی از ارتعاش خمشی C-H و ارتعاش کششی C-O هستند و نوار موجود در 1242 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیچشی C-H است [۲۰-۲۲]. قله‌های موجود در طیف PEG در 2888 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} به زنجیره آلکیل پلیمر نسبت داده می‌شود. این قله‌ها در نمونه‌های PEG- WO_3 به چشم نمی‌خورند. همچنین، دو نوار جذب در بازه‌های $1650-1530\text{ cm}^{-1}$ و $3310-3450\text{ cm}^{-1}$ نیز مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به پیوندهای خمشی و کششی H-O-H هستند [۲۳].

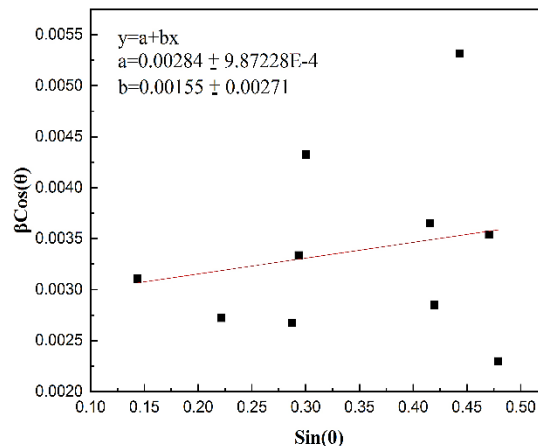


شکل ۱. طیف‌های FTIR نانوساختارهای WO_3 سنتز شده غیر پیگله و پیگله به‌ازای نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول-۱۰۰۰. به منظور مقایسه طیف FTIR پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ نیز با رنگ سیاه در نمودار نشان داده شده است.

۳-۲ آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۲ الگوی پراش مربوط به ساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده به ازای نسبت‌های متفاوت اکسید تنگستن به پلی اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌کنید، رشد صفحات بلوری با افزایش مقدار پلی‌اتیلن گلیکول کاهش می‌یابد. مقایسه الگوهای پراش این شش نمونه نشان می‌دهد که پنج نمونه سنتز شده با پلی اتیلن گلیکول از کیفیت بلوری پایینی نسبت به نمونه اصلی برخوردار هستند و نمونه بدون پلی اتیلن گلیکول از کیفیت بلوری خوبی برخوردار است. همچنین با مقایسه این الگوها با الگوهای استاندارد از طریق نرم افزار x³pert مشخص می‌کند که تنها نمونه بدون پلی اتیلن گلیکول تک‌فاز است و همه ساختارهای اکسید تنگستن پگیله چند فاز هستند. نمونه غیرپگیله در فاز اورتورومبیک شکل گرفته و با پگیله کردن فازهای اورتورومبیک، هگزائونال، تری کلینیک و تراگونال نیز با توجه به نسبت پلی‌اتیلن گلیکول شکل گرفته‌اند. در نتیجه با افزایش مقدار پلی‌اتیلن گلیکول تعداد

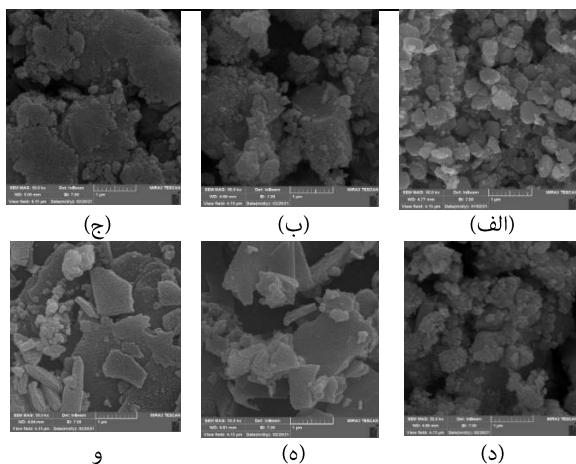
خصوصیات بلوری نانوساختارهای اکسید تنگستن غیرپگیله و پگیله شامل فازهای موجود در نمونه ها، مقادیر ثابت های شبکه و میانگین اندازه بلورک با روش ویلیامسون-هال محاسبه و در جدول ۱ گردآوری شده است. همانطور که مشاهده می کنید، پگیله کردن باعث کاهش اندازه میانگین بلورک شده است. به طوریکه میانگین بلورک در شرایط غیرپگیله ۵۱ نانومتر و در ساختار ۱:۲ تا ۸/۴ نانومتر کاهش یافته است.



شکل ۳. نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ (ویلیامسون-هال) برای ساختار اکسید تنگستن غیرپگیله و تابع خطی برازش شده.

جدول ۱. خصوصیات بلوری نانوذرات اکسید تنگستن سنتز شده به ازای نسبت های متفاوت پلی اتیلن گلیکول.

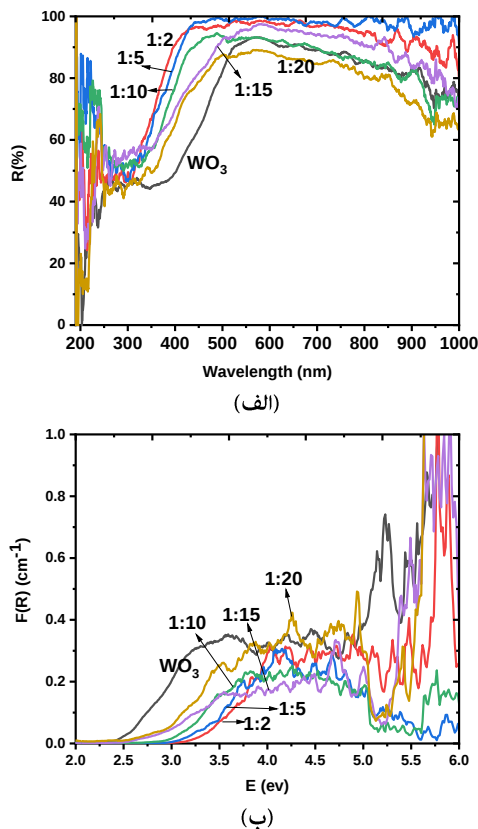
نمونه	فاز	اندازه بلورک به روش ویلیامسون-هال (nm)	کرنش	شماره کارت
WO ₃	Orthorhombic WO ₃ ·H ₂ O	۵۱	۰/۰۰۰۴	۰۸۸۶-۰۸۴-۰۱
۱:۲۰ (دو فاز)	Hexagonal WO ₃ ·H ₂ O Anorthic W _{4.00} O _{18.00} C _{80.00} H _{176.00}	۱۷/۵	۰/۰۰۲۴	۱۰۰۱-۰۳۵-۰۰ ۰۳۷۹-۵۰۰-۹۶
۱:۱۵ (سه فاز)	Hexagonal WO ₃ ·H ₂ O Orthorhombic WO ₃ ·H ₂ O Anorthic W _{4.00} O _{18.00} C _{80.00} H _{176.00}	۹/۴	۰/۰۰۰۹	۱۰۰۱-۰۳۵-۰۰ ۰۸۸۶-۰۸۴-۰۱ ۰۳۷۹-۵۰۰-۹۶
۱:۱۰ (چهار فاز)	Hexagonal WO ₃ ·H ₂ O Monoclinic W _{8.00} O _{12.00} C _{68.00} H _{64.00} Anorthic W _{2.00} O _{8.00} C _{144.00} H _{48.00} Orthorhombic W _{12.00} O _{40.00} H _{0.00}	۹/۲	۰/۰۰۰۸	۱۰۰۱-۰۳۵-۰۰ ۶۳۹۸-۲۰۰-۹۶ ۱۲۲۰-۴۱۱-۹۶ ۴۰۵۱-۱۰۰-۹۶
۱:۵ (دو فاز)	Orthorhombic W _{4.00} O _{12.00} C _{68.00} H _{64.00} Anorthic W _{4.00} O _{16.00} C _{192.00} H _{248.00}	۸/۸	۰/۰۰۰۹۷	۲۵۴۷-۷۰۱-۹۶ ۴۵۶۰-۱۵۱-۹۶
۱:۲ (سه فاز)	Orthorhombic W _{4.00} O _{12.00} C _{68.00} H _{64.00} Anorthic W _{4.00} O _{16.00} C _{192.00} H _{248.00} Tetragonal H _{0.23} WO ₃	۸/۴	۰/۰۰۰۹۵	۲۵۴۷-۷۰۱-۹۶ ۴۵۶۰-۱۵۱-۹۶ ۱۲۶۱-۰۴۲-۰۰



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختارهای اکسید تنگستن (الف WO₃، ب ۱:۲۰، ج ۱:۱۵، د ۱:۱۰، ه ۱:۵ و و ۱:۲).

۳-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده به ازای نسبت های متفاوت اکسید تنگستن به پلی اتیلن گلیکول ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که ریختار همه ساختارها، ذرات آگلومره ای است که با افزایش مقدار پلی اتیلن گلیکول میزان یکنواختی کاهش یافته است. این ذرات خود از (نانو) ذرات کوچکتری تشکیل شده اند.



شکل ۵. طیف (الف) بازتاب و (ب) جذب نمونه‌های WO_3 سنتز شده به‌ازای نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول-۱۰۰۰.

به منظور دستیابی به اطلاعات دسته‌بندی شده، مقادیر انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم با استفاده از طیف DRS محاسبه شده و در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که پگیله کردن این نانوساختارها باعث افزایش انرژی گاف نواری نانوساختارهای اکسید تنگستن می‌شود به طوری که اگرچه که ساختار WO_3 و ۱:۲۰ هر دو دارای گاف انرژی غیرمستقیم هستند اما مقدار گاف انرژی این دو ساختار به ترتیب ۲/۵۴ eV و ۲/۸۶ eV است و پگیله کردن باعث افزایش قابل توجه انرژی گاف نواری شده است. افزایش انرژی گاف نواری نانوذرات اکسید تنگستن با افزایش نسبت PEG به تغییر در ویژگی‌های بلوری نانوساختارهای سنتز شده ارتباط دارد. افزایش نسبت PEG باعث کاهش اندازه میانگین بلورک می‌شود. بنابراین، افزایش انرژی گاف نواری با افزایش نسبت PEG می‌تواند با کاهش میانگین اندازه بلورک با افزایش نسبت PEG توجیه می‌شود.

همچنین، مقایسه ساختار غیرپگیله با ساختارهای ۱:۲ و ۱:۵ نشان می‌دهد که پگیله کردن باعث رشد نانوصفات شده و ابعاد صفات ایجاد شده بطور قابل توجهی نسبت به ساختار غیرپگیله بیشتر است.

۳-۴ آنالیز نوری

شکل‌های ۵-الف و ۵-ب به ترتیب طیف بازتاب پخششی^۶ (DRS) و $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ نمونه‌ها را در محدوده طول موجی ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. $F(R)$ تابعی متناسب با جذب نانوساختار است که با استفاده از بازتاب، R ، محاسبه می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که پگیله کردن و نیز نسبت پلی اتیلن گلیکول به کار رفته بر روی مشخصه‌های نوری نانوساختارهای WO_3 مثل بازتاب و جذب به طور قابل توجهی تاثیرگذار است، بطوریکه بازتاب نمونه‌های پگیله با نسبت‌های ۱:۲ و ۱:۵ نسبت به نمونه غیرپگیله بسیار بالاتر است و مقدار انعکاس حتی در ناحیه NIR نیز تقریباً ۱۰۰ درصد است. همچنین، نمونه ۱:۵ بیشترین بازتاب را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد و مقدار این بازتاب در بازه وسیعی ۴۰۰-۱۰۰۰ نانومتر تقریباً ۱۰۰ درصد است که نشان می‌دهد این نمونه برای کاربردهای مبتنی بر بازتاب بسیار بالا بسیار کاربردی است. افزون بر این، نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد که پگیله کردن ساختار WO_3 باعث انتقال به آبی لبه جذب می‌شود.

در روش تاک برای محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم از رابطه زیر استفاده می‌شود:

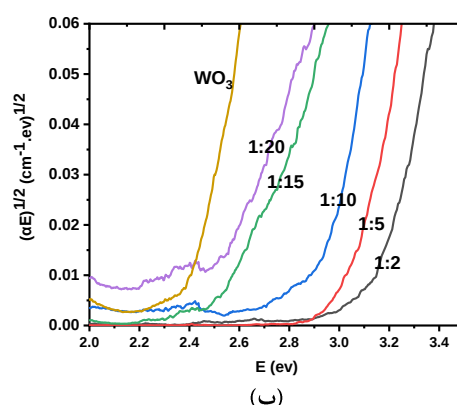
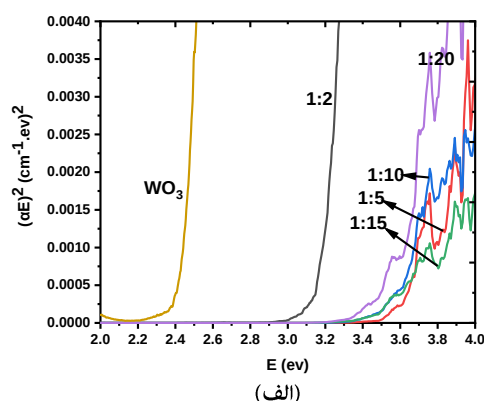
$$(\alpha E)^m = \beta(E - E_g) \quad (2)$$

که در اینجا E انرژی فوتون، α ضریب جذب، β مقدار ثابت، E_g گاف نواری ماده و m ضریبی است که برای محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب ۲ و ۰/۵ است [۶]. با برازش خط مستقیم به قسمت خطی نمودار تاک می‌توان انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم را محاسبه کرد. نمودار تاک نمونه‌های اکسید تنگستن غیرپگیله و پگیله به ازای مقادیر متفاوت پلی اتیلن گلیکول در شکل ۶ ارائه شده است تا انرژی گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم محاسبه شود.

و نمونه‌ها چندفاز می‌شوند. افزون بر این، بررسی ریخت شناسی ساختارها نشان داد که نانوصفحاتی ایجاد شده است که ابعاد صفحات و میزان یکنواختی آنها با افزایش مقدار پلی‌اتیلن گلیکول به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. همچنین، بررسی مشخصه‌های نوری نانوساختارها نشان داد که نمونه ۱:۵ بیشترین بازتاب را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد و پگیله کردن نانوساختارهای اکسید تنگستن باعث افزایش انرژی گاف نواری می‌شود. با استفاده از آنالیز FTIR مشخص شد که همه نمونه‌ها دارای ساختار شیمیایی تقریباً مشابهی هستند و در تمام آنها اکسید تنگستن ایجاد شده است.

۵. منابع

- [1] P. Cox, Oxford, Chaps, 2, 3, (1992).
- [2] S.-H. Li, W. Yang, Y. Liu, X.-R. Song, R. Liu, G. Chen, C.-H. Lu, H.-H. Yang, Nano Research, 11, 4859-4873, (2018).
- [3] J. Sheng, L. Zhang, L. Deng, Y. Han, L. Wang, H. He, Y.-N. Liu, Chemical Engineering Journal, 383, 123071, (2020).
- [4] S. Bruyère, V. Potin, M. Gillet, B. Domenichini, S. Bourgeois, Thin Solid Films, 517, 6565-6568, (2009).
- [5] R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, M. Albitier, J. Lara-Romero, R. Martínez-Sánchez, Materials characterization, 60, 932-937, (2009).
- [6] M. Abbaspoor, M. Aliannezhadi, F.S. Tehrani, Optical Materials, 121, 111552, (2021).
- [7] T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimano, N. Yamazoe, Sensors and Actuators B: Chemical, 135, 568-574, (2009).
- [8] M. Deepa, M. Kar, D. Singh, A. Srivastava, S. Ahmad, Solar energy materials and solar cells, 92, 170-178, (2008).
- [9] Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, Journal of the American Chemical Society, 124, 1592-1593, (2002).
- [10] R.F. de Farias, U. Arnold, L. Martinez, U. Schuchardt, M.J. Jannini, C. Airolidi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 2385-2389, (2003).
- [11] V.R. Calderone, A. Testino, M.T. Buscaglia, M. Bassoli, C. Bottino, M. Viviani, V. Buscaglia, P. Nanni, Chemistry of materials, 18, 1627-1633, (2006).
- [12] T. Kimijima, K. Kanie, M. Nakaya, A. Muramatsu, Applied Catalysis B: Environmental, 144, 462-467, (2014).
- [13] Y. Hao, X. Wang, L. Li, Nanoscale, 6, 7940-7946, (2014).
- [14] G. Xu, Z. Tao, Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Ren, G. Shen, G. Han, X. Wei, CrystEngComm, 15, 1439-1444, (2013).
- [15] F.A. Rabuffetti, H.-S. Kim, J.A. Enterkin, Y. Wang, C.H. Lanier, L.D. Marks, K.R. Poeppelmeier, P.C. Stair, Chemistry of Materials, 20 (2008).



شکل ۶. نمودار تاک برای محاسبه انرژی گاف نواری (الف) مستقیم و (ب) غیرمستقیم نمونه‌های WO₃ سنتز شده به‌ازای نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول-۱۰۰۰.

جدول ۲. مقادیر گاف نواری مستقیم غیرمستقیم نمونه‌های WO₃ غیرپگیله و پگیله به‌ازای نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول ۱:۵، ۱:۱۵، ۱:۲۰، ۱:۱۰.

Sample	Direct E _g (eV)	Indirect E _g (eV)
WO3	۲/۶۷	۲/۵۴
1:20	۳/۳۰	۲/۸۶
1:15	۳/۴۵	۲/۸۶
1:10	۳/۴۵	۲/۹۵
1:5	۳/۴۸	۳/۰۳
1:2	۳/۰۵	۳/۱۶

۴. نتیجه گیری

در این مقاله تاثیر اضافه کردن پلی‌اتیلن گلیکول-۱۰۰۰ به عنوان کنترل کننده سایز نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نسبت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکول به سدیم تنگستات دو آبه با غلظت‌های متفاوت استفاده شد. نتایج نشان داد که کیفیت بلوری نانوساختارهای WO₃ با پگیله کردن کاهش می‌یابد و ساختارهای پگیله چند فاز ایجاد می‌شوند. در حالیکه ساختار WO₃ غیرپگیله، تک فاز و در فاز اورتورومبیک شکل گرفته است و از کیفیت بلوری خوبی برخوردار است. همچنین، با افزایش مقدار پلی اتیلن گلیکول تعداد فازها افزایش می‌یابد

- [16] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q. Yu, H. Brouwers, *Ceramics International*, 40, 12123-12128, (2014).
- [17] G.F. de Lima, A.G. de Souza, D.S. Rosa, *Journal of Molecular Liquids*, 268, 415-424, (2018).
- [18] M.S. Jabir, U.M. Nayef, W.K.A. Kadhim, *Nano Biomedicine & Engineering*, 11, 18-27, (2019).
- [19] H. Ahmadian, F.S. Tehrani, M. Aliannezhadi, *Materials Research Express*, 6, 105024, (2019).
- [20] G.D. Venkatasubbu, S. Ramasamy, V. Ramakrishnan, J. Kumar, *Advanced Powder Technology*, 24, 947-954, (2013).
- [21] S. Naghibi, H.R.M. Hosseini, M.A.F. Sani, M.A. Shokrgozar, M. Mehrjoo, *Ceramics International*, 40, 5481-5488, (2014).
- [22] N.D. Abazović, M.I. Čomor, M.D. Dramićanin, D.J. Jovanović, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 25366-25370, (2006).
- [23] M. Deepa, N. Sharma, P. Varshney, S. Varma, S. Agnihotry, *Journal of materials science*, 35, 5313-5318, (2000).
- [24] F.S. Tehrani, H. Ahmadian, M. Aliannezhadi, *The European Physical Journal Plus*, 136, 1-11, (2021).
- [25] F.S. Tehrani, H. Ahmadian, M. Aliannezhadi, *Materials Research Express*, 7, 015911, (2020).



Effect of pegylation on optical and structural properties of WO_3 nanostructures synthesized by sol-gel method

M. Abbaspoor, M. Aliannezhadi*, F.Shariatmadar Tehrani

Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran.

Abstract:

Today, tungsten oxide is widely used in various medical and industrial applications. Polyethylene glycol can be used as a suitable agent to control the properties of nanoparticles. Therefore, in this paper, the effect of different concentrations of polyethylene glycol on synthesized tungsten oxide nanostructures using sol-gel method is investigated. The results confirm that the pegylation significantly affect the optical and structural properties of tungsten oxide nanostructures. The results of XRD analysis show that pegylation reduces the crystalline quality of this nanostructure and the crystalline structure changes from single-phase (orthorombic) to multi-phase. Morphological investigations declare that pegylation of tungsten oxide with lower concentrations of polyethylene glycol results in smaller particles than the non-polyglylated structure of WO_3 , while larger plates appear at higher concentrations of polyethylene glycol. Also, optical analysis shows that pegylation increases the light reflection of nanostructures. Furthermore, blue shift of absorption edge and energy bandgap occurs by pegylation of tungsten oxide nanostructures. Also, characteristic tungsten oxide peaks are observed in the FTIR spectra of all polyglylated and non-polyglylated structure of WO_3 .

Keywords: Tungsten oxide, Polyethylene glycol, Sol-gel synthesis, Cancer treatment