

مقاله پژوهشی

ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی خواص اپتیکی نانوذرات ترکیبی پلی اکسومتال/تنگستن برنزه رویدیم

فاطمه موحدی فرد، نعمت طهماسبی*، علیرضا حکیمی فرد و حمزه معیری

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۷/۰۹

چکیده

در سالیان اخیر، نیمه‌هادی‌های بر پایه تنگستن برنزه به دلیل خاصیت نوری و الکترونی منحصر بفرد توجه تحقیقاتی زیادی به خود جلب کرده است. در این پژوهش ابتدا با روش ساده و یک مرحله‌ای تخریب حرارتی نانوذرات پلی اکسومتال بر پایه رویدیم (POM, $Rb_3PW_{12}O_{40}$) ساخته شدند. در ادامه با پخت نانوذرات POM در یک محیط احیا کننده (H_2/Ar (۵٪)) امکان تبدیل این نانوذرات به تنگستن برنزه بررسی شد. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از آنالیزهای مختلفی از قبیل پراش پرتو ایکس (XRD)، تبدیل فویه مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی بازتاب انتشار (DRS) استفاده شد. نتایج نشان داد برای نانوذرات پخت شده در دمای بالاتر از $400^\circ C$ علاوه بر ترکیب POM، فاز کریستالی تنگستن برنزه رویدیم ($Rb_{0.28}WO_3$) نیز ظاهر شده است، که با افزایش دمای پخت بر شدت قله‌های تنگستن برنزه افزوده شده و در نهایت ساختار کریستالی نانوذرات پخت شده در دمای $700^\circ C$ بصورت تنگستن برنزه خالص است. همچنین بررسی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات نشان داد پخت در محیط هیدروژن منجر به افزایش جذب در ناحیه‌های مرئی و مادون قرمز نزدیک می‌شود. به طوری که قبل از پخت در محیط هیدروژن هیچ‌گونه قله جذبی در طول موج‌های بزرگتر از لبه جذب نانو ذرات مشاهده نمی‌شود. اما در طیف جذبی نانوذرات پخت شده در دماهای $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $500^\circ C$ به ترتیب یک قله جذب در طول موجی 480 ، 540 و 572 nm مشاهده شد، که این قله جذبی برای نانوذرات پخت شده در دماهای بالاتر به سمت طول موج‌های بالاتر از 1000 nm شیف‌ت پیدا کرده است. با توجه به جذب اپتیکی بالای نانوذرات در طول موج‌های بالاتر از 1000 nm، بنظر می‌رسد نانوذرات ساخته شده قابلیت استفاده به عنوان عامل گرمایشی در فرآیند گرمانوری در درمان سرطان را دارند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، جذب اپتیکی، پلی اکسومتال، تنگستن برنزه.

۱- مقدمه

را با خطر مواجه کرده است [۱]. در سالیان اخیر برای درمان سرطان از روش‌های مختلفی از قبیل جراحی، پرتو درمانی و شیمی درمانی استفاده شده است [۱،۲]. با این حال، از جمله معایب اجتناب‌ناپذیر این روش‌ها می‌توان به مواردی از قبیل

بیماری سرطان به دلیل درصد بالای مرگ و میر، یکی از مشکلات حادی است که سلامتی همه افراد در سراسر جهان

* عهده‌دار مکاتبات: نعمت طهماسبی

نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

تلفن: ۰۶۱-۴۲۴۲۸۰۰۰، دورنگار: ۰۶۱-۴۲۴۱۸۵۱۵، پست الکترونیکی: tahmasebi@jsu.ac.ir

نزدیک با طول موج‌های جذبی بلندتر (محدوده طول موجی ۹۰۰-۱۴۰۰ nm) هستند، برای نفوذ عمیق‌تر درون بافت‌ها مفیدتر است.

با پیشرفت‌های چشم‌گیر سالیان اخیر در زمینه نانو تکنولوژی، امکان تولید نانوذرات پلاسمونی با طیف وسیعی از طول موج‌های جذبی در ناحیه مادون قرمز نزدیک وجود دارد. به عبارت دیگر می‌توان گفت با تغییر چگالی حامل‌های آزاد در نیمه‌رساناها از طریق آلايش آن‌ها با دیگر نیمه‌رساناها و یا فلزات، ایجاد نقصان در ساختار نیمه‌رساناها، تغییر اندازه و مورفولوژی و ساخت ترکیبات غیراستوکیومتری برخی از محدودیت‌های استفاده از فلزات نجیب در درمان گرمانوری قابل کنترل است. به طوری که تحت شرایطی امکان ساخت نانوذراتی با جذب اپتیکی بالا در محدوده طول موجی ۸۰۰-۲۵۰۰ nm وجود دارد [۱۱-۱۳]. اگر چه در طی سالیان گذشته مطالعات زیادی در زمینه رفتار فلزی نیمه‌رساناهای آلايیده شده انجام شده است، اما توسعه نیمه‌رساناهای بسیار کوچک با چگالی حامل‌های آزاد قابل کنترل، به منظور تنظیم موقعیت پیک پلاسمونی جذبی، هم‌چنان در مراحل اولیه خود قرار دارد و تحقیق در این زمینه یک چالش بزرگ برای محققان بشمار می‌آید.

تحقیقاتی که اخیراً انجام شده است نشان می‌دهد اکسید تنگستن برنزه به دلیل ساختار الکترونی منحصر به فرد، جذب اپتیکی شدیدی در ناحیه طول موجی مادون قرمز نزدیک از خود نشان می‌دهد. تنگستن برنزه گروهی از ترکیبات غیراستوکیومتری با فرمول کلی M_xWO_3 هستند، که M توسط یون‌های فلزات قلیایی (K، Na، Cs) اشغال می‌شود و x در محدوده $0 < x < 1$ است [۱۴-۱۷]. رنگ تنگستن برنزه به صورت آبی شدید است که جذب اپتیکی بالایی در محدوده طول موجی ۸۰۰-۲۵۰۰ nm از خود نشان می‌دهد. جذب اپتیکی در ناحیه مادون قرمز نزدیک مشاهده شده در این ترکیب به تشدید پلاسمون‌های سطحی جایگزیده و انتقال بار بین حالت‌های اکسیدی متفاوت تنگستن نسبت داده می‌شود [۱۴-۱۷]. از ویژگی‌های مهم این دسته از نانو کریستال‌ها این

عوارض جانبی، اثر بخشی ضعیف در درمان و عدم بهبودی کامل بیمار پس از سپری کردن مراحل درمان است. بنابراین توسعه روش‌های کارآمدتر برای درمان سرطان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در سالیان اخیر استفاده از روش درمانی گرمانوری (Photothermal Therapy) در درمان سرطان توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به عنوان یک روش درمانی موثر برای درمان سرطان در نظر گرفته شده است [۲،۳].

اصل روش درمان گرمانوری مبتنی بر انباشت عوامل گرمایشی در داخل تومورها است، به صورتی که با جذب نور مادون قرمز نزدیک و تبدیل آن به گرما باعث کشته شدن سلول‌های سرطانی می‌شوند [۷-۳]. در سالیان اخیر نانومواد آلی و معدنی مختلف با عملکرد گرمانوری موثر برای درمان سرطان کشف شده‌اند. در سالیان اخیر استفاده از نانومواد بر پایه فلزات نجیب (Au, Pt) از جمله موادی هستند که در حوزه درمان گرمانوری مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸،۹]. تحقیقات انجام شده روی فلزات نجیب نشان می‌دهد در طیف جذبی بسیاری از این فلزات یک پیک جذب شدید در ناحیه‌های مرئی و مادون قرمز نزدیک، ناشی از تشدید پلاسمون‌های سطحی الکترون‌های غیر جایگزیده ظاهر می‌شود. از بین فلزات نجیب مختلف تاکنون فقط از نانوذرات خشی Au، که یک پیک جذبی پلاسمونی در محدوده طول موجی ۸۰۰-۵۰۰ nm دارد، در محیط‌های بیولوژیکی مختلف در بدن موجودات زنده و در محیط آزمایشگاه استفاده شده است. علی‌رغم تمام این پیشرفت‌ها، به دلیل پراکندگی شدید طول موج‌های کوتاه در بافت‌ها (طول موج‌های کمتر از ۸۰۰ nm)، نفوذ لیزرهای با طول موج کوتاه به درون بافت‌ها محدود بوده، و در نتیجه عملکرد تولید گرمای نانوذرات در فرآیند گرمانوری کاهش می‌یابد [۱۰]. بنابراین می‌توان گفت یکی از معایب استفاده از نانوذرات طلا در درمان گرمانوری حضور پیک جذب پلاسمونی این ماده در محدوده طول موجی ۸۰۰-۵۰۰ nm است. بنابراین انتظار می‌رود استفاده از موادی که دارای جذب اپتیکی بالایی در ناحیه مادون قرمز

برای ساخت نانوذرات سزیم تنگستن برنزه و تاثیر حضور کلروپلاتینیک اسید به عنوان عامل احیاکننده در محلول واکنشی بر عملکرد جذب اپتیکی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این گروه نشان داد حضور کلورپلاتینیک اسید تاثیر زیادی بر احیای یون‌های تنگستن و تشکیل حالات اکسیدی 5^+ ، که عامل اصلی جذب اپتیکی در محدوده طول موج‌های مادون قرمز نزدیک است، دارند [۲۲]. از طرف دیگر تحقیقاتی که اخیراً منتشر شده است نشان می‌دهد نانو ساختارهای ترکیبی ساخته شده از ترکیب تنگستن برنزه با دیگر اکسیدهای فلزی، جذب اپتیکی بالاتری در مقایسه با نانو ساختارهای خالص در ناحیه طول موج‌های مرئی و مادون قرمز از خود نشان می‌دهند [۲۳، ۲۴]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد تا به امروز گزارشی در زمینه نیمه‌رساناهای ترکیبی بر پایه روییدیم تنگستن برنزه با پلی‌اکسومتال‌ها ارائه نشده است. بنابراین در این پژوهش قصد داریم برای اولین بار نانوذرات ترکیبی $Rb_{0.28}WO_3/POM$ را با روش تخریب حرارتی و پخت در محیط احیاکننده هیدروژن ساخته و قابلیت اپتیکی آن‌ها در جذب طول‌های مادون قرمز نزدیک را مورد بررسی قرار دهیم. برای انجام این کار ابتدا نانوذرات پلی‌اکسومتال بر پایه روییدیم با روش ساده تخریب حرارتی سنتز شدند. سپس تغییر ترکیب شیمیایی این نمونه از حالت پلی‌اکسومتال به تنگستن برنزه روییدیم با پخت در اتمسفر احیاکننده H_2/Ar (۵٪) انجام شد. در ادامه ترکیب ساختاری، مورفولوژی و ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات با آنالیزهایی از قبیل پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف بازتابی پخشی اندازه‌گیری شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، از روش تخریب حرارتی به دلیل سهولت و کارایی بالا برای تولید نانوذرات پلی‌اکسومتال (POM) بر پایه روییدیم استفاده شد. پلی‌اکسومتال به شرح زیر سنتز شد. ابتدا ۰/۷۵ g تنگستیک اسید (H_2WO_4) در ۴/۵ mL

است که می‌تواند بطور لحظه‌ای و با بازدهی بالا انرژی نوری جذب شده را به گرما تبدیل کنند. بنابراین به نظر می‌رسد این ماده می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده از ویژگی گرمانوری آن در درمان سرطان باشد [۱۷، ۱۸]. بر همین اساس چونگ شن و همکارانش و همچنین ژو و همکارانش نانومواد اکسید تنگستن آلایش یافته با یون‌های سزیم را برای استفاده در درمان گرمانوری مورد بررسی قرار دادند [۱۹، ۲۰]. نتایج این گروه‌ها نشان داد، در مقایسه با دیگر مواد، نانوذرات ساخته شده بر پایه تنگستن برنزه به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل طیف جذب نور مادون قرمز پهن در محدوده ۲۵۰۰-۸۰۰ nm، بازده تولید گرمانوری بالا، مقاوم بودن در مقابل اکسید شدن و فراوانی عنصر تنگستن در طبیعت قابلیت بالقوه‌ای برای استفاده در کاربردهای عملی در درمان گرمانوری را داشته باشد [۱۹، ۲۰]. بر همین اساس توسط ژو و همکارانش نانومیله‌های $Cs_{0.32}WO_3$ پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول طی یک فرآیند دو مرحله‌ای و با کمک روش هیدروترمال ساخته شد [۲۰]. نتایج این گروه نشان‌دهنده جذب نور مادون قرمز نزدیک و عملکرد گرمانوری بالا این ترکیب تحت تابش لیزرهای ۹۸۰ nm و ۹۱۵ nm است. گزارش‌های منتشر شده از این گروه نشان می‌دهد زمانی که از نانوذرات $Cs_{0.32}WO_3$ به عنوان جذب کننده نور IR استفاده می‌شود، استفاده از لیزر ۹۱۵ nm به دلیل اثرات گرمایی کمتر روی آب و عمق نفوذ بیشتر در مقایسه با طول موج ۹۸۰ nm عملکرد درمان گرمانوری بهتری بر جای می‌گذارد. در گزارش دیگری که توسط لیو و همکارانش منتشر شده است، تاثیر شکل نانوذرات تنگستن برنزه $Cs_{0.3}WO_3$ بر عملکرد جذب طول موج‌های قرمز نزدیک مورد بررسی قرار گرفته است. برای انجام این کار نانوذرات صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی تنگستن برنزه با روش هیدروترمال ساخته شدند. نتایج این گروه نشان داد نانوذرات دوبعدی در مقایسه با دو ساختار دیگر جذب اپتیکی بالاتری در محدوده طول موجی ۲۰۰۰-۳۰۰ nm دارد [۲۱]. همچنین توسط شن و همکارانش از روش سولوترمال

همچنین از طیف پراش بدست آمده برای نمونه پخت شده در دمای 700°C در شکل (1a) مشاهده می شود پیک های پراش اصلی این نمونه در زوایای $13/77^{\circ}$ ، $23/37^{\circ}$ ، $27/67^{\circ}$ ، $33/82^{\circ}$ ، $36/67^{\circ}$ و $49/22^{\circ}$ قرار گرفته اند، که نشان دهنده تشکیل فاز کریستالی هگزاگونال $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$ منطبق بر کارت استاندارد شماره ۱۰۲۱-۱۰۰-۹۶ است. می توان گفت پخت در محیط احیاکننده (H_2/Ar (٪۵) منجر احیای ترکیب $\text{Rb}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ و تشکیل ساختار روییدیم تنگستن برنزه ($\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$) شده است. نتایج آنالیز XRD از نمونه های پخت شده در بازه دمای $300-500^{\circ}\text{C}$ نشان می دهد علاوه بر پیک های مربوط به ساختار کریستالی مکعبی $\text{Rb}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ، یک پیک پراش ضعیف در زاویه $27/67^{\circ}$ ظاهر شده است، که این پیک به ساختار کریستالی هگزاگونال $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$ نسبت داده می شود و نشان دهنده تشکیل فاز ترکیبی $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3/\text{POM}$ است. با افزایش دمای پخت به دماهای بالاتر از 500°C بر شدت پیک های مربوط به تنگستن برنزه $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$ افزوده می شود، به طوری که برای نمونه پخت شده در دمای 600°C با وجود آنکه پیک های پراش مربوط به ساختار $\text{Rb}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ هم چنان حضور دارند، اما پیک های غالب مربوط به ساختار کریستالی تنگستن برنزه ($\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$) است. این در حالی است که برای نمونه پخت شده در دمای 700°C ساختار کریستالی نمونه به صورت هگزاگونال ($\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$) خالص تبدیل شده است.

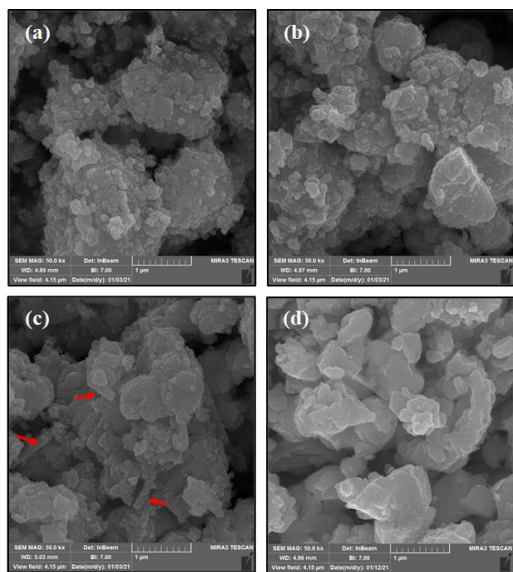
شناسایی پیوندهایی شیمیایی موجود در ترکیب نمونه ها با استفاده از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) انجام شد. در شکل (2b) تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات قبل و پس از پخت هیدروژنی در محدوده دمایی $300-700^{\circ}\text{C}$ آورده شده است. نتایج بدست آمده برای نمونه قبل از پخت نشان دهنده حضور ۵ پیک جذبی اصلی در عدد موج های 1080 cm^{-1} ، 524 cm^{-1} ، 806 cm^{-1} ، 889 cm^{-1} ، 989 cm^{-1} و 1080 cm^{-1} است که با توجه به گزارش هایی که تا به امروز منتشر شده است، این پیک ها نشان دهنده تشکیل یک ساختار کگین مربوط به پلی اکسومتال ها است [۲۵، ۲۶].

هیدروژن پراکسید (H_2O_2) حل شده و روی هم وزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۲ mL آمونیاک (NH_3)، ۲ g اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) و مقدار مشخصی اسید فسفریک (H_3PO_4) (۲۰ mL) به محلول اضافه شد. در نهایت ۰/۱۰ g روییدیم کربنات (Rb_2CO_3) اضافه شد و محلول به مدت ۱۹ h روی هم وزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول بدست آمده به مدت ۲ h در کوره با دمای 600°C قرار داده شد. در ادامه تنگستن برنزه روییدیم با احیای پلی اکسومتال در یک محیط شامل اتمسفر احیاکننده (H_2/Ar (٪۵) در یک محدوده دمایی $300-700^{\circ}\text{C}$ برای ۲ h ساعت تهیه شد.

در ادامه به منظور بررسی ساختار کریستال و تعیین فاز کریستالی نمونه های ساخته شده، از تجزیه و تحلیل پراش اشعه (X-Ray Diffraction, X'Pert PRO) مجهز به تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($k = 0.15418\text{ nm}$) استفاده شد. از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR، مدل Thermo-Avantra) برای تعیین ترکیب شیمیایی و پیوندهای موجود در ساختار نمونه ها و برای مشاهده مورفولوژی نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل TESCAN VEGA) استفاده گردید. علاوه بر این، از اندازه گیری طیف بازتابی پخشش مرئی-فرابنفش (DRS، Avaspec-2048-TEC) برای مطالعه جذب نوری نمونه ها در محدوده طول موج $200-800$ نانومتر استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

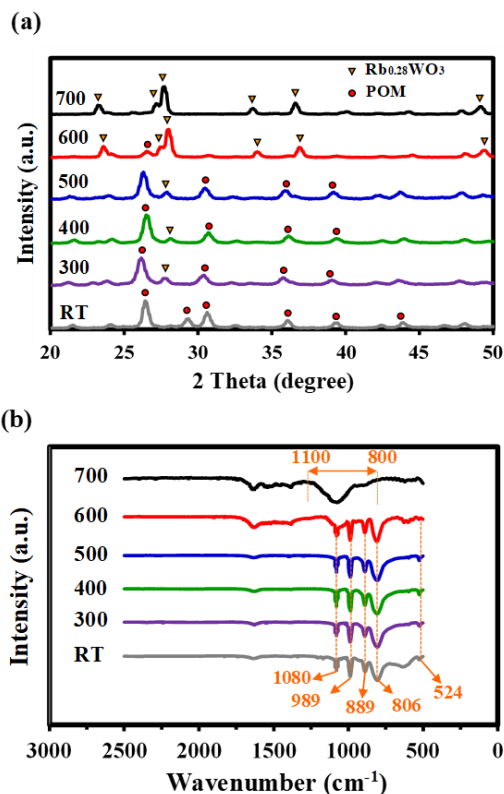
از الگوی پراش پرتوی ایکس برای تجزیه و تحلیل تشخیص فاز و ساختار کریستالی نمونه ها استفاده شد. طیف پراش پرتو ایکس نمونه ساخته شده قبل و پس از پخت در دماهای مختلف هیدروژنی در شکل (1a) آورده شده است. طیف پراش نمونه قبل از پخت (شکل 1a (RT)) نشان می دهد پیک های اصلی پراش این نمونه در زوایای $26/42^{\circ}$ ، $29/32^{\circ}$ ، $30/62^{\circ}$ ، $36/12^{\circ}$ ، $39/37^{\circ}$ و $48/12^{\circ}$ قرار گرفته است، که تمامی قله های پراش مربوط به ساختار مکعبی $\text{Rb}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ منطبق بر کارت استاندارد شماره ۰۴۰۸-۲۲۱-۹۶ است.



شکل ۲: تصویر SEM از نانوذرات ساخته شده، (a) قبل و پس از پخت هیدروژنی در دمای، (b) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (c) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (d) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

با توجه به این شکل مشاهده می‌شود اندازه نانوذرات قبل و بعد از پخت در دمای $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ تقریباً مشابه است، و از ذراتی با اندازه کمتر از 100 nm تشکیل شده‌اند. با این حال برای نمونه پخت شده در دمای $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ یکسری دانه‌های با ظاهر براق‌تر ظاهر شده است (که با فلش قرمز روی شکل ۲c مشخص شده‌اند)، که نشان‌دهنده ساختار کریستالی متفاوت‌تر این ذرات است. که در تایید نتایج آنالیز XRD و FTIR می‌توان گفت این ذرات مربوط به تشکیل حالت رویدیم تنگستن برنزه ($\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$) است. که برای نمونه پخت شده در دمای $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (شکل ۲d) می‌توان گفت تقریباً تمام نمونه از ذرات $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3$ تشکیل شده است.

از آنالیز اندازه‌گیری طیف عبور پخشی برای مقایسه ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها استفاده شد. در شکل (۳) طیف جذبی نانوذرات ساخته شده قبل و پس از پخت هیدروژنی در دماهای مختلف آورده شده است. مشاهده می‌شود نانوذرات ساخته شده پس از پخت هیدروژنی ویژگی‌های اپتیکی جالب توجهی از خود نشان می‌دهند. به طوری که می‌توان گفت پخت هیدروژنی تا دمای $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ تاثیری بر ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات ندارد، و این نانوذرات جذب اپتیکی ضعیفی در طول موج‌های بالاتر از 420 nm از خود نشان می‌دهند.



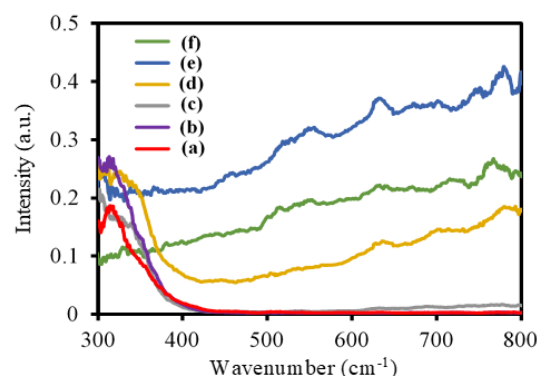
شکل ۳: (a) الگوهای پراش پرتوی ایکس و (b) تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه ساخته شده قبل از پخت در محیط هیدروژن (RT)، و پس از پخت در محیط هیدروژن در محدوده دمایی $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

پیک‌های مذکور به ترتیب به حضور پیوند P-O در ترکیب PO_4 ، پیوند W=O، پیوند W-O-W مشترک بین سه اتم تنگستن، پیوند W-O-W مشترک بین دو اتم تنگستن و ارتعاشات O-P-O نسبت داده می‌شود [۲۵، ۲۶]. نتایج بدست آمده برای نمونه‌های پخت شده تا دمای $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد پخت تا این محدوده دمایی باعث تغییر چندانی در شدت پیک‌های جذبی ساختار کگین نمی‌شود. اما برای نمونه پخت شده در دمای $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ پیک‌های مربوط به ساختار کگین حذف شده و یک پیک پهن در محدوده عدد موج $1100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است، که به پیوندهای مربوط به تنگستن-اکسیژن در ساختار تنگستن برنزه نسبت داده می‌شود [۲۷].

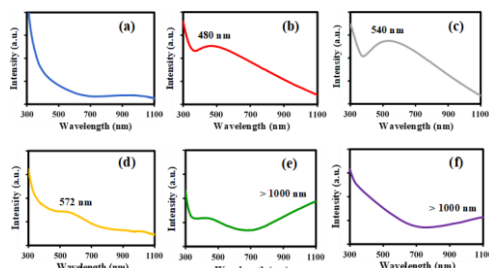
در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات ساخته شده قبل و بعد از پخت هیدروژنی در دماهای $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ آورده شده است.

این در حالی است که جذب نوری نانوذرات پخت شده در دماهای بالاتر از 400°C در طول موج‌های بالاتر از 420 nm به شدت افزایش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت نانوذرات پخت شده در دمای 600°C بهترین جذب نوری را در منطقه طول موجی بالاتر از 420 nm از خود نشان می‌دهد (شکل ۳e). افزایش جذب اپتیکی برای نانوذرات پخت شده در محیط هیدروژن در مقایسه با نانوذرات POM به احیای این ترکیب و تشکیل فاز تنگستن برنزه روییدیم نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در گزارش‌های قبلی ارایه شده است نانوذرات اکسید تنگستن برنزه جذب اپتیکی بالایی به خصوص در ناحیه‌های مادون قرمز نزدیک از خود نشان می‌دهند [۲۷]. از طرف دیگر، جذب اپتیکی بالاتر نمونه ترکیبی $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3/\text{POM}$ (پخت شده در دمای 600°C) در مقایسه با نانوذرات تنگستن برنزه خالص (پخت شده در دمای 700°C) به برهمکنش قوی بین دو فاز POM و تنگستن برنزه نسبت داده می‌شود [۲۳، ۲۴]. با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد نانوذرات ترکیبی $\text{Rb}_{0.28}\text{WO}_3/\text{POM}$ ساخته شده قابلیت بالایی برای استفاده به عنوان جذب کننده قسمت مادون قرمز نزدیک تابش الکترومغناطیس در فرآیند گرمانوری را دارند.

گرمانوری است. بنابراین در این قسمت قصد داریم جذب اپتیکی محلول آبی نانوذرات را اندازه‌گیری کنیم. طیف جذبی نانوذرات محلول در آب با غلظت 0.3 mg/mL در شکل (۴) آورده شده است. همان‌طور که گفته شد مهمترین ویژگی نانوذرات برای استفاده در فرآیند گرمانوری جذب اپتیکی بالا در طول موج‌های بالاتر از 800 nm است. در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نمونه قبل از پخت در محیط هیدروژن جذب اپتیکی ضعیفی در محدوده طول موج‌های مرئی و مادون قرمز نزدیک از خود نشان می‌دهد. با این حال نانوذرات پخت شده جذب بالاتری در محدوده طول موج‌های بالاتر از 420 nm را از خود نشان می‌دهند و در طیف جذبی نانوذرات پخت شده در دماهای 300°C و 400°C به ترتیب قله‌های جذبی در طول موج‌های 480 nm و 540 nm مشاهده می‌شود قله جذبی نانوذرات پخت شده در دماهای بالاتر از 600°C در طول موج‌های بالاتر از 800 nm قرار گرفته است، که نشان‌دهنده قابلیت این نانوذرات به عنوان عامل گرمایشی در فرآیند گرمانوری هستند. گزارش‌های اخیر نشان می‌دهد استفاده از موادی با قابلیت جذب بالا در ناحیه مادون قرمز نزدیک با طول موج‌های جذبی بلندتر (محدوده طول موجی بزرگتر از 900 nm)، به دلیل نفوذ عمیق‌تر درون بافت‌ها، کارایی بهتری در فرآیند گرمانوری دارند [۱۰]. بنابراین می‌توان گفت نانوذرات پخت شده در دماهای بالاتر از 600°C می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای فرآیند گرمانوری در تخریب حرارتی مولکول‌ها باشند.



شکل ۳: طیف‌های جذب UV-Vis از نانوذرات ساخته شده، (a) قبل و پس از پخت هیدروژنی در دمای 300°C ، (b) 400°C ، (c) 500°C ، (d) 600°C ، (e) 700°C و (f) 800°C .



شکل ۴: طیف‌های جذب UV-Vis محلول نمونه ساخته شده،

(a) قبل و پس از پخت هیدروژنی در دمای 300°C ، (b) 400°C ، (c) 500°C ، (d) 600°C ، (e) 700°C و (f) 800°C .

همان‌طور که در مقدمه ذکر شد یکی از اهداف نانوذرات ساخته شده استفاده از ویژگی جذب اپتیکی بالای این نانوذرات در جذب قسمت مادون قرمز نزدیک در فرآیند

- [2] K. Deng, C. Li, S. Huang, B. Xing, D. Jin, Q. Zeng, Z. Hou, J. Lin, *Small*, **13**, 2017, 1702299.
- [3] N. Fernandes, C.F. Rodrigues, A.F. Moreira, and I.J. Correia, *Biomaterials Science*, **8**, 2020, 2990.
- [4] A.B. Bucharskaya, N.G. Khlebtsov, B.N. Khlebtsov, G.N. Maslyakova, N.A. Navolokin, V.D. Genin, E.A. Genina, V.V. Tuchin, *Materials*, **15**, 2022, 1606.
- [5] Y. Zhang, D. Guo, and R. Li, *Journal of Solid State Chemistry*, **306**, 2022, 122768.
- [6] X. Huang, W. Zhang, G. Guan, G. Song, R. Zou, J. Hu, *Accounts of Chemical Research*, **50**, 2017, 2529.
- [7] S. Sargazi, E.R. Simge, S.S. Gelen, A. Rahdar, M. Bilal, R. Arshad, N. Ajalli, M.F.A. Khan, S. Pandey, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **75**, 2022, 103605.
- [8] N.U. Khan, J. Lin, M.R. Younas, X. Liu, and L. Shen, *Cancer Nanotechnology*, **12**, 2021, 1.
- [9] M. Alrahili, R. Peroor, V. Savchuk, K. McNear, A. Pinchuk, *Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 2020, 4755.
- [10] C. Xu, K. Pu, *Chemical Society Reviews*, **50**, 2021, 1111.
- [11] Y. Ren, D. Feng, Z. Yan, Z. Sun, Z. Zhang, D. Xu, C. Qiao, Z. Chen, Y. Jia, S.C. Jun, S. Liu, *Chemical Engineering Journal*, **453**, 2022, 139875.
- [12] X. Zhang, H. Zu, Y. Guo, Q. Liu, Z. Liu, C. Hu, *ChemNanoMat*, **6**, 2020, 1407.
- [13] A.V.P. Kumar, S.K. Dubey, S. Tiwari, A. Puri, S. Hejmady, B. Gorain, P. Kesharwani, *International Journal of Pharmaceutics*, **606**, 2021, 120848.
- [14] S. Ran, J. Liu, F. Shi, C. Fan, B. Chen, H. Zhang, L. Yu, S.H. Liu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **174**, 2018, 342.
- [15] B. Zheng, Z. Han, G. Wu, Y. Liu, C. Liu, F. Ma, *Materials Letters*, **212**, 2018, 194.
- [16] L. Chao, C. Sun, J. Dou, J. Li, J. Liu, Y. Ma, L. Xiao, *Nanomaterials*, **11**, 2021, 731.
- [17] S. Yin, Y. Asakura, *Tungsten*, **1**, 2019, 5.
- [18] L. Chao, L. Bao, W. Wei, O. Tegus, *Solar Energy*, **190**, 2019, 10.
- [19] W. Guo, C. Guo, N. Zheng, T. Sun, S. Liu, *Advanced Materials*, **29**, 2017, 1604157.
- [20] W. Xu, Z. Meng, N. Yu, Z. Chen, B. Sun, X. Jiang, M. Zhu, *RSC Advances*, **5**, 2015, 7074.
- [21] G. Liu, F. Kong, J. Xu, R. Li, *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 2020, 10342.
- [22] B. Shen, S. Ding, Y. Wang, L. Lu, H. Yang, *Solar Energy*, **230**, 2021, 401.
- [23] N. Tahmasebi, S. Madmoli, *RSC advances*, **8**, 2018, 7014.
- [24] T. Liu, B. Liu, J. Wang, L. Yang, X. Ma, H. Li, Y. Zhang, S. Yin, T. Sato, T. Sekino, Y. Wang, *Scientific Reports*, **6**, 2016, 1.
- [25] N. Tahmasebi, S. Mirzavand, A. Hakimyfar, S. Barzegar, *Advanced Powder Technology*, **30**, 2019, 257.
- [26] H. Yang, X. Liu, S. Sun, Y. Nie, H. Wu, T. Yang, S. Zheng, S. Lin, *Materials Research Bulletin*, **78**, 2016, 112.
- [27] X.J. Huang, J. Bao, Y. Han, C.W. Cui, J.X. Wang, X.F. Zeng, J.F. Chen, *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 2018, 7783.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات خالص ترکیبی $Rb_{0.28}WO_3/POM$ با روش ساده تخریب حرارتی و با کمک پخت در محیط احیاء کننده هیدروژن ساخته شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد با پخت نانوذرات POM در محیط هیدروژنی و در دماهای بالاتر از $300^\circ C$ ، فاز کریستالی تنگستن برنزه در ترکیب نانوذرات ظاهر شده و باعث تشکیل فاز ترکیبی $Rb_{0.28}WO_3/POM$ می‌شود. که با پخت در دماهای بالاتر بر شدت فاز تنگستن برنزه افزوده شد. به طوری که فاز کریستالی نانوذرات پخت شده در دمای $700^\circ C$ به صورت فاز خالص تنگستن برنزه است. بررسی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد نانوذرات پخت شده در محیط هیدروژن تاثیر زیادی بر جذب اپتیکی در ناحیه‌های مرئی و مادون قرمز نزدیک دارد، به طوری که در طیف جذبی نانوذرات پخت شده در دماهای $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $500^\circ C$ به ترتیب یک قله جذب در طول موجی 480 nm ، 540 nm و 572 nm مشاهده شد، که این قله جذبی برای نانوذرات پخت شده در دماهای بالاتر به سمت طول موج‌های بالاتر از 1000 nm شیف‌ت پیدا کرده است. با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد نانوذرات ترکیبی ساخته شده قابلیت استفاده به عنوان عامل گرمایشی در فرآیند گرمانوری در تخریب حرارتی مولکول‌ها تحت تابش‌هایی با طول موج‌های بالا را دارا می‌باشند.

مراجع

- [1] R.L. Siegel, K.D. Miller, S.A. Fedewa, D.J. Ahnen, R.G. Meester, *Journal for Clinicians*, **67**, 2017, 1773.