

مقایسه روش‌های تولید نانوذرات نقره

آزاده تجردی^۱، عسل کیازاده^۲

۱. عضو هیئت علمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲. کارشناسی ارشد دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

نانوذرات نقره عمدتاً، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند در مصارف الکترونیکی، نوری، دارویی و بهداشتی و کاتالیتیکی کاربرد فراوان دارند. بنابراین سنتز این ذرات از اهمیت بسزایی برخوردار است. در واقع نانوذرات نقره برای عوامل بیماری‌زا یک سم تلقی می‌شوند؛ در حالی که برای بدن انسان، غذاها و بافت‌ها بی‌ضررند. در این گزارش مقایسه مختصری بین روش‌های سنتز نانوذرات شامل روش‌های سنتز فاز بخار، فتولیز، الکتروشیمی و کاهش شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته‌است و روشی بسیار مناسب برای سنتز نانوذرات نقره به وسیله موج مایکروویو در محیط الکلی پیشنهاد شده‌است. به منظور داشتن ذرات نقره در گستره نانومتر از پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان پایدارکننده استفاده شده‌است. سرعت واکنش کاهش یون‌های نقره با متانول بسیار پایین است؛ اما واکنش در مایکروویو در زمان بسیار کوتاه‌تری انجام‌پذیر است.

کلمات کلیدی: نانوذره، نقره، مایکروویو، کاهش شیمیایی

۱. مقدمه

محققان و دانشمندان علم مواد و فیزیک بر این باورند که بسیاری از خواص فیزیکی مواد، ارتباط تنگاتنگی با ریزساختار ماده به مفهوم گسترده آن، آرایش اتم‌ها (ساختار اتمی)، ترکیب شیمیایی و اندازه یک جامد در یک، دو یا سه بعد دارد. بدیهی است که با پذیرفتن چنین اصلی، انتظار تغییر خواص فیزیکی یک جامد را در اثر تغییر یافتن یکی از پارامترهای فوق داشته باشیم.

در ارتباط با نانومواد گزارش‌های متعددی در خصوص تغییرات خواص فیزیکی در اثر کاهش اندازه ذرات ارائه شده است که وقوع چنین پدیده‌هایی پرسش‌های بسیار زیادی را برای دانشمندان علوم مختلف طرح نموده است؛ لذا با توجه به کاربردهای بسیار جالبی که نانومواد دارند، تلاش‌های زیادی برای درک پدیده‌های نوظهور حاصل از کاهش اندازه، در حال انجام است.

به طور کلی در یک تقسیم‌بندی عمومی، محصولات نانومواد شامل موارد زیر است:

● نانوذرات؛

● نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها؛

● نانو لایه‌ها.

کاربرد نانوذرات معمولاً به عنوان پیش ماده و یا اصلاح ساز پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی یا فرایندهای بیولوژیکی است و نانولوله‌ها با خواص الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی، کارایی‌های گوناگونی دارند. در مورد فیلم‌ها که بر روی سطح یک زیرپایه ساخته شده‌اند کاربردهایی نظیر نانو پوشش‌های حفاظتی برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی، افزایش سختی سطوح و حفاظت در مقابل عوامل مخرب محیطی و کاربردهای الکترونیکی را می‌توان نام برد.

به‌طور کلی، طی دو روش بالا به پایین و پایین به بالا می‌توان نانوذرات را تولید کرد. در روش نخست ذرات طی مراحل آسیاب شدن به دست می‌آیند [۲-۱] و در روش دوم سنتز ذرات با روش‌های الکتروشیمی، سنتز فاز بخار، روش

فتولیز و کاهش شیمیایی و ... صورت می‌پذیرد [۳-۶].

اما به لحاظ تاریخچه، در واقع می‌توان چنین گفت که علم ذرات فلز، با آزمایش‌های مایکل فاراده آغاز شد. فاراده به روش احیا، نانوذرات طلا با ابعاد سه تا ۳۰ نانومتر را از محلول تترا کلرو آنورات ($AuCl_4$) ایجاد کرد. وی در این روش از فسفر به عنوان کاهنده استفاده کرد. بعد از فاراده با پیشرفت فناوری و پدید آمدن دستگاه‌های گوناگون، ذرات فلزی متفاوتی با اندازه‌های گوناگون سنتز شدند. گزارش‌های اخیر سهم گسترده‌ای در زمینه تولید نانوذرات فلزی داشتند و مطالعات فراوانی تاکنون در زمینه هسته گذاری و رشد بلور و انباشتگی ذرات صورت پذیرفته است. سنتز شیمیایی نانوذرات نقره اخیراً مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است؛ زیرا نانوذرات نقره به‌طور عمده و به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند، کاربردهای فراوانی از قبیل کارایی الکترونیکی و نوری، بهداشتی و کاتالیتیکی دارد [۷].

۲. سنتز فاز بخار نانوذرات

در سنتز فاز بخار نانوذرات، شرایط به گونه‌ای ایجاد می‌شود که مخلوط فاز بخار به‌طور دینامیکی ناپایدار باشد تا مواد به‌صورت جامد در اندازه نانو تهیه شوند، بنابراین ایجاد بخار فوق اشباع در اینجا حائز اهمیت است که این مسئله به دانش شیمی بخار اشباع بر می‌گردد. مستقیم‌ترین روش برای به دست آوردن بخار فوق اشباع این است که یک جامد را حرارت دهیم تا به‌صورت بخار در یک گاز پایه درآید، سپس با یک گاز سرد آن را مخلوط کنیم تا دمای آن کاهش یابد. این روش، جهت تولید نانوذرات فلزی بسیار مناسب است، زیرا خیلی از فلزات با یک سرعت منطقی و در یک دمای مناسب بخار می‌شوند؛ اما به دلیل میل ترکیبی بخار فلزات با اکسیژن، عمدتاً برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی مناسب‌تر است.

در این حالت، زمانی که درجه اشباع شدن کافی است و

روش‌های الکتروشیمی به منظور تولید پودرهای فلزی و یا آلیاژهای فلزی با قطر متوسط بزرگ‌تر از یک میلی‌متر استفاده شده‌است.

پیشرفت‌های اخیر در علم و فناوری هسته‌گذاری الکتروشیمیایی، سازوکار کارایی الکتروشیمی را در تولید نانوذرات توسعه داده‌است. مقالات موجود اثرات پارامترهای گوناگون چون دانسیته جریان، اورولتاژ، دما، جنس کاتد، زمان، نوع الکترولیت را بر روی اندازه، مورفولوژی و ساختار ذرات به طور کامل توضیح داده‌است [۱۰-۱۲].

نمک‌های نقره در الکترولیت‌های رایج چندان محلول نیست؛ اما بنا به مطالعات انجام شده، ذرات نقره به سهولت بر سطح کاتد می‌نشیند. تاکنون رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی بر پایه سولفات، نیترات، کلرید، برمید و یدید نقره انجام شده‌است. در تمام موارد، لایه‌ای از نقره بر روی الکتروود حاصل شد [۱۳]. البته حتی با افزودن بازدارنده‌های آلی نظیر تترایزوامیل آمونیوم سولفات، تترابوتیل آمونیوم سولفات و آنیلین نیز توزیعی از ذرات پراکنده ایجاد نشد، اما در نهایت، ذرات نقره با افزودن ژلاتین به دست آمد و به وسیله سدیم تیوسولفات فعال شد. یکی از روش‌های کاربردی در سنتز نانوذرات فلزی طی روش الکتروشیمی، الکتروپالس است؛ این روش بر پایه استفاده از الکتروشیمی پالسی و شیمی صوت است و نیاز به تجهیزات بالایی دارد [۱۴].

۵. سنتز نانوذرات نقره از طریق کاهش شیمیایی

به طور کلی، به روش شیمیایی از طریق کاهش نمک‌های فلزات در حضور یک پایدارکننده که می‌تواند یک پلیمر و یا سورفکتانت و... باشد، می‌توان نانوذرات فلزات را با کنترل اثرات هم‌زدن، دما، pH در اندازه‌های متفاوت داشت که مطالعات گسترده‌ای بر مبنای کاهش نمک‌های گوناگون نقره جهت سنتز نانوذرات نقره انجام شده‌است [۱۵-۲۲].

واکنش‌های کاهش شیمیایی با وجود سهولت دارای معایبی نیز هست. عمده‌ترین مسئله‌ای که در این واکنش‌ها مطرح است زمان انجام واکنش است که عموماً بسیار طولانی

در صورتی که نسبت سینتیکی انجام واکنش به متراکم شدن اجازه بدهد، ذرات به طور همگن هسته‌گذاری می‌کنند و بعد از یک بار مرحله هسته‌گذاری، بخار فوق اشباع باقی مانده به وسیله متراکم شدن و با واکنش بر روی ذرات ایجاد شده، باعث رشد ذره‌ها شده، پس مرحله رشد ذره بیش از هسته‌گذاری اتفاق می‌افتد [۸]. بنابراین، جهت تولید ذرات کوچک اقدامات زیر به ترتیب مورد نیاز است:

اولین کار، تولید یک بخار فوق اشباع از ماده مذکور است که به موجب آن یک هسته‌گذاری مناسب صورت پذیرد. سپس بلافاصله باید سیستم را خاموش کرد که این کار با برداشتن منبع تولید بخار فوق اشباع یا با کاهش سینتیک واکنش، امکان‌پذیر است؛ بنابراین در اینجا از رشد ذرات جلوگیری می‌شود. در بسیاری از موارد، این مرحله بسیار سریع یعنی در حد میلی ثانیه صورت می‌گیرد.

۳. فتولیز یا روش پرتو کافت گاما

سنتز نانوذرات فلزی و کلاسترها به روش پرتو کافت γ بدین گونه است که در این روش، محلول آبی نمک فلزی مربوطه - نیترات نقره - را در معرض اشعه γ قرار می‌دهیم. طی این جریان، از رادیولیز آب الکترون‌های هیدراته و اتم‌های هیدروژن به وجود می‌آیند که این گونه‌ها به صورت معرف‌های کاهنده بسیار قوی هستند و باعث کاهش یون فلز شده و عدد اکسایش فلز را به صفر می‌رسانند. به منظور ممانعت از اکسیداسیون ذرات، باید یک رباینده رادیکال هیدروکسیل مانند پروپان ۲- آل قبل از تابش دهی اضافه شود. البته برای سنتز نانوذرات نقره از پایدارکننده‌هایی همچون PVP استفاده می‌شود تا مانع لخته شدن و تجمع ذرات شود. میزان پلیمر مصرفی با غلظت یون نقره ارتباط مستقیم دارد و در هر مرحله نیاز به بهینه‌سازی است [۹].

۴. روش الکتروشیمی

نانوذرات فلزی را می‌توان از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی نیز تهیه کرد. بیش از ۷۰ سال است که از

به نسبت یکنواخت و هموزنی تولید می‌شوند و همچنین می‌توانیم با کنترل شرایط، مقادیر زیادی از نانوذرات را داشته باشیم. اما به لحاظ تجهیزات، سنتز فاز بخار و فتولیز در مقایسه با روش‌های دیگر بسیار پرهزینه‌تر هستند، همچنین واکنش‌های الکتروشیمی نیز از واکنش‌های کاهش شیمیایی پیچیده‌تر بوده و در بعضی از موارد ایجاد توزیع پراکنده و یکنواخت از ذرات، کار بسیار دشواری است. در تمام روش‌های سنتز ذکر شده، از شواهد مهم تشکیل ذرات نقره در مقیاس نانو، وجود نوار جذبی پهنی در ناحیه مرئی است. در واقع نقره در مقیاس نانو ویژگی‌های خاص نوری از خود نشان می‌دهد که دلیل ایجاد این پیک، برانگیختگی دسته جمعی الکترون‌های آزاد در ذرات ریز است. البته در صورتی که غلظت نیترات نقره یا پیش ماده‌ای که استفاده می‌شود، زیاد باشد و ذرات درشت نقره تشکیل شوند اثری از پیک جذبی نخواهیم داشت. طبق تئوری مای از برهم کنش نور با الکترون‌های ذرات ریز فلزی یک نوار جذبی به دست می‌آید که شکل و شدت آن به اندازه ذرات و چگونگی یکنواختی آنها، همچنین نوع حلال و تجمع و لخته شدن ذرات وابسته است.

در اینجا مختصری از نتایج حاصل برای روش کاهش شیمیایی به وسیله مایکروویو که یکی از مناسب‌ترین روش‌های ذکر شده است، آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۱) الف، مشخص است طی گذشت زمان، شدت جذب پیک در طول موج ۴۱۸ نانومتر افزایش یافته است که نشان دهنده رشد اندازه ذرات تشکیل شده است. زیرا همان‌طور که در گزارش گریجالوا و همکارانش آمده است هرچه زمان واکنش کاهش طولانی‌تر شود، مرحله رشد ذره دارای اهمیت بیشتری می‌شود و ذرات بزرگ‌تری حاصل می‌شود که نتایج آزمایش مشابه با اتیلن گلیکول در جدول (۱) آمده است. مطابق شکل، با افزایش زمان، جابه‌جایی به طول موج کوتاه‌تر قابل مشاهده است که به جذب سطحی یون‌های نقره در سطح نانوذرات مربوط است. کاهش همین یون‌ها، باعث رشد ذرات از سطح

است و در بعضی از موارد مانند واکنش‌های کاهش الکلی در حجم بالا تحت رفلاکس انجام پذیر نیست. یکی از روش‌هایی که برای سنتز نانوذرات فلزی بسیار کاربرد دارد، تولید نانوذرات فلزی طی واکنش‌های مایکروویو است [۲۳]. سنتز نانوذرات از طریق مایکروویو دارای مزیت‌های عمده زیر است:

- سریع‌تر بودن واکنش؛
- تمیزتر بودن سازوکار عمل؛
- اقتصادی‌تر بودن (به لحاظ انرژی، بسیار مقرون به صرفه است).

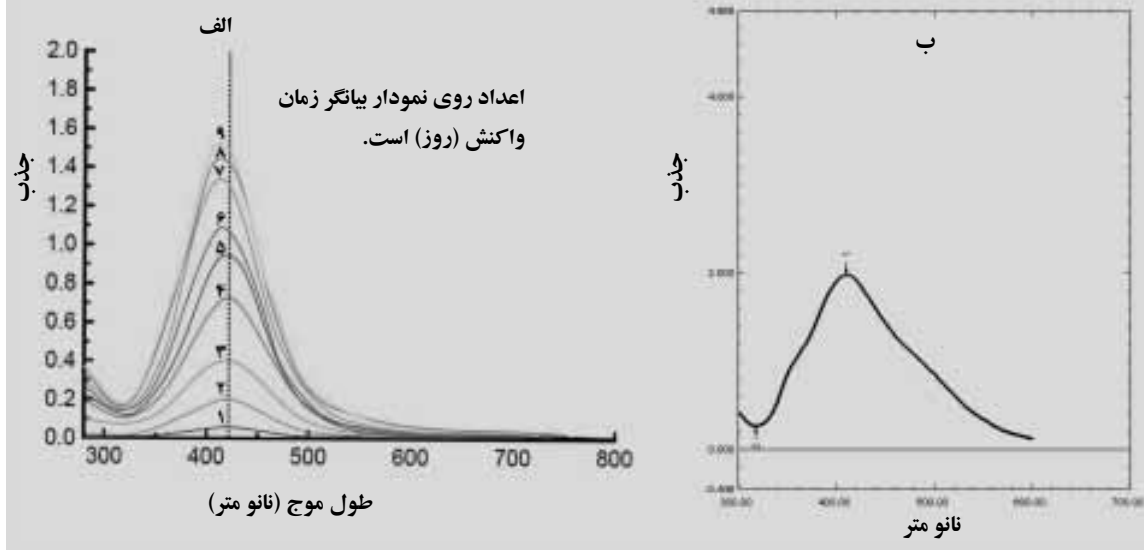
ضمناً علاوه بر موارد بالا، مهم‌ترین مزیت، در واقع تولید ذرات ریزتر با اندازه به نسبت یکنواخت‌تر است؛ چرا که مواد واکنش دهنده به‌طور یکسان و یکنواخت تحت حرارت قرار می‌گیرند و منجر به هسته‌گذاری یکنواخت و هموزن در زمان کوتاه‌تری می‌شود و اهمیت مرحله رشد ذرات بسیار کمتر خواهد شد.

نتایجی که در زیر ارائه شده است در واقع مقایسه‌ای است بین روش کاهش شیمیایی تحت رفلاکس و روش کاهش از طریق مایکروویو، که با استفاده از پیش ماده نیترات نقره و PVP ($M_w = 25000$) به عنوان معرف پایدارکننده در متانول صورت پذیرفته است. در اینجا به دلیل سرعت بسیار پایین واکنش در متانول، سنتز از طریق مایکروویو در زمان بسیار کوتاه‌تری انجام می‌شود.

۶. نتیجه‌گیری

برای تولید نانوذرات فلزی هر چه واکنش ساده‌تر و تکرارپذیرتر باشد، روش مربوطه مناسب‌تر است. زمان انجام واکنش سنتز نیز از فاکتورهای بسیار مهم تولید کاربردی نانوذرات است؛ بنابراین با در نظر گرفتن تمام این موارد، از بین روش‌های ذکر شده، واکنش کاهش یون‌های نقره در حضور یک پایدارکننده از طریق مایکروویو، به نسبت مقرون به صرفه و مناسب‌تر است. در واکنش‌های سنتز فاز بخار نیز، نانوذرات در اندازه‌های

شکل ۱. باندهای جذبی UV-Vis نانوذرات نقره الف. در طول ۳ هفته، ب. در مایکروویو در مدت زمان ۷۰ ثانیه



PVP از بهترین پایدارکننده‌ها برای تولید نانوذرات نقره است؛ البته افزایش میزان PVP رابطه مستقیمی با اندازه ذرات و یا عدم تجمع و لخته شدن ذرات ندارد، بنابراین با یک مقدار بهینه‌ای از این پلیمر، ذرات در اندازه خوبی تشکیل می‌شوند. همچنین نوع کاهنده در ریخت‌شناسی، شکل و بافت ذرات تأثیرات بسزایی دارد [۲۵].

به‌طور کلی طی روش کاهش با مایکروویو با کنترل شرایط زمانی و انتخاب انواع کاهنده‌ها در PVP می‌توان نانوذرات نقره را در اشکال و اندازه‌های مورد نظر سنتز کرد و در مصارف گوناگون به کار برد.

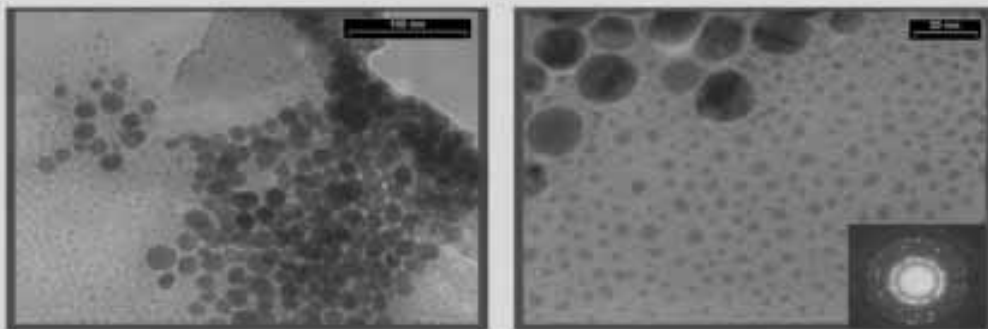
شده، بنابراین اندازه ذرات نقره با گذشت زمان بزرگ‌تر می‌شود [۲۴].

اما همان‌طور که در شکل (۱) ب، مشهود است شدت جذب نانوذرات نقره، تشکیل شده در متانول تحت مایکروویو، در طول موجی در حدود ۴۱۸ نانومتر است، ضمن اینکه تصویر TEM ذرات نقره سنتز شده در متانول نشان می‌دهد که ذرات به‌طور کامل کروی‌اند و می‌توان ذرات تشکیل شده را به دو دسته مجزا در دو اندازه کاملاً متفاوت تقسیم کرد که دسته اول ذرات بسیار ریز در حدود سه نانومتر و دسته دوم ذراتی در حدود ۱۸ نانومتر هستند (شکل ۲).

جدول ۱. نتایج حاصل از کارهای گریجالوا و همکارانش

زمان واکنش (ساعت)	ماکزیمم جذب	قطر ذرات	درصد نقره کاهیده شده
۳	۰/۱۹۹	۸/۲	۵/۱
۶	۰/۴۰۳	۸/۳۵	۱۰/۷
۹	۰/۶۶	۸/۵	۱۷/۴
۲۵	۱/۲۹۳	۹/۳	۳۲/۹
۳۷	۱/۵۱۵	۹/۷	۳۷/۹
۴۹	۱/۶۷	۱۰/۰	۲۴/۴
۵۵	۱/۷۰۳	۱۰/۱	۴۵
۶۷	۱/۸۳	۱۰/۴	۴۸/۲

شکل ۲. تصاویر TEM نانوذرات نقره تشکیل شده در متانول تحت مایکروویو



۷. منابع

- [14]. Jim V. Zoval, Rebecca M. Stiger, Peter R. Biernacki, eginald M. Penner . J. Phys. Chem. 837-844 (1996) .
- [15]. Zhong. Jie Jiang, chun-Yan Liu, Yun Liu. J. Appl Surf Sci. 135-140 (2004)
- [16]. C. Kan, W. Cai, H. Hofmeister. J. Articles. Vol. 19 (2004) .
- [17]. Minzhi Rong, M. Zhang, H. Liu, H. zeng. J. 6169-6178 Polymer (1998)
- [18]. M. Cai, J. Chen, Ji Zhou. J. Appl Surf Sci. 422-426 (2003)
- [19]. I. M. Yakutik, G. P. Shevchenko. J. Surface Science. 414-418 (2004)
- [20]. Fu-Ken Liu, Pei-Wen Huang, Tieh-Chi Chu, Fu-Hsiang Ko. J. Materials Letters (2004)
- [21]. L. Wang, X. Chen, J. Zhao, Z. Sui, W. Zhuang, Limei Xu, Ch. Kang. J. Colloids and Surfaces (2004)
- [22]. Kan-Sen Chou, Yueh-Sheng Lai. J. Materials Chem and Phys. 82-88 (2003)
- [23]. K. J. Rao. B. Vaidhyanathan, M. Ganguli , and P. A. Ramakrishnan. J. Chem mater. 882. (1999)
- [24]. A. Slistan-Grijalva , R. Herrera – Urbina , J. F. Rivas-silva , M. Avalos- Borja , F. F. Castillon-Barraze , A. Posada-Amarillas. J. Physicae (2004)
- [25] Nanostructures & Nano Materials. Guozhong Cao. Imperial college press. p: 67.
- [1] J. Keskinen , P. Ruskanen , M. Karftunen , S. P. Han-nula. J. Appl. organomet. chem. 393. (2001)
- [2] Z. He and T. H. Courtney. J. Mate. sci. eng,A315,166 (2001)
- [3] C. Y. Huang , H. J. Chiang. J. C. Huang,S. R. Sheen. J. Nanostruct. hater. 1393. (1998)
- [4] Ki Do Kim. Dae Nam Ham, Hee Taik Kim. J. Chemical engineer. (2004)
- [5] Isabel patoriza – santos and Luis M. Liz-Marzan. J. Pure appl. chem. 72. (2000)
- [6] Minmin cai, Juilin chen , Ji zhou. J. Applied surface science (2003)
- [7] Kan-sen chou , Yueh-sheng Lai. J. Material chemistry and physics (2003)
- [8] Esumi , K; Tano ,T; Torigoe,k;Meguro,k. J. Chem mater2. 564 (1990)
- [9] M. K. Temgire,s. s. joshi. J. Radiation physics and chemistry (2003)
- [10]. K. I. Popov. M. G. Pavlovic. . modern aspects of Electrochemistry. 19. Chap. 6 (1993)
- [11]. A. Calusaru, in “Electrodeposition of Metal Powders”. J. Materials Science Monographs 3. 52- 60 (1979)
- [12]. C. K. Mital, J. Electrochem. Soc. 352-362 (1973)
- [13]. G. A. Emel’Yanenko and G. G. Simulin. J. Ele-ktrokhimiya 19684. 184-187