

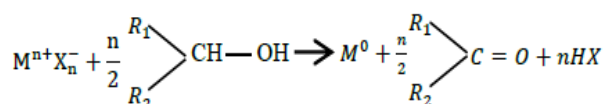
farbod_m@scu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۰/۱۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۹۰/۱۱/۱۰)

EDX SEM

در این روش، یک محلول یونی از فلز مورد نظر تهیه می‌شود. سپس با احیای یون‌های فلزی توسط یک عامل احیاگر، اتم‌های فلز شکل می‌گیرند. این اتم‌ها به علت نیروهای جاذبه و اندروالسی با تجمع در کنار یکدیگر رشد کرده و ذرات پایداری را تشکیل می‌دهند.

الکل‌ها از جمله موادی هستند که هم به عنوان حلال و هم به عنوان عامل احیاگر بر اساس واکنش زیر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]



نانو ذرات تهیه شده نسبت به مجتمع و حجیم شدن ناپایدارند و این مسئله سبب رشد آنها در یک محیط مایع می‌شود که باعث

نانوذرات فلزی به خاطر خصوصیات جالب توجه الکتریکی، اپتیکی، شیمیایی و مغناطیسی که از خود نشان داده‌اند، مورد بررسی‌های فراوان قرار گرفته‌اند [۱-۲]. نانوذرات کلئیدی فلزات نقش مهمی در تکنولوژی به خصوص در ساخت شیشه و سرامیک ایفا می‌کنند [۳]. همچنین خواص ضد باکتریایی و ضد میکروبی نانوذرات نقره کاربردهای ویژه‌ای را برای آنها رقم زده است [۴]. در سال‌های اخیر روش‌های متنوعی برای تولید این نانوذرات ارائه شده که هر کدام از این روش‌ها برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارد. احیای شیمیایی، به سبب سادگی روش تولید و همچنین توانایی کنترل شکل و اندازه نانوذرات، یکی از متداول‌ترین روش‌های ساخت این نانوذرات فلزی است [۵].

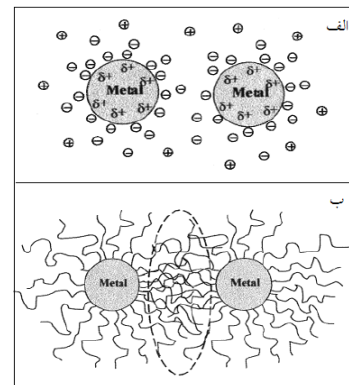
عامل پایدارساز استفاده گردید. با افزودن VTS به محلول، بخش آلی VTS یعنی گروه Vinyl با اندرکنش با نانوذرات نقره به صورت یک عامل پایدار ساز عمل می کند [۸].

به منظور بررسی اثر پارامترهای مختلف بر شکل و اندازه نانوذرات، این تحقیق در سه مرحله انجام گرفت. در مرحله اول اثر غلظت منبع نقره ($AgNO_3$)، در مرحله دوم اثر غلظت عامل پایدار ساز VTS، و در مرحله سوم میزان رشد نانوذرات با گذشت زمان با حضور و بدون حضور VTS بر شکل و اندازه نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه یابی نمونه ها (SEM و EDX) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Leo, ۱۴۵۵ VP انجام پذیرفت.

نانوذرات نقره از طریق حل کردن نیترات نقره در اتانول و احیای نقره در این محیط الکلی ساخته می شوند. برای این منظور مقدار ۳۰ ml اتانول را در یک بالون سه گردنه ریخته و سپس 2.2×10^{-5} مول ($3.37 \times 10^{-3} gr$) نیترات نقره به آن اضافه شده و روی همزن مغناطیسی قرار داده می شود تا نیترات نقره کاملاً حل شود. این مرحله حدود ۲۰ دقیقه طول می کشد. سپس 1.76×10^{-4} مول (معادل $36.8 \mu L$) از VTS توسط یک نمونه گیر به یک باره به محلول اضافه می شود.

از آنجا که VTS در حضور آب هیدرولیز می شود [۸]، باید کلیه مراحل واکنش در یک محیط عاری از رطوبت هوا یا اکسیژن صورت گیرد. برای این منظور قبل از اضافه کردن VTS به محلول، از روی محلول یک جریان گاز ازت خشک عبور داده شد تا از هیدرولیز شدن VTS جلوگیری شود. برای تصویربرداری SEM چند قطره از محلول را روی یک ورقه آلومینیومی خشک می کنیم. به این ترتیب نانوذرات نقره با اندازه متوسط 30 نانومتر تهیه شدند (نمونه اول).

برای بررسی عوامل مؤثر بر رشد و کنترل اندازه نانوذرات، در مرحله اول تحقیق بعد از تولید نانوذرات، اثر غلظت نقره بر رشد نانوذرات مورد تحقیق قرار گرفت و نمونه هایی با غلظت نقره دو برابر ($4.4 \times 10^{-4} mol$) و سه برابر مقدار حالت اولیه ($6.6 \times 10^{-4} mol$) نیز ساخته شدند (نمونه های ۲ و ۳).



شکل ۱. نمایی از روش های پایدارسازی نانوذرات. الف: پایدارسازی الکترواستاتیکی، ب: پایدار سازی به روش استقرار اجزا در فضا [۵].

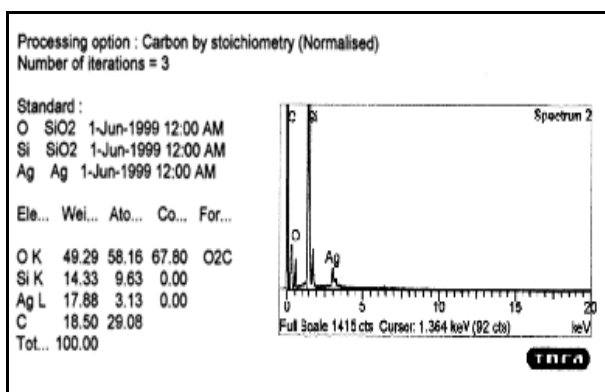
از دست دادن خواص نانویی این ذرات می شود. به همین دلیل اغلب از عوامل پایدارساز، برای جلوگیری از به هم پیوستن ذرات استفاده می شود. دو روش عمده که برای پایدارسازی نانوذرات به کار می روند پایدارسازی الکترواستاتیکی^۱ و پایدارسازی به روش استقرار اجزا در فضا^۲ می باشند. در روش اول، از ترکیبات یونی مثل هالیدها، کربوکسیلات ها و یا پلی آکسوآنیونها استفاده می شود. این ترکیبات وقتی در محلول ها حل شوند جذب سطوح ذرات فلزی شده و یک لایه دوگانه الکتریکی اطراف ذره تشکیل می دهند که باعث دافعه کولونی شده از تجمع ذرات جلوگیری می کنند. در روش دوم از ماکرومولکول هایی مثل پلیمرها و یا اولیگومرها استفاده می شود. این مولکول های بزرگ به سطوح ذرات فلزی می چسبند. با نزدیک شدن ذرات فلزی، ماکرو مولکول ها در هم تنیده شده و از به هم چسبیدن و مجتمع شدن ذرات فلزی به هم جلوگیری می کنند [۵]. شکل ۱ نمایی از این دو روش را نشان می دهد.

از ترکیبات شیمیایی گوناگونی مانند: سورفکتانت ها [۶]، تیول ها [۷]، آمین ها [۶]، گلوکز و PVP [۸] به عنوان عامل پایدارساز استفاده می شود.

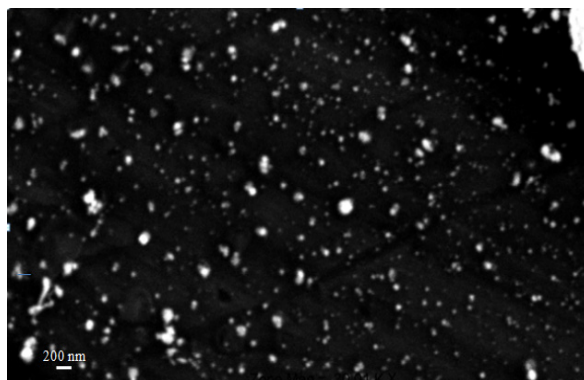
در این تحقیق نانوذرات نقره از طریق احیاء نیترات نقره در الکل تهیه شدند. همچنین از وینیل تری اتوکسی سیلان (VTS) که یک ترکیب مایع با رابطه شیمیایی $C_8H_{18}O_3Si$ است، به عنوان

۱. Electrostatic stabilization

۲. Steric stabilization

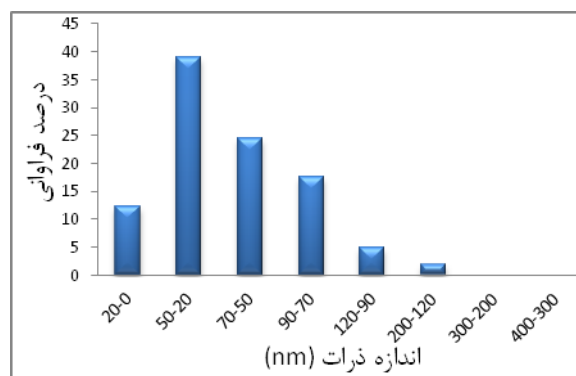


شکل ۳. آنالیز EDX نمونه ۱.



شکل ۲. تصویر SEM نانوذرات نقره (نمونه ۱).

همانند نمونه ۶ تهیه شد با این تفاوت که مقدار 1.76×10^{-4} مول از VTS به محلول اضافه گردید. با نمونه برداری از این دو محلول در زمان‌های مختلف و تهیه تصاویر SEM رشد نانوذرات با گذشت زمان، مورد بررسی قرار گرفت.



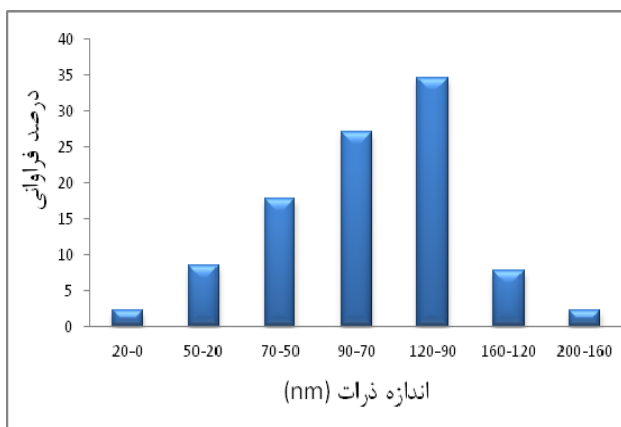
شکل ۴. توزیع اندازه ذرات نمونه ۱.

شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات تهیه شده را نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل نانو ذرات نقره با اندازه ۳۰ نانومتر و بیشتر است.

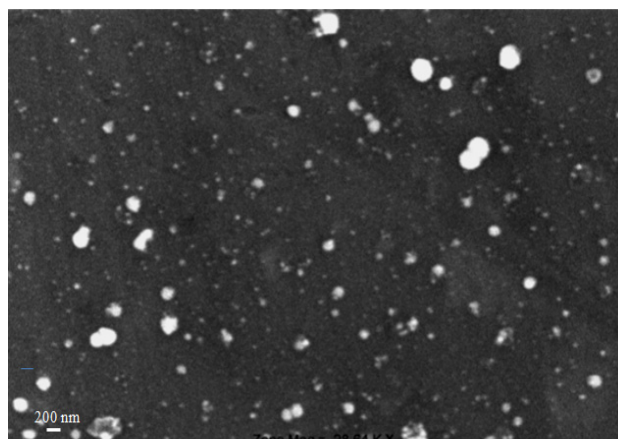
شکل ۳ آنالیز EDX نانوذرات تهیه شده را نشان می‌دهد. وجود سیلیسیوم در آنالیز EDX بیانگر اثرات پایدار ساز بر نانوذرات ساخته شده است و ذرات باقی مانده از عامل پایدار ساز، پس از خشک کردن نمونه‌ها به صورت ناخالصی روی سطح ذرات نقره باقی می‌مانند که نقطه ضعفی برای روش‌هایی که از پایدار ساز در تولید نانوذرات استفاده می‌کنند، محسوب می‌شود. شکل ۴ توزیع اندازه نانوذرات تهیه شده را نشان می‌دهد که از روی تصاویر SEM به دست آمده است. برای این منظور حدود ۱۰۰ ذره از ذرات موجود در تصویر اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات با اندازه بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر دارای بیشترین درصد فراوانی هستند. شکل‌های ۵ تا ۸ تصاویر SEM و توزیع اندازه ذرات را برای نمونه‌های با غلظت ۲ برابر و ۳ برابر نقره (نمونه‌های ۲ و ۳) نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر نسبت جرمی نیترات نقره به اتانول اندازه نانوذرات تغییر کرده است

در مرحله بعد، با دانستن این که در فاصله بین حل شدن نیترات نقره تا افزودن VTS، ذرات فرصت چسبیدن به یکدیگر را پیدا می‌کنند، هنگام ساخت نانوذرات، از همان لحظه افزودن اتانول به نیترات نقره، شروع به افزودن VTS می‌شود. دو نمونه به این ترتیب تهیه شد. برای یکی از نمونه‌ها (نمونه ۴)، مقدار 3.0 ml اتانول مطلق را در یک بالون سه گردنه ریخته و 2.2×10^{-5} مول نیترات نقره به آن اضافه شده و روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شوند. هم‌زمان با حل شدن نیترات نقره، 1.76×10^{-4} مول از VTS نیز به آرامی به محلول اضافه می‌شود. برای نمونه ۵ علاوه بر انجام مراحل نمونه ۴، پس از انحلال کامل نیترات نقره، 1.76×10^{-4} مول از VTS به محلول اضافه می‌شود.

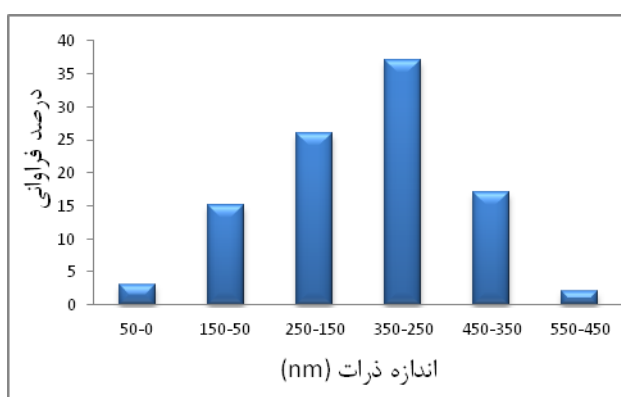
در مرحله سوم تحقیق به منظور بررسی میزان پایداری نانوذرات با گذشت زمان، دو نمونه (نمونه ۶ و ۷) تهیه شدند. در نمونه ۶ پس از اضافه کردن 2.2×10^{-5} مول نیترات نقره به 3.0 ml اتانول مطلق، به محلول VTS اضافه نمی‌شود. نمونه ۷



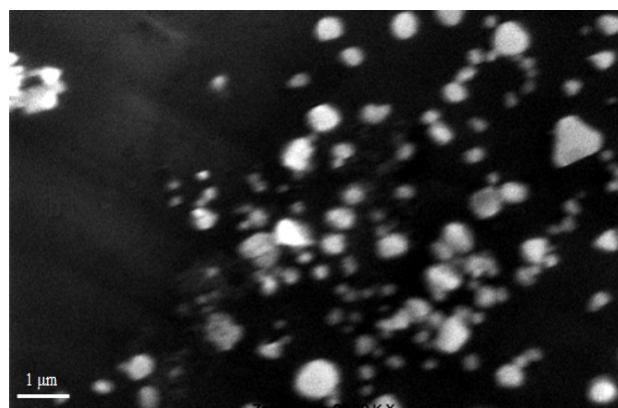
شکل ۶. توزیع اندازه ذرات نمونه ۲.



شکل ۵. تصویر SEM نمونه ۲.



شکل ۸. توزیع اندازه ذرات نمونه ۳.

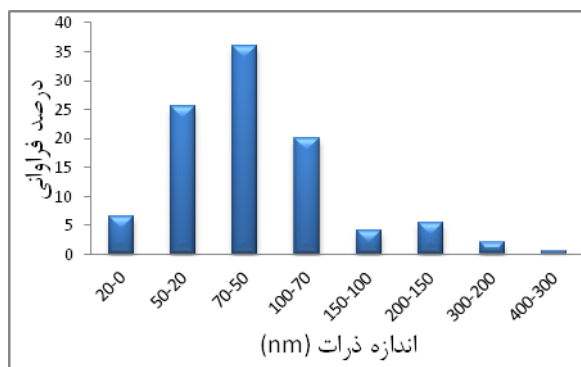


شکل ۷. تصویر SEM نمونه ۳.

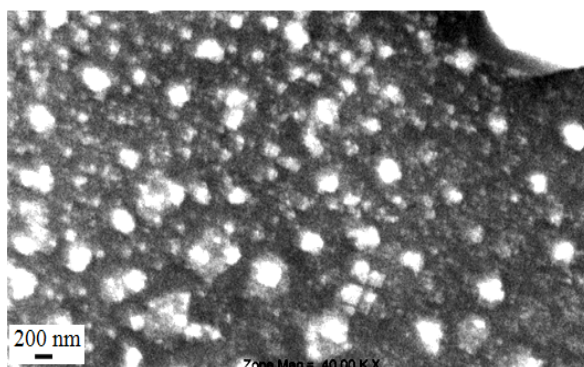
در این بخش از تحقیق اثر افزایش عامل پایدارساز بر شکل و اندازه نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌های ۴ و ۵ با افزایش مقدار VTS نسبت به نمونه اول، همان‌طور که در شرح آزمایش آمد تهیه شدند. شکل‌های ۹ و ۱۰ تصویر SEM و توزیع اندازه ذرات نمونه ۴ و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ تصویر SEM و توزیع اندازه ذرات نمونه ۵ را نشان می‌دهند.

همان‌طور که از نمودارها پیداست، اندازه ذرات تولید شده به این روش نسبت به حالت قبل (نمونه ۱) نه تنها کوچک‌تر نشده‌اند بلکه بزرگتر هم شده‌اند. ولی چنان‌که انتظار می‌رفت ذرات ناخالصی بجا مانده از VTS روی سطح نانوذرات در این حالت بیشتر است که این مطلب را آنالیز EDX تأیید می‌کند.

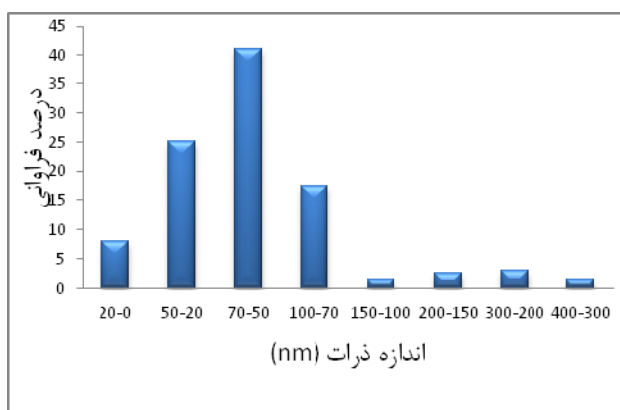
و با دو برابر شدن مقدار نقره نسبت به الکل و VTS مصرفی اولیه، بیشتر ذرات اندازه‌ای در حدود ۱۰۰ نانومتر دارند و با سه برابر شدن مقدار نقره، متوسط اندازه ذرات تا ۳۰۰ نانومتر افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که افزایش مقدار نیترات نقره به معنی تولید بیش از اندازه نانوذرات در همان زمان قبلی است و به علت جاذبه و اندروالسی ذرات ریز، سریعاً به هم می‌چسبند. بنابراین انتظار است در یک زمان خاص رشد نانوذرات بیشتر باشد. در ضمن تصاویر SEM نشان می‌دادند که با افزایش مقدار نقره، نانوذرات شکل کروی خود را از دست می‌دهند. تغییر شکل ذرات می‌تواند به این علت باشد که چون تعداد نانوذرات در محیط زیاد است ذرات ریزتر به طور یکنواخت از هر جهت جذب ذره مرکزی نمی‌شوند و لذا ذرات شکل کروی خود را از دست می‌دهند.



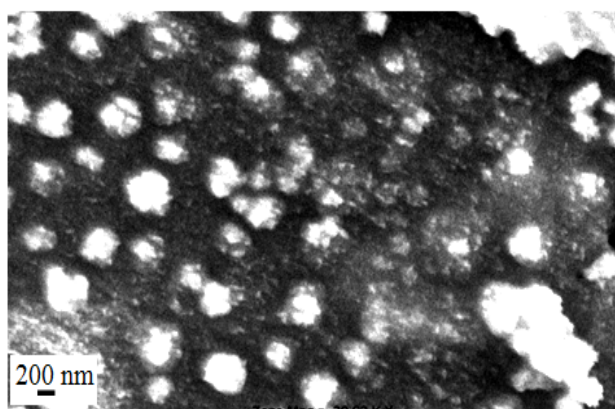
شکل ۱۰. توزیع اندازه ذرات نمونه ۴.



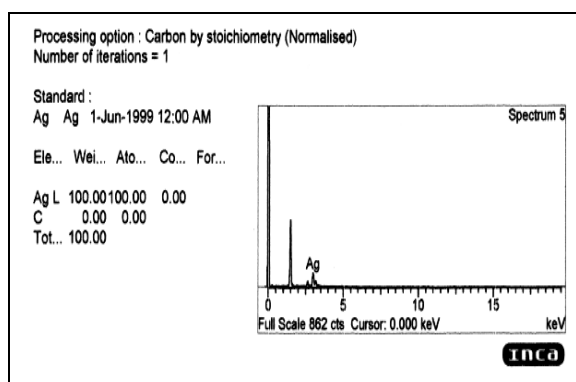
شکل ۹. تصویر SEM نمونه ۴.



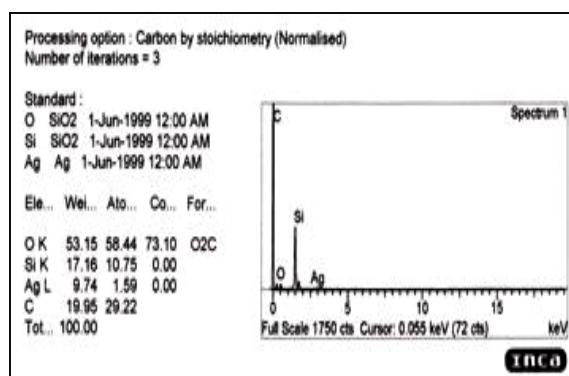
شکل ۱۲. توزیع اندازه ذرات نمونه ۵.



شکل ۱۱. تصویر SEM نمونه ۵.



شکل ۱۴. آنالیز EDX نمونه بدون VTS (نمونه ۶).

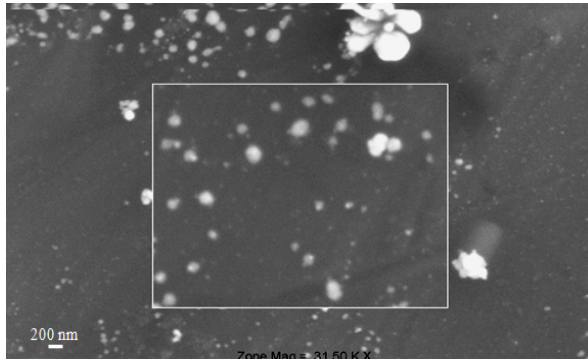


شکل ۱۳. آنالیز EDX نمونه ۵.

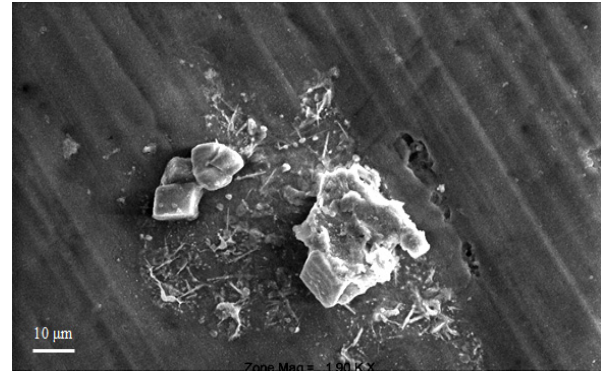
به منظور بررسی میزان پایداری نانوذرات، همان‌طور که در شرح آزمایش آمد دو سری نمونه تهیه شد. یک سری بدون حضور VTS (نمونه ۶) و سری دیگر با حضور VTS (نمونه ۷). سپس با نمونه برداری از محلول‌های حاصل بلافاصله پس از حل نیترات نقره، ۲، ۴، ۷، ۱۲ و ۲۴ ساعت بعد، رشد نانوذرات با گذشت زمان، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۴

شکل ۱۳ آنالیز EDX نمونه ۵ را نشان می‌دهد. از مقایسه با شکل ۳ درمی‌یابیم که ذرات ناخالصی به‌جا مانده روی سطح ذرات افزایش یافته است. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهند که با افزایش VTS نانوذرات شکل کروی خود را از دست می‌دهند.

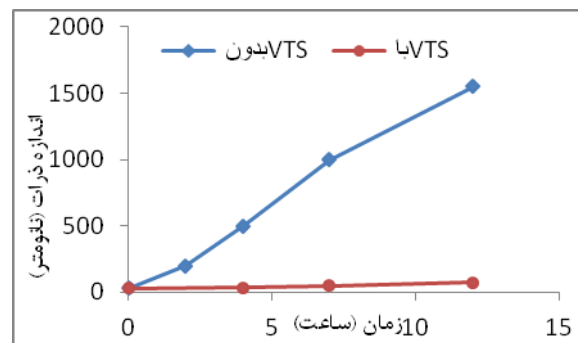
بنابراین افزایش مقدار پایدار ساز بهبودی در ریزتر شدن نانوذرات حاصل نمی‌کند و حتی عاملی منفی محسوب می‌شود.



شکل ۱۶. تصویر SEM نمونه ۷ (۲۴ ساعت بعد از ساخت).



شکل ۱۵. تصویر SEM نمونه ۶ (۲۴ ساعت بعد از ساخت).



شکل ۱۷. نمودار تغییر اندازه ذرات با گذشت زمان (نمونه‌های ۶ و ۷).

به کمک تصاویر SEM (تمام تصاویر در این مقاله آورده نشده‌اند) می‌توان نمودار میانگین اندازه ذرات بر حسب زمان را رسم نمود. شکل ۱۷ نمودار اندازه ذرات ساخته شده بر حسب زمان (تا ۱۲ ساعت بعد از تولید) را برای نمونه‌های بدون VTS و با VTS (نمونه‌های ۶ و ۷) نمایش می‌دهد. توجه شود که برای اندازه ذرات هر نمونه، اندازه ذراتی که دارای بیشترین درصد فراوانی هستند، در نظر گرفته شده است.

از شکل ۱۷ معلوم است که در حالت عدم استفاده از VTS با گذشت زمان به علت نیروهای جاذبه و اندروالسی با تجمع در کنار یکدیگر رشد کرده و اندازه نانوذرات به سرعت افزایش می‌یابد. این افزایش برابر با 125 nm/h می‌باشد. ولی در حضور VTS، نانوذرات اندازه خود را تا حدود زیادی حفظ می‌کنند. بنابراین می‌توان VTS را یک عامل پایدارساز خوب برای ساخت نانوذرات نقره دانست. جدول ۱ شرایط ساخت و مشخصات نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد.

آنالیز EDX نمونه بدون VTS را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، قله نقره در انرژی 3 KeV پیدا شده است که بیانگر احیای نیترات نقره و تشکیل ذرات نقره خالص است. قله دیگر که در انرژی 1.5 KeV پیدا شده، مربوط به زیر لایه آلومینیومی است. این بررسی نشان می‌دهد که بدون وجود عامل پایدارساز می‌توان ذرات نقره را کاملاً خالص تهیه نمود.

تصاویر SEM (شکل‌های ۱۵ و ۱۶) نشان می‌داد، اندازه ذرات، با گذشت زمان برای نمونه‌های بدون VTS (شکل ۱۵) به شدت تغییر کرده است، به طوری که بعد از ۲۴ ساعت، اندازه ذرات بیش از چند میکرومتر شده است. همان‌طور که از شکل ۱۶ نیز پیدا است، در حضور VTS به عنوان عامل پایدارساز، اندازه ذرات با گذشت زمان، تغییر چندانی نداشته است. در نتیجه می‌توان آن را یک عامل پایدارساز خوب برای ساخت نانوذرات نقره دانست.

با مشخص کردن اندازه ذرات نمونه‌ها در زمان‌های مختلف

جدول ۱. مشخصات نمونه‌های ساخته شده

شماره نمونه	میزان نیترات نقره (مول)	میزان پایدارساز (مول)	وجود ناخالصی ناشی از پایدارساز	اندازه متوسط ذرات (nm)	شرایط
۱	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	+	۳۰	بهینه
۲	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	+	۹۰	نیترات نقره دو برابر بهینه
۳	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	+	۲۷۰	نیترات نقره سه برابر بهینه
۴	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	+	۷۵	پایدار ساز هم زمان با افزودن نیترات نقره اضافه شد.
۵	$2,2 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-4}$	+	۷۵	پایدار ساز دو برابر بهینه
۶	$2,2 \times 10^{-5}$	بدون پایدار ساز	-	۵۰۰۰	۲۴ ساعت پس از تولید
۷	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-4}$	+	۷۵	۲۴ ساعت پس از تولید

افزایش می‌یابد. این راه مناسبی برای کنترل اندازه نانوذرات به نظر می‌رسد. در ضمن بدون حضور عامل پایدارساز نیز ذرات نقره با خلوص بالا احیا می‌شوند که در صورت نگهداری به صورت محلول، با گذشت زمان اندازه آنها حدوداً به میزان 125 nm/h افزایش می‌یابد.

نانوذرات نقره از طریق احیای نیترات نقره توسط اتانول ساخته شدند. همچنین از VTS به عنوان عامل پایدارساز استفاده گردید. تأثیر عوامل مختلف از قبیل غلظت نیترات نقره، عامل پایدارساز و گذشت زمان بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نقره نسبت به الکل و VTS، اندازه متوسط نانوذرات

5. A Roucoux, J Schulz, and H Patin, *Chem. Rev.* **102** (2002) 3757.
6. N Toshima, T Takahashi, and G Hirai, *Chem. Lett.* **8** (1985) 1245.
7. S Chen, and K Kimura, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 5397.
8. H JHah, and S M Koo, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **26** (2003) 467.

1. A Henglien, and D Meisel, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 8364.
2. N R Jana, T K Sau, and T Pal, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 115.
3. L Baia, M Baia, W Kiefer, J Popp, and S Simon, *Chem. Phys.* **327** (2006) 63.
4. Q L Feng, FZ Cui, TN Kim, and J W Kim, *J. Mater. Sci. Lett.* **18** (1999) 559.