



سنتز نانوبلورهای نقره به روش سولوترمال و مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی آن‌ها

خسروی نوری، مهدی^۱؛ شاه طهماسبی، ناصر^۱؛ عطاران کاخکی، ابراهیم^۱؛ ظهوری، غلامحسین^۳

^۱ گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

نانوبلورهای فلزی نقره با توزیع اندازه نسبتاً یکنواخت با روش سولوترمال سنتز شدند. مشخصه‌های ساختاری و اپتیکی نانوبلورهای نقره سنتز شده به وسیله اندازه‌گیری‌های TEM ، XRD و طیف‌سنجی $UV-Vis$ بررسی شدند. نتایج آنالیزهای ساختاری حاکی از تولید نانوذراتی با ساختار بلوری، شکل کروی و توزیع نسبتاً یکنواخت می‌باشد. بررسی اپتیکی نمونه نشان داد که نانوبلورهای حاصل دارای جذب بالایی در ناحیه مرئی می‌باشند.

Solvothermal Synthesis of Silver Nanocrystals and Their Structural and Optical Characterization

Khosravi-Nouri, Mehdi^{1,2}; Shahtahmassebi, Nasser^{1,2}; Attaran-Kakhki, Ebrahim¹; Zohuri, Gholamhossein³

¹ Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

² Nano Research Center of Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

³ Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

Silver metal nanocrystals with uniform size distribution were synthesized via a solvothermal process. Structural and optical characteristics of synthesized silver nanocrystals were investigated by XRD, TEM and UV-Vis spectroscopy measurements. Results of structural analysis indicated that nanoparticles were produced with crystal structure, spherical shape and uniform distribution. Optical investigation of sample showed that obtained nanocrystals have intense optical absorption in visible region.

مقدمه

سنتز نانوبلورهای نقره عمدتاً به دلیل خواص اپتیکی غیرمعمولشان که ناشی از نوسان شدید پلاسمون‌های سطحی جایگزیده می‌باشد، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱ و ۲]. به دلیل تمایل بالای کاتیون‌های نقره به کاهش، روش‌های شیمیایی متعددی به منظور آماده‌سازی نانوبلورهای نقره با اندازه، شکل و خواص سطحی گوناگون ابداع شده‌اند. برخی روش‌های قابل ذکر شامل کاهش به وسیله نور یا تابش، کاهش به کمک عامل فعال‌کننده سطحی در آب یا دیگر حلال‌های قطبی، سنتز سولوترمال، رشد کنترل شده در مایسل‌ها و ریزامولسیون‌ها، فرایندهای پلی‌الی و تجزیه گرمایی یا گرماکافت در حلال‌های غیرقطبی می‌باشند [۱۳-۳]. در روش سولوترمال می‌توان با تغییر برخی از پارامترهای تجربی از قبیل دمای واکنش، زمان واکنش، نوع حلال، نوع عامل فعال‌کننده سطح و نوع مواد اولیه، اندازه

و شکل و میزان بلورینگی نانوساختارها را کنترل نمود. در این کار پژوهشی نانوبلورهای نقره از طریق کاهش سولوترمال کاتیون‌های نقره در حلال دی متیل فرماید و تثبیت‌سازی به وسیله پلیمر پلی(وینیل پیرولیدون) به عنوان عامل فعال کننده سطح سنتز شدند. توزیع اندازه نانوبلورها به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی گردید. ساختار بلوری آن‌ها به وسیله طیف پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین طیف جذبی نانوبلورهای نقره سنتز شده به وسیله طیف سنج ماوراءبنفش بررسی شد.

روش های آزمایشی

نانوبلورهای نقره با روش یک مرحله‌ای کاهش سولوترمال یون‌های نقره در DMF در حضور پلیمر PVP سنتز شدند. درصد نسبت مولی $PVP/AgNO_3$ از عوامل مهم و تأثیرگذار بر ساختار بلوری و ابعاد نانوذرات سنتز شده می باشد [۱۴].

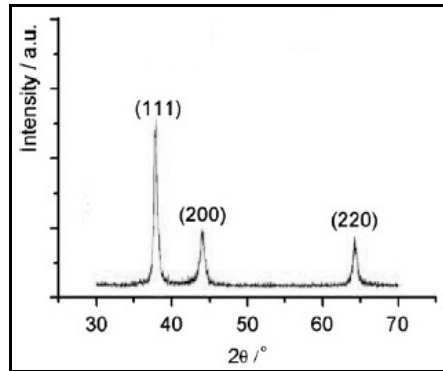
برای سنتز نانوبلورهای نقره، $AgNO_3$ (۱۰۰mM) و PVP (۱۰۰۰ mM، وزن مولکولی ۴۰۰۰۰) با نسبت مولی $PVP/AgNO_3$ ۱۰ درصد به محلول ۱mM اسید HCl در ۲۰mL DMF تحت هم زدن متوسط اضافه شدند. پس از حدود ۱۰ تا ۱۵ دقیقه هم خوردن، رنگ محلول به زرد کم رنگ (طلایی) تبدیل شد که نشانه تشکیل نانوذرات نقره در محلول بود. سپس محلول به اتوکلاو استیل منتقل گردید و برای مدت حدود ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد در کوره نگهداری شد. پس از پایان این مدت گرمادهی، نمونه به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد گردید.

به منظور حذف محصولات جانبی واکنش، پلیمر باقیمانده در محلول و نیز حلال از نمونه، حجم‌های کوچک مثلاً ۲mL از نمونه تهیه شده به روش فوق را ۳ مرتبه و هر بار با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ نموده و با آب دو بار یونیزه شستشو دادیم. کل فرایند سنتز برای دستیابی به مقادیر بیشتری از نمونه جهت مشخصه‌یابی‌های فیزیکی تکرار شد. در نهایت رسوب جامد باقیمانده از سانتریفیوژ را می‌توان هم در مقدار مناسب آب دو بار یونیزه به وسیله آلتراسونیک پراکنده نمود و هم آن را در خشک‌کن خلاء (دِگِسیِر) خشک کرد و به عنوان نمونه پودری در بررسی‌های فیزیکی مورد استفاده قرار داد.

بحث و نتایج

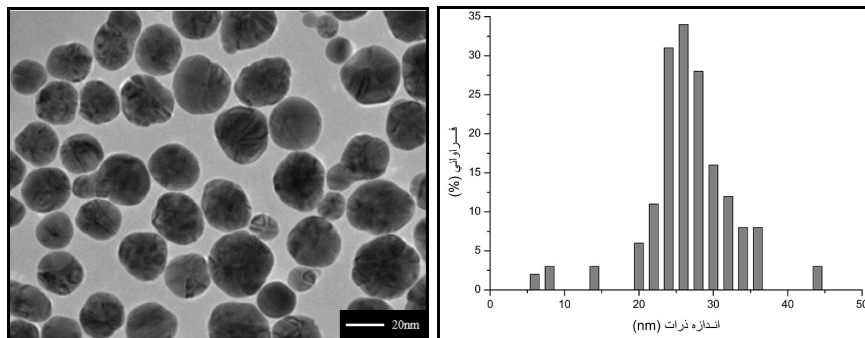
اندازه‌گیری طیف XRD برای بررسی ساختار بلوری نمونه پودری سنتز شده انجام گرفت. شکل ۱ الگوی پراش نانوبلورهای حاصل را نشان می‌دهد. سه پیک پراش مشاهده‌شده بالاتر از ۳۷ درجه در طیف XRD نمونه به بازتاب‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) نقره مربوط می‌شوند، که شکل‌گیری فلز نقره با ساختار fcc با پارامتر شبکه ۴/۰۸۶ آنگستروم را نشان می‌دهد. از مقایسه شدت پیک‌ها در می‌یابیم که پیک (۱۱۱) از دو پیک دیگر شدیدتر است، در نتیجه صفحات بلورک‌های تشکیل‌شده، در جهت (۱۱۱) زیادتر بوده و از این‌رو سمت‌گیری ترجیحی صفحات (۱۱۱) عمود بر سطح می‌باشد.

محاسبه اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه دباي-شرر و پهنای کامل در نیم‌ماکزیمم مربوط به هر پیک، مقادیر متوسط حدود ۲۲ نانومتر را برای نمونه سنتز شده به دست می‌دهد. این نتایج با داده‌های حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری که در ادامه بررسی می‌گردد همخوانی دارد.



شکل ۱: طیف XRD نانوبلورهای نقره

شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر TEM نانوذرات نقره و توزیع اندازه آن‌ها را نشان می‌دهند. با توجه به شکل و هیستوگرام توزیع ذرات می‌بینیم که نانوبلورهای سنتز شده دارای توزیع اندازه‌ای در محدوده ۲۰ تا ۳۵ نانومتر می‌باشند. همچنین تصاویر TEM نشان می‌دهد که نانوبلورهای نقره دارای شکلی کروی هستند. میان برخی از ذرات مقداری درهم‌آمیختگی مشاهده می‌شود که یا به دلیل درصد کم پلیمر مورد استفاده است و یا به علت تشکیل دانه‌های دوقلو در مرحله هسته‌سازی سنتز نانوذرات می‌باشد.



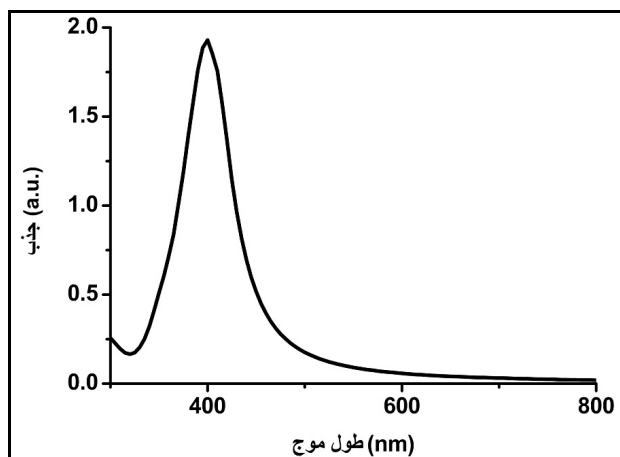
شکل ۲: تصویر TEM نانوبلورهای نقره

شکل ۳: هیستوگرام توزیع اندازه ذرات

هیستوگرام اندازه ذرات، قطر متوسط حدود ۲۶ نانومتر (قله توزیع اندازه) را برای نانوذرات نشان می‌دهد که با برازش داده‌ها به یک منحنی گوسی و محاسبه نیم‌پهنای آن می‌توان پراکندگی اندازه‌ای به مقدار ± 2 نانومتر برای آن در نظر گرفت.

نانوبلورهای فلزی معمولاً به دلیل وجود نوار تشدید پلاسمونی یک پیک جذب شدید در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی نشان می‌دهند. حضور یک پیک پلاسمونی در طیف جذبی محلول نانوبلورهای نقره بیانگر تولید نانوبلورهایی با هسته فلزی در طی فرایند سنتز می‌باشد. جهت بررسی اپتیکی نانوبلورهای سنتز شده، نانوذرات نقره را در آب دو بار یونیزه پراکنده کردیم که در نتیجه تشدید پلاسمونی قوی نانوذرات، محلول به رنگ زرد روشن

درآمد. شکل ۴ طیف جذبی UV-Vis محلول آبی نانوبلورهای نقره را نشان می‌دهد. یک پیک جذب شدید در حوالی ۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌گردد که به تحریک تشدید پلاسمای سطحی نانوبلورهای کروی نقره مربوط می‌شود.



شکل ۴: طیف جذبی UV-Vis محلول آبی نانوبلورهای نقره

نتیجه گیری

با استفاده از روش سولوترمال، نانوذرات نقره با ساختار بلوری و شکل کروی سنتز شدند. نتایج کار نشان می‌دهد که این روش برای سنتز نانوذرات نقره با ساختار بلوری مناسب‌تر و آسان‌تر از روش‌های متداول است که در لحظاً از گرمادهی در حمام روغن استفاده می‌شود. شکل و ابعاد نانوذرات نقره به نسبت مولی پلی (وینیل پیرولیدون)/نیترات نقره، غلظت نیترات نقره، دما و زمان واکنش بستگی دارد. در واقع اندازه نانوبلورها را می‌توان با تغییر غلظت عامل فعال‌کننده سطحی پلی (وینیل پیرولیدون) تنظیم نمود. نتایج مشخصه‌یابی‌های ساختاری و اپتیکی، تشکیل نانوذرات فلزی را با ساختار بلوری، توزیع اندازه تقریباً یکنواخت، شکل کروی و تشدید پلاسمونی قوی تأیید می‌نماید.

مرجع‌ها

1. A. Henglein, *Chem. Mater.* **10** (1998) 444.
2. Y. Yin, X. Xu, C. Xia, X. Ge, Z. Zhang, *Chem. Commun.* (1998) 941.
3. A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 9533.
4. P.L. Redmond, X. Wu, L. Brus, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 8942.
5. T.W. Roberti, B.A. Smith, J.Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 3860.
6. I. Sondi, D.V. Goia, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **260** (2003) 75.
7. L.M. Liz-Marzan, I. Lado-Tourino, *Langmuir* **12** (1996) 3585.
8. A. Taleb, C. Petit, M.P. Pileni, *Chem. Mater.* **9** (1997) 950.
9. M. Zhao, R.M. Crooks, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3379.
10. S. Ayyappan, G.N. Subbanna, R.S. Gopalan, *C.N.R. Rao, Solid State Ion.* **84** (1996) 271.
11. X.Z. Lin, X. Teng, H. Yang, *Langmuir* **19** (2003) 10081.
12. Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12671.
13. Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee, *Nano Lett.* **5** (2005) 5.
14. Masaharu Tsuji, Masatoshi Ogino, Ryoichi Matsuo, Hisayo Kumagai, Sachie Hikino, Taegon Kim, and Seong-Ho Yoon, *Cryst. Growth Des* **10** (2010) 296-301