

مقایسه ای بر روش های سنتز نانوذرات نقره

اکرم اقبالی بروجنی

عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور

akram_eghbali@yahoo.com

مجتبی فدایی

دانشجوی کارشناسی دانشگاه پیام نور

چکیده

نانوذرات نقره عمدتاً و به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای که از خود نشان می دهند در مصارف الکترونیکی، نوری، دارویی و بهداشتی و کاتالیتیکی کاربرد فراوان دارند. بنابراین سنتز این ذرات از اهمیت به سزایی برخوردار است. در واقع نانوذرات نقطه برای عوامل بیماری زا یک سم تلقی می شوند. در این مقاله مقایسه مختصری بین روش های سنتز نانوذرات شامل روشهای سنتز فاز بخار، فتولیزر، الکتروشیمی و کاهش شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است و روشی بسیار مناسب برای سنتز نانوذرات نقره به وسیله موج ماکروویو در محیط الکلی پیشنهاد شده است به منظور داشتن ذرات نقره در گستره نانومتر از پلی وینیل پیرولیدن به عنوان پایدار کننده ی استفاده شده است. سرعت واکنش کاهش یون های نقره با متانول بسیار پایین است اما واکنش در مایکروویو در زمان بسیار کوتاه تری انجام پذیر است.

واژگان کلیدی: نانوذره، نقره، مایکروویو، کاهش شیمیایی.

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 اتم ها (ساختار اتمی)، ترکیب شیمیایی به اندازه ی یک جامد در یک دو یا سه بعد دارد. بدیهی است که با پذیرفتن چنین اصلی، انتظار تغییر خاص فیزیکی به یک جامد را در اثر تغییر یافتن یکی از پارامتر های فوق داشته باشیم.

در ارتباط نانو مواد گزارش های متعددی در خصوص تغییرات خواص فیزیکی در اثر کاهش اندازه ذرات ارائه شده است که وقوع چنین پدیده هایی سوالات بسیار زیادی را برای دانشمندان علوم مختلف طرح نموده است، لذا با توجه به کاربردهای بسیار جالبی که نانومواد دارند، تلاش های زیادی برای درک پدیده های نوظهور حاصل از کاهش اندازه، در حال انجام است.

به طور کلی در یک تقسیم بندی عمومی، محصولات نانو مواد شامل موارد زیر است:

- نانوذرات
- نانوسیمها و نانو لوله ها
- نانو لایه ها

کاربرد نانو ذرات معمولا به عنوان پیش ماده و یا اصلاح ساز پدیده های فیزیک و شیمیایی از فرآورده های بیولوژیکی است و نانولوله ها با خواص الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی، کارایی های گوناگونی دارند. در مورد فیلمها که بر روی سطح یک زیرپایه ساخته شده اند کاربرد هایی نظیر نانو پوشش های حفاظتی برای افزایش سختی سطوح و حفاظت در مقابل عوامل مخرب محیطی و کاربردهای الکترونیکی را میتوان نام برد.

به طور کلی طی دو روش بالا به پایین و پایین به بالا می توان نانوذرات را تولید کرد. در روش نخست ذرات طی مراحل آسیاب شدن به دست می آیند [۲۱] و در روش دوم سنتز

ذرات با روش های الکتروشیمی، سنتز فاز بخار، روش فتولیز و کاهش شیمیایی و ... صورت می پذیرد [۳-۶].

اما به لحاظ تاریخچه، در واقع میتوان چنین گفت که علم ذرات فلز، با آزمایش های مایکل فاراده آغاز شد [۷]. فاراده به روش احیا، نانوذرات با ابعاد ۳ تا ۳۰ نانومتر را از محلول تتراکلروائورات ایجاد کرد. وی در این روش از فسفر به عنوان کاهنده استفاده کرد. بعد از فاراده با پیشرفت فناوری و پدید آمدن دستگاه های گوناگون ذرات فلزی متفاوتی با اندازه های گوناگون سنتز شدند. گزارش های اخیر سهم گسترده ای 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 نانو ذرات نقره اخیرا مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است زیرا نانوذرات نقره به طور عمده و به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای که از خود نشان می دهند، کاربردهای فراوانی از قبیل کارایی الکترونی و نوری، بهداشتی و کاتالیکی دارد. [۷]

سنتز فاز بخار نانوذرات

در سنتز فاز بخار نانو ذرات، شرایط به گونه ای ایجاد می شود که مخلوط فاز بخار به طور دینامیکی ناپایدار باشد تا مواد به صورت جامد در اندازه نانو تهیه شوند، بنابراین ایجاد بخار فوق اشباع در اینجا حائز اهمیت است که این مسئله به دانش شیمی بخار اشباع برمیگردد. مستقیما روش برای به دست آوردن بخار فوق اشباع این است یک جامد را حرارت دهیم تا به صورت 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 درامای مناسب بخار می شوند. اما به دلیل میل ترکیبی بخار فلزات با اکسیژن عمدتا برای سنتز نانوذرات اکسید فلزی مناسب تر است.

در این حالت، زمانی که درجه اشباع شد کافی است و در صورتی که نسبت سینتیکی انجام واکنش به متراکم شدن اجازه بدهد، ذرات به طور همگن هسته گذاری می کنند و بعد از یک بار مرحله هسته گذاری، بخار فوق اشباع باقی مانده به وسیله متراکم شدن و با واکنش بر روی ذرات ایجاد شده، باعث رشد ذره ها شده، پس مرحله رشد ذره بیش از هسته گذاری اتفاق می افتد [۸]. بنابراین، جهت تولید ذرات کوچک اقدامات زیر به ترتیب نیاز است:

اولین کار تولید یک بخار فوق اشباع از ماده ی مذکور است که به موجب آن یک هسته گذاری مناسب صورت پذیرد سپس بلافاصله باید سیستم را خاموش کرد که این کار با برداشتن منبع تولید بخار اشباع یا با کاهش سینتیک، واکنش امکان پذیر است. بنابراین در اینجا از رشد ذرات جلوگیری می شود. در بسیاری از موارد این مرحله بسیار سریع یعنی در حد میلی ثانیه صورت می گیرد.

فتولیز یا روش پرتو بافت گاما

سنتز نانوذرات فلزی و کلاستورها به روش پورتوکافت بدین گونه است که در این روش محلول آب نمک فلزی مربوطه-نیترات نقره- را در معرض اشعه ی قرار می دهیم .

طی این جریان از رادیولیز آب الکترون های هیدرات و اتمهای هیدروژن به وجود می آیند که این گونه ها به صورت معرف های کاهنده بسیار قوی هستند و باعث کاهش و فلز شده و عدد اکسایش فلز را به صفر می رسانند. به منظور ممانعت از اکسیداسیون ذرات، باید یک رباینده رادیکال هیدروکسیل مانند پروپان - ۲-ال قبل از تابش دهی اضافه شود. البته برای سنتز نانوذرات نقره از پایدارکننده هایی همچون پلیمرهای PVP استفاده می شود تا مانع لخت شدن و تجمع ذرات شود. میزان پلیمر مصرفی یا غلظت یون نقره ارتباط مستقیم دارد و در هر مرحله نیاز به بهینه سازی است [۹].

روش الکتروشیمی

نانوذرات فلزی را می توان از طریق واکنش های الکتروشیمیایی نیز تهیه کرد. بیش از ۷۰ سال است که از روش های الکتروشیمی به منظور تولید پودرهای فلزی و یا الیازهای فلزی به قطر متوسط بزرگ تر از یک میلی متر استفاده شده است.

پیشرفت های اخیر در علم و فناوری هسته گذاری، الکتروشیمیایی، ساز و کار کارایی الکتروشیمی را تولید به نانوذرات توسعه داده است. مقالات موجود اثرات پارامترهای گوناگون چون دانستیه جریان، اورولتاژ، دما، جنس کاتد، زمان، نوع الکترولیت را بر روی اندازه، مورفولوژی و ساختار ذرات به طور کامل توضیح داده است [۱۰-۱۲].

نمک های نقره در الکترولیت های رایج چندان محلول نیست. اما بنا به مطالعات انجام شده، ذرات نقره به سهولت بر سطح کاتد می نشینند. تاکنون رسوب گذاری الکتروشیمی بر پایه ی سولفات، نیترات، کلرید، برمید و یدید نقره انجام شده است. در تمام موارد، لایه ای از نقره بر روی الکتروود حاصل شد [۱۳]. البته حتی با افزودن بازدارنده های آلی نظیر تترالیز امونیوم سولفات، تتراپتیل امونیوم سولفات و انیلین نیز توزیعی از ذرات پراکنده ایجاد نشد، اما در نهایت، ذرات نقره با افزودن ژلاتین به دست آمد و به سدیم تیوسولفات فعال شد. یکی از روش های کاربردی سنتز نانو ذرات فلزی طی روش الکتروشیمی، الکتروپالس است. این روش به پایه ی استفاده از الکتروشیمی پارسی و شیمی صوت است و نیاز به تجهیزات بالایی ندارد [۱۴].

سنتز نانو ذرات نقره از طریق کاهش احیا

به طور کلی به روش شیمیایی از طریق کاهش نمک های فلزات در حضور یک پایدار کننده که می تواند یک پلیمر و یا سورفکتانت و ... باشد، می توان نانوذرات فلزات را با کنترل اثرات هم زدن دما، PH، در اندازه های متفاوت داشت که مطالعات گسترده ای بر مبنای نمک های گوناگون نقره جهت سنتز نانو ذرات نقره انجام شده است. [۱۵-۲۲]

واکنش های کاهش شیمیایی با وجود سهولت دارای معایبی نیز هست. عمده ترین مسئله ای که در این واکنش ها مطرح است زمان انجام واکنش است که عموماً بسیار طولانی است و در بعضی از موارد مانند واکنش های کاهش الکلی در حجم بالا تحت رفلاکس انجام پذیر نیست. یکی از روش هایی که برای سنتز نانوذرات فلزی بسیار کاربرد دارد تولید نانوذرات فلزی طی واکنش های میکروویو است. [۲۳]

سنتز نانو ذرات از طریق میکروویو دارای مزیت های عمده زیر است:

-سرّیع تر بودن واکنش

-تمیزتر بودن ساز و کار عمل

-اقتصادی تر بودن (به لحاظ انرژی ، بسیار مقرون به صرفه است).

ضمناً علاوه بر موارد بالا، مهم ترین مزیت، در واقع تولید ذرات ریز تر با اندازه به نسبت یکنواخت تر است؛ چرا که مواد واکنش دهنده به طرو یکسن و یکنواخت تحت حرارت قرار می گیرند و منجر به هسته گذاری یکنواخت و هموزن در زمان کوتاه تری می شود و همین مرحله رشد ذرات بسیار کمتر خواهد شد.

نتایجی که در زیر ارائه شده است در واقع مقایسه ای است بین روش کاهش شیمیایی تحت رفلاکس و روش کاهش دهنده از طریق میکروویو، که با استفاده از پیش ماده نیترات نقره و پلیمر PVP ($M_w=25000$) به عنوان معرف پایدار کننده در متانول صورت پذیرفته است. در اینجا به دلیل سرعت بسیار پایین واکنش در متانول، سنتز از طریق میکروویو در زمان بسیار کوتاه تری انجام می شود.

نتیجه گیری

در واکنش های سنتز فاز بخار نیز، نانوذرات در اندازه های به نسبت یکنواخت و هموزنی تولید می شوند و همچنین می توانیم با کنترل شرایط، مقادیر زیادی از نانوذرات را داشته

باشیم، اما به لحاظ تجهیزات، سنتز فاز بخار و فتولیز در مقایسه با روش های دیگر بسیار پرهزینه تر هستند. در بعضی از موارد ایجاد توزیع پراکنده و یکنواخت از ذرات، کار بسیار دشواری است. در تمام روش های سنتز از شواهد مهم تشکیل ذرات نقره در مقایسه نانو، وجود نوار جذبی پهنی در ناحیه ی مرئی است. در واقع نقره در مقیاس نانو، ویژگی های خاص نوری از خود نشان می دهد که دلیل ایجاد این پیک برانگیختگی دسته جمعی الکترون های آزاد در ذرات ریز هست. البته در صورتی که غلظت نیترات نقره یا پیش ماده ای که استفاده می شود، زیاد باشد و ذرات درشت نقره تشکیل شوند اثری از پیک جذبی نخواهیم داشت. طبق تئوری مای از برهم کنش نور با الکترون های ذرات ریز فلزی یک نوار جذبی به دست می آید که شکل و شدت آن به اندازه ذرات و چگونگی یکنواختی آن ها، همچنین نوع حلال و تجمع و لخت شدن ذرات وابسته است.

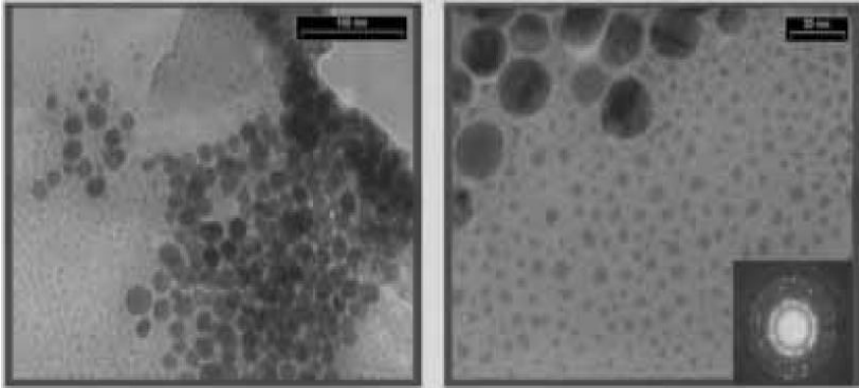
افزایش PVP میزان رابطه مستقیمی با افزایش ذرات و یا عدم تجمع و لخته شدن ذرات ندارد، بنابراین با یک مقدار بهینه ای از این پلیمر، ذرات در اندازه خوبی تشکیل می شوند. همچنین نوع کاهنده در ریخت شناسی، شکل وبافت ذرات تاثیرات بسزایی دارد.

به طور کلی طی روش کاهش با میکروویو با کنترل شرایط زمانی و انتخاب انواع کاهنده ها در پلیمر PVP می توان نانو ذرات نقره در اشکال و اندازه های مورد نظر سنتز کرد و در مصارف گوناگون به کار برد.

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	۹/۳۷
۴۹	۱/۶۷	۱۰/۰	۲۴/۴
۵۵	۱/۷۰۳	۱۰/۱	۴۵
۶۷	۱/۸۳	۱۰/۴	۴۸/۲



شکل ۱- تصویر TEM نانوذرات تشکیل شده در متانول تحت میکروویو

منابع

- [1] J. Keskinen, P. Ruskanen, M. Karftunen, S. P. Hannula. 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. Elektrokimiya 19684. 184-187
- [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- 6178Polymer (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. Ramarkrishnan. 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.