

## پلی‌ال، روشی قابل تنظیم برای سنتز نانوساختارهای صفر بعدی و تک بعدی نقره و آلیاژ نقره-مس

امیرمصطفی امیرجانی و داود حق شناس فتمه‌سری\*

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۵/۰۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۷/۱۲)

**چکیده-** در این پژوهش، نانوذرات و نانوساختارهای تک بعدی از نقره و آلیاژ نقره-مس به روش پلی‌ال سنتز شدند. برای سنتز نانوساختارهای گوناگون با استفاده از یک فرایند سنتز معین، شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی حاکم بر سیستم مورد تغییر قرار داده شد به طوری که از دیدگاه ترمودینامیکی نانوساختاری با حداقل انرژی سطحی به دست آمد و از سوی دیگر، از دیدگاه سینتیکی محصولی با کمترین سد انرژی در مسیر تشکیل تولید شد. با چنین رویکردهایی، نانوذرات کروی و مکعبی نقره-مس و اکسید مس در گستره ابعادی ۹۰-۱۰۰ نانومتر سنتز شدند. همچنین با تغییر شرایط سینتیکی فرایند، نانوسیم‌های نقره با قطری بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر و طولی حدود چند ده میکرومتر به طور موفقیت آمیز تولید شدند. اثر غلظت یون مس نیز بر نسبت ظاهری نانوسیم‌های سنتز شده به روش پلی‌ال بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار نقره، نانوساختار نقره-مس، پلی‌ال، سنتز شیمیایی.

## Polyol as a Tunable Method for Synthesizing Null and One-dimensional Ag and Ag-Cu Nanostructures

A. Amirjani and D. Haghshenas Fatmehsari\*

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** *In this study, null and one-dimensional nanoparticles and nanostructures of Ag and Ag-Cu were synthesized using polyol method. In order to prepare different nanostructures with the same synthesis route, thermodynamics and kinetic conditions of the system were manipulated. In the thermodynamics approach, the nanostructures with the minimum surface energy were obtained as the final product, while in kinetic approach, the nanostructures with the lower activation energy were formed. By using these approaches, Ag and Ag-Cu spherical and cubical nanostructures were produced in the size range of 90-100 nm. Also, by manipulating the kinetic conditions of the system, silver nanowires with the diameters in the range of 100-200 nm and the length of several microns were obtained successfully. The effect of Cu ions ( $Cu^{2+}$ ) on aspect ratio of the synthesized silver nanowires by polyol method was evaluated.*

**Keywords:** *Silver nanostructures, Silver-copper nanostructures, Polyol, Chemical synthesis.*

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: dahafa@aut.ac.ir

در طی مدت سی سال گذشته، سنتز نانوساختارهای فلزی در اشکال و اندازه‌های مختلف نه تنها به دلیل کنجکاوی پژوهشگران بلکه به دلیل ویژگی‌های وابسته به اندازه و شکل این نانوساختارها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، نانوساختارهای نقره به دلیل خواص منحصر به فرد نوری، الکترونیکی و کاربردهای آن در برچسب‌گذاری‌های زیستی<sup>۱</sup> و حسگرها<sup>۲</sup> در کانون این توجهات قرار دارد [۱-۵]. نانوساختارهای نقره در اشکال و اندازه‌های مختلف مانند کره، میله، سیم، مثلثی و دیگر موارد سنتز شده‌اند [۶-۹]. برای سنتز نانوساختارهای نقره در اشکال مختلف تنها از یک روش سنتز استفاده نمی‌شود بلکه تنوع زیادی در روش‌های به‌کار گرفته شده دیده می‌شود. علی‌رغم این تنوع، این روش‌های سنتز در یک مشخصه مشترک هستند و آن هم استفاده از روش سنتز شیمیایی برای تولید این نانوساختارها است. در بین روش‌های مختلف سنتز شیمیایی نانوساختارهای گوناگون روش پلی‌ال<sup>۳</sup> به‌عنوان یکی از بهترین و شناخته شده‌ترین روش‌ها از نقطه نظر سادگی و قابلیت سنتز نانوساختارهای عناصر مختلف به‌شمار می‌رود [۱۰]. از مزایای مهم این روش می‌توان به قدرت بالای احیایی پلی‌ال‌ها و همچنین وابسته بودن این قدرت احیایی به دما اشاره کرد که برای کنترل شرایط سینتیکی رشد نانوساختارها بسیار مفید است. با توجه به خواص منحصر به فرد ذکر شده، از پلی‌ال‌ها برای سنتز نانوساختارها با انواع ترکیب‌ها و اشکال مختلف استفاده شده است.

زیا و همکاران [۱۱] مطالعات زیادی بر سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی‌ال و پژوهش‌های متعددی برای اصلاح این روش‌ها انجام داده‌اند. در این تحقیقات از اتیلن‌گلیکول به‌عنوان حلال و عامل احیایی و از پلی‌وینیل پیرولیدان به‌عنوان عامل پوشان استفاده شده است. پلی‌وینیل پیرولیدان این قابلیت را دارد که با مسدود کردن سطوح (۱۰۰) در ساختار کریستالی نقره رشد ترجیحی نقره به صورت تک‌بعدی را در فاز محلولی منجر می‌شود. در پژوهشی دیگر توسط محققان دانشگاه

واشنگتون [۱۲] نانوساختارهای نقره به صورت بیضی‌شکل و میله‌ای شکل سنتز شده است. نکته اصلی تغییر شرایط سنتز پلی‌ال و اضافه کردن مقدار اندکی سدیم برمید به محلول است. همچنین در پژوهشی دیگر محققان نانوساختارهای مکعبی نقره را سنتز کردند [۱۳]. در این پژوهش نیز نقش کلیدی ایجاد تغییر در ساختار نانوذرات تشکیل شده اضافه کردن مقداری سدیم کلرید به محیط سنتز عنوان شده است. مطالعات دیگری نیز در این زمینه وجود دارد که با تغییر در شرایط واکنش مانند دما و زمان واکنش و یا اضافه کردن یک ترکیب خارجی می‌توان تغییراتی در نانوساختار مورد سنتز ایجاد کرد [۱۴ و ۱۵].

بررسی دقیق مطالعات انجام شده در این زمینه حاکی از آن است که می‌توان کلیه این پژوهش‌ها را از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی مورد ارزیابی قرار داد. از دیدگاه ترمودینامیک، زمانی یک نانوساختار به‌عنوان محصول نهایی تولید خواهد شد که در پایدارترین حالت خود از لحاظ سطح انرژی قرار داشته باشد. این در صورتی است که از دیدگاه سینتیکی نانوساختاری سریع‌تر تولید می‌شود که برای رسیدن به آن ساختار کمترین سد انرژی در مسیر وجود داشته باشد. بسیاری از محققان با این دیدگاه کلان به بررسی فرایند سنتز نانوساختارهای گوناگون پرداخته‌اند ولی دیدگاه آنها منحصراً معطوف به یکی از جنبه‌های سینتیکی یا ترمودینامیکی فرایند است [۱۶ و ۱۷]. توجه به این نکته ضروری است که پیش‌بینی ترمودینامیکی از محصول نهایی فرایند سنتز یک نانوساختار لازم است ولی کافی نیست.

در این پژوهش، با به‌کارگیری دیدگاهی جامع در فرایند سنتز نانوساختارهای نقره و بررسی هر دو شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی و ایجاد تغییر در آنها، نانوساختارهای نقره به صورت صفربعدی و تک‌بعدی و در اشکال و ترکیب‌های مختلف سنتز می‌شوند. با انجام مشخصه‌یابی‌های جامع از نانوساختارهای سنتز شده، سعی بر آن بوده است تا مکانیزم‌های مؤثر در شکل‌گیری نانوساختارهای گوناگون به‌عنوان محصول

نهایی مورد بحث قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۱-۲- ساخت محلول کلوئیدی نانوذرات نقره

برای سنتز نانوذرات نقره از روش پلی‌ال استفاده شد. برای اجرای سنتز معمول ابتدا ۱/۷ گرم پلی‌وینیل پیرولیدان<sup>۴</sup> (PVP-K30, ۹۹٪, Sigma-Aldrich) در ۱۰ میلی‌لیتر از محلول اتیلن‌گلیکول (Sigma-Aldrich, ۹۹٪) حل شد و تحت شرایط اختلاط شدید تا دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. پس از تهیه محلول ۰/۰۱ مولار نیترات نقره (Scharlau, ۹۹٪) در اتیلن‌گلیکول، این محلول با نرخ برابر با ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه به محلول اول اضافه شد. در طی آزمایش، مقادیر مشخص از محلول آمونیا به منظور کنترل اندازه نانوذرات نقره به محلول سنتز اضافه شد. همچنین با تغییر دما و زمان سنتز، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی لازم صورت پذیرفت. منظور از مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی عبارت است از تغییر پارامترهای مؤثر بر ترمودینامیک و سینتیک فرایند به منظور پایداری نانوساختارهای مختلف در اشکال متنوع است. نانوساختارهای سنتز شده به کمک سانتریفیوژ جداسازی و شستشو شدند.

### ۲-۲- ساخت محلول کلوئیدی نانوذرات آلیاژی مس / نقره

به منظور تهیه محلول کلوئیدی نانوذرات آلیاژی مس / نقره، محلول ۰/۲ مولار نیترات مس سه آبه (Scharlau, ۹۹٪) به محلول نانوذرات نقره سنتز شده، اضافه شد. اثر زمان واکنش و غلظت محلول نیترات و همچنین اثر میزان آمونیا بر تشکیل نانوذرات آلیاژی به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. نانوساختارهای سنتز شده به کمک سانتریفیوژ جداسازی و شستشو شدند.

### ۳-۲- ساخت محلول کلوئیدی نانوسیم‌های نقره

برای سنتز نانوسیم‌های نقره نیز از روش پلی‌ال استفاده شد.

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول به مدت یک ساعت و تحت اختلاط ۲۶۰ دور بر دقیقه در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس سه میلی‌لیتر از محلول ۱۱۴ میلی‌مولار کلرید مس دو آبه (Merck, ۹۹٪) و همچنین سه میلی‌لیتر محلول ۹۴ میلی‌مولار نیترات نقره به محلول اتیلن‌گلیکول اضافه شد. به منظور توقف واکنش، ظرف شیشه‌ای سنتز به داخل مخلوط آب و یخ فروبرده می‌شد. نانوساختارهای سنتز شده به کمک سانتریفیوژ جداسازی و شستشو شدند.

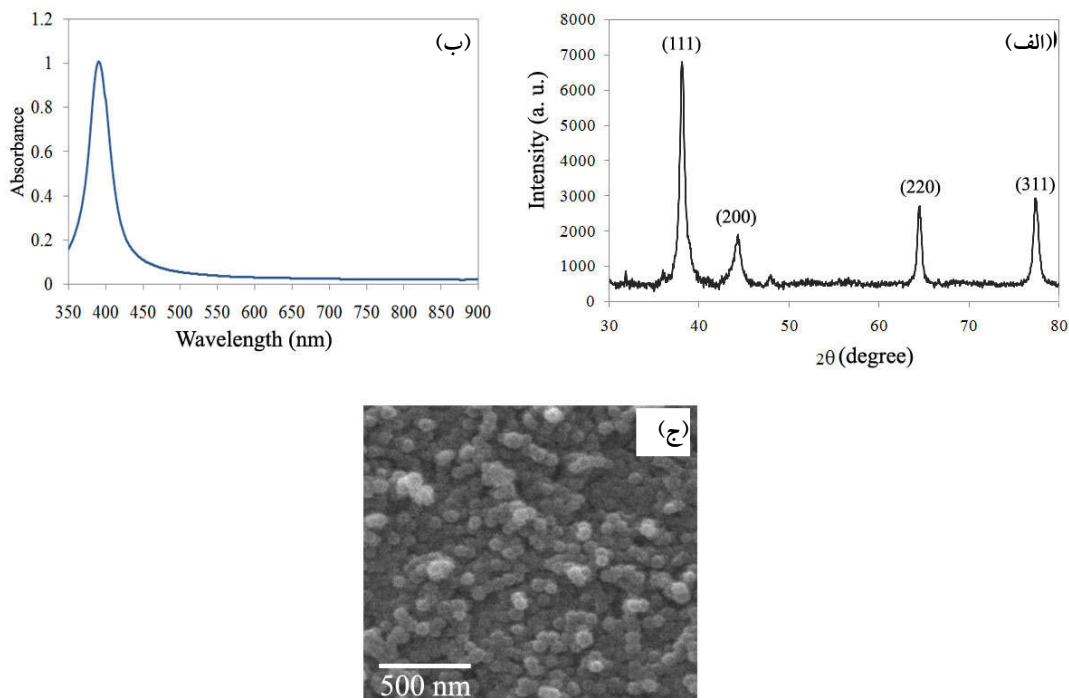
### ۴-۲- مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده

برای مشخصه‌یابی ترکیبی نانوساختارهای سنتز شده از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. در این آزمون از لامپ  $CuK\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و از گستره زاویه ۲۰-۱۰۰ با اندازه گام ۰/۰۵ استفاده شد. بعد از به‌دست آمدن الگوی پراش پرتو ایکس برای هر ترکیب، مکان پیک‌های پراش و شدت آنها با کارت‌ها و اطلاعات موجود در نرم‌افزار Xpert تطابق داده شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی نانوساختارهای سنتز شده از میکروسکوپی الکترونی روبشی<sup>۵</sup> (Philips XL30) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (Mira 3-XMU) استفاده شد. شرایط کاری برای میکروسکوپی عبارت است از فاصله کاری هشت میلی‌متر و ولتاژ هشت الکترون ولت است. علاوه بر این، برای مطالعه خواص نوری نانوساختارهای سنتز شده از طیف‌نگار مرئی- ماوراءبنفش (Unicam) در گستره طول موجی ۲۰۰-۹۰۰ نانومتر استفاده شد. به منظور آنالیز تصاویر میکروسکوپی از نرم‌افزار ImageJ استفاده شده است. برای محاسبه اندازه ذرات برای هر نمونه اندازه حدود ۵۰ ذره اندازه‌گیری شد و سپس مقدار میانگین به‌عنوان اندازه متوسط نمونه گزارش شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۱-۳- نانوذرات نقره: مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر پارامترها

مطالعات ساختاری نانوذرات نقره سنتز شده به کمک مقایسه



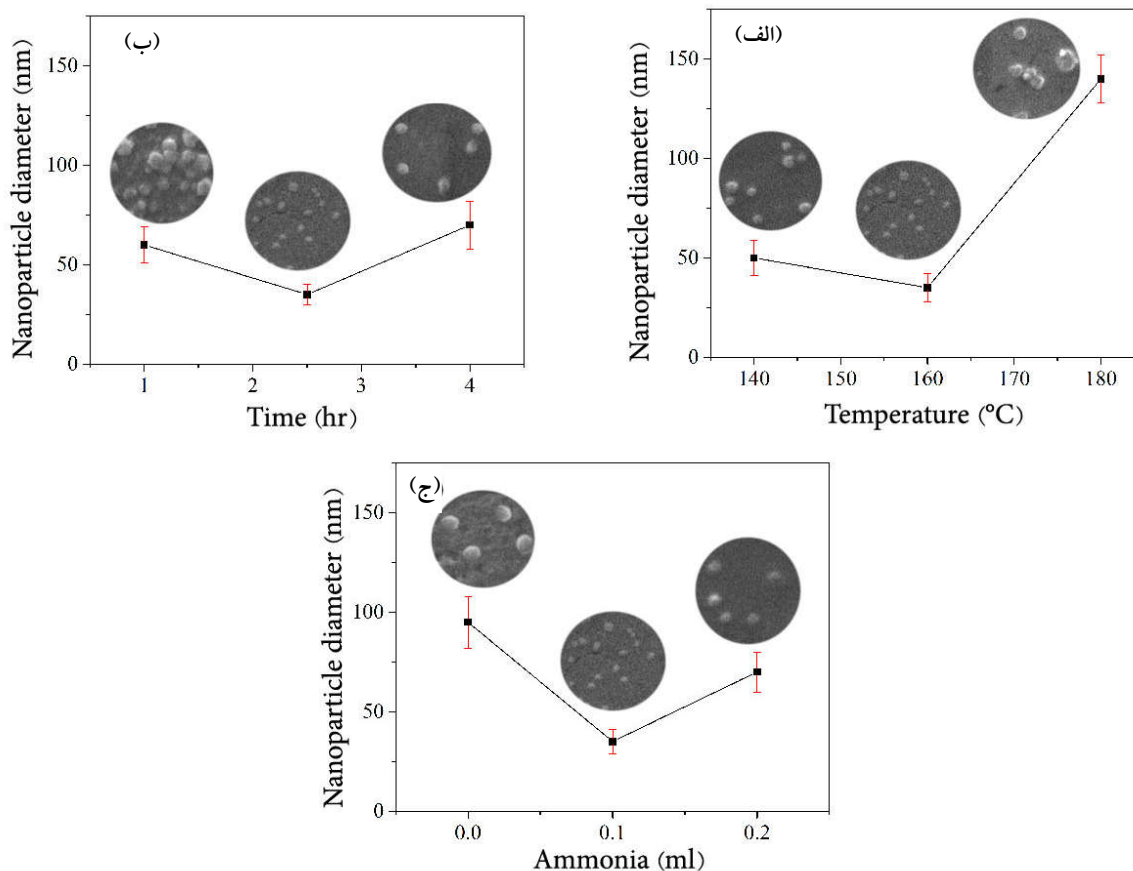
شکل ۱- نتایج مشخصه‌یابی نانوذرات نقره سنتز شده در یک سنتز معمول: الف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) طیف ماوراءبنفش- مرئی نانوذرات نقره سنتز شده و ج) تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از نمونه

سطح ۱۴۰، ۱۶۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان فرایند ۱، ۲/۵ و ۴ ساعت و مقدار آمونیاک اضافه شده به محیط سنتز نیز بین سه مقدار ۰، ۱/۱ و ۰/۲ میلی‌لیتر تغییر داده می‌شوند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف وسیعی از نانوذرات نقره از نظر ابعادی در گستره ۳۵ تا ۱۴۰ نانومتر با کنترل چند پارامتر ساده حین سنتز قابل حصول است. در این پژوهش از دو پارامتر زمان واکنش و آمونیاک به‌عنوان عوامل سینتیکی کنترل ابعاد نانوذرات نقره استفاده شده است. هر چند که زمان به‌عنوان یک پارامتر سینتیکی در فرایندهای شیمیایی نقشی کاملاً ملموس را ایفا می‌کند، اما نقش سینتیکی آمونیاک در فرایند سنتز اندکی پیچیده است. با توجه به شکل (۲-ج)، تأثیر میزان آمونیاک بر ابعاد نانوذرات نقره، مشاهده می‌شود که میزان آمونیاک نه تنها نقش به‌سزایی در تغییر ابعاد نانوذرات نقره دارد، بلکه این میزان دارای یک مقدار بهینه است به نحوی که کوچک‌ترین نانوذرات نقره از نظر ابعادی (حدود ۳۵ نانومتر) در مقدار آمونیاک برابر

الگوی پراش به‌دست آمده با کارت استاندارد به شماره ۰۷۸۳-۰۴ انجام شد. همان‌طور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود چهار پیک در زوایای ۳۸/۳، ۴۴/۴، ۶۴/۵ و ۷۷/۴ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار مکعبی با وجوه مرکز پر نقره است. همچنین طیف ماوراءبنفش- مرئی نانوذرات نقره توسط دستگاه طیف‌نگار ثبت شده است که پیک پلاسمونیک ظاهر شده در شکل (۱-ب)، در طول موج حدود ۴۰۰ نانومتر، نشان‌دهنده باند پلاسمونیک<sup>۷</sup> نانوذرات نقره است. علاوه بر این، باریک بودن این پیک نشان‌دهنده هم‌اندازه بودن نانوذرات سنتز شده است. این هم‌اندازه بودن نانوذرات در شکل (۱-ج) نیز مشخص است. قطر میانگین این نانوذرات تقریباً ۵۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.

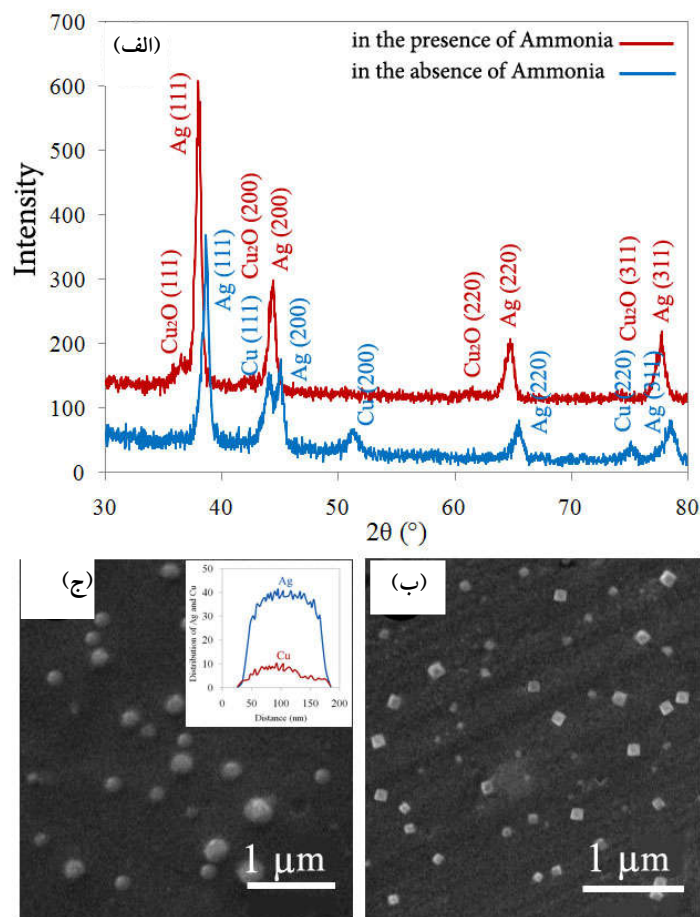
به‌منظور کنترل ابعاد نانوذرات نقره اثر پارامترهای آزمایشگاهی مانند دما، زمان واکنش و میزان آمونیاک افزوده شده به محلول سنتز مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. دمای فرایند در سه



شکل ۲- نمودارهای تأثیر پارامترهای: (الف) دما، (ب) زمان و (ج) میزان آمونیا بر ابعاد نانوذرات نقره

واکنش (۱۲۰، ۱۴۰، ۱۷۰ و ۱۸۶ سانتی‌گراد) به‌عنوان عامل کاهش اندازه ذرات سنتز شده معرفی شده است، چرا که افزایش دما منجر به افزایش قابلیت احیای عامل احیا کننده است که به‌دنبال آن، تشکیل جوانه‌های اولیه تسریع می‌یابد. در نتیجه ذرات ریزتری در اثر افزایش دمای واکنش، سنتز می‌شوند. از طرف دیگر، افزایش دمای واکنش، می‌تواند باعث افزایش تحرکات یونی داخل محلول واکنش و افزایش برخوردی آنها و در نهایت رشد ذرات<sup>۸</sup> شود و در واقع، رقابت بین افزایش قابلیت احیای عامل احیا کننده (عامل تسریع کننده جوانه‌زنی<sup>۹</sup>) و افزایش تحرکات یونی (عامل تسریع کننده رشد) تأثیر دمای واکنش را بر ابعاد محصولات سنتز تعیین می‌کند. همان‌طور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود، تا قبل از دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر عامل تسریع جوانه‌زنی

با ۱/۰ میلی‌لیتر قابل دستیابی است. نقشی که آمونیا به‌عنوان یک عامل سینتیکی برعهده دارد، ایجاد کمپلکس با یون نقره موجود در محلول و تشکیل  $Ag(NH_3)_2^+$  که احیای آن به‌مراتب سخت‌تر از یون نقره است. با تشکیل این کمپلکس نرخ احیای نقره به‌طور غیرمستقیم کنترل می‌شود و با کنترل نرخ احیای نانوذرات کوچک‌تری تشکیل می‌شود. این نتایج با دست آورد پژوهش ژاو و همکاران مطابقت دارد [۱۸]. همان‌طور که در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود با گذشت زمان سنتز (بیش از اندازه ناشی از رخداد پدیده رشد اوستوالد است که در سیستم‌های کلئیدی پدیده‌ای رایج است. تنها پارامتر ترمودینامیکی کنترل شده در فرایند سنتز دمای واکنش است. براساس تحقیقات چیانگ و همکاران [۱۹]، افزایش دمای



شکل ۳- الف) الگوی پراش پرتو ایکس در دو حالت حضور آمونیا و عدم حضور آمونیا در سنتز نانوذرات آلیاژی نقره-مس، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوذرات نقره-اکسید مس و ج) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوذرات نقره-مس (تصویر درونی نشان‌دهنده آنالیز عنصری از یک نانوذره است)

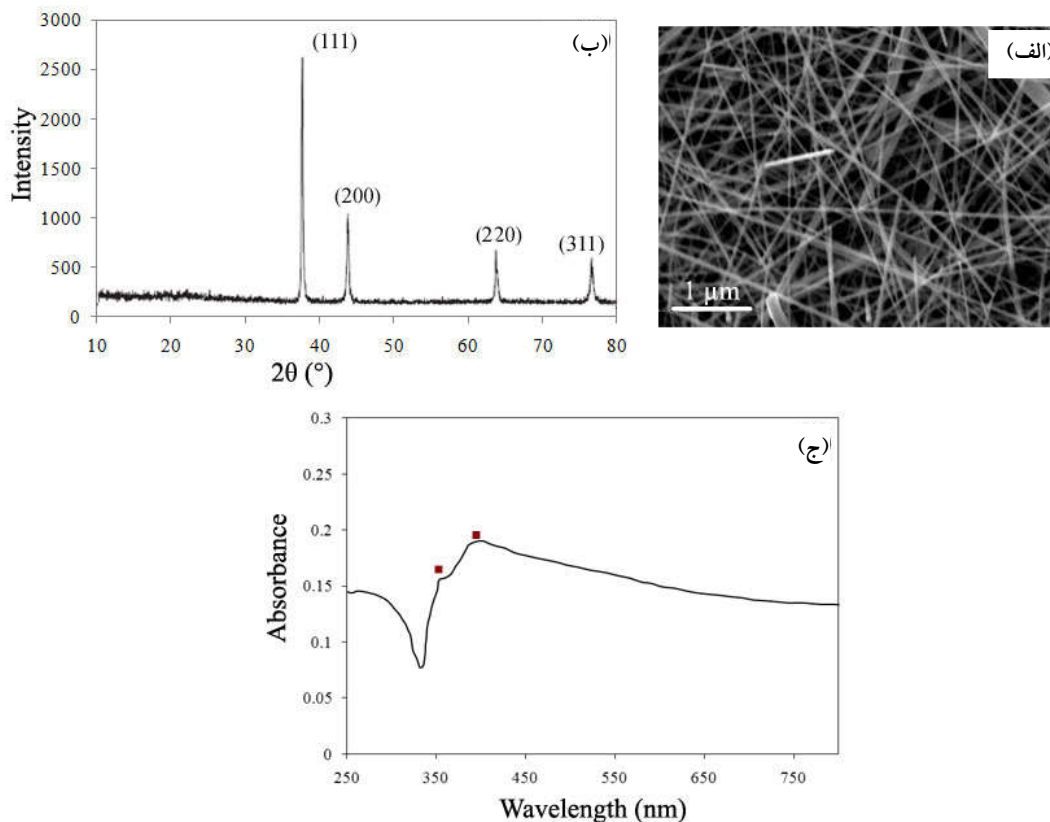
نانوذرات نقره در شرایط بهینه (دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان سنتز ۲/۵ ساعت و میزان آمونیا ۰/۱ میلی‌لیتر) می‌توان نانوذرات آلیاژی نقره-مس را سنتز کرد. حال با تکرار شرایط سنتز بدون حضور آمونیا نتیجه جالبی به دست می‌آید. با توجه به نتایج آنالیز ترکیبی الگوی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی مشخص می‌شود که در حضور ۰/۱ میلی‌لیتر از محلول آمونیا محصول نهایی سنتز نانوذرات آلیاژی نقره-اکسید مس تشکیل می‌شود و این نانوذرات دارای ساختار مکعبی هستند و اندازه متوسط حدود ۷۰-۸۰ نانومتر دارند. این در صورتی است که در شرایط عدم افزودن آمونیا محصول

بیشتر از عامل تسریع کننده رشد است، پس نانوذرات کوچک‌تری به عنوان محصول نهایی سنتز تشکیل شده‌اند. این در صورتی است که با افزایش دمای واکنش از ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به بالا اثر عامل تسریع کننده رشد به مراتب بیشتر از عامل تسریع کننده جوانه‌زنی می‌شود و نتیجه آن ایجاد نانوذرات بزرگ‌تر است.

### ۲-۳- نانوذرات آلیاژی نقره-مس: مشخصه‌یابی و بررسی

#### تأثیر پارامترها

با افزودن محلول ۰/۲ مولار نیترات مس به محلول سنتز



شکل ۴- الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های نقره، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوسیم‌های نقره و ج) طیف ماوراءبنفش- مرئی نانوسیم‌های نقره

نانومتر مشاهده می‌شود. علت این پدیده این است که نانوسیم‌ها با دلیل ساختار تک-بعدي خود از دو وجه طولی و عرضی با نور برهم‌کنش می‌دهند و در هر وجه به‌طور مجزا پدیده پلاسمون سطحی رخ می‌دهد.

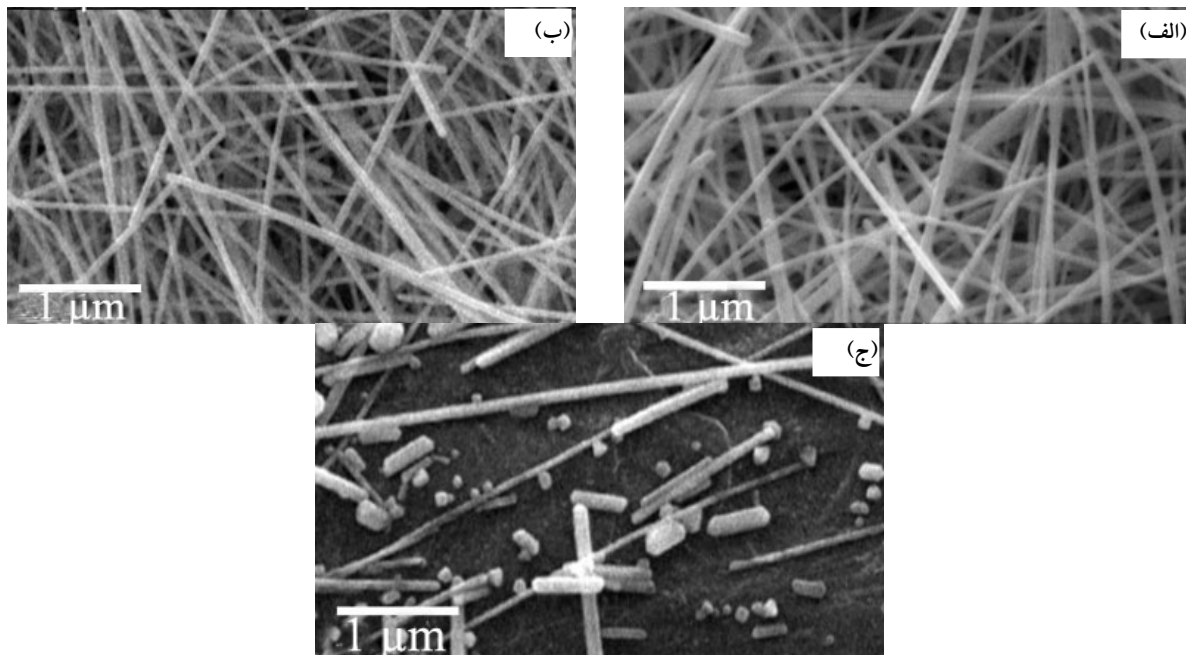
با تغییر پارامترهای فیزیکوشیمیایی مؤثر در سنتز می‌توان ساختار نانوسیم را از نظر سینتیکی پایدار و این ساختار را به‌عنوان محصول نهایی تولید کرد. با مطالعات مقدماتی مشخص شده است که نرخ اختلاط<sup>۱۱</sup> موجود در سیستم سنتز بسیار بر نسبت ظاهری و مورفولوژی نانوسیم‌های سنتز شده تأثیر می‌گذارد به نحوی که با افزایش بیش از حد اختلاط در سیستم، دیگر نانوسیم نقره به‌عنوان محصول نهایی سنتز نخواهد شد.

به همین منظور تغییراتی در پارامترهای سنتز ایجاد شد (بخش ۲-۳). همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود

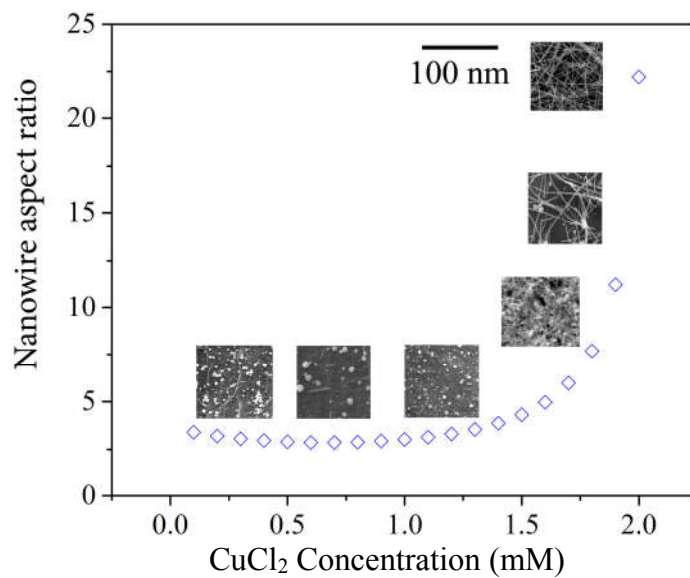
نهایی سنتز نانوذرات آلیاژی نقره-مس با ساختار کروی با قطری میانگین ۹۰ نانومتر تشکیل خواهد شد.

### ۳-۳- نانوسیم نقره: مشخصه‌یابی و بررسی تأثیر پارامترها

شکل (۴- الف) دربردارنده چهار پیک در زوایای  $38.3^\circ$ ،  $44.4^\circ$  و  $64.5^\circ$  و  $77.4^\circ$  است که نشان‌دهنده ساختار مکعبی با وجوه مرکز پر نقره است. نتایج آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوسیم‌های نقره در شکل (۴- ب) مشاهده می‌شود. می‌توان نانوسیم‌هایی با نسبت ظاهری  $1^\circ$  (نسبت طول به قطر) بسیار بالا در شرایط بهینه تولید کرد. طیف ماوراءبنفش- مرئی نانوسیم‌های نقره در شکل (۴- ج) ارائه شده است. وجه تمایز این طیف با طیف نانوذرات نقره شکل (۱- ب) در آن است که برای نانوسیم‌های نقره دو پیک مجزا به ترتیب در  $350^\circ$  و  $390^\circ$



شکل ۵- نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوسیم‌های نقره در شرایط اختلاط: الف) صفر دور در دقیقه، ب) ۲۶۰ دور در دقیقه و ج) ۲۰۰۰ دور در دقیقه



شکل ۶- نمودار روند افزایش نسبت ظاهری نانوسیم‌های سنتز شده با افزودن کلرید مس

می‌شود. این در شرایطی است که با افزایش اختلاط از میزان بهینه، نانوساختارهایی با مورفولوژی گوناگون تولید می‌شود که ناشی از برهم خوردن شرایط مطلوب برای سنتز نانوسیم‌های

افزایش اختلاط سیستم به‌عنوان یک عامل سینتیکی تا یک میزان بهینه (افزایش از عدم اختلاط تا ۲۶۰ دور در دقیقه) منجر به سنتز نانوسیم‌های یک اندازه‌تر با طول بیشتر و قطر کمتر



نقره است.

پارامتر مهم دیگر در سنتز نانوسیم های نقره غلظت محلول کلرید مس در محلول است. به همین منظور، غلظت های مختلف از این محلول به محلول سنتز نانوسیم های نقره اضافه شده و با مقایسه میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوساختارهای ایجاد شده اثر محلول کلرید مس بررسی شده است.

همان طور که در شکل (۶) مشاهده می شود، با افزایش محلول کلرید مس به محلول سنتز (افزایش غلظت یون  $Cu^{2+}$ )، نانوسیم هایی با نسبت ظاهری بالاتر سنتز می شود. در واقع با افزودن یون  $Cu^{2+}$  به محلول، و وجود شرایط احیایی شدید در محلول، این یون به  $Cu^{2+}$  تبدیل می شود. سپس این یون با اکسیژن اتمی جذب شده روی سطح نانوساختارهای تازه تشکیل شده که به آنها بذر اطلاق می شود، وارد برهم کنش می شود. جذب اکسیژن روی سطوح بذر به خصوص در دماهای بالا فرایندی خودبه خودی است که با افزایش غلظت اکسیژن روی سطح، می تواند منجر به توقف رشد نانوساختار شود. همان طور که در غلظت های پایین کلرید مس در شکل (۶) مشاهده می شود. اما با حضور یون  $Cu^{2+}$  در محلول و واکنش با اکسیژن اتمی جذب شده بر سطح، این یون اکسید شده و به  $Cu^+$  تبدیل می شود و اکسیژن سطح را نیز به این ترتیب از بین می برد. به همین دلیل در حضور کلرید مس، نانوسیم هایی با نسبت ظاهری بالاتری سنتز می شوند.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- در این پژوهش، با به کارگیری دو دیدگاه سینتیک و ترمودینامیک، نانوساختارهایی در اشکال مختلف از قبیل ساختارهای کروی، سیمی و مکعبی سنتز شدند.  
۲- در فرایند سنتز نانوذرات نقره به روش پلی ال، تأثیر دو

پارامتر سینتیکی زمان واکنش و میزان آمونیا و همچنین دمای واکنش به عنوان پارامتر ترمودینامیکی بررسی شد. مطابق نتایج به دست آمده، دمای  $160^\circ$  درجه سانتی گراد، زمان  $2/5$  ساعت و میزان آمونیا  $0/1$  میلی لیتر به عنوان مقادیر بهینه برای سنتز نانوذرات نقره با کوچک ترین ابعاد مشخص شد.

۳- با افزودن نیترات مس به فرایند سنتز نانوساختارهای نقره نانوذرات آلیاژی نقره- مس سنتز شدند. این نانوذرات ساختاری کروی داشتند و اندازه متوسط آنها حدود  $90$  نانومتر بود.

۴- با افزودن نیترات مس و آمونیا به فرایند سنتز نانوساختارهای نقره نانوذرات آلیاژی نقره- اکسید مس سنتز شدند. این نانوذرات مکعبی دارای اندازه متوسطی برابر با  $70-80$  نانومتر بودند.

۵- با ایجاد تغییراتی در فرایند سنتز نانوساختارهای نقره، نانوسیم های تک بعدی نقره نیز سنتز شدند و همچنین تأثیر شرایط اختلاط سیستم بر نسبت ظاهری این نانوسیم ها بررسی شد. افزایش میزان اختلاط نسبت به میزان بهینه در فرایند سنتز نانوسیم های نقره منجر به تولید نانوساختارهایی با اشکال مختلف و همچنین ابعاد بزرگ تر شد.

۶- در بررسی اثر افزودن محلول کلرید مس در سنتز نانوسیم های نقره مشخص شد این محلول با افزایش غلظت یون مس دو ظرفیتی در محلول باعث کاهش اکسیژن جذب شده روی سطوح بذرهایی با اندازه نانومتری و بدین ترتیب منجر به تولید نانوسیم هایی یک اندازه با نسبت ظاهری بالاتر شد.

#### واژه نامه

- |                        |                                     |                    |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 1. biological labeling | 4. Polyvinylpyrrolidone             | microscopy         |
| 2. sensors             | 5. Scanning electron microscopy     | 7. plasmonic band  |
| 3. Polyol              | 6. Field-emission scanning electron | 8. particle growth |

## مراجع

- Ashenfelter, B., Desireddy, A., Yau, S., Goodson, T., and Bigioni, T., "Fluorescence from Molecular Silver Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 35, pp. 20728-20734, 2015.
- Amirjani, A., Bagheri, M., Heydari, M., and Hesaraki, S., "Label-free Surface Plasmon Resonance Detection of Hydrogen Peroxide; a Bio-Inspired Approach", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 227, pp. 373-382, 2016.
- Loo, C., Rohanzadeh, R., Young, P., Traini, D., Cavaliere, R., Whitchurch, C., and Lee, W., "Combination of Silver Nanoparticles and Curcumin Nanoparticles for Enhanced Anti-biofilm Activities", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 64, No. 12, pp. 2513-2522, 2016.
- Amirjani, A., and Fatmehsari, D. H., "Colorimetric Detection of Ammonia using Smartphones Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles", *Talanta*, Vol. 176, pp. 242-246, 2018.
- Amirjani, A., Bagheri, M., Heydari, M., and Hesaraki, S., "Colorimetric Determination of Timolol Concentration Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles", *Nanotechnology*, Vol. 27, No. 37, pp. 375503-375511, 2016.
- Yang, Y., Matsubara, S., Xiong, L., Hayakawa, T., and Nogami, M., "Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and Their SERS Properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 26, pp. 9095-9104, 2007.
- Murphy, C., "Materials science. Nanocubes and nanoboxes", *Science*, 2002, Vol. 298, pp. 2139-2141, 2002.
- یزدخواستی، س.، منشی، ا. و دوست محمدی، ع.، "ساخت، مشخصه یابی و بررسی مقایسه ای خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات  $\text{Ag-TiO}_2$  و  $\text{ZnO-TiO}_2$ "، نشریه مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شماره ۴، ص ۴۳-۵۲، زمستان ۱۳۹۴.
- سائری، م.، عزیزی، م. و عمواقایی، ر.، "تاثیر غلظت پیش ماده فلزی بر شکل و اندازه نانوذرات ساخته شده به وسیله عصاره گیاه"، نشریه مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شماره ۴، ص ۳۳-۴۱، زمستان ۱۳۹۴.
- Amirjani, A., Marashi, P., and Fatmehsari, D. H., "Effect of  $\text{AgNO}_3$  Addition Rate on Aspect Ratio of  $\text{CuCl}_2$ -Mediated Synthesized Silver Nanowires using Response Surface Methodology", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 444, pp. 33-39, 2014.
- Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T., and Xia, Y., "Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: a Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence", *Nano Letters*, Vol. 3, No. 7, pp. 955-960, 2003.
- Wiley, B., Chen, Y., McLellan, J., Xiong, Y., Li, Z., Ginger, D., and Xia, Y., "Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice", *Nano Letters*, Vol. 7, pp. 1032-1036, 2007.
- Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y., and Xia, Y., "Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons", *Nano Letters*, Vol. 4, pp. 1733-1739, 2004.
- Wiley, B., Sun, Y., and Xia, Y., "Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species", *Langmuir*, Vol. 21, pp. 8077-8080, 2005.
- Korte, K., Skrabalak, S., Xia, Y., "Rapid synthesis of silver nanowires through a  $\text{CuCl}$  or  $\text{CuCl}_2$ -mediated polyol process", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, pp. 437-441, 2008.
- Sevonkaev, I., Herein, D., Jeske, G., and Goia, D., "Size Control of Noble Metal Clusters and Metallic Heterostructures Through the Reduction Kinetics of Metal Precursors", *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 9614-9617, 2014.
- Tsuji, M., Hikino, S., Tanabe, R., Matsunaga, M., and Sano, Y., "Syntheses of Ag/Cu alloy and Ag/Cu Alloy Core Cu Shell Nanoparticles Using a Polyol Method", *Crystal Engineering Communication*, Vol. 12, pp. 3900-3908, 2010.
- Zhao, T., Sun, R., Yu, S., Zhang, Z., Zhou, L., Huang, H., and Du, R., "Size-Controlled Preparation of Silver Nanoparticles by a Modified Polyol Method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 366, pp. 197-202, 2010.
- Chiang, T., Wu, K., and Hsieh, T., "Preparation of Silver Nanoparticles by using Tripropylene Glycol as the Reducing Agents of Polyol Process", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, Vol. 13, pp. 1714-1721, 2014.