

بهینه‌سازی سنتز نانوذرات نقره و چاپ یک الگوی رسانا

پرستو موجانی^{۱*}، رسول صراف مأموری^۲ و نسترن ریاحی نوری^۳

۱- گروه نانوفناوری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- گروه سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- گروه مواد غیر فلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۱/۳۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۱/۳۱)

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.13

چکیده - در این پژوهش، متغیرهای اثرگذار بر سنتز نانو ذرات نقره به روش احیای شیمیایی سبز بهینه‌سازی و یک الگوی رسانا با استفاده از نانو ذرات نقره ساخته شد. مواد اولیه مورد استفاده شامل نمک نقره نیترات به عنوان منبع یون نقره، پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان عامل پایدارکننده سطحی و گلوکز به عنوان عامل احیاکننده بود. متغیرهای موثر به وسیله آزمون‌های آماری تاگوچی، به منظور بررسی اثر متغیرهای سنتز بر شرایط بهینه و تحقق بخشیدن به کوچک‌ترین متوسط اندازه ذره مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات نقره به دست آمده توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه‌یابی شدند. کوچک‌ترین اندازه ذره را می‌توان با اعمال سرعت افزودن ۱/۰ میلی‌لیتر در دقیقه، دمای واکنش ۹۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت وزنی (بر حسب گرم) گلوکز به نقره نیترات ۳ به ۱، نسبت پلی‌وینیل‌پیرولیدون به نقره نیترات ۳/۲ به دست آورد. در شرایط یاد شده بر طبق انتظار اندازه ذرات ۲۰ نانومتر به دست آمد و آزمون تأیید از نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM نیز نانو ذراتی با اندازه ۲۵ نانومتر را نشان داد. در نهایت با استفاده از پودر سنتز شده الگوی رسانایی روی بستر شیشه چاپ شد. مقاومت الکتریکی الگوی چاپ شده $10^{-4} \times 88 \Omega$ اهم سانتی‌متر به دست آمد.

واژگان کلیدی: نانوذرات نقره، سنتز شیمیایی، پلی‌وینیل‌پیرولیدون، تاگوچی، الکترونیک چاپی

Optimization of the Silver Nanoparticles Synthesis and Printing a Conductive Pattern

P. Mouchani^{1*}, R. Sarraf Mamoori² and N. Riahi Noori³

1- Department of Nanotechnology, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

2- Department of Ceramic, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran

3- Department of Non-Metallic Materials, Niroo Research Institute, Tehran

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: parastoo.mouchani@gmail.com

Abstract: In this study, the parameters affecting the synthesis of silver nanoparticles were optimized by green chemical reduction method to make a conductive pattern. The raw materials used in this study, include silver nitrate as a source of silver ions, polyvinylpyrrolidone as surface stabilizer, and glucose as the reducing agent. Effective parameters were investigated by Taguchi statistical design, to determine the optimum conditions and achieve the smallest average particle size. Silver nanoparticles were characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The smallest particle size can be applied by solution adding rate of 0.1 ml/min, temperature 90 °C, weight ratio of glucose to silver nitrate 3 g/g and weight ratio of Polyvinylpyrrolidone to silver nitrate 3.2 g/g. According to our expectation 20 nm silver nanoparticles were obtained in this condition. FE-SEM confirmed the above results and showed nanoparticles with a size of 25 nm. Finally, A conductive pattern was printed on a glass substrate with synthesized powder. The electrical resistance of the printed pattern was $0.088 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords: Silver nanoparticles, Chemical synthesis, Polyvinylpyrrolidone, Taguchi, Printed electronics

فهرست علائم

d	فاصله بین صفحات بلوری در رابطه براگ	$(\text{Å}) \lambda$	طول موج پرتو ایکس
(Å) a	متغیر شبکه بلوری	$(^\circ) \theta$	زاویه بین پرتو ایکس و صفحات بلوری
(h,k,l)	اندیس های میلر صفحات بلوری	Ω/sq	واحد اندازه گیری مقاومت صفحه ای

۱- مقدمه

پاسخ گوی ساخت فیلم های رسانا و مدارهای چاپی روی انواع بسترها باشند [۲]. امروزه در کشورمان نیز یکی از نیازهای اساسی خودروسازان و شیشه سازان خودرو، چاپ مدار گرم کن بر روی شیشه عقب، تولید شیشه های ایمنی، چاپ آنتن و مدارهای هشداردهنده بر روی شیشه خودروهاست. بنابراین در صورت جایگزینی خمیرهای حاوی نانوذرات با خمیرهای فعلی، حجم مواد اولیه مورد استفاده و دمای سینتر این الگوهای چاپ شده به شدت کاهش می یابد و موجب صرفه جویی در وقت و هزینه می شود و در نهایت آسیب بسترها بسیار کم می شود. با کنترل شرایط سنتز امکان ساخت خمیرهایی که قابلیت چاپ روی بسترهای پلاستیکی دارند، نیز امکان پذیر است. در علم الکترونیک چاپی، پیشرفت های فراوانی در زمینه بسترهای کاغذی و انعطاف پذیر شده است اما شیشه نیز به چند دلیل مهم سالیان طولانی است که در زمینه الکترونیک کاربرد دارد: (۱) پایداری ترمو مکانیکی بسیار بالا، (۲) کیفیت سطح بسیار بالا، (۳) مقاومت شیمیایی و (۴) مانع بسیار عالی در برابر اکسیژن و رطوبت [۳].

روش های متفاوتی برای تولید نانوذرات نقره، از جمله

مهم ترین مرحله در بهینه سازی جوهرهای رسانا بر پایه نانو ذرات فلزی سنتز نانو ذرات فلزی است. این نانو ذرات فلزی لازم است که با عملکرد خاص تجهیزاتی که قرار است چاپ شوند، متناسب باشند. ویژگی مهم نانو ذرات تولید شده اندازه متوسط، توزیع آنها، شکل ذرات و نوع عامل محافظ روی سطح ذرات است. تنظیم این خصوصیات توسط انتخاب صحیح شرایط واکنش و انتخاب افزودنی های مناسب امکان پذیر می شود [۱]. خمیرهای رسانای ساخته شده از ترکیب فلزات گران بها در صنایع مختلف به خصوص صنایع الکترونیک بسیار پر کاربرد است. در میان نانو ذرات فلزی، با توجه به خواص الکتریکی و نوری نقره، به وضوح می توان بیان کرد که نانو ذرات نقره نقش مهمی را در صنعت الکترونیک ایفا می کنند و در ساخت صفحات خورشیدی و فتوولتائیک، مدارهای الکتریکی موبایل و بی سیم ها و همچنین به عنوان مدار گرم کن در وسایل حمل و نقل زمینی - ریلی، دریایی و هوایی کاربرد دارد. در نتیجه پودرهای نانو ذرات نقره با قطره های کوچک تر برای ساخت خمیر نیاز است تا

کاهش سونوشیمیایی [۴]، روش رسوب بخار در خلأ [۵]، کند و سوز لیزری [۶] و کاهش شیمیایی [۷] وجود دارد. در میان روش‌های نام‌برده، کاهش شیمیایی در حلال‌های آبی و آلی به علت سهولت و ارزان بودن بیش‌تر مورد توجه است. همان‌طور که واضح است، خواص فیزیکی و شیمیایی، از جمله خواص کاتالیستی و نقطه ذوب نانوذرات فلزی به طور قابل توجهی تحت تأثیر اندازه ذرات است. بنابراین، سنتز نانو ذرات نقره با اندازه ذرات ریزتر بر پایه کاهش شیمیایی ساده، بسیار مطلوب و مورد تقاضاست. در این مقاله، روشی ساده، دوست‌دار محیط زیست و کم هزینه برای تولید نانوذرات نقره گزارش شده است. در فرایند کاهش سه عامل کلیدی وجود دارد: ۱- محیط واکنش (حلال)، ۲- عامل کاهنده، ۳- عامل پایدارکننده. در بیش‌تر روش‌های کاهش شیمیایی تر گزارش شده، به شدت از مواد کاهنده خطرناک (شامل هیدرازین، سدیم بوروهیدرید، اتیلن گلیکول، سیترات‌ها و غیره) که از لحاظ بیولوژیکی و زیست‌محیطی مضرند، استفاده شده است. اخیراً، توجه روزافزونی به موضوع شیمی سبز وجود دارد. شیمی سبز، به صورت طراحی محصولات و روش‌های شیمیایی که استفاده و تولید مواد مضر را کاهش دهد یا حذف کند، تعریف می‌شود. در سال ۲۰۰۸ میلادی لو چو و همکاران نانوذرات نقره را با استفاده از اوره سنتز کردند و سوسپانسیون حاوی نقره را به روش چرخشی روی یک بستر شیشه‌ای پوشش دادند. مقاومت الکتریکی نمونه حاصل رضایت بخش بوده ولی در مورد میزان چسبندگی نانوذرات به بستر صحبتی نشده است [۸]. در پژوهشی دیگر، ربروس و همکارانش نانوذرات نقره را در دو شکل مختلف مسطح و کروی تبدیل به جوهر و به روش گراور روی شیشه چاپ کردند و میزان هدایت الکتریکی و قابلیت چاپ‌پذیری آن‌ها را مقایسه نمودند [۳]. در این پژوهش هدف سنتز نانو ذرات نقره با ویژگی‌های مورد نیاز یک الگوی الکترونیکی و نیز چاپ یک الگو بر روی شیشه است.

۲- مواد و روش‌ها

مواد آزمایشگاهی خلوص بالای مورد استفاده در این تحقیق عبارت از نقره نیترات (۹۹٫۸٪) ساخت شرکت مرک (Merck)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪)، گلوکز و پلی‌وینیل‌پیرولیدون با جرم مولکولی ۴۰۰۰۰ (K-30)، اتانول (۹۹٪)، اتیلن گلیکول و آب دیونیزه هستند. نانوذرات نقره از طریق کاهش نمک نقره نیترات در محلول آبی حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به دست آمد. در این حالت، گلوکز احیاکننده و سدیم هیدروکسید تسریع‌کننده واکنش است. برای سنتز نانوذرات نقره به روش شیمیایی مقدار مشخصی نقره نیترات در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و محلول نقره نیترات حاصل شد. محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدون از حل کردن این پلیمر در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و حرارت دادن آن تا دمای واکنش که توسط حمام روغن تنظیم شد و هم زدن با شدت بالا به دست آمد سپس مقداری گلوکز و مقداری سدیم هیدروکسید در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و در ادامه محلول نقره نیترات به محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدون اضافه شد. پس از آنکه محلول زردرنگی به دست آمد، این محلول به محلول گلوکز و سدیم هیدروکسید در دمای مشخص به صورت قطره قطره اضافه شد. پس از اتمام واکنش نانوذرات به وسیله سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد تا یون‌های نیترات باقی‌مانده خارج شوند. رسوب به دست آمده به منظور خشک شدن در محیط آزمایشگاه به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. در این پژوهش، متغیرهای گوناگونی که در تحقیقات گذشته بررسی نشده یا به صورت جداگانه بررسی شده است، در کنار هم مورد مطالعه قرار گرفت. به طور قطع، نقش متقابل متغیرهای واکنش در کنار یکدیگر متفاوت از نقش هر یک از متغیرها به صورت جداگانه می‌باشد. چهار متغیر نسبت وزنی عامل بازدارنده به پیش ماده، عامل کاهنده به پیش ماده، دمای واکنش و سرعت تزریق واکنش دهنده‌ها به یکدیگر به‌عنوان متغیرهای اصلی تأثیر گذار در انجام واکنش تعیین شدند.

متغیرهای مورد بررسی و سطوح آنها که در طراحی با روش تاگوچی به کار گرفته شد در جدول ۱ نشان داده شده است. آرایه L₉ و متغیرهای مربوط به نمونه‌های در نظر گرفته شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

لذا به منظور بررسی اثر چهار متغیر و میزان تاثیر هر یک از متغیرها در سه سطح، نیاز به سنتز ۸۱ نمونه است، ولی با استفاده از روش تاگوچی می توان تعداد نمونه‌های مورد نیاز را کاهش داد.

پودر نقره سنتز شده به روش کاهش شیمیایی در شرایط بهینه به عنوان ماده اصلی در خمیر رسانا مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه خمیر نقره مقدار مشخصی از پودر نقره با ۱۰٪ وزنی اتانول و ۶٪ وزنی تریپینول مخلوط شد تا خمیر یکنواختی حاصل شود. خمیر حاصل با روش پوشش دهی مایر^۳ و با استفاده از غلتک مایر و چسب نواری، روی بستر شیشه شسته شده با استون و با ابعاد ۷ × ۲ سانتی متر مربع پوشش داده شد. الگوی چاپ شده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۲۱۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی نانو ذرات سنتز شده و تعیین درصد خلوص آنها از نظر وجود اکسیدها و ناخالصی‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips-Xpert موجود در دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران استفاده شد. اشعه ایکس تولید شده توسط دستگاه، با Cu-Kα طول موج ۱/۵۴۰ آنگستروم و با فیلتر از جنس نیکل بود. محدوده 2θ برابر با ۵-۹۰ درجه انتخاب شد. در این دستگاه کنترل زاویه تابش و سرعت شمارشگر توسط سیستم رایانه‌ای انجام پذیرفت و مقدار گام شمارش زاویه برابر ۰/۰۲ درجه بود. هر آزمون XRD نیز در مدت زمان حدود ۳۰ دقیقه برای هر نمونه انجام شد.

برای مشاهده ریزساختار و ریخت نانو ذرات سنتز شده و همچنین اندازه تقریبی آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3-TESCAN موجود در سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران و دستگاه

FE-SEM مدل KYKY EM3900M, China موجود در مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور استفاده شد.

به منظور تعیین توزیع اندازه نانو ذرات از دستگاه پراکنندگی دینامیکی نور (DLS) ساخت شرکت Malvern انگلستان، موجود در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد.

دستگاه پروب چهار نقطه‌ای یک دستگاه ساده برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی نمونه‌های رساناست. گذراندن یک جریان از بین دو پروب خارجی باعث ایجاد اختلاف پتانسیل بین دو پروب داخلی شده و با اندازه‌گیری ولتاژ بین دو پروب داخلی، می‌توان مقاومت بستر را اندازه‌گیری کرد. اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای لایه‌های نازک با این روش آسان است. البته برای استفاده از این دستگاه تماس‌ها باید همبک و نقطه تماس پروب‌ها با نمونه حداقل مقاومت را داشته باشد که این ویژگی‌ها در نمونه نانو ذرات نقره صادق است. بنابراین برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای نمونه‌های ساخته شده با خمیر رسانای نقره از دستگاه پروب چهار نقطه‌ای ساخت شرکت هندی SES Instruments Pvt.Ltd، موجود در دانشگاه شریف استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور تعیین ساختار و ترکیب شیمیایی نانو ذرات سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد. به عنوان نمونه، الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه پنجم تاگوچی در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، قله‌های واضحی در زوایای ۳۸/۱۷۵۹، ۴۴/۳۱۹۷، ۶۴/۵۰۰۷، ۷۷/۰۵۱۶ و ۸۱/۸۸۷۸ وجود دارد. با استفاده از رابطه براگ (رابطه ۱) و زوایای حاصل از الگوی پراش، فاصله بین صفحات محاسبه شد.

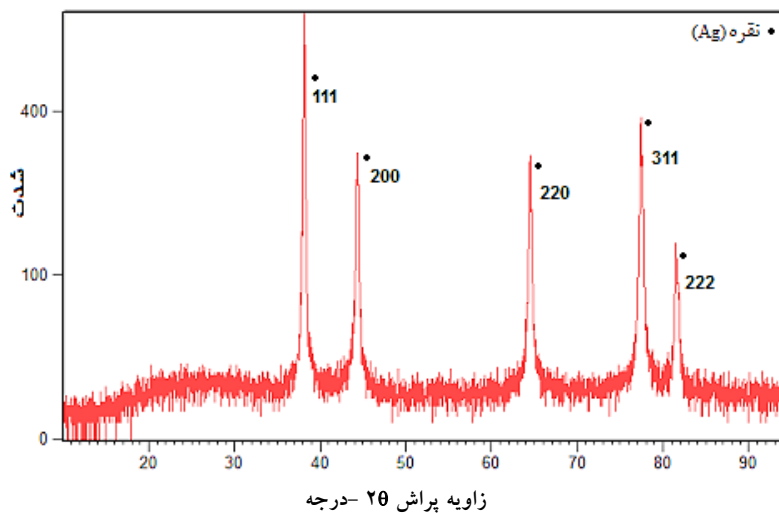
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

جدول ۱- متغیرهای انتخابی برای این پژوهش به همراه سطوح آنها

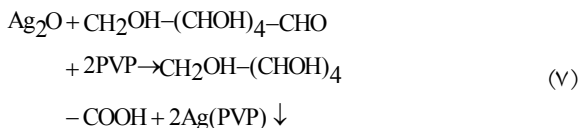
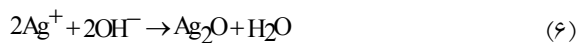
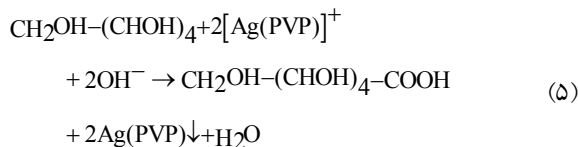
سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	متغیرها
۴	۳	۲	A: نسبت وزنی گلوکز به نقره نیترات
۳/۲	۱/۶	۱	B: نسبت وزنی پلی وینیل پیرولیدون به نقره نیترات
۰/۱	۰/۵	۲	C: سرعت افزودن محلول
۹۰	۶۰	۲۷	D: دمای واکنش

جدول ۲- آزمون‌های طراحی شده بر اساس جدول ۱ تاگوچی

آزمون	گلوکز/ نقره نیترات گرم/گرم	پی‌وی‌پی/ نقره نیترات گرم/گرم	سرعت اختلاط میلی لیتر/ دقیقه	دما درجه سانتی‌گراد
۱	۲	۱	۲	۲۷
۲	۳	۱	۰/۵	۶۰
۳	۴	۱	۰/۱	۹۰
۴	۳	۱/۶	۰/۱	۲۷
۵	۴	۱/۶	۲	۶۰
۶	۲	۱/۶	۰/۵	۹۰
۷	۴	۳/۲	۰/۵	۲۷
۸	۲	۳/۲	۰/۱	۶۰
۹	۳	۳/۲	۲	۹۰



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پنجم تاگوچی



در محلول حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون، یون‌های نقره به دو صورت ممکن کاهش می‌یابند. یون نقره با بار مثبت ابتدا با پلی‌وینیل‌پیرولیدون ترکیب و یون‌های پیچیده‌ای تولید می‌شود (رابطه ۴). یون‌های هیدروکسیل ممکن است طی واکنش افزایشی با گلوکز، یون‌های گلوکونات تولید کند که این محصول یون‌های نقره را به اتم نقره تبدیل می‌کند (رابطه ۵). دو رابطه دیگر مسیر دوم واکنش است. در رابطه ۶ یون نقره با یون هیدروکسیل واکنش و Ag_2O را تشکیل می‌دهد. اکسید نقره سپس با گلوکز وارد واکنش می‌شود و ذرات نقره تولید می‌شوند (رابطه ۷). هم‌چنین در مورد نقش پلی‌وینیل‌پیرولیدون، تحقیقات نشان داده است که هرچه وزن مولکولی این پلیمر بیش‌تر باشد، زنجیره پلیمری بلندتری دارد. به این معنی که واحدهای تکرار بیش‌تری در زنجیره پلیمری وجود دارد و می‌تواند تعداد اتم‌های نقره بیش‌تری را در خود جای دهد. بنابراین شین و همکارانش به این نتیجه رسیدند که هرچه پلی‌وینیل‌پیرولیدون وزن مولکولی بیش‌تری داشته باشد، نانو ذرات تولید شده توسط آن درشت‌تر است [۱۰]. هم‌چنین چو لای نیز به نتایجی مشابه نتایج قبل دست‌یافتند [۱۱]. یکی دیگر از علت‌های کاهش اندازه ذرات با افزایش پلی‌وینیل‌پیرولیدون، جوانه‌زنی اولیه است. هنگامی که پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محیط احیا حضور داشته باشد، تعداد بسیار زیادی از جوانه‌های ریز نقره در شروع واکنش احیا تشکیل می‌شوند و در مقابل، در صورت عدم وجود پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محیط، تعداد کمی جوانه نقره تشکیل

طبق روابط ۲ و ۳، با توجه به شعاع اتمی نقره (۱۴۴/۱ آنگستروم) و متغیر شبکه مکعبی مرکز وجهی (fcc)، اندیس‌های صفحات پراش اولیه برای ساختار fcc که هر سه اندیس k، h و l زوج و یا هر سه فرد هستند به دست آمد. در نتیجه پیک‌های مشخص‌شده، مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) است که این صفحات منطبق با صفحات ساختار fcc بلوری نقره است. به‌علاوه در حد تکنیک دستگاه، هیچ پیکی که نشان‌دهنده اکسید نقره یا سایر ناخالصی‌ها باشد، مشاهده نشد.

$$a_{\text{fcc}} = 2r\sqrt{2} \quad (2)$$

$$d(\text{hkl}) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

پس از انجام آزمایش‌ها، به‌منظور تعیین متوسط اندازه ذرات حاصل از هر آزمایش، از آزمون FE-SEM استفاده شد. بدین منظور برای به‌دست آوردن متوسط اندازه ذرات از نرم‌افزار Axio Vision Rel 4.8 استفاده شد. مقادیر به‌دست آمده برای نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است. هم‌چنین تصاویر FE-SEM حاصل از نمونه‌های اول تا نهم تاگوجی به منظور مقایسه در شکل ۲ آمده است.

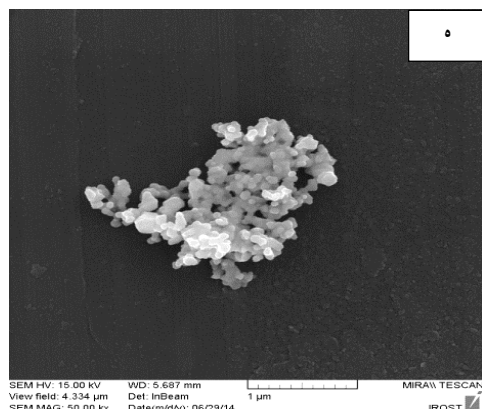
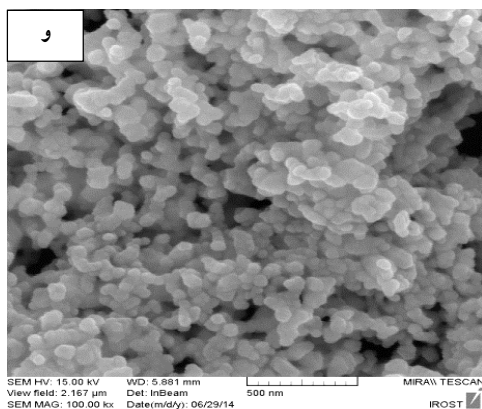
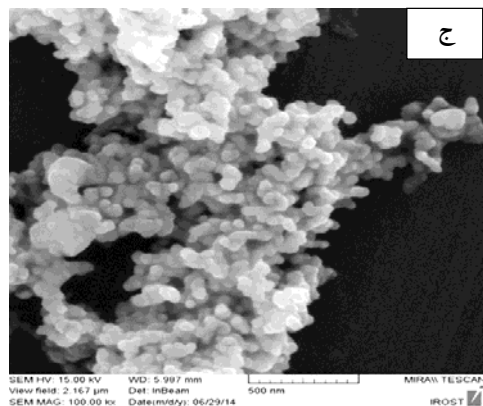
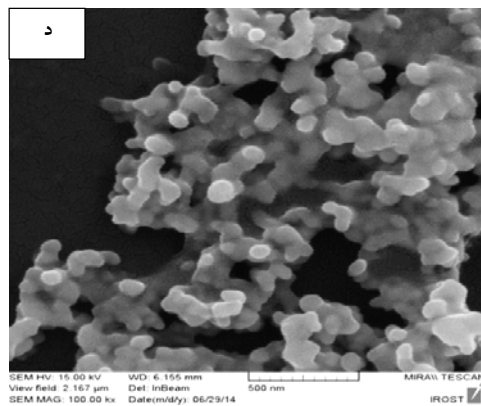
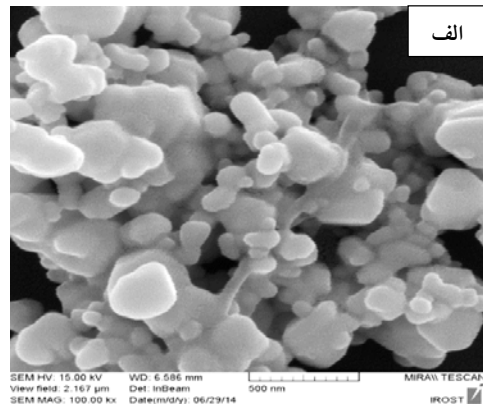
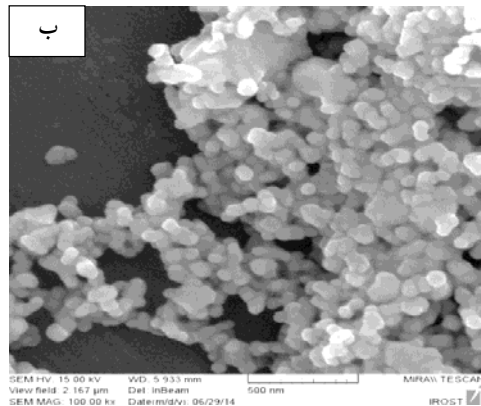
در ادامه به‌منظور تعیین شرایط بهینه متغیرها از محاسبات تاگوجی استفاده و برای هر متغیر یک مقدار بهینه تعیین شد. با توجه به نمودارهای موجود در شکل ۳، مشخص است که کمترین اندازه ذرات در نسبت وزنی گلوکز به نقره نیترات ۳، نسبت وزنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به نقره نیترات، ۳/۲، سرعت تزریق واکنش‌دهنده‌ها به یکدیگر، ۰/۱ میلی‌لیتر بر دقیقه و دمای واکنش، ۹۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد.

همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است علت کاهش اندازه نانو ذرات نقره با افزودن پلی‌وینیل‌پیرولیدون را می‌توان به نقش کمک احیاکنندگی آن نسبت داد. در نقش احیاکنندگی، واکنش احتمالی بین گلوکز و یون‌های نقره در حضور پلی‌وینیل‌پیرولیدون را می‌توان به‌صورت زیر نوشت [۹]:

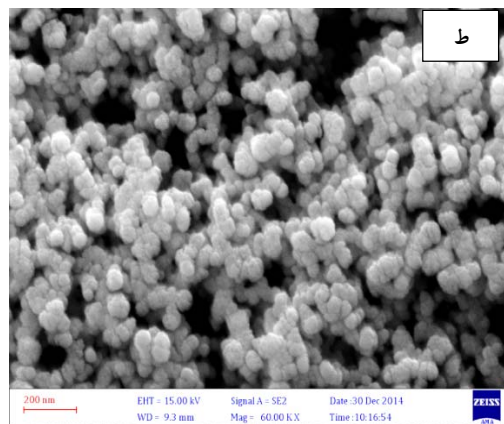
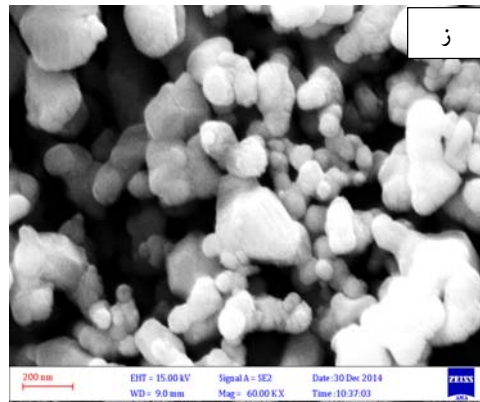
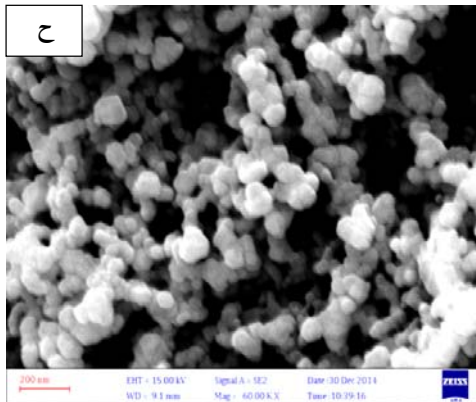


جدول ۳- متوسط اندازه ذرات محاسبه شده با آزمون FE-SEM در نمونه‌های ناگوجی

شماره آزمون	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
متوسط اندازه ذرات ± 4 (نانومتر)	۱۷۱	۵۹	۴۹	۱۰۰/۵	۸۳	۴۵	۱۲۲	۵۵	۴۰



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی برای نمونه الف (اول، ب) دوم، ج) سوم، د) چهارم، ه) پنجم، و) ششم، ز) هفتم، ح) هشتم و ط) نهم

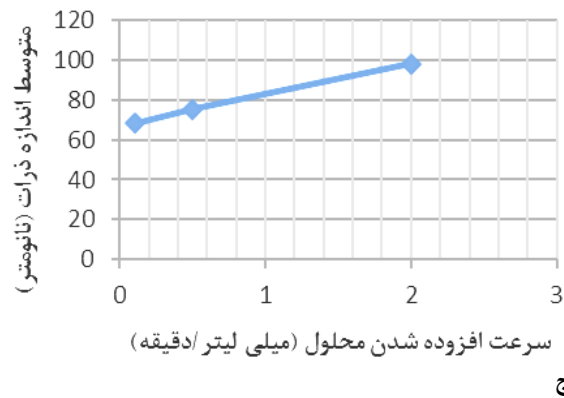
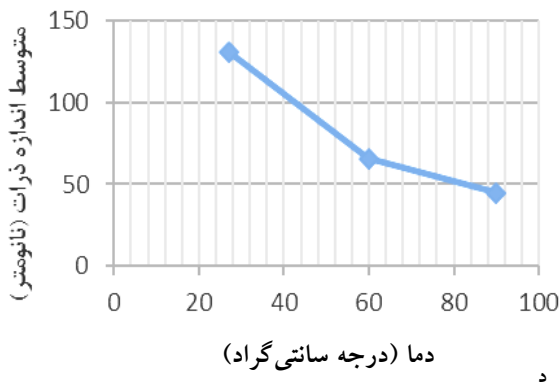
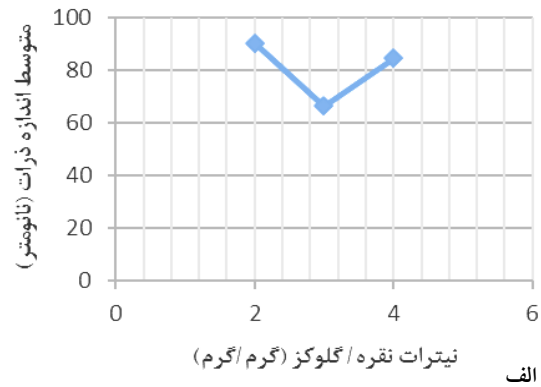
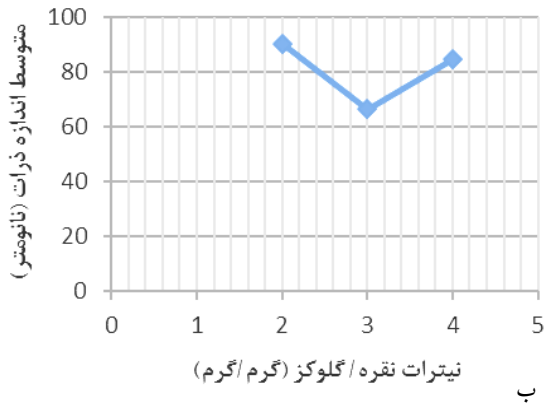


ادامه شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی برای نمونه الف) اول، ب) دوم، ج) سوم، د) چهارم، ه) پنجم، و) ششم، ز) هفتم، ح) هشتم و ط) نهم

محیط بیش تر و تعداد جوانه‌ها بسیار زیاد شود، خطر تجمع ذرات و آگلومره شدن افزایش می‌یابد و همین امر سبب می‌شود که در نسبت وزنی گلوکز به نیترات نقره برابر با ۴، اندازه ذرات درشت‌تر می‌شود. در همین راستا وانگ و همکارانش به این نتیجه دست یافتند که حضور هم‌زمان گلوکز و پلی‌وینیل‌پیرولیدون در فرایند سنتز نقره منجر به افزایش سرعت واکنش یون‌های نقره و گلوکز می‌شود و به همین دلیل سایز نانوذرات کاهش می‌یابد. پلی‌وینیل‌پیرولیدون از طریق پایدارسازی یون هیدروژن این فرایند را منجر می‌شود [۱۲].

همان‌طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، با کاهش سرعت افزودن یون‌های نقره به محیط احیا، نانو ذرات کوچک‌تری تشکیل می‌شود. هنگامی که محلول نقره نیترات به محیط احیا

می‌شود که با ادامه احیا ذرات بسیار درشت‌تری شکل می‌گیرند. به وضوح می‌توان گفت جوانه‌های بیش تر منجر به تشکیل ذرات کوچک‌تر و برعکس جوانه‌های کم‌تر، ذرات درشت‌تری تولید می‌کنند. با توجه به شکل ۳ می‌توان گفت که کم‌ترین اندازه ذره در نسبت وزنی گلوکز به نقره نیترات برابر با ۳ به دست آمده است. این مطلب را می‌توان به تشدید فرایند احیا در محیط نسبت داد، یعنی تعداد زیادی یون نقره در مدت زمان کوتاه‌تری احیا می‌شوند و هرچه قدرت و سرعت احیا در محیط بالاتر باشد، نانو ذرات ریزتری تشکیل می‌شود. این به دلیل حضور تعداد بیش تر جوانه در یک زمان ثابت است که منجر به اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود. البته قابل ذکر است که چنانچه میزان غلظت احیاکننده در

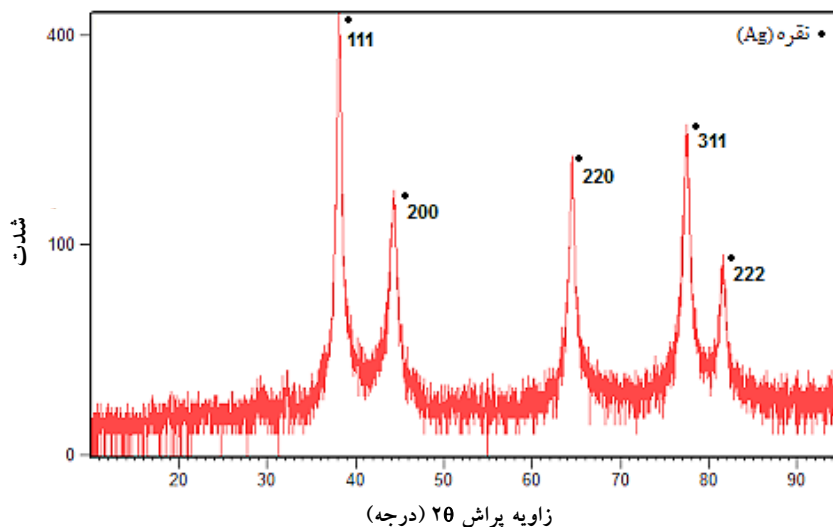


شکل ۳- نمودارهای تغییرات متوسط اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده با تغییر الف) نسبت وزنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون به نقره نیترات، ب) نسبت وزنی گلوکز به نقره نیترات، ج) سرعت تزریق واکنش‌دهنده‌ها به یکدیگر و د) دما

کاهش می‌یابد که این نشان دهنده تأثیر مهم دما بر اندازه نانو ذرات در این آزمایش‌ها است. علت کاهش اندازه ذرات را می‌توان به افزایش قدرت احیاکنندگی گلوکز و یا به عبارتی افزایش پتانسیل شیمیایی این ماده در دماهای بالا نسبت داد. هم‌چنین با بالا رفتن دما در کل محلول، ابتدا تعداد جوانه‌های تشکیل شده در محلول افزایش می‌یابد و پس از این فرایند با از بین رفتن شیب حرارتی در کل محلول، از میزان انتقال مواد به سطح مشترک جوانه در حال رشد و در نهایت سرعت رشد ذرات کاسته می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند که در سرعت‌های کم احیای یون‌های فلزی در دماهای پایین، تمایل جوانه‌ها به رشد جهت‌دار احتمال تشکیل ذراتی با اشکال ناهمسان‌گرد^۵ به شدت افزایش

اضافه می‌شود، ذرات تشکیل شده برای پراکنده شدن در محلول نیاز به زمان دارند. هم‌چنین پلی‌وینیل‌پیرولیدون به‌عنوان عامل پایدارکننده و پراکنده‌کننده^۴ برای تشکیل لایه محافظ روی نانو ذرات سنتز شده نیاز به زمان کافی دارد. اگر سرعت افزودن محلول حاوی یون نقره بسیار زیاد باشد، قبل از این‌که لایه محافظ تشکیل شود، ذره جدید ترجیح می‌دهد بر روی ذره قبلی جوانه‌زنی و رشد کند و در نهایت ذرات بزرگ‌تری تشکیل می‌شوند. در نتیجه می‌توان گفت یکی دیگر از عوامل مهم و مؤثر در اندازه نانو ذرات نقره، متغیر سرعت اختلاط است.

همان‌گونه که از شکل ۳- د مشاهده می‌شود، با افزایش دمای واکنش احیا اندازه نانو ذرات با شیب بسیار زیادی



شکل ۴- آزمون پراش اشعه ایکس نانو ذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه

نانومتر) تطابق بسیار خوبی دارد. در شکل ۷ تصویری از الگوی رسانای چاپ شده روی بستر شیشه نشان داده شده است. شکل ۸ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الگوی چاپ شده پس از قرارگیری در دمای ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲۰ دقیقه است. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ذرات در اثر گرما سیتر شده و رشد کرده‌اند.

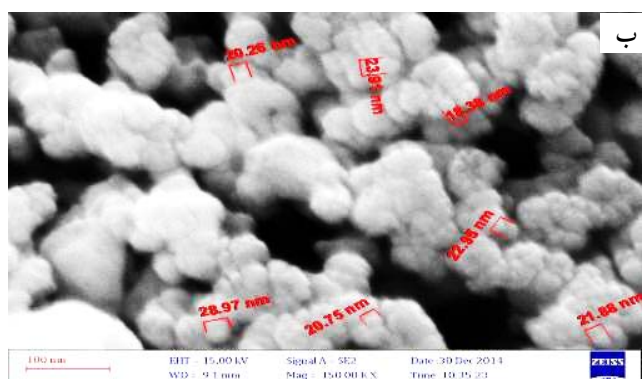
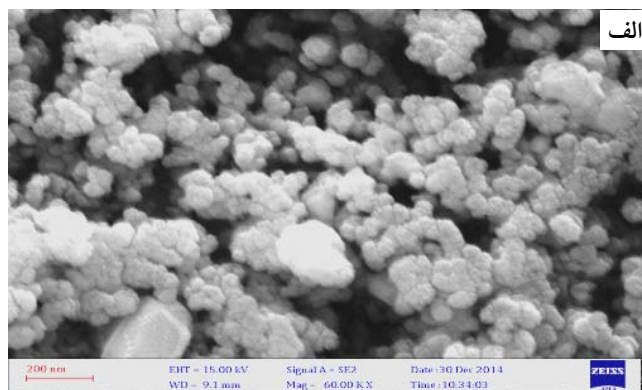
در مورد خمیر نانو ذرات فلزی، حضور مواد آلی پایدارکننده باقی‌مانده مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون و دیگر اجزای غیر فرار، مانع از تماس ذرات و رسیدن به رسانایی الکتریکی می‌شود. بنابراین پس از چاپ خمیر یا جوهر انجام فرایندهایی برای ایجاد اتصال بین ذرات ضروری است. در این پژوهش، به‌راحتی با افزایش دما ماده پایدارکننده از بین رفته و ذرات به هم سیتر شده‌اند.

با استفاده از دستگاه مقاومت سنج چهار نقطه‌ای، مقاومت صفحه‌ای و بالک الگوی ساخته شده به ترتیب $0.044 \Omega/\text{sq}$ و $0.88 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ به دست آمد که مقاومت بالک آن تنها حدود ۶ برابر مقاومت نقره بالک بوده است.

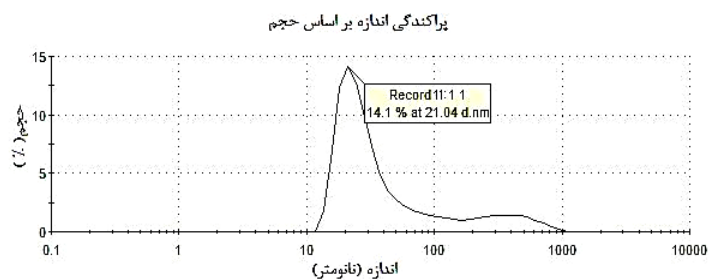
می‌یابد [۱۳]. در نتیجه یکی از دلایل بزرگ‌تر شدن ذرات را می‌توان به ناهمسان‌گردی شکل آن‌ها منتسب نمود.

در ادامه به منظور تعیین مقدار پاسخ در شرایط بهینه از رابطه پاسخ بهینه در طراحی تاگوچی استفاده شد [۱۴]. بر اساس این رابطه پیش‌بینی می‌شود که در حالت بهینه اندازه متوسط ذرات برابر ۲۰ نانومتر خواهد بود. سنتز ذرات در شرایط بهینه نیز انجام شد و نمونه تحت آزمون‌های XRD، SEM-FE و DLS قرار گرفت. شکل‌های ۴، ۵ و ۶ به ترتیب آزمون XRD، SEM-FE و DLS نمونه بهینه را نشان می‌دهند.

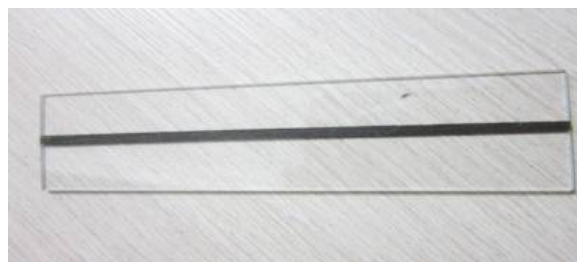
در آزمون پراکنندگی دینامیکی نور (شکل ۶)، پراکنندگی اندازه نانو ذرات بر اساس حجم دارای یک قله نوک‌تیز با اندازه ذره ۲۱ است. همچنین توزیع اندازه ذرات در این نمونه باریک است که این به معنی یکنواخت بودن توزیع اندازه ذرات است که متغیر مهمی در سنتز نانو ذرات برای کاربردهای مشابه این پژوهش محسوب می‌شود. علت پهن‌شدگی نمودار در بعضی قسمت‌ها نیز تجمع ذرات هنگام انجام آزمایش است. با توجه به این تصاویر نانو ذرات نقره با متوسط اندازه ۲۵ نانومتر مشاهده می‌شود که با اندازه پیش‌بینی شده از طراحی تاگوچی (با متوسط اندازه ۲۰



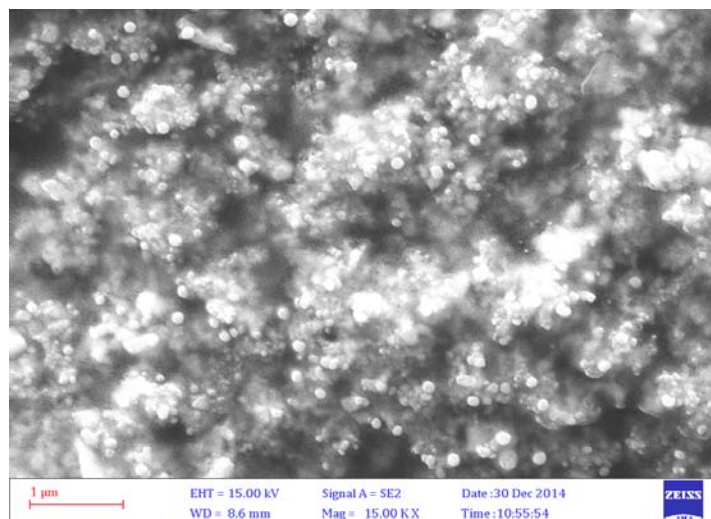
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی برای نانو ذرات سنتز شده در شرایط بهینه در بزرگ‌نمایی‌های، الف) ۶۰۰۰ و ب) ۱۵۰۰۰



شکل ۶- نمودار توزیع اندازه ذرات توسط آزمون پراکنندگی دینامیکی نور مربوط به نمونه بهینه



شکل ۷- تصویری از الگوی رسانای چاپ شده روی بستر شیشه



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الگوی چاپ شده پس از قرارگیری در دمای ۲۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه

۴- نتیجه گیری

تزریق واکنش دهنده‌ها به یکدیگر ۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه) و D3 (دمای واکنش ۹۰ درجه سانتی گراد) تعیین شد. در حالت بهینه نتیجه مورد انتظار نانو ذراتی با اندازه ۲۰ نانومتر بود و از آزمون تأیید نیز نانو ذراتی با متوسط اندازه ۲۵ نانومتر به دست آمد و این امر نشان دهنده کارایی پیش بینی با روش تاگوچی است. نتایج مقاومت الکتریکی به دست آمده توسط دستگاه پروب چهار نقطه‌ای رضایت بخش بود و مقاومت صفحه‌ای نمونه چاپ شده $0.0044 \Omega/sq$ و $0.088 \times 10^{-4} \Omega.cm$ حاصل شد که تنها حدود ۶ برابر بزرگ‌تر از مقاومت الکتریکی فلز نقره در حالت بالک است و برای بسیاری از کاربردها در زمینه الکترونیک چاپی مناسب و پاسخ گو است.

در این پژوهش سنتز نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی سبز از مواد اولیه نقره نترات و گلوکز که روشی ساده، کارآمد و دوستدار محیط زیست است، انجام شد. با استفاده از طراحی تاگوچی که ترکیبی از شیوه‌های ریاضی و آماری برای استفاده در بررسی‌های تجربی است، امکان بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر واکنش در تعداد آزمون و هزینه کم‌تر فراهم شد. سپس با در نظر گرفتن مشخصه کیفی "هرچه کوچک‌تر، بهتر" سطوح بهینه متغیرها به صورت A2 (نسبت وزنی گلوکز به نقره نترات ۳ گرم/گرم)، B3 (نسبت وزنی پلی وینیل پیرولیدون به نقره نترات ۳/۲ گرم/گرم)، C3 (سرعت

واژه‌نامه

1. field emission scanning election microscopy
2. laser ablation
3. Mayer coating method
4. disperser
5. anisotropic

مراجع

1. Kamyshny, A., and Magdassi, S., "Conductive Nanomaterials for Printed Electronics", *Small*, Vol. 10(17), pp. 3515-3535, 2014.
2. Wang, Y., and Wei, J., "Curing Process and

- Conductive Performance of UV Curable Conductive Inkjet Printing”, *Journal of Functional Materials and Devices*, Vol. 5, pp. 516-520, 2009.
3. Hrehorova, E., Rebros, M., Pekarovicova, A., Bazuin, B., Ranganathan, A., Garner, S., and Boudreau, R., “Gravure Printing of Conductive Inks on Glass Substrates for Applications in Printed Electronic”, *Journal of Display Technology*, Vol. 7(6), pp. 318-324, 2011.
 4. Nagata, Y., Watananabe, Y., Fujita, S.I., Dohmaru, T., and Taniguchi, S., “Formation of Colloidal Silver in Water by Ultrasonic Irradiation”, *Journal of Chemical Society, Chemistry Communication*, Vol. 21, pp. 1620-1622, 1992.
 5. El-Nour, K.M.A., Eftaiha, A.A., Al-Warthan, A., and Ammar, R.A., “Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles”, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 3(3), pp. 135-140, 2010.
 6. Amendola, V., Polizzi, S., and Meneghetti, M., “Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and their Easy Functionalization”, *Langmuir*, Vol. 23(12), pp. 6766-6770, 2007.
 7. Tolaymat, T.M., El Badawy, A.M., Genaidy, A., Scheckel, K.G., Luxton, T. P., and Suidan, M., “An Evidence-Based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications: A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-Reviewed Scientific Papers”, *Science of the Total Environment*, Vol. 408(5), pp. 999-1006, 2010.
 8. Lu, Y.C., and Chou, K.S., “A Simple and Effective Route for the Synthesis of Nano-Silver Colloidal Dispersions”, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39(6), pp. 673-678, 2008.
 9. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., and Ding, S., “Preparation of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 256(2), pp. 111-115, 2005.
 10. Shin, H.S., Yang, H.J., Kim, S.B., and Lee, M.S., “Mechanism of Growth of Colloidal Silver Nanoparticles Stabilized by Polyvinyl Pyrrolidone in γ -Irradiated Silver Nitrate Solution” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 274(1), pp. 89-94, 2004.
 11. Chou, K.S., and Lai, Y.S., “Effect of Polyvinyl Pyrrolidone Molecular Weights on the Formation of Nanosized Silver Colloids”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 83(1), pp. 82-88, 2004.
 12. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., and Ding, S., “Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 94(2), pp. 449-453, 2005.
 13. Rai, A., Singh, A., Ahmad, A., and Sastry, M., “Role of Halide Ions and Temperature on the Morphology of Biologically Synthesized Gold Nanotriangles”, *Langmuir*, Vol. 22(2), pp. 736-741, 2006.
 14. Ross, P.J., *Taguchi Techniques for Quality Engineering: Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design*, 2nd ed., p. 213, McGraw-Hill, New York, 1988.