

## بررسی اثر طول موج لیزر و محیط بر سنتز نانوذرات مس و اکسید مس با لیزر Nd:YAG نانوآئینه در مایع

حامد نادری سامانی\*، رضا شجاع رضوی و رضا مظفری نیا

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۱۰)

چکیده: در این تحقیق نانوذرات مس با استفاده از روش فرسایش لیزری در مایع با استفاده از لیزر Nd:YAG نانوآئینه سنتز شدند. ابتدا اثر طول موج‌های ۵۳۲ نانومتر و ۱۰۶۴ نانومتر بر سنتز نانوذرات مس در محیط‌های آب مقطر و استون مورد بررسی قرار گرفت. پس از یافتن طول موج مناسب، اثر محیط‌های سنتز در حضور سورفکتانت‌های ستیل تری‌متیل آمونیوم کلرید، سدیم دودسیل سولفات و پلی‌وینیل پیرولیدون روی نانوذرات مس مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی خواص نوری، بازده سنتز، اندازه و مورفولوژی نانوذرات مس تهیه شده به روش فرسایش لیزری در مایع به ترتیب از آنالیزهای طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش، طیف‌سنجی جذب اتمی، پراش نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوذرات مس را می‌توان با موفقیت در محیط استون در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر سنتز کرد. همچنین، به دلیل تشکیل اکسیدهای مس به جای نانوذرات مس، احتمال کمی برای تهیه نانوذرات مس در محیط‌های آبی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مس، اکسید مس، فرسایش لیزری، کلئید حاوی نانوذرات.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.naderi@mut.ac.ir

## Investigating the Effect of Laser Wavelength and Environment on the Synthesis of Copper and Copper Oxide Nanoparticles by Nanosecond Nd:YAG Laser in Liquid

H. Naderi-Samani\*, R. Shoja Razavi and R. Mozaffarinia

Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran

### ABSTRACT

In this research, copper nanoparticles were synthesized via laser ablation in liquid using a nanosecond Nd:YAG laser. First, the effect of wavelengths of 532 nm and 1064 nm on the synthesis of copper nanoparticles in acetone and distilled water was investigated. After finding the appropriate wavelength, the effect of synthesis media in the presence of surfactants containing cetyltrimethylammonium chloride, sodium dodecyl sulfate, and polyvinyl pyrrolidone on copper nanoparticles was studied. Visible-ultraviolet optical spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, dynamic light diffraction, and field emission scanning electron microscopy were employed to investigate the optical properties, synthesis efficiency, size, and morphology of copper nanoparticles prepared by the laser ablation in liquid method, respectively. The results showed that copper nanoparticles could be successfully synthesized in an acetone medium at 1064 nm wavelength. Also, due to the formation of copper oxides instead of copper nanoparticles, there is a slight possibility of preparing copper nanoparticles in aqueous environments.

**Keywords:** Copper nanoparticles, Copper oxide, Laser ablation, Colloid containing nanoparticles.

### ۱- مقدمه

فلزات، نیمه‌هادی‌ها، عایق‌ها مورد استفاده قرارداد و شرایط حین فرسایش را با کنترل پارامترهای لیزر و محیط فرسایش کنترل کرد (۲). با این حال، کلئید به دست آمده در شرایط غیرتعادلی معمولاً ناپایدار است و با گذشت زمان امکان رسوب، انتقال فاز، رشد و تجمع نانوذرات وجود دارد (۳)؛ بنابراین، انتخاب مایع در فرایند LAL یک عامل مهم برای کنترل ترکیب شیمیایی، مورفولوژی نانوذرات و پایداری کلئید است (۴ و ۵). لذا انتخاب محیط مناسب برای سنتز نانوذرات مس با توجه به تمایل به اکسیداسیون بالای آن از اهمیت بالایی برخوردار است (۶ و ۷). در این مقاله تأثیر طول موج لیزر و محیط سنتز روی اندازه نانوذرات، بازده تولید، مورفولوژی و ترکیب ذرات مس تهیه شده به روش LAL با لیزر Nd:YAG پالسی نانوثانیه مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف از این تحقیق نشان دادن اثرات طول موج لیزر و محیط سنتز روی جوانه‌زنی، رشد، ساختار و توزیع اندازه نانوذرات مس است. کاربرد مورد نظر از این تحقیق، استفاده از نانوذرات مس سنتز شده در جوهر رسانا می‌باشد.

نانوذرات فلزی به دلیل نقش منحصر به فرد آن‌ها در زمینه‌هایی مانند کاتالیزور، زیست‌شناسی، الکترونیک و فناوری اطلاعات به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، نانوذرات مس به دلیل پتانسیل در کاربردهای مختلف مانند جوهر رسانا، روان‌کارها، نانوسپال‌ها و کاتالیزورها مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای سنتز کلئیدهای فلزی روش‌های مختلفی از قبیل شیمیایی مرطوب<sup>۱</sup>، فوتوشیمیایی<sup>۲</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۳</sup>، پرتوکافت<sup>۴</sup>، فرسایش لیزری در مایع<sup>۵</sup> و ... وجود دارد. در میان این روش‌ها روش LAL یک فرایند جدید و بسیار امیدوارکننده برای تهیه نانو کلئیدها است (۱). روش LAL با تابش پرتو لیزر پالسی به هدف باعث تشکیل پلاسما در مایع می‌شود و تشکیل کلئید را می‌دهد.

به عبارتی فرسایش لیزری در مایعات شامل پودر کردن یک هدف جامد در محیط مایع است. این روش امکان این را می‌دهد که نانو کلئیدها را به راحتی تهیه و مشکل آلودگی را با محیط سنتز مناسب برطرف کرد. این فرآیند را می‌توان برای

فرایند LAL برای بهینه‌سازی طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در محیط‌های مایع AC و DW انجام شد. پس از یافتن طول موج مناسب فرایند LAL در پنج محیط مایع AC, DW, SDS (۱۰ mM), CTAC (۱۰ mM) و PVP (۱۰ mM) در دمای محیط با ۱۰,۰۰۰ پالس لیزر به منظور یافتن محیط مایع مناسب انجام گرفت. به منظور جلوگیری از تجمع و توزیع یکنواخت نانوذرات از یک همزن مغناطیسی مطابق شکل (۱) استفاده شد. لازم به ذکر است که کلیه پارامترها از قبیل فاصله کانونی، انرژی، فرکانس، سرعت هم‌خوردن مایع و غیره، ثابت نگه داشته شده‌اند و تنها طول موج در مرحله اول بهینه‌سازی تغییر می‌کند که پس از بهینه‌سازی طول موج، بقیه بررسی‌ها با طول موج بهینه تحت همان شرایط انجام می‌گیرد.

### ۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

مشخصه‌یابی نانوذرات مس با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش<sup>۱۲</sup> (مدل Nanodrop Ar 2015 ساخت شرکت طیف‌سنج پیشرو پژوهش ایران)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱۳</sup> مجهز به سخت‌افزار طیف-سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۱۴</sup> (مدل TESCAN ساخت جمهوری چک)، میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی بالا<sup>۱۵</sup> (مدل TEC9G20 ساخت شرکت الکترون میدانی و یون FEI آمریکا)، پراش نور دینامیکی<sup>۱۶</sup> (مدل Nano ZS ساخت شرکت Malvern انگلیس)، طیف‌سنجی جذب اتمی<sup>۱۷</sup> (مدل AA240 ساخت شرکت Agilent آمریکا) و الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۱۸</sup> (مدل AW-XDM300 ساخت شرکت Asenware چین) انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی اثر طول موج روی سنتز نانوذرات مس

به منظور بررسی اندازه و راندمان نانوذرات مس تولیدی به روش LAL از کلئید حاوی نانوذرات مس طیف جذبی UV-Vis تهیه شد. در شکل (۲) طیف جذبی کلئید حاوی نانوذرات مس در محیط آب مقطر در دمای محیط را پس از ۱۰۰۰۰

با توجه به اطلاعات نویسندگان این مقاله، تاکنون سنتز نانوذرات مس در طول موج ۱۰۶۴ nm به طور همزمان در محیط‌های استون<sup>۷</sup>، آب مقطر<sup>۷</sup>، ستیل تری متیل آمونیوم کلرید<sup>۸</sup>، سدیم دودسیل سولفات<sup>۹</sup> و پلی‌وینیل پیرولیدون<sup>۱۰</sup> مورد بررسی و مقایسه قرار نگرفته است.

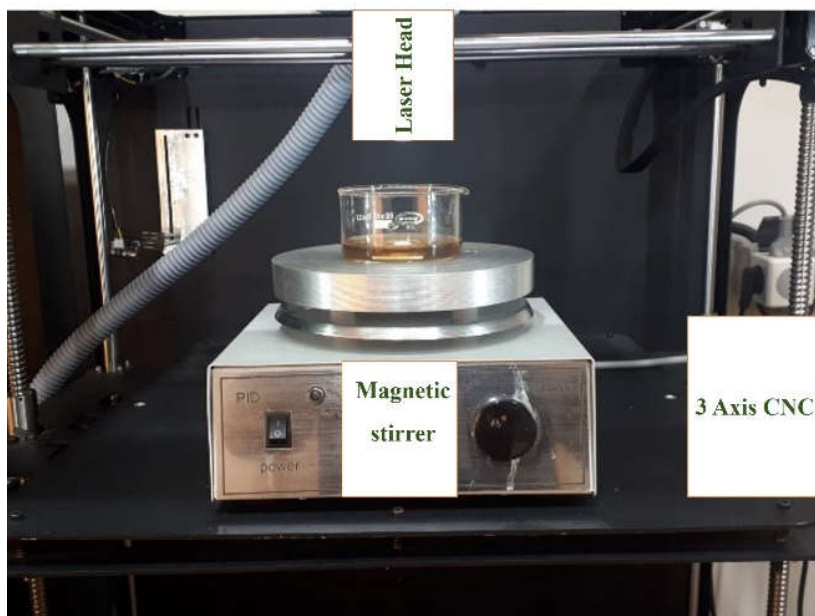
### ۲- مواد و روش تحقیق

#### ۲-۱- مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی با خلوص بالا تهیه شد. بالک مس با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت آمازون با برند آمریکایی تهیه شد. استون (AC)، ستیل تری متیل آمونیوم کلرید (CTAC)، سورفکتانت کاتیونی، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سورفکتانت آنیونی و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، سورفکتانت پلیمری، وزن مولکولی متوسط (۲۵۰۰۰) از محصولات شرکت مرک آلمان استفاده شد. آب مقطر (DW) از شرکت قطران شیمی (ایران) تهیه گردید. محلول‌های آبی همه در آب مقطر تهیه شدند.

#### ۲-۲- سنتز نانوذرات مس

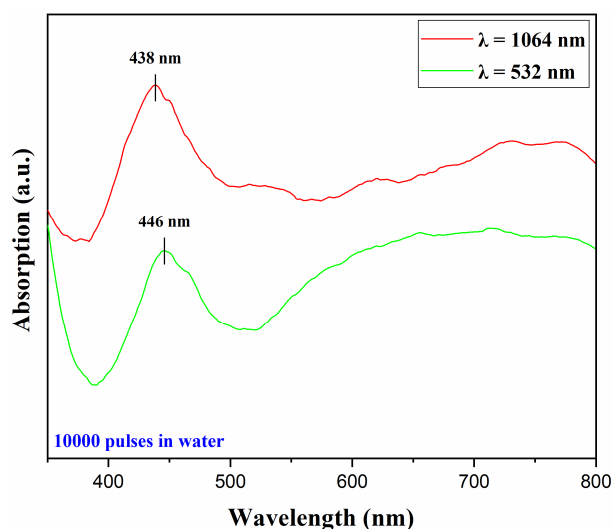
دستگاه فرسایش لیزری مدل MUT-LAL-1 با زیرسیستم‌های لیزر Nd:YAG پالسی نانو ثانیه و میز کنترل عددی کامپیوتری<sup>۱۱</sup> سه-محوره در شکل (۱) نشان داده شده است. پارامترهای تنظیم شده دستگاه برای سنتز نانوذرات مس روی انرژی ۴۵۰ mJ/pulse، فرکانس ۳ Hz، مدت زمان پالس ۱۰ ns، طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm، فاصله کانونی ۶۵ mm و سرعت اسکن ۶ mm/s تنظیم گردید. بالک مس با ابعاد ۱۰ × ۱۰ × ۲ با کاغذ سنباده‌ها با شماره ۱۰۰P، ۱۵۰P، ۲۲۰P، ۳۲۰P و ۴۰۰P پرداخت گردید و با استون درون حمام آلتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه به منظور حذف هرگونه آلودگی شستشو داده شد. سپس بالک مس درون ظرف کریستالیزور قرار گرفت و ۲۵ mL مایع به کریستالیزور اضافه شد. به گونه‌ای که مایع روی سطح بالک مس به ارتفاع ۵ mm رسید. ابتدا انجام



شکل ۱- نمایی از دستگاه فرسایش لیزری مدل MUT-LAL-1.

باعث کاهش راندمان تولیدی نانوذرات در این طول موج شده است. به طوری که جذب مس در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب تقریباً برابر با ۰/۳۵ و ۰/۱ می باشد (۸). به منظور بررسی کمی راندمان تولیدی نانوذرات آنالیز AAS از نمونه ها تهیه شد (جدول ۱). مطابق جدول (۱) راندمان تولید نانوذرات در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب برابر با ۳/۹۱ ± ۰/۵ و ۴/۰۴ ± ۰/۵ ppm می باشد. نتایج حاکی از راندمان بالاتر در طول موج ۱۰۶۴ nm هست که با نتایج سایر محققین نیز مطابقت دارد (۵ و ۹).

پیک جذبی نمایان شده برای طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب برابر با ۴۴۶ nm و ۴۳۸ nm می باشد. این پیک های جذبی مشخصه پیک جذبی نانوذرات  $Cu_2O$  می باشد و هیچ پیک جذبی مشهودی از نانوذرات مس در محدوده ۶۵۰ nm-۵۴۰ nm وجود ندارد (۱۰ و ۱۱). پیک های مشاهده شده در این طول موج مشخصه پراکندگی بریلوئن  $X1 \rightarrow X3$  و  $M1 \rightarrow M1$  است (۱۰ و ۱۲). همچنین طول موج جذبی کوچکتر در طول موج ۱۰۶۴ nm (۴۳۸ nm) نسبت به طول موج ۵۳۲ nm (۴۴۶ nm) حاکی از اندازه نانوذرات اکسید مس کوچکتر در طول موج ۱۰۶۴ nm است.



شکل ۲- پیک های جذبی کلئوئید نانوذرات اکسید مس تولید شده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر.

پالس لیزر در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm نشان می دهد. همان طور که در شکل (۲) مشخص است پیک جذبی در طول موج ۱۰۶۴ nm بالاتر از طول موج ۵۳۲ nm می باشد؛ که این کاهش جذب در طول موج ۵۳۲ nm می تواند به خاطر اثر خود جذب بالاتر نانوذرات در این طول موج برای مس باشد که

جدول ۱- نتایج آنالیز AAS برای غلظت نانوذرات اکسید مس تولیدشده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج های

۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر

محیط مایع	طول موج (nm)	غلظت (ppm)
آب مقطر	۵۳۲	۳/۹۱۰ ± ۵
	۱۰۶۴	۴/۰۴۰ ± ۵

در تحقیقی توسط فرناندز و همکاران (۵)، با استفاده از لیزر پیکوثانیه Nd:YVO<sub>4</sub> بالک مس را در محیط های آب مقطر و متانول تحت LAL در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm قرار دادند. آن ها بیان کردند که پیک های جذبی مربوط به طول موج های ۳۰۰-۵۰۰ nm مربوط به نانوذرات Cu<sub>2</sub>O است. از طرف دیگر پیک های جذبی مربوط به طول موج ۱۰۶۴ nm در هر دو محیط آب مقطر و متانول دارای پیک جذبی بالاتری نسبت به طول موج ۵۳۲ nm می باشد که نتایج این تحقیق تطابق خوبی با نتایج پژوهش حاضر دارد.

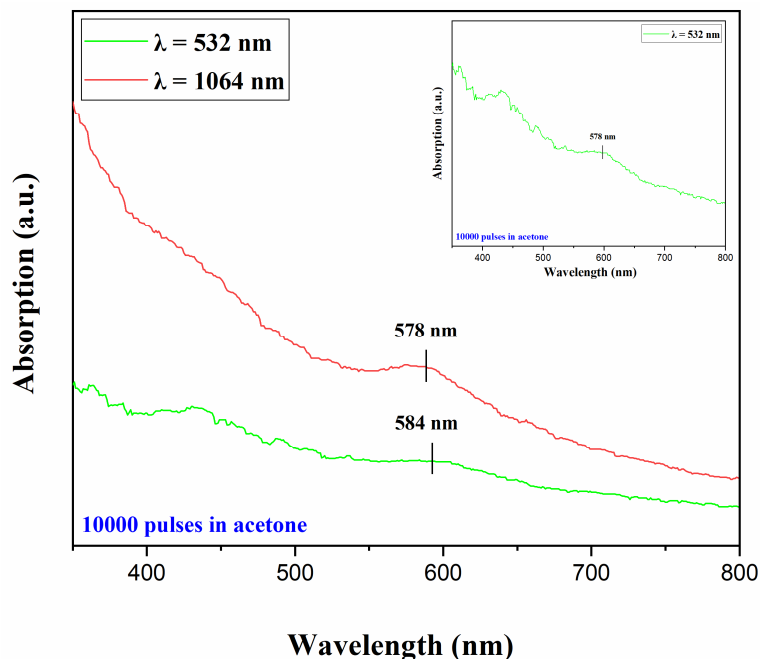
در تحقیقی دیگر گانچاروا و همکاران (۱۳)، نانوذرات مس را توسط روش LAL با لیزر Nd:YAG پالسی در محیط های آب مقطر، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و NaOH سنتز کردند. آن ها تأیید کردند که حضور پیک جذبی نمایان شده در طول موج ۴۵۴ nm برای LAL مس در آب مقطر مربوط به نانوذرات کریستالی Cu<sub>2</sub>O می باشد.

با توجه به اینکه نانوذرات سنتز شده مس به دلیل واکنش با اکسیژن محلول در آب اکسید شده اند؛ نیاز به استفاده از مایع مناسب برای جلوگیری از اکسید نانوذرات مس می باشد (۱۴). با توجه به کارهای تحقیقاتی انجام شده در زمینه سنتز نانوذرات مس به روش LAL، اکثر محققین استون را به عنوان محیط مناسب و آنتی اکسیدان<sup>۲۰</sup> برای سنتز کلئوئید پایدار حاوی نانوذرات مس به روش LAL معرفی کرده اند (۴ و ۱۳)؛ بنابراین بررسی اثر طول موج روی سنتز نانوذرات مس به روش LAL در محیط AC در دمای محیط انجام شد. در شکل (۳) پیک

جذبی کلئوئید نانوذرات مس تهیه شده به روش LAL پس از ۱۰۰۰۰ پالس لیزر در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در محیط AC آورده شده است. همان طور که در شکل (۳) مشخص است پیک جذبی مربوط به طول موج ۱۰۶۴ nm بالاتر از پیک جذبی ۵۳۲ nm قرار دارد که بیانگر راندمان بالاتر در طول موج ۱۰۶۴ nm است. نتایج آنالیز کمی AAS نانوذرات مس سنتز شده به روش LAL برای طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در محیط AC در جدول (۲) آورده شده است. مطابق نتایج جدول (۲) غلظت نانوذرات سنتز شده در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب برابر با ۰/۵ ppm و ۴/۱۷ ± ۰/۵ ppm می باشد که نتایج حاصل از آنالیز AAS تطابق خوبی با نتایج آنالیز UV-Vis دارد.

پیک جذبی مربوط به نانوذرات مس سنتز شده در ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب در طول موج های ۵۸۴ nm و ۵۷۸ nm ظاهر شده است که در محدوده طول موج تشدید پلاسمون سطحی<sup>۲۱</sup> نانوذرات مس قرار دارد؛ بنابراین طول موج جذبی ظاهر شده در این طول موج ها تأیید کننده حضور نانوذرات مس است. بر اساس تئوری مای<sup>۲۲</sup>، اگر اندازه نانوذرات افزایش یابد منجر به انتقال پیک SPR آن ها به سمت طول موج های بزرگ تر می شود؛ بنابراین طبق این تئوری نانوذرات سنتز شده به روش LAL در طول موج ۵۳۲ nm در محیط AC دارای اندازه ذرات بزرگ تری نسبت به طول موج ۱۰۶۴ nm است. نتایج مشابهی را نیز میراندا و همکاران (۱۱)، در سنتز نانوذرات مس در محیط AC با استفاده از لیزر Nd:YAG نانوثانیه به دست آوردند. پیک SPR ظاهر شده در طیف جذبی کلئوئیدهای حاوی نانوذرات مس در طول موج ۵۸۸ nm در تحقیق آن ها ظاهر شده است.

همان طور که در شکل (۳) مشاهده می شود هیچ گونه پیک جذبی که مؤید تشکیل نانوذرات اکسید مس باشد برای نانوذرات LAL شده در AC وجود ندارد. علت عدم اکسیداسیون نانوذرات مس LAL شده در AC به خاطر تشکیل لایه کربنی در اطراف نانوذرات می تواند باشد. به عبارتی با تشکیل یک ساختار هسته- پوسته مس/ کربن از واکنش مس با



شکل ۳- پیک‌های جذبی کلئوئید نانوذرات مس تولید شده به روش LAL در استون برای طول‌موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر (پیک جذبی داخلی در تصویر مربوط به کلئوئید حاوی نانوذرات مس سنتز شده در ۵۳۲ nm جهت نشان دادن واضح‌تر پیک SPR).

منجر به جدا شدن لایه کربنی از نانوذرات و در نتیجه باعث اکسیداسیون نانوذرات شده است. البته برای تأیید این نظریه نیاز به تحقیقات بیشتری می‌باشد.

بررسی‌های طول‌موج برای فرایند LAL بالک مس در استون نشان داد که نانوذرات مس در طول‌موج ۱۰۶۴ nm دارای راندمان بالاتر و اندازه ذرات کوچک‌تری در مقایسه با نانوذرات تولیدی در طول‌موج ۵۳۲ nm می‌باشند. لذا طول‌موج ۱۰۶۴ nm مناسب‌تر از طول‌موج ۵۳۲ nm است. در نتیجه ادامه بررسی‌ها در محیط‌های مختلف در طول‌موج ۱۰۶۴ nm انجام می‌گیرد.

### ۳-۲- بررسی اثر محیط مایع روی سنتز نانوذرات مس

#### ۳-۲-۱- آنالیز UV-Vis

در شکل (۴) طیف جذبی کلئوئیدهای حاوی نانوذرات مس را در محیط‌های AC، CTAC، PVP، SDS و DW نشان می‌دهد که با فرایند LAL مس در طول‌موج ۱۰۶۴ nm حاصل شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود در نمونه AC پیکی در محدوده ۵۷۵ nm ظاهر شده که نشان‌دهنده پیک SPR

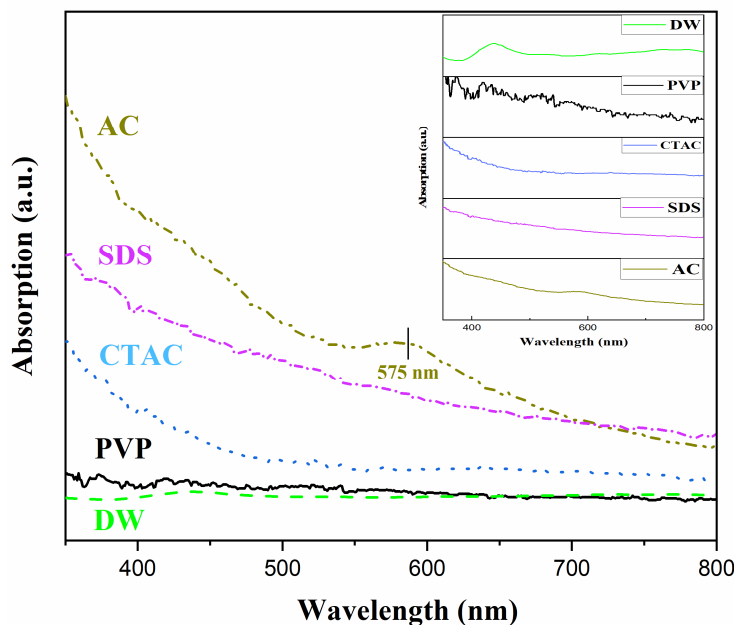
### جدول ۲- نتایج آنالیز AAS برای غلظت نانوذرات مس

تولیدشده به روش LAL در استون برای طول‌موج‌های

۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر

محیط مایع	طول موج (nm)	غلظت (ppm)
استون	۵۳۲	۴/۱۷ ± ۵
	۱۰۶۴	۱۶/۹ ± ۵

اکسیژن موجود در مایع ممانعت می‌کند. با توجه به نظرات محققین، این پوسته کربنی علاوه بر جلوگیری از اکسیداسیون از تجمع نانوذرات نیز جلوگیری می‌کند و باعث تشکیل یک کلئوئید پایدار از نانوذرات می‌شود (۱۵ و ۱۶). البته در نمونه LAL شده در طول‌موج ۵۳۲ nm یک پیک ضعیفی در طول‌موج ۴۳۰ nm مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از حضور اکسید مس باشد. علت این پدیده را به می‌توان به اثر خود جذب نانوذرات در طول‌موج پایین مربوط دانست؛ به‌گونه‌ای که در طول‌موج ۵۳۲ nm پرتو لیزر توسط نانوذرات جذب شده و



شکل ۴- طیف جذبی UV-Vis کلونیدهای تهیه شده به روش LAL در محیط‌های مایع مختلف.

است. با تکمیل واکنش و احیا یون‌های مس هم‌رنگ محلول و همکاران (۵)، نانوذرات مس را به روش LAL در محیط‌های

آب و متانول با استفاده لیزر دیودی Nd:YVO<sub>4</sub> سنتز کردند. آن‌ها بیان کردند که پیک SPR ظاهر شده در محدوده ۵۶۰ nm مربوط به نانوذرات مس با اندازه ۴۰-۱۰۰ nm می‌باشد. مطابق شکل (۴) برای نمونه‌های SDS، CTAC، PVP و DW هیچ پیک مشخصه‌ای در محدوده ۵۴۰-۶۵۰ nm که نمایانگر حضور مس باشد مشاهده نمی‌شود (۱۷). علت نداشتن پیک SPR نمونه‌های SDS، CTAC، PVP و DW را می‌توان به دو دلیل زیر دانست.

دلیل اول مبنی بر این است که نانوذرات تشکیل نشده و به‌صورت یون در مایع می‌باشد که این فرضیه نیاز به بررسی بیشتر دارد و باید در تعداد پالس‌های بالاتر رنگ مایع مورد بررسی قرار گیرد. در تحقیقی توسط جیانفنگ و همکاران (۱۸)، نانوذرات مس را به روش شیمیایی در مدت‌زمان‌های مختلف سنتز کردند. آن‌ها عدم وجود پیک جذبی در آنالیز UV-Vis را مربوط به یون‌های مس دانستند که در زمان‌های پایین واکنش

همکاران (۵)، نانوذرات مس را به روش LAL در محیط‌های آب و متانول با استفاده لیزر دیودی Nd:YVO<sub>4</sub> سنتز کردند. آن‌ها بیان کردند که پیک SPR ظاهر شده در محدوده ۵۶۰ nm مربوط به نانوذرات مس با اندازه ۴۰-۱۰۰ nm می‌باشد.

مطابق شکل (۴) برای نمونه‌های SDS، CTAC، PVP و DW هیچ پیک مشخصه‌ای در محدوده ۵۴۰-۶۵۰ nm که نمایانگر حضور مس باشد مشاهده نمی‌شود (۱۷). علت نداشتن پیک SPR نمونه‌های SDS، CTAC، PVP و DW را می‌توان به دو دلیل زیر دانست.

دلیل اول مبنی بر این است که نانوذرات تشکیل نشده و به‌صورت یون در مایع می‌باشد که این فرضیه نیاز به بررسی بیشتر دارد و باید در تعداد پالس‌های بالاتر رنگ مایع مورد بررسی قرار گیرد. در تحقیقی توسط جیانفنگ و همکاران (۱۸)، نانوذرات مس را به روش شیمیایی در مدت‌زمان‌های مختلف سنتز کردند. آن‌ها عدم وجود پیک جذبی در آنالیز UV-Vis را مربوط به یون‌های مس دانستند که در زمان‌های پایین واکنش (۵، ۱ و ۴ دقیقه) هیچ پیک SPR از نمونه‌ها مشاهده نشده

### ۲-۲-۳- آنالیز AAS

نتایج آنالیز AAS به‌منظور بررسی غلظت هر یک از نمونه‌ها در

۱۹۰، ۱۷۸، ۸۰۶ و ۴۶۵ به دست آمد (شکل ۵-الف-ه). لازم به ذکر است که به خاطر اندازه گیری قطر هیدرودینامیکی ذرات توسط آنالیز DLS اندازه آن‌ها از اندازه واقعی بزرگ‌تر است. به عبارتی قطر هیدرودینامیکی مجموع اندازه قطر نانوذره به همراه زنجیره و گروه‌های متصل را نشان می‌دهد (۲۲).

با این حال برای نمونه تهیه شده در DW افزایش چشمگیر قطر متوسط را داریم که این می‌تواند به خاطر لایه اکسیدی در اطراف ذرات باشد که منجر به افزایش اندازه ذرات تا ۲۱۰۰ nm شده است. به عبارتی پوسته اکسیدی در اطراف ذرات مس باعث افزایش اندازه ذرات مس در کلوتید DW شده است (۱۳).

شاخص چند پراکندگی<sup>۲۵</sup> برای ذرات مس سنتز شده به روش LAL در محیط‌های DW، AC، CTAC، PVP و SDS به ترتیب برابر با ۰/۵۸، ۰/۱۶، ۰/۲۶، ۰/۴۴ و ۰/۳۶ می‌باشد. با توجه به مقادیر PDI محیط‌های AC، CTAC، PVP و SDS دارای پراکندگی متوسط هستند. البته برای AC پراکندگی آن نزدیک به حالت تک پراکندگی باریک<sup>۲۶</sup> است و از توزیع بسیار خوبی برخوردار است.

### ۳-۲-۴- آنالیز FE-SEM

تصاویر FE-SEM از ذرات سنتز شده مس به روش LAL در محیط‌های DW، AC، CTAC، PVP و SDS در شکل (۶) نشان داده شده است. مورفولوژی ذرات سنتز شده کروی یا شبه کروی می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۶-الف) مربوط به نمونه DW مشاهده می‌شود تجمع بین ذرات اتفاق افتاده است. همچنین در اثر تجزیه مولکول‌های حلال در دماهای بالا در اثر فرایند LAL منجر می‌شود که اکسیژن مولکولی با ذرات خارج شده از مس واکنش دهد و منجر به اکسیداسیون شود. برای نمونه SDS در شکل (۶-ب) مقداری تجمع بین نانوذرات اتفاق افتاده است که ممکن است پس از خشک شدن روی فویل آلومینیوم ذرات به یکدیگر چسبیده باشند. برای نمونه سنتز شده در PVP تصویر واضحی به خاطر پوشش پلیمری ایجاد شده از ذرات مشاهده نمی‌شود (شکل ۶-د).

### جدول ۳- غلظت نمونه‌های تهیه شده به روش LAL مس در محیط‌های مایع مختلف بر اساس نتایج آنالیز AAS

غلظت (ppm)	محیط‌های مایع مختلف
۱۶/۹	AC
۱۲/۳	CTAC
۰/۳۲۱	DW
۰/۸۱	PVP
۱۲/۹	SDS

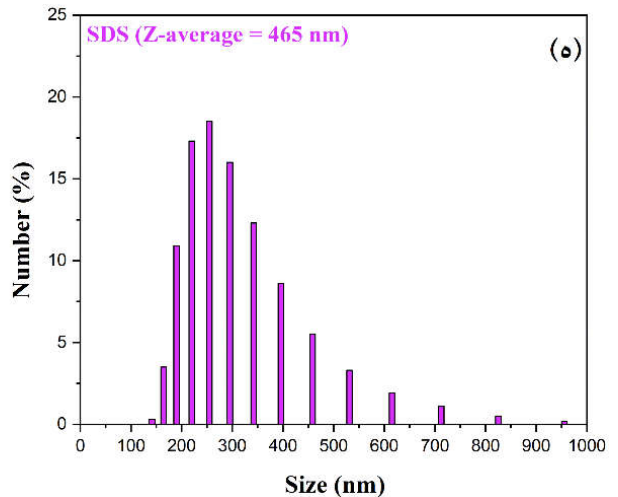
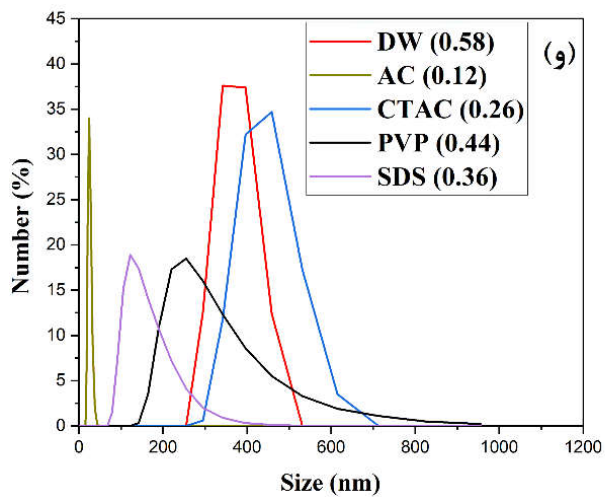
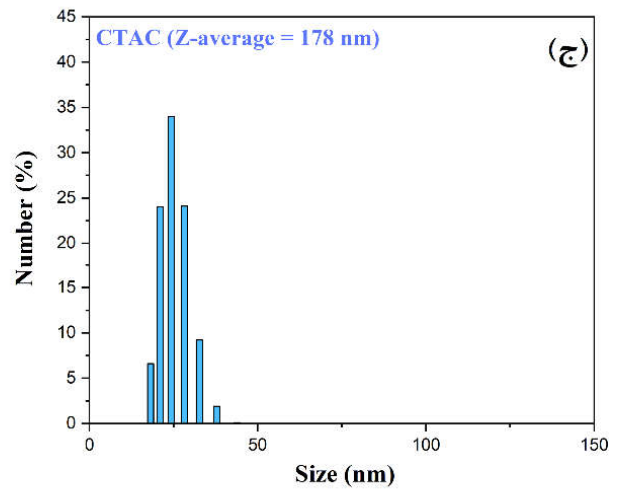
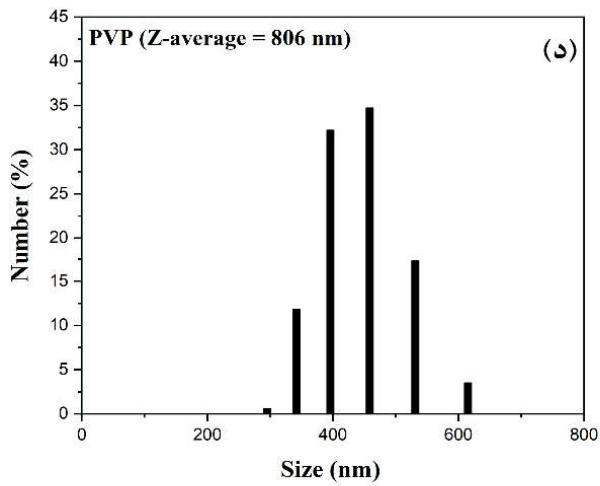
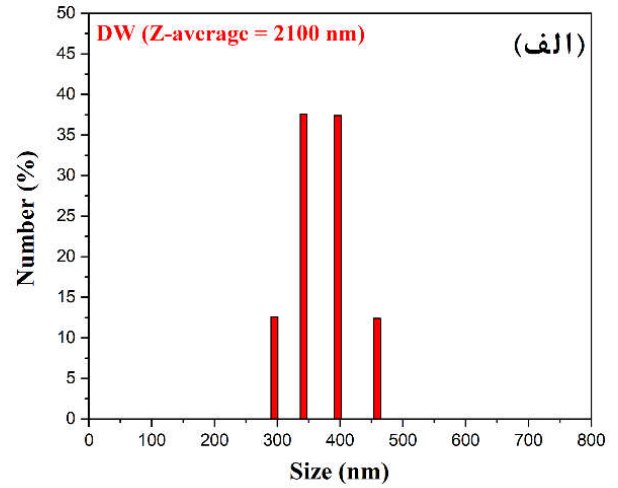
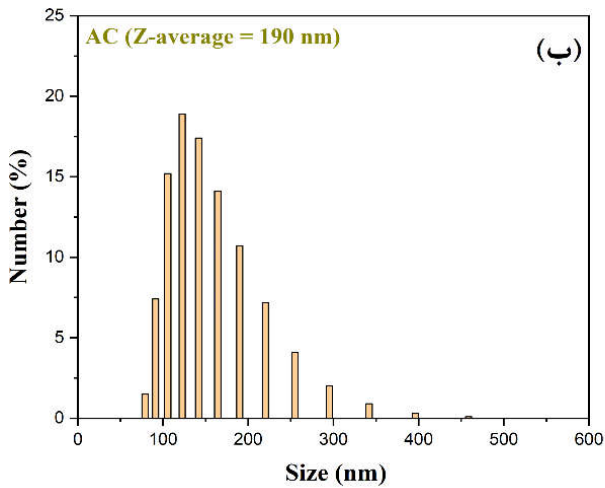
جدول (۳) با درصد خطای ۰/۵ ± ارائه شده است. غلظت نمونه‌های تهیه شده به روش LAL مس در محیط‌های AC، CTAC، DW، PVP و SDS به ترتیب برابر است با ۱۶/۹، ۱۲/۳، ۰/۳۲۱، ۰/۸۱ و ۱۲/۹ می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز AAS نمونه تهیه شده در AC دارای بیش‌ترین راندمان می‌باشد. برخلاف آنالیز UV-Vis که هیچ پیک SPR برای مس برای نمونه‌های CTAC، DW، PVP و SDS ظاهر نشده بود ولی در آنالیز AAS دارای مقادیری از مس مطابق جدول (۳) بودند. برای نمونه DW با توجه به پیک UV-Vis و رسوبات دیده شده در مایع غلظت به دست آمده مربوط به اکسید مس است و برای نمونه‌های CTAC، PVP و SDS نیاز به بررسی‌های بیش‌تر در تعداد پالس بالاتر دارد.

در کار تحقیقاتی جانگ ایم و همکاران (۲۱)، نانوذرات مس را به روش LAL در آب سنتز کردند. مطابق این تحقیق علی‌رغم نبود هیچ پیک مشخصه SPR مس در آنالیز UV-Vis نتیجه آنالیز طیف‌سنجی پلاسما جفت شده القایی<sup>۲۳</sup> به دست آمده برای مس برابر با ۰/۷۶ ppm ± ۲۰/۱۲ بود.

### ۳-۲-۳- آنالیز DLS

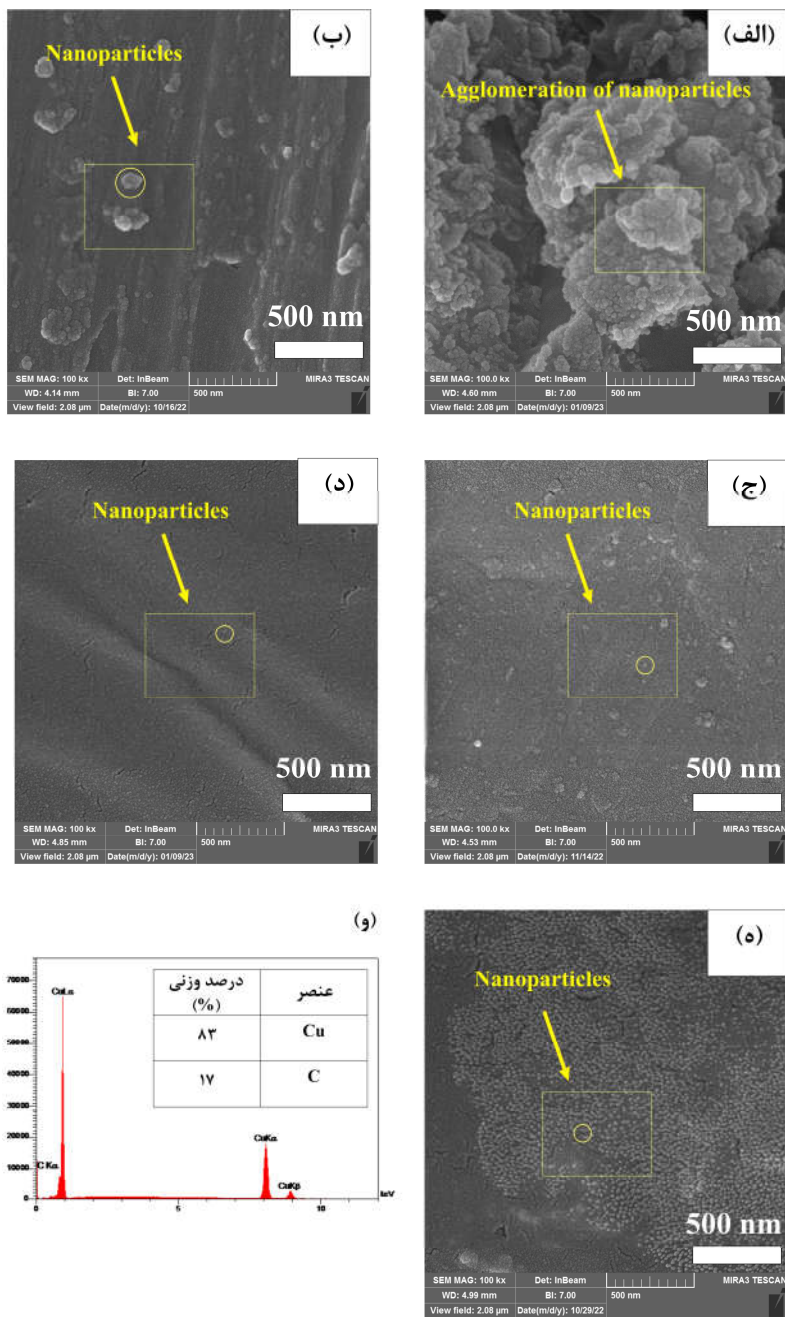
نمودار آماری و توزیع اندازه ذرات حاصل از آنالیز DLS برای ذرات مس سنتز شده به روش LAL در محیط‌های DW، AC، CTAC، PVP و SDS در شکل (۵) آورده شده است. قطر متوسط ذرات مس<sup>۲۴</sup> (Z - میانگین) برای محیط‌های کلوتیدی DW، AC، CTAC، PVP و SDS به ترتیب برابر با ۲۱۰۰ nm،





شکل ۵- نمودار آماری اندازه نانوذرات مس در (الف) DW، (ب) AC، (ج) CTAC، (د) PVP، (ه) SDS و

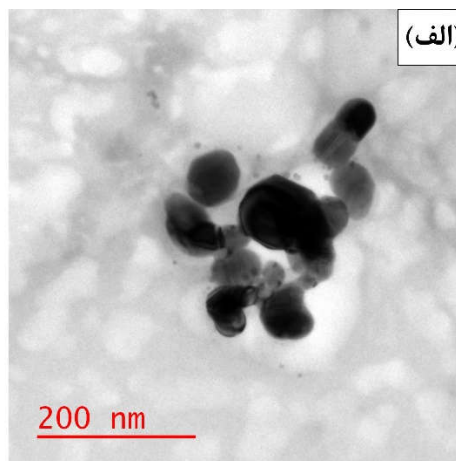
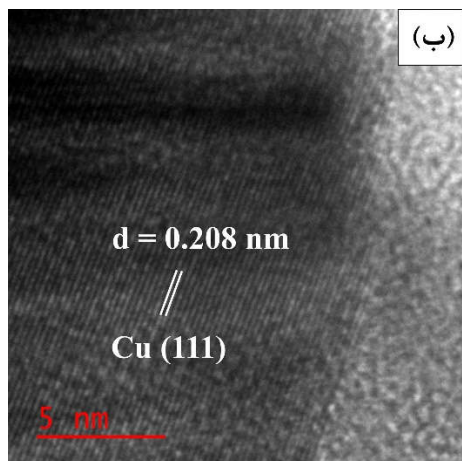
(و) توزیع اندازه ذرات مس در محیط‌های مایع مختلف (مقدار PDI در پرانتز).



شکل ۶- تصاویر FE-SEM از نانوذرات مس سنتز شده به روش LAL در محیط‌های (الف) DW، (ب) SDS، (ج) CTAC، (د) PVP، (ه) AC و (و) آنالیز عنصری از EDS از تصویر (ه).

عنصر کربن در نانوذرات مس است. در شکل (۷) به منظور اطمینان از اندازه و مورفولوژی نانوذرات مس در محلول AC از تصاویر حاصل از آنالیز HR-TEM آورده شده است. در شکل (۷-الف) تصویر HR-TEM نشان می‌دهد که نانوذرات کروی یا شبه کروی با میانگین اندازه

این در حالی است که برای نمونه سنتز شده در AC (شکل ۶-ه) اتم‌های کربن در اطراف ذرات قرار می‌گیرد و پوسته از کربن در اطراف ذرات شکل می‌گیرد و مانع از اکسیداسیون ذرات می‌شود و از رشد ذرات جلوگیری می‌کند (۵). در شکل (۶-و) تجزیه و تحلیل EDS آورده شده است؛ که تأییدکننده حضور



شکل ۷- (الف) تصویر HR-TEM از نانوذرات مس در مقیاس ۲۰۰ nm و (ب) تصویر HR-TEM از یک نانوذره مس در مقیاس ۵ nm.

آبی پایین است و احتمال تشکیل اکسید مس وجود دارد. محیط استون یک محیط مناسب برای سنتز نانوذرات مس به روش LAL است و با تشکیل پوسته کربنی در اطراف هسته مس مانع از اکسیداسیون نانوذرات مس می‌شود. همچنین تصاویر HR-TEM نشان‌دهنده مورفولوژی نسبتاً کروی با اندازه ذراتی در حدود ۵۰ nm برای نانوذرات مس سنتز شده در محیط استون است.

### تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

ذرات ۵۰ nm هستند. در شکل (۷-ب) فاصله صفحات اندازه‌گیری شده برای یک نانوذره مس برابر با ۰/۲۰۸ nm بود که تأییدکننده صفحه (۱۱۱) مس با ساختار کریستالی مکعبی وجوه مرکزدار<sup>۲۷</sup> می‌باشد.

### ۴- نتیجه‌گیری

اثر طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm و محیط‌های سنتز CTAC، SDS، AC، DW و PVP روی نانوذرات مس سنتز شده به روش LAL با لیزر Nd:YAG نانوثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات مس سنتز شده در طول موج ۱۰۶۴ nm در محیط استون دارای اندازه ذرات کوچک‌تر و بازده بالاتر می‌باشد. لذا سنتز نانوذرات مس در طول موج ۱۰۶۴ nm مناسب‌تر از طول ۵۳۲ nm است و به‌عنوان طول موج بهینه برای این پژوهش در نظر گرفته شد. نتایج بررسی‌های محیط‌های سنتز نشان داد که امکان تشکیل نانوذرات مس در محیط‌های

### واژه‌نامه

- wet chemical
- photochemical
- electrochemical
- radiolysis
- laser ablation in liquid (LAL)
- acetone (AC)
- distilled water (DW)
- cetyl trimethyl ammonium chloride (CTAC)
- sodium dodecyl sulfate (SDS)
- poly vinyl pyrrolidone (PVP)
- computer numerical control (CNC)
- ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)
- field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)
- energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
- high resolution-transmission electron microscopy (HRTEM)

16. dynamic light scattering (DLS)
17. atomic absorption spectroscopy (AAS)
18. X-ray diffraction (XRD)
19. Brillouin transitions
20. antioxidant
21. surface plasmon resonance (SPR)
22. Mie theory

23. inductively coupled plasma (ICP)
24. Z-average
25. polydispersity index (PDI)
26. narrow monodisperse
27. face-centered cubic (FCC)

## مراجع

1. Khodashenas B, Ghorbani HR. Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods. *Korean J Chem Eng*. 2014;31:1105-9. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0127-y>
2. Naderi-Samani H, Razavi RS. Synthesis of Nanoparticles Using Pulsed Laser. 2024. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1004415>
3. Ganjali M, Ganjali M, Khoby S, Meshkot MA. Synthesis of Au-Cu nano-alloy from monometallic colloids by simultaneous pulsed laser targeting and stirring. *Nanomicro Lett*. 2011;3:256-63. <http://dx.doi.org/10.3786/nml.v3i4.p256-263>
4. Sadrolhosseini AR, Mahdi MA, Alizadeh F, Rashid SA. Laser ablation technique for synthesis of metal nanoparticle in liquid. *Laser Technology and its Applications*. 2019:63-83. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80374>
5. Fernández-Arias M, Boutinguiza M, Del Val J, Covarrubias C, Bastias F, Gómez L, et al. Copper nanoparticles obtained by laser ablation in liquids as bactericidal agent for dental applications. *Appl Surf Sci*. 2020; 507: 145032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145032>
6. Budiati IM, Sa'adah F, Rifani ND, Khumaeni A, editors. Effect of solvent in the synthesis of colloidal copper nanoparticles by pulse laser ablation method. *AIP Conference Proceedings*; 2019: AIP Publishing. <https://doi.org/10.3390/nano12132144>.
7. Liu P, Li Z, Cai W, Fang M, Luo X. Fabrication of cuprous oxide nanoparticles by laser ablation in PVP aqueous solution. *RSC adv*. 2011;1(5):847-51. <https://doi.org/10.1039/c1ra00261a>
8. Zavala-Arredondo M, Boone N, Willmott J, Childs DT, Ivanov P, Groom KM, et al. Laser diode area melting for high speed additive manufacturing of metallic components. *Materials & Design*. 2017;117: 305-15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.095>
9. Herbani Y, Nasution R, Mujtahid F, Masse S, editors. Pulse laser ablation of Au, Ag, and Cu metal targets in liquid for nanoparticle production. *J Phys Conf Ser*. 2018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/985/1/012005>
10. Begildayeva T, Lee SJ, Yu Y, Park J, Kim TH, Theerthagiri J, et al. Production of copper nanoparticles exhibiting various morphologies via pulsed laser ablation in different solvents and their catalytic activity for reduction of toxic nitroaromatic compounds. *J Hazard Mater*. 2021; 409:124412. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124412>
11. Muniz-Miranda M, Gellini C, Giorgetti E. Surface-enhanced Raman scattering from copper nanoparticles obtained by laser ablation. *J Phys Chem C*. 2011; 115(12): 5021-7. <https://doi.org/10.1021/jp1086027>
12. Nath A, Khare A. Size induced structural modifications in copper oxide nanoparticles synthesized via laser ablation in liquids. *J Appl Phys*. 2011;110, 043111. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3626463>
13. Goncharova DA, Kharlamova TS, Lapin IN, Svetlichnyi VA. Chemical and morphological evolution of copper nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in liquid. *J Phys Chem C*. 2019;123(35): 21731-42. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03958>
14. Mansoureh G, Parisa V. Synthesis of metal nanoparticles using laser ablation technique. *Emerging applications of nanoparticles and architecture nanostructures: Elsevier*; 2018. p. 575-96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00019-1>
15. Cuenca JP, López JD, Werneck MM, Camargo Jr SS, Duque JS, Riascos H. Optical Properties of Cu, Ni, and Co Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser in Liquid Ambient. *Braz J Phys*. 2022;52(3):96.
16. Zhang D, Li Z, Sugioka K. Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis: diversities of targets and liquids. *J Phys Photonics*. 2021;3(4):042002. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ac0bfd>
17. Baruah PK, Sharma AK, Khare A. Effective control of particle size, surface plasmon resonance and stoichiometry of Cu@ Cu<sub>x</sub>O nanoparticles synthesized by laser ablation of Cu in distilled water. *Opt Laser Technol*. 2018;108:574-82. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.044>
18. Jianfeng Y, Guisheng Z, Anming H, Zhou YN. Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding. *J Mater Chem*. 2011; 21(40):15981-6. <https://doi.org/10.1039/c1jm12108a>
19. Tsuji T, Iryo K, Nishimura Y, Tsuji M. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II). *J Photochem Photobiol A: Chem*. 2001; 145(3): 201-7. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00583-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00583-4)
20. Pavithran SS, McCann R, McCarthy É, Freeland B,

- Fleischer K, Goodnick S, et al. Silver and Copper nano-colloid generation via Pulsed Laser Ablation in Liquid: Recirculation nanoparticle production mode. 2021.
21. Im H-J, Jung EC. Colloidal nanoparticles produced from Cu metal in water by laser ablation and their agglomeration. *Radiat Phys Chem Oxf Engl*. 2016;118:6-10. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.005>
22. Naderi-Samani H, Razavi RS, Mozaffarinia R. Investigating the effect of 532 nm and 1064 nm wavelengths and different liquid media on the qualities of silver nanoparticles yielded through laser ablation. *Mater Chem Phys*. 2023;305:128001. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128001>