

تأثیرات نوع حلال بر نانوذرات نقره کلوئیدی فرآوری شده تحت تابش دهی امواج الکترومغناطیس

سید محمد کاظمزاده، محمدرضا واعظی*، اصغر کاظمزاده و امیر حسنجانی روشن

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۱/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۱/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۲/۱۹

چکیده

گرمایش سریع بوسیله ماکروویو به عنوان یک تکنیک قابل توجه برای سنتز نانو ساختارهای فلزی مورد توجه واقع شده است. جهت فرآوری نانوذرات نقره از نیترات نقره ($AgNO_3$) به عنوان پیش ماده، پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان پایدار کننده و همچنین از آب مقطر، اتیلن گلیکول و اتانول به عنوان حلال در دمای $25^\circ C$ در این پژوهش استفاده گردید. ابتدا محلول‌هایی با نسبت درصد وزنی مشخصی از $AgNO_3$ و PVP تهیه شد و در مدت زمان ۹۰ ثانیه واکنش‌ها بین محلول‌ها انجام گرفت. در حین انجام واکنش‌های شیمیایی بین محلول‌ها امواج الکترومغناطیس با شدت و فرکانس ثابت 2450 MHz توسط آون ماکروویو به محلول‌ها اعمال گردید. با انجام واکنش‌های شیمیایی نانوذرات نقره کلوئیدی در محلول حاصل شد. نانوذرات تهیه شده در ابتدا جهت بررسی توزیع فراوانی اندازه و غلظت ذرات تحت آنالیز طیف سنجی مرئی (UV-Vis) قرار داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که نانوذرات فرآوری شده دارای مورفولوژی کروی و شبه کروی و توزیع اندازه ذراتی در محدوده ۱۰ تا ۴۰ نانومتر می‌باشند. نانو ساختارهای نقره حاصل شده دارای درجه کریستالیزاسیون بیشتر و سایز کوچک‌تری نسبت به روش‌های مرسوم حمام روغن است.

واژه‌های کلیدی: امواج الکترومغناطیس، نانوذرات کلوئیدی نقره، حلال.

۱- مقدمه

میکروالکترونیک [۲]، کاتالیزورها [۳]، وسایل مغناطیسی، جذب شیمیایی، ذرات ریز و متالورژی پودر [۴] را دارا می‌باشند. نانوذرات همچنین خواص نوری نوینی را نمایش می‌دهند که نه در فلزات بالک و نه در مولکول‌های فلز قابل رؤیت است. محققان نانوتکنولوژی با فناوری جدیدی در رابطه با نانوذرات آشنا شده‌اند که ممکن است نقش بسیار زیادی در پزشکی آینده ایفا کند. در این میان

مواد نانو ساختار در دهه‌های اخیر هم از لحاظ بنیادی هم از نقطه نظر کاربردی مورد توجه بسیاری از محققان دنیا قرار گرفته است [۱]. نانوذرات دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند و در نتیجه در مقایسه با مواد در مقیاس بزرگ فعالیت سطحی بالایی دارند که پتانسیل کاربرد در

*عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا واعظی

آب یونیزه شده، اتانول و اتیلن گلیکول می‌باشد، استفاده گردید. محلول‌ها بخاطر جلوگیری از واکنش‌های فتوشیمیایی تازه آماده شدند.

کلیه واکنش‌ها در هوا صورت پذیرفت. غلظت کلی نیترات نقره و پلی وینیل پیرولیدن در کلیه آزمایش‌ها به ترتیب ۰/۱ و ۰/۱ درصد وزنی (% w/v) می‌باشد. واکنش در یک آن ماکروویو انجام شده (مولد برق ۲۳۰ V و ۵۰ Hz، مصرف ۱۵۰۰ W، قدرت خروجی ۱۰۰۰ W، فرکانس ۲۴۵۰ MHz) که در یک مد سیکلی کار می‌کند تا از جوشیدن شدید حلال و همچنین انباشتگی ذرات جلوگیری شود. کلیه محلول‌ها به مدت ۹۰ ثانیه تحت تابش امواج ماکروویو قرار گرفتند. ۳ نمونه با شرایط یاد شده جهت فرآوری در حلال‌های مختلف مطابق جدول ۱ تهیه شد.

جدول ۱: شرایط نمونه‌های فرآوری شده.

شماره نمونه	نوع حلال (W)	نسبت وزنی AgNO ₃ /PVP	شدت ماکروویو (W/cm ²)	زمان سنتز (s)
I	آب یونیزه	۱/۱۰	۴۰۰	۹۰
II	اتانول	۱/۱۰	۴۰۰	۹۰
III	اتیلن گلیکول	۱/۱۰	۴۰۰	۹۰

برای مطالعه رفتار جذبی UV-Vis برای محلول کلونیدی نانوذرات نقره از دستگاه اسپکترومتر UV-Vis، HACH مدل DR5000 و در محدوده طول موج ۳۰۰ الی ۸۰۰ نانومتری بهره برده شد.

طیف را در دمای اتاق، با استفاده از یک محفظه کوارتز ۱ cm ثبت کردیم. همچنین برای مشاهده سنتز نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، ZIESS، TEM) استفاده شد. نمونه‌های TEM با پراکندن تعداد کمی از قطرات کلونید نقره روی فیلم کربنی که با شبکه مسی نگهداری می‌شود، تهیه شد. اندازه ذرات با استفاده از تصاویر اندازه‌گیری شدند. اندازه ذرات را با میانگین گرفتن از بزرگترین و کوچکترین قطر ذره بدست آوردیم.

فناوری نانوذرات نقره یک دستاورد شگرف علمی از نانو تکنولوژی است که در عرصه‌های مختلف پزشکی، صنایع مختلف مثل کشاورزی، دامپروری و بسته‌بندی، لوازم خانگی، آرایشی، بهداشتی، و نظامی کاربرد دارد. این فناوری از طریق کنترل فعالیت عوامل بیماری‌زا در خدمت بشر می‌باشد. از این رو، به لحاظ بازدهی بالا، عملی بودن و افزایش ظرفیت‌ها و مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی و سازگاری با محیط زیست و ماندگاری بسیار زیاد، در مقایسه با دیگر روش‌های بهبود فرآوری و تولید ارجحیت دارد.

در عرصه پزشکی یون‌های نقره به صورت کلونیدی در محلولی به حالت سوسپانسیون قرار داده می‌شوند که خاصیت آنتی باکتریال (ضد باکتری)، آنتی فونگاس (ضد قارچ) و آنتی ویروس دارند. از خصوصیات بارز نانوذرات نقره که کاربرد آن را در علم پزشکی بسیار گسترده ساخته است عبارت است از: تاثیر بسیار زیاد، تاثیر سریع، غیر سمی، غیر محرک برای بدن، غیر حساسیت‌زا، قابلیت تحمل شرایط مختلف (پایداری زیاد)، آب دوست بودن، سازگاری با محیط زیست، مقاوم در برابر حرارت، عدم ایجاد و افزایش مقاومت و سازگاری در میکروارگانیسم در سنتز نانوذرات فلزی، روش‌هایی مانند احیاء شیمیایی [۵]، تجزیه حرارتی [۶]، رسوب از بخار فلزی [۷]، سنتز الکتروشیمیایی [۸] و رسوب سونوشیمیایی [۹] وجود دارد. اخیراً گرمایش دی‌الکتریک ماکروویو جهت سنتز سریع نانوساختارهای فلزی مورد استفاده قرار گرفته است. ماکروویوها قسمتی از طیف الکترومغناطیس با فرکانس در محدوده ۳۰۰ MHz تا ۳۰۰ GHz هستند. در مقایسه با گرمایش معمولی، گرمایش دی‌الکتریک در ماکروویو از پلاریزاسیون دو قطبی به عنوان یک پیامد بر همکنش دو قطبی - دو قطبی بین مولکول‌های قطبی در میدان الکترومغناطیسی بوجود می‌آید و لذا یک تکنولوژی مفید به عنوان منبع انرژی غیرمتعارف در علوم مختلف به ویژه مواد است [۱۰].

۲- فعالیت‌های تجربی

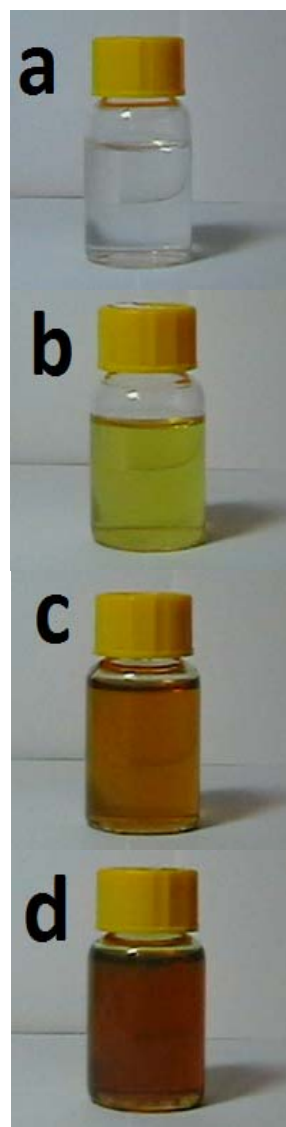
تمام واکنش‌دهنده‌ها می‌بایست از خلوص بالایی برخوردار باشند. از نیترات نقره (AgNO₃)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و از سه نوع حلال متفاوت که به ترتیب عبارتند از

۳- نتایج و بحث

پس از اضافه کردن نمک نقره به حلال‌ها در حضور پایدارکننده در ۳ نمونه گیری متفاوت، که تحت زمان تابشی ۹۰ ثانیه انجام پذیرفت، رنگ محلول‌ها در ابتدا در دمای محیط شفاف می‌باشد اما با قرار دادن در ماکروویو و پس از گذشت حدود ۳۰ ثانیه از تابش رنگ محلول‌ها به سمت زرد تغییر یافت.

در انتهای زمان تابش‌دهی رنگ محلول نقره سنتز شده با نوع حلال انتخاب شده در ارتباط می‌باشد و از زرد روشن تا قهوه‌ای تغییر می‌کند که این تغییر رنگ برگرفته از غلظت و خصوصیات ظاهری (مورفولوژی و سایز) نانوذرات نقره تولید شده می‌باشد [۱۰]. در شکل ۱ نمونه‌های محلول‌های کلئیدی بدست آمده در سه نوع حلال مختلف در حضور ۰/۱ و ۰/۰۱ درصد وزنی AgNO_3 و PVP بعد از تابش امواج ماکروویو برای ۹۰ ثانیه به نمایش در آمده است. شکل ۲ طیف جذبی ذرات نقره تهیه شده در سه نوع حلال مختلف را در حضور ۰/۰۱ و ۰/۱ درصد وزنی AgNO_3 و PVP بعد از تابش امواج ماکروویو برای ۹۰ ثانیه را نشان می‌دهد. همانگونه که از نمودار (a) شکل ۲ مشخص است محلول نانوذرات نقره سنتز شده در آب دارای پیک شدت جذب پایینی در حدود $1/036$ در طول موج $443/3$ نانومتر می‌باشد که مبین این مطلب است که غلظت نانوذرات نقره سنتز شده در محلول کم بوده و اندازه متوسط ذرات نسبت به دو محلول دیگر بزرگ‌تر بوده، همچنین پهن بودن پیک نشان می‌دهد که بازه توزیع اندازه ذرات نسبت به دو محلول دیگر کمی پهن‌تر می‌باشد. هنگامی که از اتانول یا اتیلن گلیکول استفاده می‌شود نتایج نسبتاً مشابهی بدست می‌آید (نمودارهای b و c)، با این تفاوت که شدت پیک جذبی در محلول اتیلن گلیکول ($2/45$) و در طول موج $411/3$ نانومتر) کمی بالاتر از محلول اتانول ($2/026$) و در طول موج $412/9$ نانومتر) بوده که این مطلب بیان کننده این امر است که غلظت نقره سنتز شده در محلول اتیلن گلیکول بیشتر بوده و همچنین اندازه متوسط ذرات کمی کوچک‌تر می‌باشد (زیرا پیک شدت جذب ماکزیمم کمی به سمت چپ شیفت شده است).

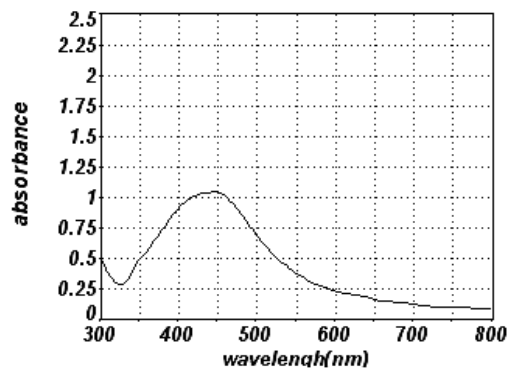
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را برای نانوذرات نقره کلئیدی تهیه شده در سه محلول با حلال‌های متفاوت آب یونیزه شده، اتانول و اتیلن گلیکول نمایش می‌دهد. بررسی تصاویر حاصل از عکس‌برداری بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) موجود در شکل ۳، نتایج حاصل از مطالعه رفتار طیف جذبی UV-Vis نانوذرات نقره کلئیدی محلول در حلال‌های متفاوت را تایید می‌کنند.



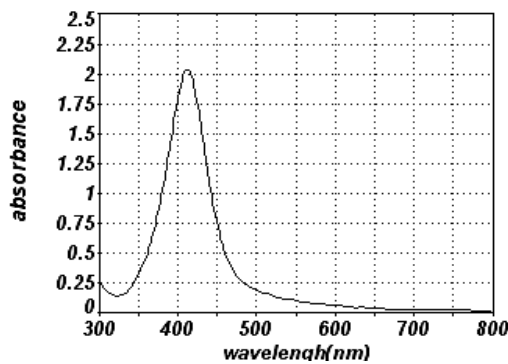
شکل ۱: (a) رنگ محلول‌ها در ابتدا و در دمای محیط، (b) رنگ محلول با حلال آب پس از اتمام فرآیند تابش‌دهی، (c) رنگ محلول با حلال اتانول پس از اتمام فرآیند تابش‌دهی و (d) رنگ محلول با حلال اتیلن گلیکول پس از اتمام فرآیند تابش‌دهی.

جدول ۲: نتایج آنالیز اندازه ذرات برای نانوذرات نقره سنتز شده در حلال‌های مختلف.

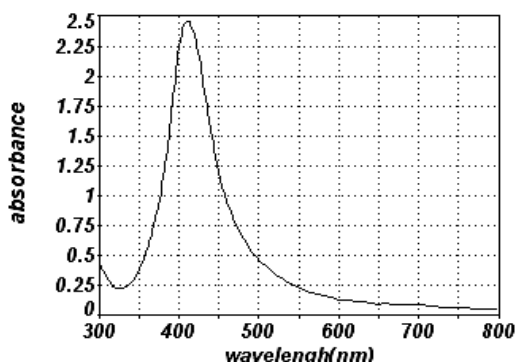
شماره نمونه	نوع حلال (W)	قطر ذرات (nm)	انحراف استاندارد نسبی ذرات (% ²)
I	آب یونیزه	۳۰	۲۰
II	اتانول	۲۰	۱۰
III	اتیلن گلیکول	۱۷	۱۳



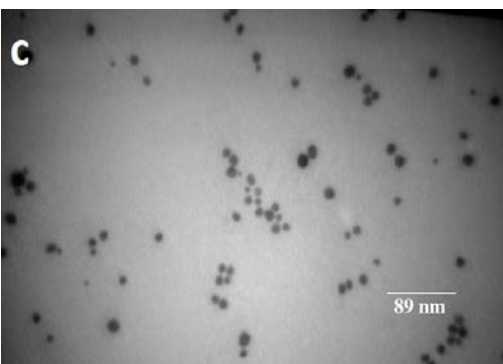
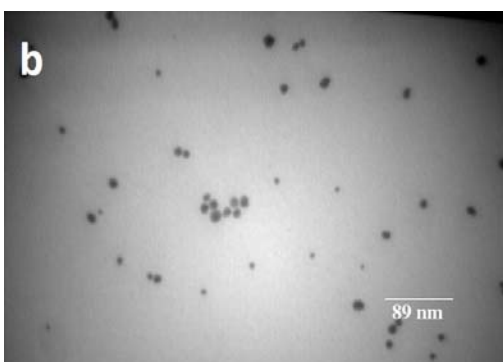
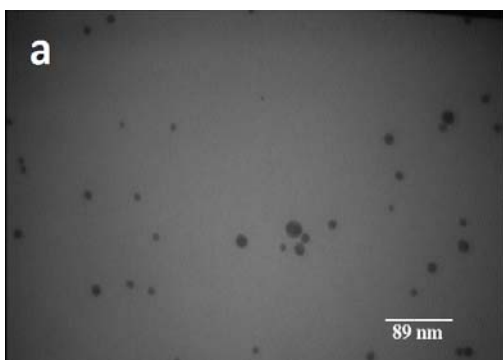
(a)



(b)



(c)



شکل ۲: طیف جذبی UV-Vis برای محلول کلونیدی نانوذرات نقره در آب، (b) طیف جذبی UV-Vis برای محلول کلونیدی نانوذرات نقره در اتانول و (c) طیف جذبی UV-Vis برای محلول کلونیدی نانوذرات نقره در اتیلن گلیکول.

الکترون عبوری موجود در شکل ۳، نتایج حاصل از مطالعه رفتار طیف جذبی UV-Vis نانوذرات نقره کلونیدی محلول در حلال‌های متفاوت را تایید می‌کنند. جدول ۲ نتایج آنالیز اندازه ذرات برای نانوذرات نقره را در سه محلول مختلف را نشان می‌دهد. قطر میانگین اندازه ذرات و انحراف استاندارد نسبی اندازه ذرات از تصاویر ذرات که توسط TEM گرفته شده است بدست آمده است.

شکل ۳: (a) تصویر TEM نانوذرات نقره در آب، (b) تصویر TEM نانوذرات نقره در اتانول و (c) تصویر TEM نانوذرات نقره در اتیلن گلیکول.

با تغییر نوع حلال با توجه به قدرت احیا کنندگی حلال مورد استفاده اندازه متوسط نانوذرات نقره فرآوری شده تغییر خواهد نمود که این پدیده با تغییر مکانی طول موج بیشینه محلول سنتز شده در طیف سنجی UV-Vis قابل درک است.

مراجع

- [1] R.P. Anders, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, *Science*, **273**, 1996, 1690.
- [2] H. Hirari, H. Wakabayashi, M. Komiyama, *Chem Lett.*, **273**, 1983, 1074.
- [3] J.A. Perenboom, P. Wyder, P. Meier, *Phys. REP.*, **78**, 1981, 173.
- [4] J. Turkevich, G. Kim, *Science*, **169**, 1970, 873.
- [5] K. Esumi, T. Tano, K. Meguro, *Langmuir*, **5**, 1989, 268.
- [6] K.J. Klabunde, Y.X. Li, B.J. Tan, *Chem. Mater.*, **3**, 1991, 30.
- [7] M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1994, 740.
- [8] K.S. Suslik, S. Choe, M. Grinstaff, *Nature*, **353**, 1991, 414.
- [9] L. Perreux, L. Andre, *Tetrahedron*, **57**, 2001, 919.
- [10] K. Patel, S. Kapoor, D.P. Dave, T. Mukherjee, *J. Chem. Sci.*, **117**, 2005, 53.

۴- نتیجه‌گیری

همانطور که در این پژوهش دیده شد بهره‌گیری از امواج الکترومغناطیس (ماکروویو) برای فرآوری نانومواد با توجه به آسان بودن یکی از مطلوب‌ترین روش‌های فرآوری نانوذرات نقره است. نتایج مطلوب بدست آمده در این پژوهش مربوط به اندازه، غلظت و مورفولوژی نانوذرات فرآوری شده می‌باشد: ارتفاع پیک طیف جذبی UV-Vis اطلاعات دقیقی در مورد غلظت نقره فلزی محلول را بیان داشت و میانگین اندازه متوسط ذرات در محلول‌های مختلف متفاوت بین ۱۷ تا ۳۰ نانومتر بوده که در زمره نانوذرات فوق ریز که قطر ذرات در آنها کمتر از ۵۰ nm است قرار می‌دهد و مورفولوژی غالب ذرات نقره سنتز شده کروی و شبه کروی می‌باشند. همچنین نوع حلال مورد استفاده در یک غلظت ثابت از پیش ماده و پایدار کننده، تعیین کننده میانگین اندازه ذرات و میزان نقره احیا شده در یک بازه زمانی ثابت تابشی است.