Archive of SID

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه مازندران
۲۰و۲۱ آبان ۱۳۹۴

ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات طلا به روش پلاسمای تخلیه الکتریکی

آشکاران، علی اکبر؛ محمدی، بهاره

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

در این تحقیق، ساخت نانوذرات طلا به روش پلاسمای تخلیه الکتریکی مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش نوین، نانوذرات طلا بدون استفاده از الکترودهای فلزی طلا و با استفاده از منبع سرشار از الکترون پلاسمای تخلیه الکتریکی در محلول نمک طلا ساخته شدند. مشخصه‌یابی نانوساختارها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) و همچنین پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شده است. نتایج به دست آمده حاکی از تشکیل نانوذرات طلا با اندازه میانگینی در حدود ۱۰ نانومتر بعد از اعمال فرایند تخلیه الکتریکی بین یک جفت الکترود تیتانیوم به مدت ۶ دقیقه در محلول حاوی نمک طلا بوده است.

Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticles Using Plasma Discharge

Ashkarran, Ali Akbar; Mohammadi, Bahareh

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar

Abstract

In this research, synthesis of gold nanoparticles using plasma discharge was investigated. In this novel method, gold nanoparticles were prepared without using gold electrodes and by electron rich plasma discharge in gold salt solution. Characterization of nanoparticles was performed using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), ultra violet visible spectroscopy (UV-Vis) and X-ray diffraction (XRD). The result revealed formation of gold nanoparticles with average diameter of 10 nm after discharge process between a pair of titanium electrodes in gold salt solution for about 6 minutes.

مقدمه

امروزه نانوذرات فلزی از جمله طلا و نقره توجه بسیاری از محققان را به دلیل ویژگیهای منحصر به فرد آن از جمله کاربرد در الکترونیک و اپتوالکترونیک، تشخیص و درمان سرطان، کاتالیستها، حسگرها، مواد ضد باکتری و برچسب زنی بیولوژیکی به خود جلب کرده است [۱]. نتایج نشان داده است که خواص و ویژگیهای کاربردی این نانوذرات به شدت وابسته به اندازه، شکل، ساختار و بلوری بودن آنهاست [۲]. به طور مثال شکل این نانوذرات به شدت در تشدید پلاسمونهای سطحی موثر بوده و این خاصیت باعث کاربرد بسیار زیاد آنها در آنالیز طیف سنجی رامان سطحی بهبود یافته شده است. از طرف دیگر اندازه این نانوذرات نیز در قله پلاسمونی آنها تاثیر داشته و این امر باعث کاربرد فراوان آنها در صنعت اپتوالکترونیک شده است [۳]. برای ساخت نانوذرات یا نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی تاکنون از روش‌های متنوعی استفاده شده که عمدتا پرهزینه و پیچیده هستند، اما با استفاده از روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط مایع می‌توان نانوذرات پایدار با خلوص زیاد و قابلیت کاربردهای مختلف با هزینه اندک تهیه کرد [۴]. به منظور ساخت نانوذرات فلزی و یا اکسید فلزی به روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط آب الکترودهای فلزی نقش اساسی در تعیین محصول نهایی دارند. در واقع جنس نانوذرات نهایی همان جنس الکترودهای استفاده شده

www.SID.ir

Archive of SID

در تخلیه الکتریکی است و نانوذرات مستقیماً از بخار شدن اتمهای الکترود آند و سپس چگالش در محیط آب بدون یون ساخته می-شوند. اما جهت ساخت نانوذرات طلا به روش تخلیه الکتریکی در محیط مایع از الکترودهای طلا استفاده نکرده‌ایم تا مستقیماً به نانوذرات طلا دست پیدا کنیم. بلکه از تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم در یک محلول با غلظت مناسب از نمک طلا نانوذرات طلا ساخته شده‌اند. در واقع ما از منبع غنی از الکترون پلاسمای تخلیه الکتریکی جهت احیای نمک طلا به نانوذرات طلا استفاده کرده‌ایم. تخلیه قوس الکتریکی منجر به تشکیل پلاسما خواهد شد. پلاسما یک محیط یونیزه و سرشار از الکترون است. ما از چگالی الکترونی بسیار زیاد پلاسما بهره گرفته و یون‌های موجود در نمک $HAuCl_4$ را به نانوذرات طلا احیاء نموده‌ایم. همچنین در این مطالعه با تغییر زمان تخلیه قوس الکتریکی شرایط بهینه برای بدست آوردن نانوذرات طلا را بررسی کردیم.

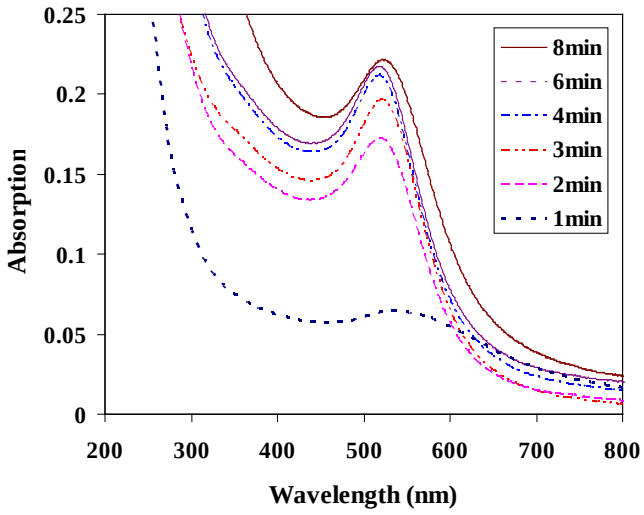
جزئیات تجربی ساخت نانوذرات طلا

تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم با قطر ۲ میلیمتر و با خلوص ۹۹/۹۹٪ انجام شده است. برای انجام آزمایشات اولیه جریان تخلیه بر روی ۱۵ آمپر که جریان آستانه تخلیه الکتریکی است، تنظیم شده است. در واقع در این جریان فقط فرایند تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم اتفاق افتاده و میزان خوردگی الکترود و تشکیل تیتانیوم در محیط بسیار ناچیز است. در حقیقت از تخلیه الکتریکی بین الکترودهای فلزی دیگری همچون تنگستن نیز می‌توان استفاده نمود. ولی استفاده از الکترودهای فلزی با دمای ذوب پایین مثل نقره و روی باعث افزایش میزان خوردگی این الکترودها در حین فرایند تخلیه الکتریکی و در نتیجه ورود نانوذراتی از جنس الکترود فلزی استفاده شده به داخل محیط می‌شود. در این تحقیق جهت ساخت نانو ذرات طلا از تخلیه قوس الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم در محلول حاوی نمک طلا استفاده کرده ایم. آزمایشات اولیه در جریان قوس الکتریکی آستانه برای الکترود تیتانیوم و غلظت ۱ mM از نمک $HAuCl_4$ انجام شده است.

XRD با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه Kα مس و SEM با دستگاه VEGA مدل TESCAN-LMU و در ولتاژهای ۵ تا ۲۰ کیلو ولت انجام شده است. تصویر TEM نیز توسط دستگاه PHILIPS EM208 در ولتاژ کاری ۵۰ تا ۱۰۰ کیلو ولت بدست آمده است. همچنین خواص اپتیکی نانوذرات نیز توسط دستگاه Optizen POP و در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر انجام گرفت.

نتایج و بحث

از آنجائیکه تعداد الکترونها نقش مستقیم در احیای نمک طلا به نانوذرات طلا را دارند، بنابراین اثر زمان فرایند تخلیه قوس الکتریکی بر میزان و چگونگی تشکیل نانوذرات طلا در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر بررسی شده است. شکل ۱ طیف جذبی نانوذرات طلا که در جریان قوس ۱۵ آمپر و زمانهای مختلف تخلیه الکتریکی به‌دست آمده‌اند را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تخلیه الکتریکی در یک جریان قوس الکتریکی ثابت، شدت بیشینه پلاسمونی نیز افزایش می‌یابد.



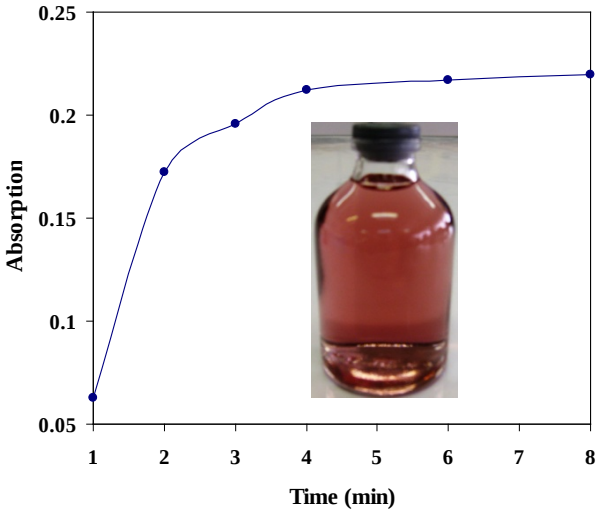
شکل ۱: طیف جذبی نانوذرات طلا در جریان قوس ۱۵ آمپر و زمانهای مختلف تخلیه الکتریکی.

این امر بیانگر افزایش میزان غلظت نانوذرات طلا در محیط با افزایش زمان تخلیه الکتریکی است. در واقع افزایش زمان فرایند تخلیه الکتریکی موجب افزایش میزان تعداد الکترون‌ها در محیط و در نتیجه افزایش میزان احیای نمک طلا به نانوذرات طلا می‌شود. به همین دلیل شدت قله پلاسمونی طلا با افزایش زمان تخلیه الکتریکی بیشتر می‌شودبیشینه جذبی نانوذرات طلا بر حسب زمان

www.SID.ir

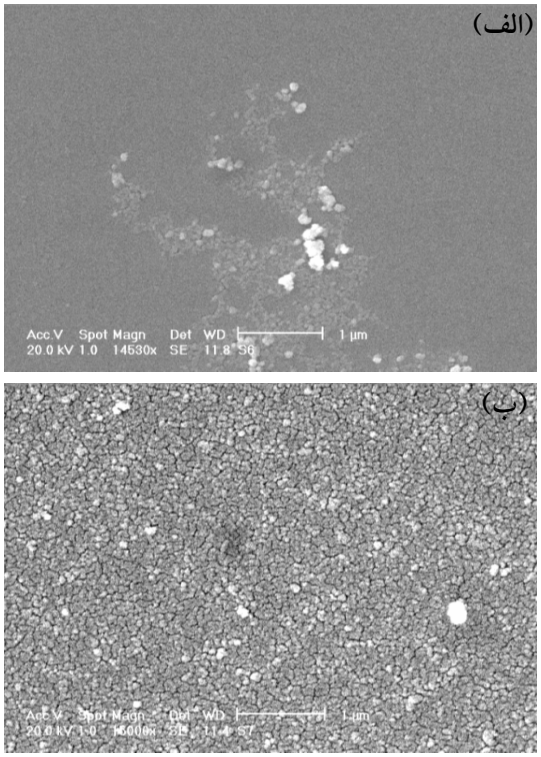
Archive of SID

تخلیه الکتریکی در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌گونه که از نمودار نیز مشخص است با افزایش زمان تخلیه الکتریکی به ۶ دقیقه بیشینه جذبی تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند و منحنی تغییرات به حالت اشباع می‌رسد. این به دلیل آن است که طی مدت ۶ دقیقه از فرایند تخلیه الکتریکی کلیه یونهای طلای موجود در محیط احیاء شده و به نانوذرات طلا تبدیل می‌شوند. در واقع بعد از مدت زمان ۶ دقیقه مواد اولیه که شامل یون‌های طلا در محیط هستند، به اتمام رسیده و در نتیجه میزان تولید نانوذرات طلا نیز متوقف شده و به دنبال آن نرخ افزایش شدت بیشینه پلاسمونی مربوط به نانوذرات طلا در محیط نیز کاهش می‌یابد. همچنین رنگ ارغوانی محلول نهایی (تصویر داخلی شکل ۲) نیز بیانگر تشکیل نانوذرات طلا می‌باشد [۵]. لازم به ذکر است که رنگ ارغوانی محلول نهایی بعد از زمان ۶ دقیقه فرایند تخلیه الکتریکی تقریبا ثابت مانده و تغییر قابل ملاحظه‌ای نخواهد کرد.



شکل ۲: بیشینه جذبی نانوذرات طلا بر حسب زمان تخلیه الکتریکی.

شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات طلا که در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر و زمان تخلیه الکتریکی ۱ و ۶ دقیقه به دست آمده‌اند را نشان می‌دهد. همان گونه که تصاویر SEM نیز نشان می‌دهند با افزایش زمان تخلیه الکتریکی از ۱ دقیقه به ۶ دقیقه غلظت نانوذرات طلا در محیط افزایش پیدا می‌کند. در حقیقت با افزایش زمان فرایند تخلیه الکتریکی تعداد نانوذرات طلای بیشتری احیاء شده و چگالی آنها در محیط افزایش پیدا می‌کند.

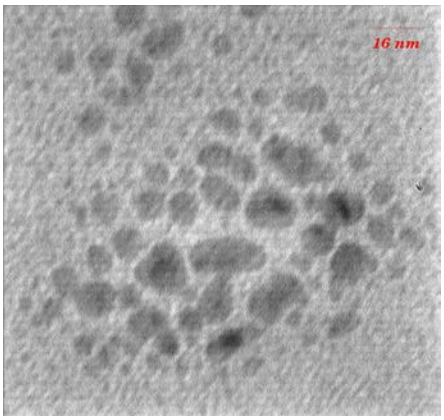


شکل ۳: تصاویر SEM نانوذرات طلا که در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر و زمان تخلیه الکتریکی (الف) ۱ و (ب) ۶ دقیقه به دست آمده‌اند.

به منظور مشاهده اندازه و شکل نانوذرات از آنالیز TEM استفاده شده است. نمونه‌ای از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات طلا که در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر و زمان تخلیه الکتریکی ۶ دقیقه به‌دست آمده است، در شکل ۴ نشان داده شده است. نانوذرات به شکل شبه کروی و نسبت ابعادی نزدیک به یک مشاهده می‌شوند و اثری از چند دانه‌ای بودن نانوذرات نیز مشاهده نمی‌شود. متوسط اندازه ذرات با توجه به اندازه‌گیری قطر ۸۵ ذره در ۳ تصویر در حدود ۲±۱۰ نانومتر برآورد شده است.

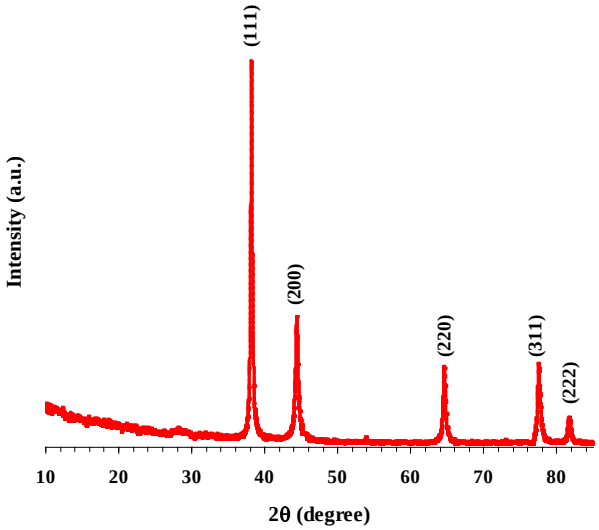
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۴: تصویر TEM نانوذرات طلا که در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر و زمان تخلیه الکتریکی ۶ دقیقه به‌دست آمده است.

آنالیز XRD نانوذرات تولید شده در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی پراش به دست آمده بیانگر وجود قله‌هایی در زوایای ۳۸.۳، ۴۴.۵، ۶۴.۷، ۷۷.۷ و ۸۲.۳ است که با دقت بسیار مناسبی با کارت استاندارد آن به شماره ۰۰۴-۰۷۸۴ تطابق دارد [۶]. همچنین اندازه نانوبلورکها نیز با استفاده از رابطه دبای-شرر و قله پراش (۱۱۱) برابر ۳ نانومتر به دست آمده است.



شکل ۵: الگوی XRD نانوذرات طلا در پایان فرایند تخلیه الکتریکی به مدت ۶ دقیقه.

نتیجه گیری

در این مطالعه، روش نوینی جهت ساخت نانوذرات طلا بدون استفاده از الکترودهای فلزی طلا ارائه شد. در واقع در این پژوهش از منبع غنی از الکترون پلاسمای ناشی از فرایند تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم در محلول نمک طلا جهت تولید نانوذرات طلا بهره گرفتیم. مشخص شد که در جریان قوس الکتریکی ۱۵ آمپر و زمان تخلیه الکتریکی ۶ دقیقه تمام یون‌های طلای موجود در محلول احیا و به نانوذرات طلا تبدیل می‌شوند. میانگین اندازه نانودرات تولیدی در حدود ۱۰ نانومتر بوده است.

مرجع‌ها

[1] Wiley, B., et al., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. Chemistry-A European Journal*, 2005. **11**(2) 454-463.

[2] Wiley, B.J., et al., *Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(32) 15666-15675.

[3] Eustis, S. and M.A. El-Sayed, *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. Chemical Society Reviews*, 2006. **35**(3) 209-217.

[4] A.A. Ashkarran, "Metal and metal oxide nanostructures prepared by electrical arc discharge method in liquids"; Journal of Cluster Science, **22** (2011) 233-266.

[5] Xia, Y., et al., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? Angewandte Chemie International Edition*, 2009. **48**(1) 60-103.

[6] Hsu, M.-S., et al ,.*Gold nanostructures on flexible substrates as electrochemical dopamine sensors. ACS applied materials & interfaces*, 2012. **4**(10) 5570-5575.

www.SID.ir