دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد نانوفیزیک

عنوان:

سنتز محلول نانوذرات نقره

و

بررسی خواص اپتیکی آن

استاد راهنما:

دکتر محمد گشتاسبی راد

استاد مشاور:

دکتر مجید رشیدی هویه

تحقیق و نگارش:

فرنوش بهشتی مهر

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان سنتز محلول نانوذرات نقره و بررسی خواص اپتیکی آن قسمتی از برنام ه اموزشی دوره کارشناسی ارشد نانوفیزیک توسط دانشجو .فرنوش بهشتی مهر تحت راهنمایی استاد پایان نامه آقای دکتر محمد گشتاسبی راد تهیه شده‌است. استفاده‌از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

فرنوش بهشتی مهر

این پایان نامه ..... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ..... توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به‌ان تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی **امضاء** **تاریخ**

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی:

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب فرنوش بهشتی مهر تأیید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: فرنوش بهشتی مهر

امضاء

تقدیم به:

همسر عزیزم

و

پدر و مادر مهربانم

سپاسگزاری

حمد وسپاس خدایی را که توانم بخشید تا در مسیر علم و دانش گام بردارم. آن خدایی را که قطره دانشی را که از ازل بخشیده بود، به دریای بیکران علمش رهنمون داشت.
نهایت تشکر و قدردانی خود را ارزانی همسرم و خانواده‌ام، اساتید و کارشناسانی میدارم که در طول این مسیر همپا و همراه من بودند و اگر مهربانی و صبوری و راهنمایی های آنان نبود چه بسا توان پیمودن این مسیر برایم آسان نمی‌شد. از درگاه ایزد منان سلامتی و بهروزی برای آنان خواستارم.

چکیده:

کلوئیدهای نقره یکی از مهم ترین نانوکلوئیدهای فلزی هستند که نخستین با ر حدود یک قرن پیش سنتز گردیدند. کاهش شیمیایی، به دلیل ارزان بودن تجهیزات، سریع بودن واکنش و تمیز بودن سازوکار عمل ، پرکاربردترین روش برای سنتز نانوکلوئید نقره است.

دمای محلول، غلظت مواد اولیه، زمان واکنش، سرعت هم زدن محلول و سورفکتانت از جمله پارام ترهای مهم و تأثیرگذاری در اندازه و مورفولوژی نانوذرات نقره هستند که مورد بررسی قرار گرفتند. محلول پایدار نانوکلوئید نقره، با نسبت غلظت مواد اولیه ۲ به ۱ و سرعت هم‌زدن ۷rpm سنتز گردید. بررسی مورفولوژی نانوذرات آن با میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نشان می‌دهد که شکل آنها کروی و اندازهٔ متوسط آنها ۴/۵ nm است. طیف جذبی این کلوئید، قلهٔ جذبی در ۴۰۵nm را نشان داد که نتیجهٔ پدیده تشدید پلاسمای سطحی است . همچنین مشخص شد که با افزایش دما، اندازهٔ نانوذرات نقره افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانوکلوئیدهای فلزی، نانوذرات نقره، تشدید پلاسم‌ای سطحی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: نانوتکنولوژی و نانوذرات ۱
۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- نانوتکنولوژی ونانودرات ۲
۱-۳- نانومواد ۳
۱-۴- نانوذرات ۴
۱-۵- روشهای سنتز نانوذرات ۵
۱-۵-۱- روش کلوئیدی ۶
۱-۶- کاربرد نانومواد ۷
۱-۷- خواص نور و نانوتکنولوژی ۸
فصل دوم: نقره و نانوذرات نقره ۹
۲-۱- مقدمه ۱۰
۲-۲- فلزات نجیب ۱۰
۲-۳- فلز نقره ۱۱
۲-۳-۱- منابع طبیعی فلز نقره ۱۱
۲-۳-۲- خواص فیزیکی فلز نقره ۱۲
۲-۳-۳- خواص شیمیایی فلز نقره ۱۲
۲-۳-۴- ترکیبات نقره ۱۳
۲-۳-۵- کمپلکس های نقره ۱۳
۲-۳-۶- کاربردهای نقره ۱۴
۲-۴- رنگ فلزات نجیب ۱۴
۲-۵- نانوذرات نقره ۱۸
۲-۵-۱- دو نقش مهم نانوذرات نقره در زمینه علوم زیستی ۱۸
۲-۵-۲- خصوصیات نانوذرات نقره ۱۸
۲-۵-۳- روشهای سنتز نانوذرات نقره ۱۹

۲-۵-۳-۱- سنتز فاز بخار نانوذرات نقره ۱۹
۲-۵-۳-۲- فتولیز یا روش تابش گاما ۱۹
۲-۵-۳-۳- روش الکتروشیمی ۲۰
۲-۵-۳-۴- سنتز نانوذرات نقره به روش کاهش شیمیایی ۲۰
۲-۶ مقایسه روشهای سنتز نانوذرات نقره ۲۱
۲-۷ خواص اپتیکی ۲۲
۲-۷-۱- پلاسمون سطح ۲۲
۲-۷-۲- تشدید پلاسمون سطح ۲۷
۲-۸ بررسی اثر مورفولوژی روی خواص اپتیکی ۲۹
۲-۸-۱- تقریب دوقطبی گسسته ۳۰
۲-۸-۲- مورفولوژی مکعبی ۳۳
۲-۸-۳- مورفولوژی ده وجهی ۳۶
فصل سوم:دستگاههای مشخصه یابی ۴۰
۳-۱ مقدمه ۴۱
۳-۲ طیف سنج ماورای بنفش – مرئی ۴۱
۳-۲-۱ -طیف‌سنج نور مرئی ۴۱
۳-۲-۲ -طیف‌سنج فرابنفش ۴۳
۳-۲-۳ -طیف‌سنج نشر شعله ۴۳
۳-۲-۴ -طیف‌سنج جذب اتمی ۴۳
۳-۲-۵ -اساس کار طیف‌سنج ۴۳
۳-۳ میکروسکوپ الکترون عبوری ۴۵
۳-۳-۱- اساس کار میکروسکوپ الکترونی ۴۶
۳-۳-۲- حالت های مختلف تصویربرداری ۵۱
۳-۳-۳-روشهای آماده‌سازی نمونه ۵۳
فصل چهارم: سنتز محلول نانوذرات نقره ۵۵
۴-۱- مقدمه ۵۶
۴-۲- سنتز محلول نانوذرات نقره ۵۶
۴-۳- مواد خام ۵۶
۴-۴- روش سنتز محلول نانوذرات نقره ۵۷
۴-۴-۱- روش اول سنتز نانوذرات نقره ۵۷
۴-۴-۲- روش دوم سنتز نانوذرات نقره ۵۹
۴-۵- نحوه بررسی اثر پارامتر غلظت روی نانوذرات نقره ۶۰
۴-۶- نحوه بررسی اثر پارامتر زمان روی نانوذرات نقره ۶۰
۴-۷- نحوه بررسی اثر پارامتر سرعت روی نانوذرات نقره ۶۰
۴-۸- نحوه بررسی اثر پارامتر سورفکتانت روی نانوذرات نقره ۶۰
۴-۹- نحوه بررسی اثر پارامتر دما روی نانوذرات نقره ۶۲
۴-۱۰- نحوه بررسی اندازه و مورفولوژی نانوذرات نقره ۶۲

فصل پنجم: تحلیل داده‌های تجربی ۶۳
۵-۱- مقدمه ۶۴
۵-۲- نتایج به دست آمده با استفاده از طیف جذبی UV-VIS ۶۴
۵-۲-۱- اثر پارامتر غلظت روی نانوذرات نقره ۶۵
۵-۲-۲- اثر پارامتر سرعت روی نانوذرات نقره ۶۵
۵-۲-۳- اثر پارامتر زمان روی نانوذرات نقره ۶۶
۵-۲-۴- اثر پارامتر سورفکتانت روی نانوذرات نقره ۷۰
۵-۲-۵- اثر پارامتر ترتیب افزودن مواد اولیه به یکدیگر روی نانوذرات نقره ۷۱
۵-۲-۶- اثر پارامتر دما روی نانوذرات نقره ۷۲
۵-۳- نتایج حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترون عبوری ۷۳
فصل ششم: نتایج و ارائه پیشنهادات ۷۵
۶-۱- مقدمه ۷۶
۶-۲- نتایج حاصل از سنتز محلول نانوذرات نقره ۷۶
۶-۳- ارائه پیشنهادات ۷۶
مراجع ۷۷

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول **صفحه**

جدول (۱-۱) کلوئیدهای رایج ۷

جدول (۵-۱) مشخصات نمونه‌های سنتز شده ۶۴

فهرست شکل‌ها

عنوان شکل **صفحه**

شکل ۱-۱. مقایسه‌اندازه ذرات کوچک ... ۲

شکل ۱-۲. اندازه یک نانوذره در مقایسه با یک طول‌موج.. ۸

شکل ۲-۱. منحنی های بازتاب برای نقره، طلا و مس برحسب انرژی فوتون..... ۱۵

شکل ۲-۲. انرژی لازم برای برانگیختگی نوری برحسب بردار موج نور..... ۱۶

شکل ۲-۳. چگالی حالات الکترونی اشغال شده برای فلز نقره برحسب انرژی بستگی الکترون..... ۱۷

شکل ۲-۴. تصویری از نوسانات الکترونهای آزاد تحت اثر یک موج الکترومغناطیسی.... ۲۳

شکل ۲-۵. شکست نور تحت زاویه فرودی α در فصل مشترک دو محیط با ضریب شکست n_1وn_2..... ۲۵

شکل ۲-۶. تصویر شماتیکی از تحریک پلاسمون سطحی..... ۲۸

شکل ۲-۷. تصویر جسم جامد در تقریب دو قطبی گسسته..... ۳۰

شکل ۲-۸. نانوذرات مکعبی، دو مکعب ناقص متفاوت و نانوذره کروی..... ۳۴

شکل ۲-۹. نمودار ضریب خاموشی یک نانوذره نفره مکعبی شکل بر حسب طول موج نور فرودی..... ۳۵

شکل ۲-۱۰. نمودار ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نانوذرات نقره در اشکال مکعبی، مکعب‌های ناقص و کروی ۳۵

شکل ۲-۱۱. نانوذره هرمی شکل با قاعده ده وجهی یا پنج وجهی در سه جهت متفاوت با میدان الکترومغناطیسی فرودی..... ۳۶
شکل ۲-۱۲. نمودار ضریب خاموشی یک نانوذره ده وجهی برحسب طول‌موج فرودی برای قطبشهای متفاوت نور..... ۳۷
شکل ۲-۱۳. تصویر یک ده وجهی منتظم با شکل‌های برش خورده‌اش..... ۳۸
شکل ۲-۱۴. نمودار ضریب خاموشی برحسب طول موج فرودی..... ۳۹
شکل ۳-۱. نمایی از اساس کار طیف‌سنج..... ۴۵
شکل ۳-۲. اساس گسیل ترمویونیک و تولید باریکه‌الکترونی..... ۴۷
شکل ۳-۳. نمونه‌ایی از عدسی مغناطیسی ۴۸
شکل ۳-۴. ساز و کارهای موجود در برخورد باریکه‌الکترونی با ماده..... ۴۹
شکل ۳-۵. اساس کار میکروسکوپ الکترون عبوری..... ۵۰
شکل ۳-۶. مسیر پرتوها در تصویربرداری معمولی..... ۵۱
شکل ۳-۷.پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری در حالت میدان روشن..... ۵۲
شکل ۳-۸. پرتوهای مورد استفاده در تصویربرداری در حالت میدان تاریک..... ۵۲
شکل ۳-۹. نمونه‌ای از توری مسی پوشیده شده با لایه کربنی..... ۵۳
شکل ۳-۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری..... ۵۴
شکل۴-۱. ساختار پلی وینیل پایرولیدن..... ۵۷
شکل ۴-۲. شیشه حاوی محلول نانوذرات نقره سنتز شده به روش اول..... ۵۸
شکل ۴-۳. نمودار شماتیکی از مراحل سنتز محلول نانوذرات نقره به روش اول..... ۵۸
شکل ۴-۴. شیشه حاوی محلول نانوذرات نقره سنتز شده به روش دوم..... ۵۹
شکل ۴-۵. نمودار شماتیکی از مراحل سنتز محلول نانوذرات نقره به روش دوم..... ۵۹
شکل ۴-۶. نیروهای دافعه ناشی از جذب هیدرید بور سدیم در اطراف نانوذرات نقره..... ۶۱
شکل ۴-۷. دو نمونه از محلول نانوذرات نقره. الف)با PVP و ب) با NaCl..... ۶۲
شکل ۵-۱. مقایسه طیف های جذبی دو نمونه A و B..... ۶۵
شکل ۵-۲. طیف جذبی نمونهٔ A و C ۶۶

شکل ۵-۳. طیف جذبی نمونهٔ A ۶۷
شکل ۵-۴. طیف جذبی نمونهٔ B ۶۸
شکل ۵-۵. طیف جذبی نمونهٔC ۶۹
شکل ۵-۶. طیف جذبی دو نمونه D ۶۹
شکل ۵-۷. طیف جذبی نمونهٔ D با محلول PVP و بدون محلول PVP ۷۰
شکل ۵-۸. طیف جذبی حاصل از دو نمونه. الف) با PVP و ب) با NaCl ۷۱
شکل ۵-۹. طیف جذبی برای دو نمونهٔ A و D ۷۲
شکل ۵-۱۰. طیف جذبی نانوذرات نقره با تغییر دما ۷۳
شکل ۵-۱۱. تصویر TEM محلول پایدار نانوذرات نقره ۷۴
شکل ۵-۱۲. نمودار توزیع اندازهٔ نانوذرات نقره برای محلول زرد روشن ۷۴

فهرست علائم

علامت	نشانه
c	سرعت نور در خلاء
h	ثابت پلانک
E_{ph}	انرژی فوتون
ν	بسامد موج
R	درصد شدت نور بازتاب شده
T	درصد شدت نور عبور یافته
A	درصد شدت نور جذب شده
n_m	ضریب شکست فلز
Q	ضریب خاموشی
λ	طول‌موج نور
E_b	انرژی بستگی الکترون
E_k	انرژی جنبشی الکترون
n	ضریب شکست محیط
E	میدان الکتریکی
ω	بسامد زاویه‌ای

k	بردار موج
r	بردار مکان
E_i	میدان الکتریکی فرودی
E_r	میدان الکتریکی بازتابی
α	زاویه فرودی
β	زاویه بازتابی
R_p	شدت بازتاب
r_p	ضریب بازتاب مختلط
ε	ثابت دی‌الکتریک
ω_p	بسامد پلاسما
n_e	چگالی الکترون
m_e	جرم الکترون
e	بار الکترون
G	بهره میدان
α_i	قطبش‌پذیری دوقطبی
p	تکانه دو قطبی
C_{ext}	سطح مقطع برانگیختگی
C_{abs}	سطح مقطع جذب
C_{sca}	سطح مقطع پراکندگی
γ_{max}	طول موج در حداکثر جذب
TEM	میکروسکوپ الکترون عبوری
b	طول سل
c'	غلظت ماده
β'	پهنا در نصف شدت بیشینه در نمودار
XRD	

θ	زاویه فرودی نور در پراش نور
AFM	میکروسکوپ نیروی اتمی
HRTEM	میکروسکوپ الکترون عبوری با قدرت تفکیک بالا
EDS	طیف‌نگاری پاشندگی انرژی
EELS	طیف‌نگاری اتلاف انرژی الکترون
STEM	میکروسکوپ الکترون عبوری روبشی
CVD	انبشت شیمیایی فاز بخار
PVD	انباشت فیزیکی فاز بخار

فصل اول

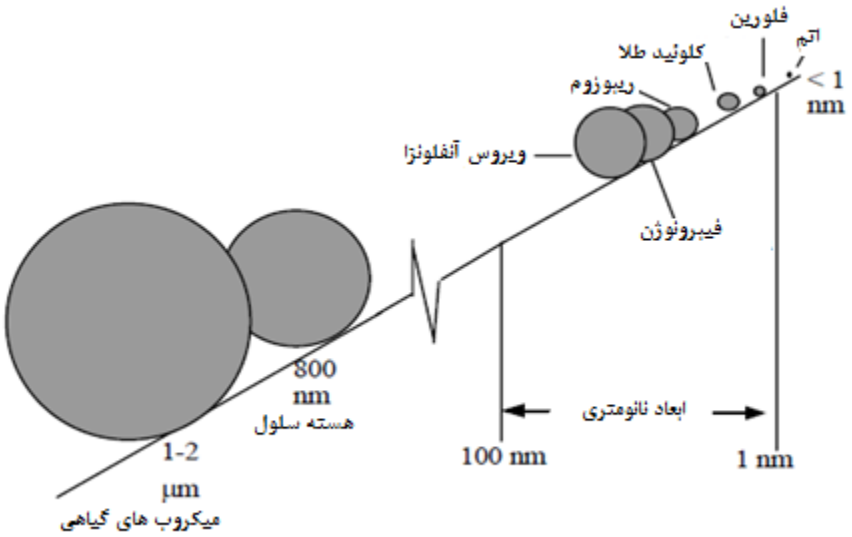
نانوتکنولوژی و نانوذرات

۱ ۱ - مقدمه

نانوتکنولوژی، فناوری نوظهور و یکی از اجزای کلیدی پیشرفتهای فنی قرن حاضر است. آنچه در این فصل مورد بررسی قرار می‌گیرد، آشنایی با نانوتکنولوژی و به دنبال آن شناخت نانوذرات به عنوان مادهٔ پیش سازندهٔ نانوساختارها و روش‌های سنتز و آشنایی با خواص متعدد آنها است.

۱ ۲ - نانوتکنولوژی و نانوذرات[1]

ماده براساس اندازه‌اش به چند گروه عمده تقسیم بندی می‌شود. ماده ماکروسکوپی با چشم غیرمسلح دیده می‌شود. اتم‌ها و اغلب مولکول‌ها با ابعاد کمتر از 1nm میکروسکوپی هستند. ذرات مزوسکوپی مثل باکتری ها و سلول ها که ابعادی از مرتبهٔ میکرون دارند با میکروسکوپ نوری دیده می‌شوند. در فاصلهٔ بین مواد میکروسکوپی و مواد مزوسکوپی ، ذرات نانوسکوپی قرار دارند. اندازهٔ نانوذرات در مقایسه با ذرات کوچک در شکل(۱-۱) آورده شده است.



شکل ۱-۱. مقایسهٔ اندازه ذرات کوچک [۱]

[1] Nanoparticle

نانوتکنولوژی با فرآیندهایی که در مقیاس نانومتری، تقریباً ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، اتفاق می‌افتد، در ارتباط است. چنانچه ذرات کوچک شوند، تعداد اتمهای سطح آن مساوی یا حتی مازاد بر اتمهای درون حجم می‌شود. برای یک ماده حجمی[1]، سطح در مقایسه با حجم کل قابل چشم‌پوشی است.

۱ ۳ - نانومواد

فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزارها و سیستم‌ها. موادی که در سطح نانو در این فناوری به کار می رود، نانومواد می‌گویند. ماده نانو ساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد، اطلاق می‌گردد. این تعریف به وضوح انواع بسیاری، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود.

علاقه‌مندی به نانومواد، قبل از سخنرانی فاینمن [۲] و کتاب درکسلر [۳]، که در عصر جدید نانوتکنولوژی را توضیح داده‌است، مشخص و آشکار بود. در همین زمان بود که مشخص گردید که اندازهٔ ذرات سیلیکای دودکننده[2] و ذرات کربن سیاه[3]در حد حد نانومتر است[۴].

منظور از یک ماده نانوساختار، جامدی است که در سراسر بدنه آن انتظام اتمی، بلورهای تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در مقیاس چندنانومتری گسترده شده باشند. در حقیقت این مواد متشکل از کریستالها یا دانه های نانومتری هستند که هر کدام از آنها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند . همه مواد از جمله فلزات، نیمه‌هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها در ابعاد نانو می توانند وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می تواند به صورت ذرات بی‌شکل(آمورف)، کریستالی، آلی، غیرآلی یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوئیدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد. نانومواد را می‌توان به گروههای زیر تقسیم نمود:

- نانولایه‌ها
- نانوپوشش‌ها
- نانوسیم‌ها

[1] Bulk
[2] Fumed Silica
[3] Black Carbon

- نانولوله‌ها[1] و نانومیله‌ها[2]
- نانوحفره‌ها
- نانوذرات

۱ ۴ - نانوذرات

نانوذرات از مهم‌ترین انواع نانومواد به شمار می‌روند که به دلیل خواص ویژه نوری، شیمیایی، الکتریکی و فتوالکتریکی دارای کاربرد بسیاری در زمینه‌های مختلف مانند اپتیک، مکانیک، انرژی، کاتالیست، بیو نانوتکنولوژی، کشاورزی، صنایع‌دارویی و غیره می باشند.

اصولاً ذرات در مقیاس نانومتری، دو ویژگی مهم دارند که عبارتند از:

۱. قوانین فیزیک کلاسیک در مورد اغلب پدیده‌های مربوط به آنها دیگر کارایی لازم را ندارند، بلکه از قوانین مکانیک کوانتومی استفاده می‌نمایند. لذا به دلیل اثرات کوانتومی وابسته به اندازهٔ ذرات، خواص نوری ، الکتریکی و مغناطیسی این ذرات در مقایسه با تودهٔ حجمی همان ماده متفاوت است.

۲. با کاهش اندازه ذرات نسبت سطح به حجم سیستم زیاد می‌شود که این ویژگی باعث افزایش سطح مؤثر و نتیجتاً بهبود بازده فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در سطح، به ویژه واکنشهای کاتالیستی و نیز افزایش حلالیت آنها می‌گردد.

اندازهٔ ذره روی نقطه ذوب، انحلال‌پذیری، ویژگی‌های نوری، واکنش‌پذیری شیمیایی، انرژی پیوند بین اتمها ، ساختار بلوری ، پهنای خط پلاسمونی، شاخص‌های شبکه، خواص ترمودینامیکی و سنتیکی، نظم ویژهٔ سطوح الکترونی و غیره تأثیرگذار است. بنابراین این خواص جدید کارایی و کاربردهای نانوذرات را در زمینه‌های پیشرفته فناوری و صنعت ممکن می‌سازد[۵].

خواص این مواد به چهار عامل زیر بستگی دارد:

۱- اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات

۲- ترکیب و ساختمان مولکولی

۳- تأثیر متقابل اجزاء

۴- سطح مؤثر ذرات

[1] Nanotubes
[2] Nanorods