

## سنتز نانوسیم‌های نقره‌ای با نسبت ابعادی بالا: مطالعه پارامتری فرایند پلی‌آل

رقیه کریمی چالشتری، محمدرضا سائری\* و علی دوست‌محمدی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۹/۲۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۲/۲۲)

**چکیده**- نانوسیم‌های نقره‌ای به‌عنوان ساختارهای تک بعدی، با توجه به نسبت ابعادی بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، شفافیت نوری و پایداری مکانیکی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سنتز نانوسیم‌های نقره با استفاده از یک فرایند سنتزی، تحت تأثیر بسیاری از پارامترها قرار دارد. تغییر پارامترهای فرایند سنتز تأثیر قابل توجهی روی مورفولوژی و اندازه نانوسیم‌های نقره می‌گذارد. در این مطالعه، اثر تغییر همزمان چهار پارامتر سنتزی شامل دمای واکنش، وزن مولکولی تثبیت کننده پلی‌وینیل پیرولیدون، مقدار سدیم کلرید و همچنین، نرخ اختلاط محلول توسط فرایند پلی‌آل بررسی می‌شود. نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) تأیید کرد که نانوسیم‌های نقره سنتز شده زیر ۱۰۰ نانومتر هستند. طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS)، آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD)، همچنین، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، نانوسیم‌های نقره تشکیل شده عاری از هر گونه ناخالصی بودند. همچنین، مشخص شد که دما، وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون، غلظت نمک و نرخ اختلاط محلول، تغییر قابل توجهی در مورفولوژی نانوسیم‌های نقره ایجاد می‌کنند. از همه مهم‌تر، تنظیم دقیق پارامترهای واکنش منجر به تشکیل نانوسیم‌هایی با اندازه یکنواخت‌تر، بازدهی و همچنین نسبت ابعادی بالاتر شد.

واژه‌های کلیدی: نانوسیم‌های نقره، سنتز، پلی‌وینیل پیرولیدون، پلی‌آل.

### فهرست علائم

اندیس‌های میلر صفحات بلوری	$(h,k,l)$	متغیر شبکه بلوری	$(A) a$
زاویه بین پرتوی ایکس و صفحات بلوری	$\theta$	فاصله بین صفحات بلوری	$d_g$

### ۱- مقدمه

توده‌ای شکل می‌شود، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. از این‌رو، کاربردهای گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها، مانند فوتونیک، کاتالیز، الکترونیک نوری، کاربردهای ضدباکتریایی و غیره نیز دارند.

نانوذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواصی همچون خواص نوری، فیزیکی و شیمیایی، که باعث تمایز آنها از خواص مواد

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Saeri@sku.ac.ir

نانوسیم‌های نقره نیز بدین صورت است که در ابتدای واکنش با کاهش اتیلن گلایکول به گلایکول آلدئید<sup>۳</sup> و ورود یون‌های نقره، نانوذرات نقره تشکیل می‌شوند. بر اساس فرایند استوالد<sup>۴</sup>، نانوذرات کوچک نقره حل شده و یون‌های نقره حاصل از آنها به نانوذرات بزرگ‌تر اضافه می‌شوند و نانوذرات بزرگ‌تر نقره نیز به صورت مداوم رشد می‌کنند. در نهایت نیز، از میان ساختارهای مختلف نقره، ذرات با سطح مقطع پنج وجهی به صورت نانوسیم رشد خواهند کرد. عوامل مختلفی همچون دما و زمان واکنش، غلظت پلی وینیل پیرولیدون، غلظت نیترات نقره، نسبت پلی وینیل پیرولیدون به نیترات نقره، نوع و میزان گونه‌های خارجی افزوده شده در طی فرایند و پارامترهایی از این قبیل، اندازه و مورفولوژی نانوساختارهای نقره سنتز شده را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۷ و ۸].

لی و همکاران [۹] نانوسیم‌های بسیار طولانی نقره را با استفاده از رشد چندمرحله‌ای توسط فرایند پلی‌آل سنتز کردند. کورت و همکاران [۱۰] نیز نانوسیم‌های نقره را با استفاده از فرایند پلی‌آل در حضور نمک فلزی  $\text{CuCl}_2$  سنتز کردند. آنها دریافتند که یون‌های کلریدی از طریق تشکیل نانوکریستال‌های  $\text{AgCl}$  منجر به کاهش غلظت یون نقره آزاد در محلول می‌شوند. بر این اساس، کاتیون فلزی حاصل از واکنش نیز سبب جذب اکسیژن‌های حل شده در واکنش شده و رشد دانه‌های چندقلو را نیز تسهیل می‌کند. ستونگر و همکاران [۱۱] نیز تأثیر عوامل واسطه مختلف را بر مورفولوژی نانوسیم‌های نقره‌ای سنتز شده با استفاده از فرایند پلی‌آل، بررسی کردند. بدین منظور، آنها از نمک‌هایی همچون  $\text{FeCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3$  و  $\text{FeCl}_3$  استفاده کردند. اگرچه این نمک‌های کلریدی نقش مشابهی در کنترل رشد نانوسیم‌های نقره از طریق اچ اکسایشی و تثبیت واکنش دارند، با این حال، حلالیت و ماهیت نمک‌های کلریدی بر یکنواختی ساختار نانوسیم‌های نقره تأثیر می‌گذارد. لین و همکاران [۱۲] نیز تأثیر غلظت نیترات نقره بر مورفولوژی نانوسیم‌های نقره سنتز شده را با استفاده از روش پلی‌آل بررسی کردند و دریافتند که تغییر در غلظت محلول نیترات نقره منجر به تغییر در نسبت

در میان فلزات مختلف، نانوذرات نقره، برگرفته از پودرهای بسیار ریز و یکنواخت نقره هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد خود از قبیل هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و همچنین، مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون، کاربردهایی در صنعت الکترونیک دارند. با توجه به خواص منحصر به فرد نقره توده‌ای شکل، در مقایسه با سایر نانوذرات فلزی، تمرکز بسیاری از مطالعات نیز روی ساخت نانوساختارهای مختلف نقره بوده است [۱].

در سال‌های اخیر نانومواد، به‌ویژه مواد یک بعدی، به دلیل ویژگی‌های کوانتومی غیرمعمول و کاربردهای بالقوه، توجه بسیاری را در سراسر جهان به‌خود جلب کرده‌اند. نانوساختارهای تک بعدی (میله‌ها، سیم‌ها و لوله‌ها)، به دلیل ویژگی‌های الکتریکی، نوری، حرارتی و کاتالیزوری مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. نانوسیم‌ها با توجه به نسبت بالای سطح به حجم و خواص منحصر به فرد الکتریکی، مغناطیسی، نوری و مکانیکی در زمینه‌های الکترونیک، اپتیک، دستگاه‌های حسگر و پزشکی کاربردهای بسیار زیادی را از آن خود کرده‌اند. در میان همه انواع نانوسیم‌ها، سنتز نانوسیم‌های نقره‌ای به دلیل هدایت الکتریکی و حرارتی بالای نقره توده‌ای شکل، یکی از سطوح تحقیقاتی فعال به‌شمار می‌رود [۴-۲].

طی چند سال گذشته، تکنیک‌های بسیاری برای سنتز نانوسیم‌های نقره گزارش شده است که از میان همه آنها، فرایند پلی‌آل<sup>۱</sup> به دلیل هزینه پایین، بازدهی بالا، سادگی فرایند و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، به‌عنوان یک روش ایده‌آل برای تولید نانوسیم‌های نقره‌ای با کیفیت بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده است [۵]. واکنش اولیه این فرایند شامل کاهش یک نمک غیرآلی (پیش‌ماده) توسط پلی‌آل در دمای بالا است. در این واکنش، پلی وینیل پیرولیدون<sup>۲</sup>، به‌عنوان تثبیت کننده، معمولاً برای جلوگیری از تجمع ذرات کلونیدی اضافه می‌شود. سنتز پلی‌آل به‌دلایلی همچون توانایی پلی‌آل‌ها در حل کردن بسیاری از نمک‌های پیش‌ماده، قدرت کاهش وابسته به دمای بالا و همچنین، نقاط جوش به‌نسبت بالای پلی‌آل‌ها، روشی تطبیق‌پذیر و کاربردی است [۶]. سازوکار سنتز

به‌عنوان عامل ناهمسانگرد و پایدار کننده، اتیلن‌گلیکول به‌عنوان حلال مواد مورد استفاده در واکنش و عامل کاهنده یون‌های نقره به نقره فلزی، همچنین، نمک سدیم کلرید، به‌عنوان گونه خارجی افزوده شده در جهت تشکیل و کمک به تشکیل نانوسیم‌های نقره و عامل کنترل کننده سینتیک واکنش، استفاده شد. از استون و اتانول نیز به‌عنوان حلال، به‌منظور شستشوی نانوسیم‌های نقره طی عملیات تصفیه و سانتریفیوژ، استفاده شد. مشخصات مواد اولیه استفاده شده در فرایند سنتز نانوسیم‌های نقره در جدول (۱) گزارش شده است.

## ۲-۲- ساخت نانوسیم‌های نقره‌ای

نانوسیم‌های نقره‌ای با کاهش نیترات نقره توسط اتیلن‌گلیکول، با استفاده از واکنش پلی‌آل به‌واسطه نمک، سنتز شده‌اند. در ابتدا، مقدار مشخصی اتیلن‌گلیکول خالص تا دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. در همین حال، ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۴۵ مولار پلی‌وینیل پیرولیدون در اتیلن‌گلیکول تهیه و به ظرف واکنش اضافه شد. پس از ۱۵ دقیقه هم‌زدن و حرارت‌دهی محلول، ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ میلی‌مولار سدیم کلرید در اتیلن‌گلیکول نیز تهیه و به ظرف واکنش اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، پنج میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۲ مولار نیترات نقره در اتیلن‌گلیکول به‌صورت قطره‌قطره به ظرف واکنش افزوده شد. سپس، رنگ محلول به خاکستری متمایل و واکنش پلی‌آل به‌مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. درنهایت نیز ظرف حاوی محلول از حمام روغن خارج و تا دمای اتاق خنک شد.

پس از فرایند سنتز، به‌منظور تفکیک نانوسیم‌ها از نانوذرات، محلول واکنش تحت عملیات سانتریفیوژ و اولتراسونیک قرار گرفت. بدین منظور، مخلوط واکنش با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از استون سانتریفیوژ شد و سپس تحت فرایند اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن نیز رسوب حاصل با استفاده از اتانول شستشو داده شد. در شکل (۱)، تصویری برای درک بیشتر همه فرایندهای انجام شده در مرحله سنتز نانوسیم‌ها آورده شده است.

ابعادی<sup>۵</sup> نانوسیم‌های نقره نهایی شد. آنها در پژوهش دیگری نیز به بررسی تأثیر غلظت عامل پوشاننده بر مورفولوژی نانوسیم‌های نقره نهایی پرداختند. بدین منظور نیز از پودر پلیمری پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن‌های مولکولی مختلف استفاده کردند [۱۳]. مطالعات دیگری نیز در این زمینه وجود دارد که با تغییر در شرایط واکنش پلی‌آل، می‌توان تغییراتی در مورفولوژی و اندازه نانوساختارهای نهایی نقره شده ایجاد کرد [۱۷-۱۴].

بررسی دقیق مطالعات انجام شده در این زمینه حاکی از آن است که بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی رویکردهای مختلفی را به‌منظور بهبود فرایند پلی‌آل انجام داده‌اند. گزارش‌هایی نیز در این زمینه وجود دارد که تأثیر پارامترهای مختلف را بر فرایند سنتز پلی‌آل نانوسیم‌های نقره نشان می‌دهد. با این حال، در پژوهش‌های گفته شده تنها به تأثیر برخی از پارامترهای فرایند سنتز پرداخته شده است. در پژوهش حاضر، یک روش پلی‌آل ساده، سریع و کم هزینه برای سنتز نانوسیم‌های یکنواخت نقره با نسبت‌های ابعادی بالا ارائه شد. پس از فرایند سنتز نیز از یک روش تصفیه مؤثر به‌منظور جداسازی نانوسیم‌ها از سایر ناخالصی‌ها استفاده شد. علاوه بر این، تأثیر بسیاری از پارامترهای مهم واکنش در فرایند سنتز پلی‌آل، همچون دمای واکنش، وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون، غلظت گونه سدیم کلرید افزوده شده در طی فرایند سنتز و همچنین، نرخ اختلاط<sup>۶</sup> محلول روی مورفولوژی و اندازه نانوسیم‌های نقره بررسی شد. بدین صورت، نانوساختارهای مختلف نقره در شکل‌ها و اندازه‌های گوناگون سنتز شدند. درنهایت نیز با مشخصه‌یابی‌های گوناگون از نمونه‌های مختلف نقره سعی شد عوامل مؤثر بر شکل‌گیری نانوساختارهای مختلف نقره بحث شود.

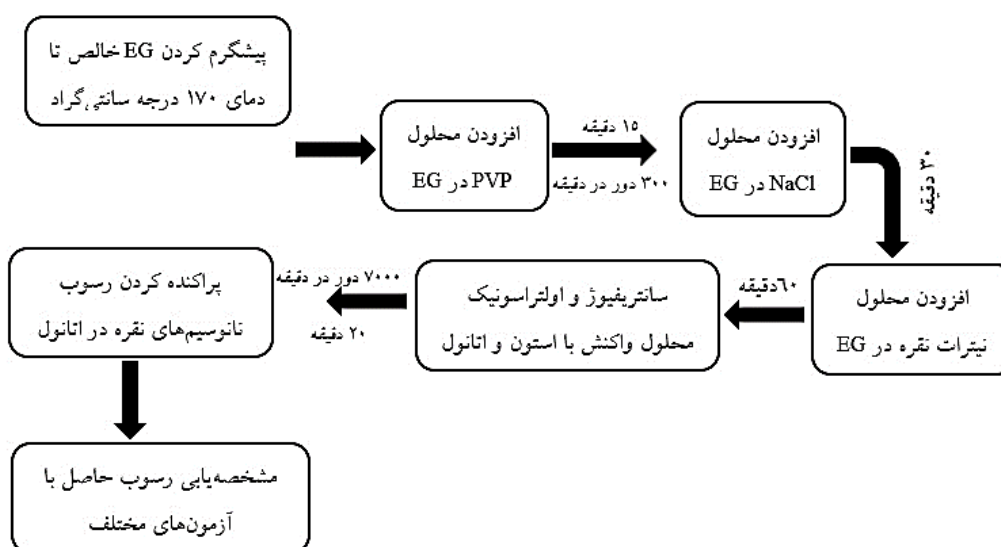
## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه مورد نیاز

به‌منظور سنتز پلی‌آل نانوسیم‌های نقره‌ای، نیترات نقره به‌عنوان منبع تأمین کننده نقره، پودر پلیمری پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن‌های مولکولی مختلف ۵۵۰۰۰ و ۳۶۰۰۰۰ گرم بر مول

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در فرایند سنتز پلی‌آل نانوسیم‌های نقره

ماده اولیه	خلوص	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده
پلی‌وینیل پیرولیدون	-	$(C_6H_9NO)_n$	سیگما-آلد ریچ، آمریکا
نیترات نقره	۹۹/۹ درصد	$AgNO_3$	مرک، آلمان
اتیلن گلیکول	۹۹/۹ درصد	$(CH_2OH)_2$	مرک، آلمان
سدیم کلرید	۹۹/۹ درصد	$NaCl$	مرک، آلمان
استون	۹۹/۹ درصد	$C_3H_6O$	مرک، آلمان
اتانول	۹۹/۹ درصد	$C_2H_5OH$	مرک، آلمان



شکل ۱- روند نمای انجام فرایند

در پژوهش حاضر، با تغییر پارامترهای مختلف واکنش پلی‌آل، از جمله دمای واکنش، وزن مولکولی پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون، غلظت محلول سدیم کلرید افزوده شده در طی فرایند و همچنین، نرخ اختلاط محلول، نمونه‌های مختلفی از نقره سنتز شد که شرایط تهیه نمونه‌ها به اختصار در جدول (۲) شرح داده شده است.

### ۲-۳- مشخصه‌یابی نانوساختارهای نقره سنتز شده

به منظور بررسی مورفولوژی محصولات حاصل از فرایند سنتز و همچنین، تعیین اندازه نانوسیم‌های نقره از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۷</sup> (FE-SEM) (MIRA3, TESCAN) تحت

ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت استفاده شد. اندازه نانوساختارهای مختلف نقره و همچنین، زوایای تشکیل دهنده نانوسیم‌های زیگزاگ<sup>۸</sup> توسط نرم افزار MagniSci مشخص شد. از سیستم توزیع انرژی پرتوی ایکس<sup>۹</sup> (EDS) نیز به منظور بررسی ترکیب شیمیایی و تعیین مقدار تقریبی هر یک از عناصر استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱۰</sup> (TEM) (Philips CM 120) نیز، مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوسیم‌های نقره بررسی شد. فازهای موجود در نمونه حاوی نانوسیم، با استفاده از آزمون پراش پرتوی ایکس<sup>۱۱</sup> (XRD) (PHILIPS, PW1730) ارزیابی شد. در این آزمون، لامپ پرتوی ایکس مس با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم به کار گرفته شد.

جدول ۲- شرایط سنتز پلی‌آل برای نمونه‌های مختلف نقره

نمونه سنتزی	پلی‌وینیل پیرولیدون (متوسط وزن مولکولی)	دمای واکنش (درجه سانتی‌گراد)	سدیم کلرید (میلی‌مولار)	نرخ اختلاط (دور در دقیقه)
Ag-1	۳۶۰۰۰۰	۱۱۰	۱۰	۳۰۰
Ag-2	۳۶۰۰۰۰	۱۳۰	۱۰	۳۰۰
Ag-3	۳۶۰۰۰۰	۱۵۰	۱۰	۳۰۰
Ag-4	۳۶۰۰۰۰	۱۷۰	۱۰	۳۰۰
Ag-5	۵۵۰۰۰	۱۷۰	۱۰	۳۰۰
Ag-6	۳۶۰۰۰۰	۱۷۰	-	۳۰۰
Ag-7	۳۶۰۰۰۰	۱۷۰	۱۰۰	۳۰۰
Ag-8	۳۶۰۰۰۰	۱۷۰	۱۰	۱۲۰۰

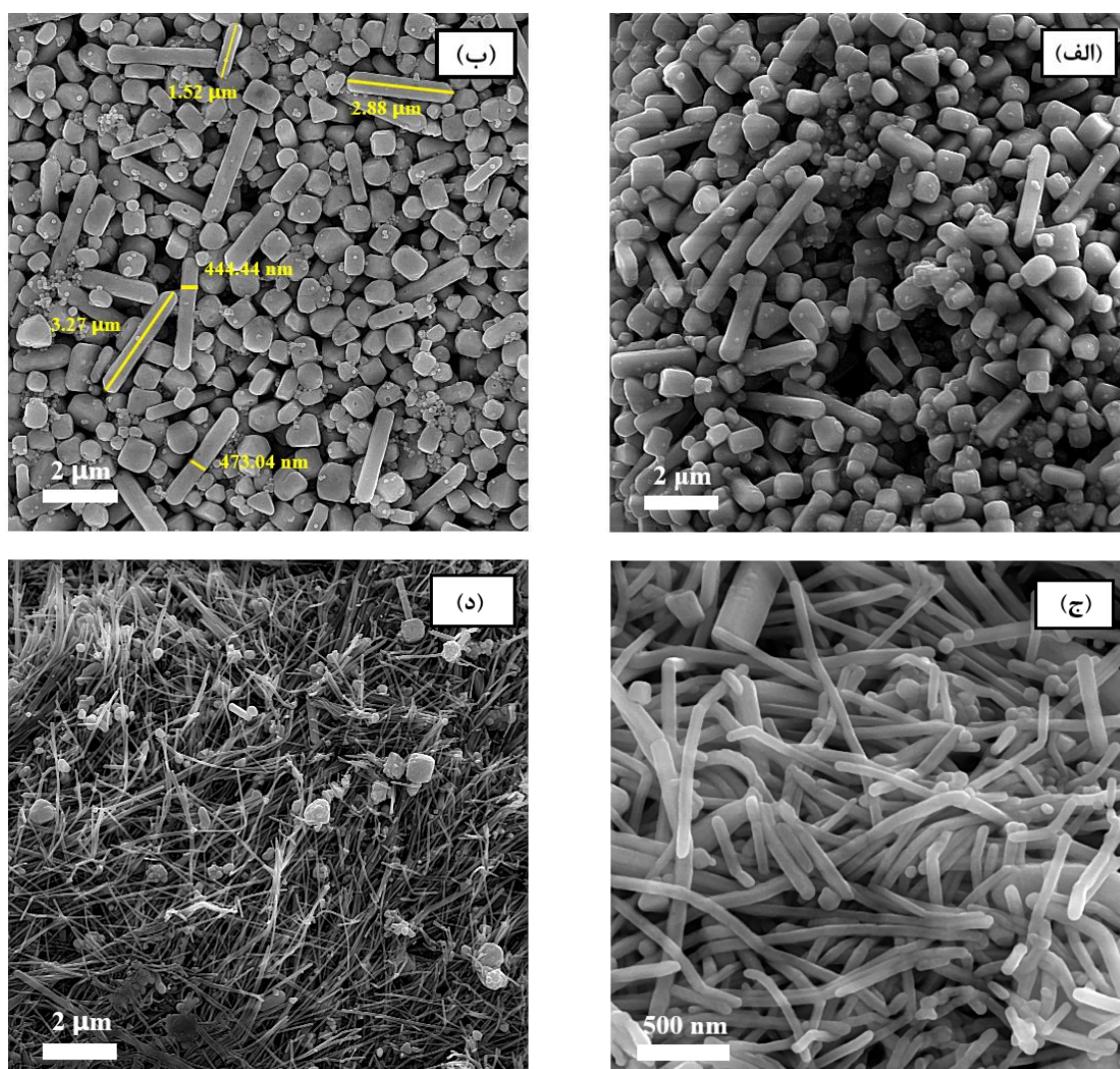
پس از به‌دست آوردن طیف مربوط به نانوسیم‌های نقره، مکان هر پیک و شدت مربوط به آن با کارت‌های موجود در نرم‌افزار X'Pert Highscore مطابقت داده شد. از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۱۲</sup> (Thermo, AVATAR) نیز به‌منظور تأیید حذف ناخالصی‌های فرایند واکنش استفاده شد. بدین منظور، رسوب نانوسیم‌ها با پودر نمک پتاسیم برومید مخلوط شده، به شکل قرص درآمده و طیف حاصل از آن بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر دمای واکنش

به‌منظور بررسی تأثیرهای دما بر مورفولوژی و اندازه نانوساختارهای حاصل از واکنش، چهار دمای مختلف ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۵۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد برای سنتز نانوسیم‌های نقره انتخاب شد. شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۷</sup> نانوساختارهای مختلف نقره را در دماهای مختلف واکنش نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود، هنگامی که مخلوط واکنش پلی‌آل تا دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد، به‌دلیل مقدار انرژی ناکافی برای هسته‌گذاری ذرات چندقلو<sup>۱۳</sup>، هیچ نانوسیم نقره‌ای، به‌عنوان محصول یک بعدی، مشاهده نشد و محصول

نهایی حاصل از واکنش به‌صورت ترکیبی از ذرات نقره با شکل و اندازه‌های مختلف و همچنین تعداد بسیار اندکی میله‌های نقره بوده است. با افزایش دمای واکنش تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد شکل (۲-ب)، ذرات دوقلو شروع به تشکیل کرده و تمایل آنها برای رشد به‌سمت ساختارهای میله‌ای شکل نقره افزایش یافته است. در مقایسه با نمونه Ag-1 (دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد)، نانومیله‌های سنتز شده از نمونه Ag-2 (دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد)، تراکم بیشتری دارند. طول و قطر تعدادی از نانومیله‌های سنتز شده از نمونه Ag-2 نیز در شکل (۲-ب) اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، محصولات یک بعدی حاصل از این واکنش، نسبت ابعادی پایینی دارند. انحلال نانوذرات کوچک نقره و نفوذ اتم‌های نقره روی سطوح نانومیله‌ها یا نانوسیم‌های نقره، به دمای به‌نسبت بالایی نیاز دارد [۱۸]. به‌گونه‌ای که، با افزایش دمای واکنش پلی‌آل تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ج)، بیشتر ذرات دوقلو به‌صورت نانوساختارهای یک بعدی نقره رشد کرده‌اند. با افزایش بیشتر دمای واکنش تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-د)، انرژی حرارتی موجود برای تشکیل ذرات چندقلو کافی بوده که منجر به تشکیل نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط حدود ۵۰ نانومتر شده است.

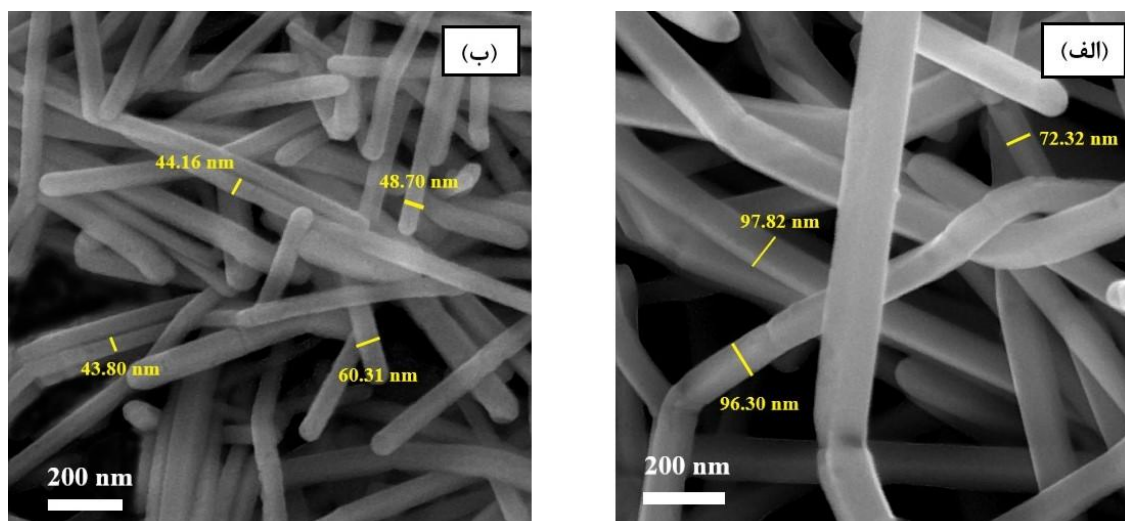


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوساختارهای مختلف نقره در دماهای مختلف واکنش پلی‌آل: (الف) نمونه Ag-1 (۱۱۰ درجه سانتی‌گراد)، (ب) نمونه Ag-2 (۱۳۰ درجه سانتی‌گراد)، (ج) نمونه Ag-3 (۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) و (د) نمونه Ag-4 (۱۷۰ درجه سانتی‌گراد) در دو بزرگنمایی مختلف

می‌شود. اما، این ذرات چندقلو به‌صورت نانوسیم‌های با نسبت‌های ابعادی پایین‌تری رشد می‌کنند [۷]. بنابراین، افزایش بیشتر دمای واکنش، عملکرد مطلوبی را در محصول نهایی ایجاد نخواهد کرد. به‌عنوان مثال، سان و همکاران [۱۸]، مدعی شدند که با افزایش دمای واکنش تا ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد، نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط ۳۹ نانومتر و طول متوسط ۱/۹ میکرومتر رشد کردند.

در مقایسه با نانوسیم‌های حاصل از نمونه Ag-3 (دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد)، نانوسیم‌های سنتز شده از نمونه Ag-4 (دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد)، یکنواختی بیشتری دارند. همچنین، تشکیل نانوسیم‌های نقره با دو مورفولوژی خطی و زیگزاگ نیز به‌وضوح در این تصاویر مشاهده می‌شود. علاوه بر این، با افزایش بیشتر دمای واکنش، انرژی حرارتی اضافی برای تشکیل دوقلویی‌ها در دسترس بوده که منجر به افزایش ذرات چندقلو





شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوسیم‌های نقره سنتز شده با استفاده از مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن‌های مولکولی مختلف: الف) نمونه Ag-5 (۵۵۰۰۰) و ب) نمونه Ag-4 (۳۶۰۰۰۰) در بزرگنمایی‌های یکسان

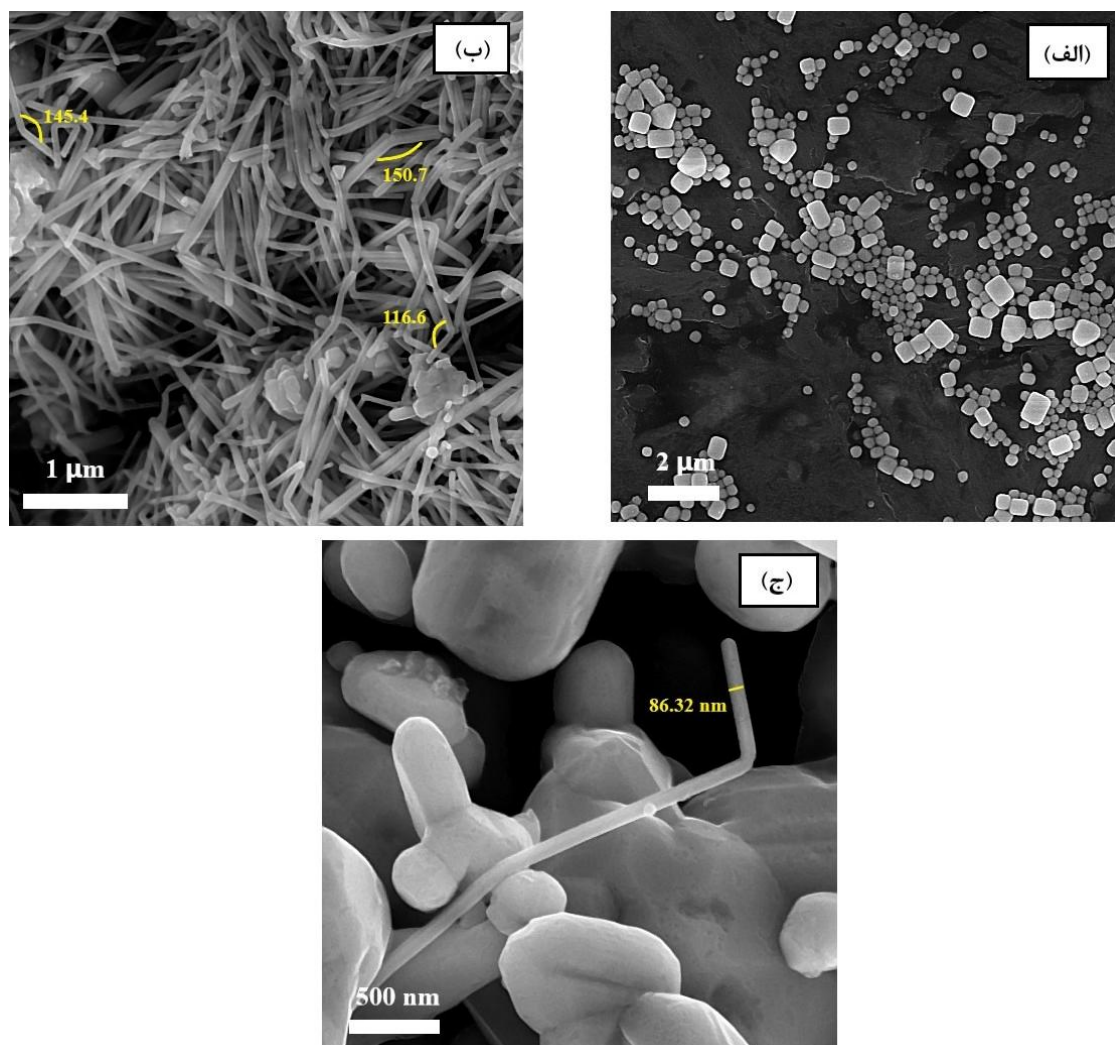
### ۲-۳- تأثیر وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون

پلی‌وینیل پیرولیدون به‌عنوان عامل کنترل‌کننده سطح نانوسیم‌های نقره، نقش مهمی در سنتز پلی‌آل ایفا می‌کند. مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون معمولاً به‌دلیل جذب انتخابی روی وجوه مختلف نقره، برای کنترل مورفولوژی محصولات نهایی حاصل از واکنش استفاده می‌شوند. اثربخشی آن نیز به اتم‌های اکسیژن و نیتروژن در مولکول‌های آن مربوط می‌شود که منجر به جذب این پلیمر روی سطوح کریستال‌های نقره می‌شود. اندازه نانوسیم‌های نقره سنتز شده، با تغییر وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون تغییر می‌کند [۸]. شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوسیم‌های نقره سنتز شده را با استفاده از مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن‌های مولکولی متوسط ۵۵۰۰۰ و ۳۶۰۰۰۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که پلی‌وینیل پیرولیدون با متوسط وزن مولکولی ۵۵۰۰۰ استفاده شد (شکل ۳-الف)، نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط حدود ۱۰۰ نانومتر، در نبود نانوذرات نقره، به‌دست آمدند. در مقایسه با پلی‌وینیل پیرولیدون با متوسط وزن مولکولی ۵۵۰۰۰، نانوسیم‌های سنتز شده با استفاده از مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون متوسط وزن مولکولی ۳۶۰۰۰۰ (شکل ۳-ب)، باریک‌تر بوده و یکنواختی

بیشتری در محصول مشاهده شد. این ادعا با پژوهش ژو و همکاران [۱۹] نیز سازگار بود. آنها نانوسیم‌های نقره را با استفاده از مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن‌های مولکولی مختلف توسط فرایند پلی‌آل سنتز کردند و دریافتند که طول زنجیره پلیمری نقش مهمی در جهت‌گیری نانوساختارهای یک بعدی نقره ایفا می‌کند. در پژوهش آنها، با افزایش وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون از ۱۵۰۰۰ به ۸۰۰۰۰۰، عملکرد نانوسیم‌های سنتز شده از ۴۰ به ۹۹ درصد افزایش یافت و اندازه و قطر آنها نیز یکنواخت‌تر شد.

### ۳-۳- تأثیر میزان سدیم کلرید

حضور نمک‌های فلزی و یون‌های کلریدی پارامتر مهم دیگری است که مورفولوژی نهایی نانوساختارهای نقره را تعیین می‌کند. شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی ساختارهای مختلف نقره را با استفاده از غلظت‌های مختلف نمک سدیم کلرید از طریق فرایند پلی‌آل نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود، در نبود نمک سدیم کلرید، تنها ذرات نامنظم نقره تشکیل شده‌اند و امکان تشکیل نانوساختارهای یک بعدی نقره (نانومیله‌ها یا نانوسیم‌ها) وجود نداشته است. افزودن مقادیر اندکی از یون‌های کلریدی منجر به رشد ناهمسانگرد و تسریع در تشکیل نانوسیم‌های نقره می‌شود [۸].



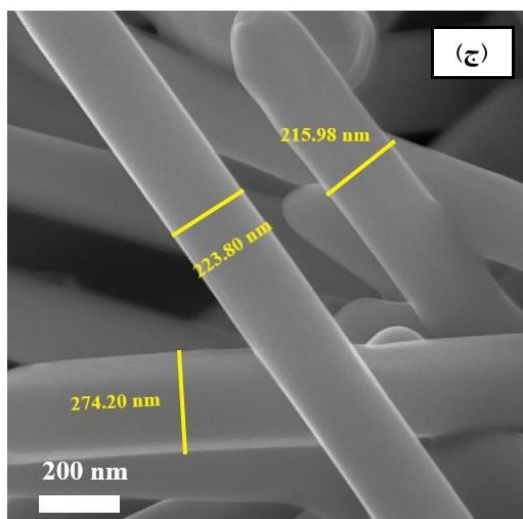
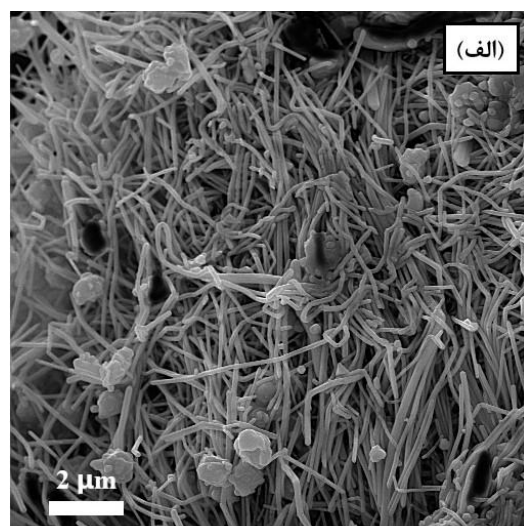
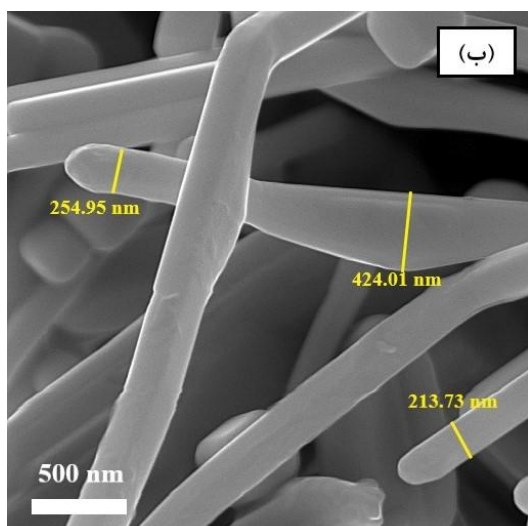
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی محصولات حاصل از فرآیند پلی‌آل با استفاده از مقادیر مختلف نمک سدیم کلرید:

الف) نمونه Ag-6 (صفر میلی‌مولار)، ب) نمونه Ag-4 (۰٫۱ میلی‌مولار) و ج) نمونه Ag-7 (۱٫۰ میلی‌مولار) در بزرگنمایی‌های مختلف. □

محلول واکنش نسبت داده شده است. تأثیرات افزودن نمک سدیم کلرید در سنتر پلی‌آل نانوسیم‌های نقره را می‌توان بدین صورت خلاصه کرد: (۱) تشکیل نانومکعب‌های کلرید نقره با استفاده از یون‌های کلرید آن، به‌عنوان محل‌های هسته‌گذاری، (۲) کاهش میزان یون نقره آزاد در محلول و (۳) کند شدن روند کاهش نیترات نقره در محلول واکنش. همچنین، کاتیون سدیم حاصل از واکنش نیز سبب جذب اکسیژن‌های حل شده در واکنش و همچنین، اکسیژن‌های اتمی از سطوح دانه‌های نقره می‌شود و بدین ترتیب رشد دانه‌های چندقلو را تسهیل می‌بخشد [۷].

با افزایش غلظت یون‌های کلریدی افزوده شده در محلول واکنش به میزان ۱۰ میلی‌مولار (شکل ۴-ب)، نانوسیم‌های نقره با نسبت‌های ابعادی بالا، در عدم وجود ذرات میکرومتری، سنتر شدند. همان‌طور که در شکل (۴-ب) نیز مشاهده می‌شود، زوایای نانوسیم‌های زیگزاگ نقره نیز اندازه‌گیری شده است. هنگامی که غلظت سدیم کلرید افزوده شده در طی واکنش، بیش از حد افزایش یافت (۱۰۰ میلی‌مولار)، تغییر چشمگیری در شکل محصولات حاصل از واکنش رخ داد که منجر به تشکیل رسوب ذرات کلرید نقره با اندازه‌های مختلف شد. تشکیل کلوئیدهای کلرید نقره با شکل و اندازه‌های مختلف، به اشباع یون‌های کلر در



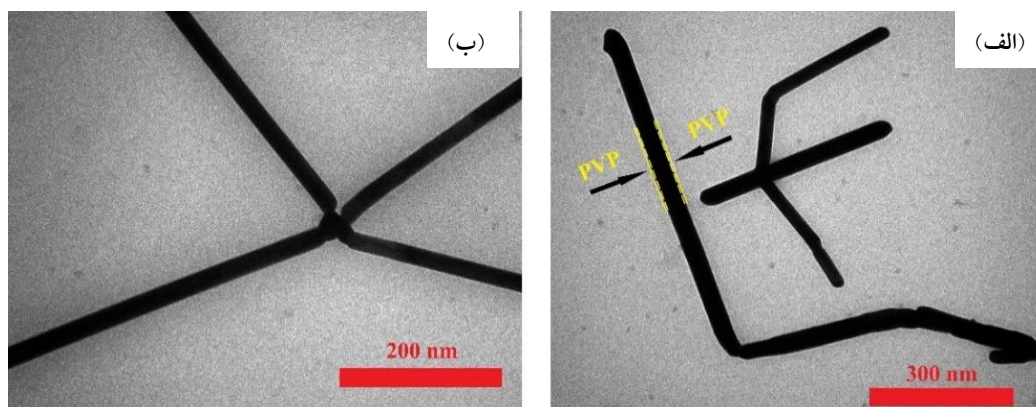


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوساختارهای نقره سنتز شده تحت نرخ‌های اختلاط مختلف واکنش پلی‌آل: (الف) نمونه Ag-5 (دور در دقیقه) و (ب) و (ج) نمونه Ag-8 (دور در دقیقه) در بزرگنمایی‌های مختلف

### ۳-۴- تأثیر نرخ اختلاط محلول

با تغییر پارامترهای مؤثر در فرایند سنتز پلی‌آل، نانوسیم‌های نقره از لحاظ سینتیکی پایدار شده و به‌عنوان محصول نهایی حاصل از واکنش تولید می‌شوند. هم‌زدن و اختلاط محلول، طول و قطر نانوسیم‌های نقره را یکنواخت می‌کند و احتمال تجمع اتم‌های نقره و ذرات چندقلو را نیز کاهش می‌دهد. نرخ اختلاط موجود در واکنش پلی‌آل نانوسیم‌های نقره، بر مورفولوژی و نسبت ابعادی محصولات نهایی حاصل از واکنش تأثیرگذار است [۲۰]. شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی الکترونی

رویشی گسیل میدانی نانوساختارهای نقره سنتز شده را در نرخ‌های اختلاط مختلف واکنش پلی‌آل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که واکنش پلی‌آل نانوسیم‌های نقره تحت نرخ اختلاط ۳۰۰ دور در دقیقه انجام شد (شکل ۵- الف)، نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط حدود ۱۰۰ نانومتر سنتز شدند. چنین نانوسیم‌هایی دارای کمترین میزان از نانوذرات نیز بودند. همان‌طور که در تصاویر شکل‌های (ب) و (ج) دیده می‌شود، با افزایش بیشتر نرخ اختلاط محلول، محصول نهایی سنتز شده تنها شامل نانوسیم‌های نقره نیست.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوسیم‌های نقره سنتز شده از نمونه Ag-4 در بزرگنمایی‌های مختلف

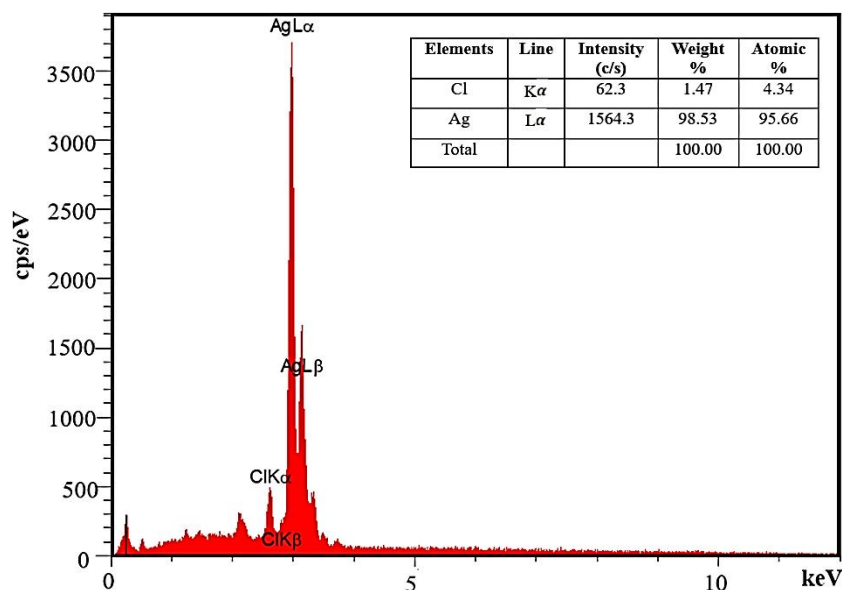
همان‌طور که در شکل (۶-الف) نیز مشاهده می‌شود، برهم‌کنش بین نقره و پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون در طی فرایند سنتز نانوسیم‌های نقره، به صورت لایه‌ای نانومتری از پلیمر روی وجوه نانوسیم‌های نقره ظاهر شده است.

برای تعیین ترکیب شیمیایی و عناصر موجود در نمونه حاوی نانوسیم‌های نقره از آزمون توزیع انرژی پرتوی ایکس استفاده شد. نتایج ایدکس نانوسیم‌های نقره، روی زیرلایه سیلیکونی، در شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمونه سنتزی بیشتر شامل نقره بوده و هیچ اکسیژنی در آن وجود ندارد. به‌گونه‌ای که، بیش از ۹۸ درصد آن را نقره تشکیل داده و تنها کمتر از دو درصد آن کلر بوده است.

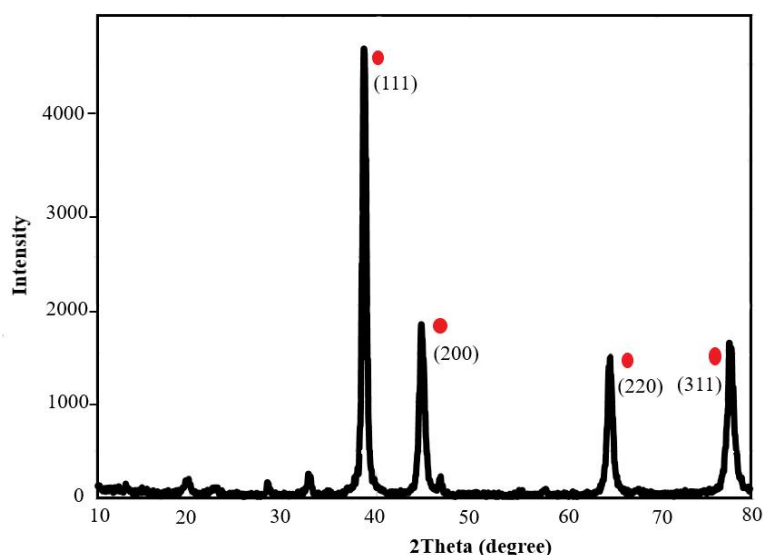
در شکل (۸) الگوی پراش پرتوی ایکس نانوسیم‌های نقره حاصل از فرایند سنتز نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش در  $2\theta$  های برابر با  $38.1^\circ$ ،  $44.8^\circ$ ،  $64.9^\circ$  و  $77.9^\circ$  درجه، به ترتیب مربوط به بازتاب‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار مکعبی با وجوه مرکز پر نقره هستند. همچنین، پیک‌های پراش حاصل، تطابق بسیار خوبی با کارت استاندارد نقره (۳۷۲۲-۰۸۹-۰۱) دارند. پیک‌های بسیار ضعیفی نیز در طیف مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده حضور مقادیر اندکی از ترکیب کلرید نقره در نمونه است [۲۱]. شدت بالای صفحه (۱۱۱) نیز رسوب ترجیحی اتم‌های نقره در این صفحات کریستالی را برای نانوسیم‌های نقره نشان داده است.

همچنین با انجام واکنش پلی‌آل در نرخ اختلاط بالا (۱۲۰۰ دور در دقیقه)، اندازه و شکل نانساختارهای سنتز شده متفاوت است. محصولات نهایی واکنش پلی‌آل در این نرخ اختلاط، به‌طور اساسی ترکیبی از نانساختارهای صفربعدی و یک بعدی نقره بوده‌اند. همان‌طور که در شکل (۵-ب) نیز مشاهده می‌شود، نانوسیم‌های مجزای نقره دارای اندازه یکسانی نبوده و در بخش‌های مختلفی از طول خود، قطر متغیری دارند. اندازه نانساختارهای یک بعدی حاصل از نرخ اختلاط بالا نیز در شکل (۵-ج) مشخص شده است. با توجه به تصویر، مشاهده می‌شود که محصولات یک بعدی حاصل از این واکنش، اندازه‌های بالاتر از ۲۰۰ نانومتر داشته و بنابراین نسبت ابعادی پایین‌تری دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش بیشتر نرخ اختلاط موجود در سیستم سنتزی، نسبت به مقدار بهینه، مورفولوژی‌های گوناگون نقره، از قبیل نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها و ذرات شبه‌کروی و مکعبی نقره با اندازه‌های مختلف تشکیل شدند.

مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوسیم‌های نقره توسط تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی عبوری نیز بررسی شد. در شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوسیم‌های نقره سنتز شده از نمونه Ag-4 نشان داده شده است. نتایج حاصل از این تصاویر به وضوح نشان می‌دهد که محصول نهایی سنتز شده شامل نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط حدود  $50$  نانومتر بوده است. علاوه بر این، نتایج حاصل از این تصاویر دو مورفولوژی خطی و زیگزاگ نانوسیم‌ها را نیز به وضوح نشان داده است.



شکل ۷- نتیجه آزمون شیمیایی توسط پرتوی ایکس نانوسیم‌های نقره سنتز شده از نمونه Ag-4



شکل ۸- الگوی پراش پرتوی ایکس نانوسیم‌های نقره سنتز شده از نمونه Ag-4

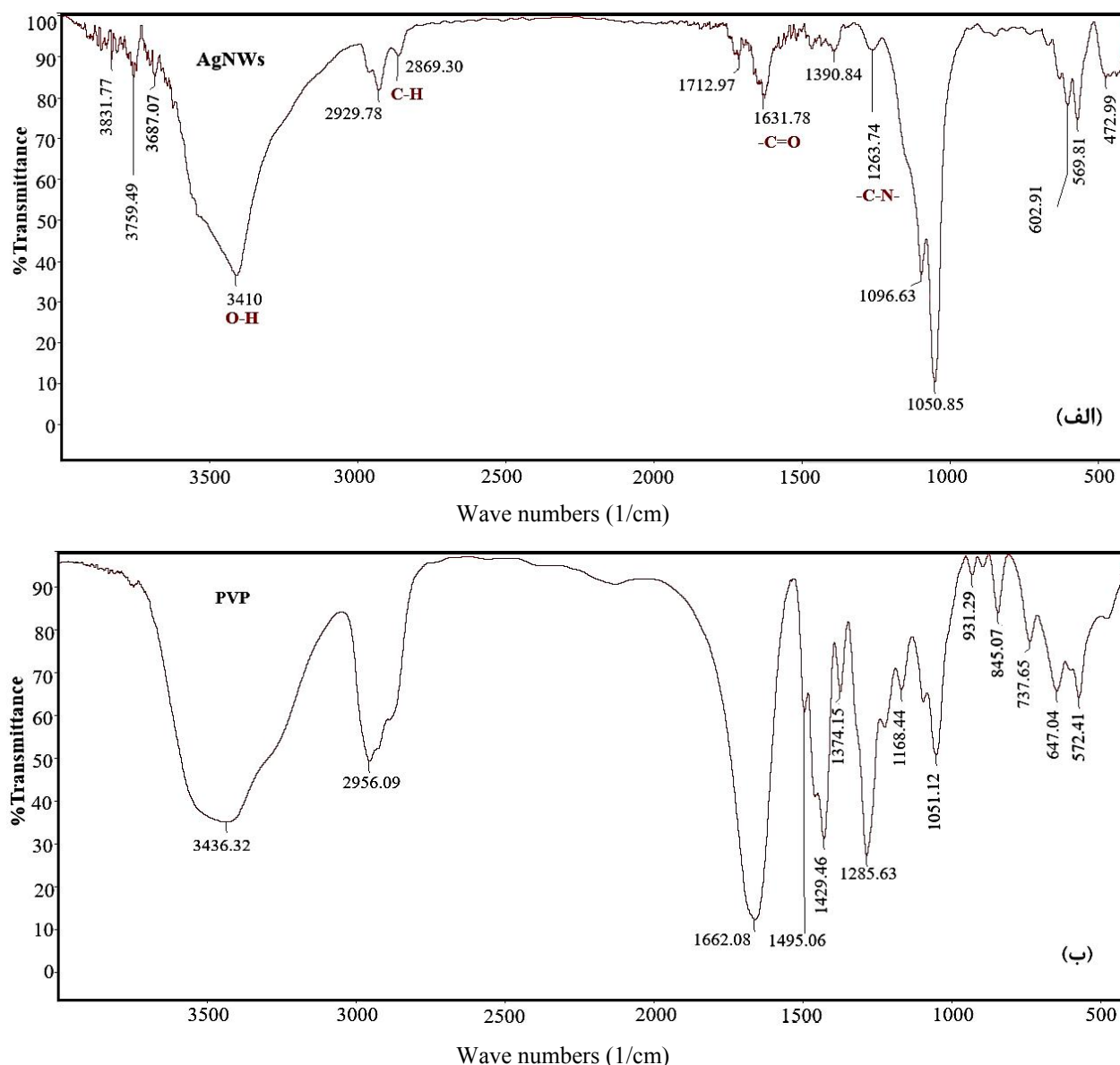
ساختار شبکه کریستالی مکعبی با وجوه مرکز پر، چگالی اتم واقع در سطح کریستالی {۱۱۱}، ۹۰/۷ درصد بوده، که به‌طور قابل ملاحظه‌ای چگال‌تر از سطح کریستالی {۱۰۰} است، (۷۸/۵ درصد)، بنابراین نانوسیم‌های نقره نیز صفحه {۱۱۱} را ترجیح می‌دهند.

علاوه بر این، طیف پراش پرتوی ایکس حاصل از این نمونه نشان می‌دهد که شدت پیک پراش برای صفحه {۱۱۱}

ثابت شبکه محاسبه شده از الگوی پراش، بر اساس فاصله  $d_g$  صفحات {۱۱۱} و رابطه (۱)، برابر با ۴/۰۸۳ آنگستروم به‌دست آمد، که نزدیک به مقدار گزارش شده ۴/۰۸۶ آنگستروم بود.

$$\frac{1}{d_g^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (1)$$

این نتایج نشان داد که تحت شرایط سنتزی موجود برای نمونه Ag-4، نانوسیم‌های نقره خالص به‌دست آمدند. از آنجایی که در



شکل ۹- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به:

الف) رسوب نانوسیم‌های نقره و ب) پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون خالص با متوسط وزن مولکولی ۳۶۰۰۰۰

شکل (۹) طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه نانوسیم‌های نقره و پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون خالص با متوسط وزن مولکولی ۳۶۰۰۰۰ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۹-الف) نیز مشاهده می‌شود، پیک جذبی پهن در ۳۴۱۰ بر سانتی‌متر ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) را نشان داده است که ناشی از واکنش اتیلن‌گلیکول در دمای بالا بوده است. پیک‌های جذبی در فرکانس‌های ۲۹۲۹/۷۸ و ۲۸۶۹/۳۰ بر

نقره، بیشتر از ۲/۵ برابر (مقدار نسبت تئوری)، بزرگ‌تر از شدت پیک پراش در صفحه {۲۰۰} آن بوده است. این موضوع نشان‌دهنده این است که نانوسیم‌های نقره سنتز شده از نمونه Ag-4، دارای نسبت ابعادی بالایی هستند [۱۲ و ۲۲].

از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نیز به‌منظور بررسی حالت شیمیایی سطح نانوسیم‌های نقره و برهم‌کنش‌های ممکن بین نقره و پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون استفاده شد. در

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوساختارهای مختلف نقره (صفر بعدی و تک بعدی) با اندازه و شکل‌های گوناگون از جمله ذرات، میله‌ها و سیم‌ها با استفاده از فرایند پلی‌ال ساخته شدند. تأثیر پارامترهای مختلف واکنش همچون دمای واکنش، وزن مولکولی پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون، غلظت محلول حاوی نمک سدیم کلرید و همچنین، نرخ اختلاط محلول روی مورفولوژی و اندازه محصولات نهایی حاصل از فرایند سنتز بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، با افزایش دمای واکنش پلی‌ال از ۱۱۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، تمایل برای تشکیل نانوساختارهای تک بعدی نقره افزایش یافت. به گونه‌ای که در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، نانوسیم‌های نقره با قطر متوسط حدود ۵۰ نانومتر سنتز شدند و بدین ترتیب، نسبت ابعادی بالایی نیز داشتند. افزایش وزن مولکولی مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون نیز منجر به افزایش نسبت ابعادی نانوسیم‌های نهایی نقره شد. بدین صورت که، با افزایش وزن مولکولی مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون از ۵۵۰۰۰ به ۳۶۰۰۰۰، نانوسیم‌های نقره با نسبت ابعادی بالاتری ظاهر شدند و قطر متوسط آنها نیز کاهش یافت. در بررسی تأثیر افزودن محلول سدیم کلرید بر فرایند سنتز نانوسیم‌های نقره‌ای مشخص شد که این محلول با افزایش غلظت کاتیون سدیم تا یک میزان بهینه، منجر به تشکیل نانوسیم‌های نقره با نسبت ابعادی بالا، در عدم وجود ذرات نقره، می‌شود و در نتیجه، اکسیژن‌های حل شده در واکنش و اکسیژن‌های اتمی از سطوح دانه‌های اولیه نقره را جذب می‌کند. همچنین، تغییر در نرخ اختلاط محلول واکنش نیز نشان داد که هم‌زدن و اختلاط محلول، طول و قطر نانوسیم‌های سنتز شده را یکنواخت و احتمال تجمع اتم‌های نقره و ذرات چندقلو را نیز کاهش می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که، افزایش اختلاط واکنش تا یک مقدار بهینه، منجر به تشکیل نانوسیم‌های یکنواخت‌تر نقره با نسبت‌های ابعادی بالاتری شد. این درحالی است که، با افزایش بیشتر نرخ اختلاط موجود در سیستم سنتزی، نسبت به مقدار بهینه،

سانتی‌متر نیز ارتعاشات کششی پیوند (C-H) واکنش تبدیل اتیلن‌گلایکول به گلایکول‌آلدئید و مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون را نشان داده است. همچنین، پیک جذب قوی در ۱۶۳۱/۷۸ بر سانتی‌متر نیز ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) حلقه پیرولیدون در مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون را نشان داده است. در مقایسه با طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به پلی‌وینیل پیرولیدون خالص (شکل ۹-ب)، پیک جذبی گروه عاملی کربونیل در نانوسیم‌های نقره، تغییر مکانی را از ۱۶۶۲/۰۸ بر سانتی‌متر به ۱۶۳۱/۷۸ بر سانتی‌متر نشان داده است. این نتایج نشان می‌دهد که پیوند بین مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون و کریستال فلزی، حتی هنگامی که یون‌های فلزی کاهش می‌یابند نیز باقی می‌ماند. بدین ترتیب، پیک مربوط به گروه کربونیل در طیف نانوسیم‌های نقره پس از شستشوی محصول، برهم‌کنش شیمیایی معینی را بین نقره و پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون نشان داده است [۱۹]. پیک جذبی در فرکانس ۱۲۶۳/۷۴ بر سانتی‌متر نیز ارتعاشات کششی پیوند (C=N) در مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون را نشان داده است.

همان‌طور که در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به رسوب نانوسیم‌های نقره (شکل ۹-الف) نیز مشاهده شد، پیک‌های مربوط به پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون بسیار ضعیف شده‌اند. بنابراین، می‌توان گفت که بیشتر مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون از روی سطوح نانوسیم‌های نقره نهایی حذف شده‌اند. پیک‌های بسیار ضعیفی نیز در طیف مربوط به رسوب نانوسیم‌های نقره مشاهده شده‌اند که ناشی از تشکیل لایه نانومتری از پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون روی وجوه جانبی نانوسیم‌های نقره نهایی بوده‌اند. چنین برهم‌کنشی در تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوسیم‌های نقره (شکل ۶-الف) نیز به وضوح مشاهده شد. به عبارت دیگر، لایه‌ای از مولکول‌های پلی‌وینیل پیرولیدون با ایجاد پیوند کئوردیناسیون Ag-O، از طریق الکترون‌های غیرپیوندی اتم اکسیژن در گروه عاملی کربونیل، روی سطوح نانوسیم‌های نهایی نقره جذب سطحی شده‌اند [۲۳].

همکاری مسئولین آزمایشگاه پروژه گروه مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد در به ثمر رساندن این پروژه، تشکر و قدردانی می‌کند.

مورفولوژی‌های گوناگون نقره، از قبیل نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها و ذرات شبه‌کروی و مکعبی نقره با اندازه‌های مختلف تشکیل شدند.

## تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله، از حمایت مالی معاونت پژوهشی و همچنین،

## واژه‌نامه

1. polyol
2. polyvinylpyrrolidone (PVP)
3. glycolaldehyde (GA)
4. Ostwald process
5. aspect ratio
6. mixing rate
7. field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)
8. zigzag
9. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS)
10. transmission electron microscopy (TEM)
11. X-ray diffraction (XRD)
12. fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
13. multiply twinned

## مراجع

1. Janardhanan, R., Karuppaiah, M., Hebalkar, N., and Rao, T. N., "Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles", *Polyhedron*, Vol. 28, No. 12, pp. 2522-2530, 2009.
2. Li, Y., Wang, Y., Chen, L., Li, X., Han, W., and Xie, E., "Controlled Synthesis on Ag Nanowires for Conductive Transparent Electrodes", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 30, No. 1, pp. 30-33, 2015.
3. Sofiah, A. G. N., Samykano, M., Kadirgama, K., Mohan, R. V., and Lah, N. A. C., "Metallic Nanowires: Mechanical Properties-Theory and Experiment", *Applied Materials Today*, Vol. 11, pp. 320-337, 2018.
4. Abbasi, N. M., Yu, H., Wang, L., Amer, W. A., Akram, M., Khalid, H., Chen, Y., Saleem, M., Sun, R., and Shan, J., "Preparation of Silver Nanowires and Their Application in Conducting Polymer Nanocomposites", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 166, pp. 1-15, 2015.
5. Trung, T. N., Arepalli, V. K., Gudala, R., and Kim, E. T., "Polyol Synthesis of Ultrathin and High-Aspect-Ratio Ag Nanowires for Transparent Conductive Films", *Materials Letters*, Vol. 194, pp. 66-69, 2017.
6. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B., and Xia, Y., "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver", *Chemistry-A European Journal*, Vol. 11, No. 2, pp. 454-463, 2005.
7. Coskun, S., Aksoy, B., and Unalan, H. E., "Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study", *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, No. 11, pp. 4963-4969, 2011.
8. Zhang, P., Wyman, I., Hu, J., Lin, S., Zhong, Z., Tu, Y., Huang, Z., and Wei, Y., "Silver Nanowires: Synthesis Technologies, Growth Mechanism and Multifunctional Applications", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 223, pp. 1-23, 2017.
9. Lee, J. H., Lee, P., Lee, D., Lee, S. S., and Ko, S. H., "Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth", *Crystal Growth & Design*, Vol. 12, No. 11, pp. 5598-5605, 2012.
10. Korte, K. E., Skrabalak, S. E., and Xia, Y., "Rapid Synthesis of Silver Nanowires through a CuCl-or CuCl<sub>2</sub>-Mediated Polyol Process", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, No. 4, pp. 437-441, 2008.
11. Lin, J. Y., Hsueh, Y. L., and Huang, J. J., "The Concentration Effect of Capping Agent for Synthesis of Silver Nanowire by using the Polyol Method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 214, pp. 2-6, 2014.
12. Lin, J. Y., Hsueh, Y. L., Huang, J. J., and Wu, J. R., "Effect of Silver Nitrate Concentration of Silver Nanowires Synthesized using a Polyol Method and Their Application as Transparent Conductive Films", *Thin Solid Films*, Vol. 584, pp. 243-247, 2015.
13. Lin, J. Y., Hsueh, Y. L., and Huang, J. J., "The Concentration Effect of Capping Agent for Synthesis of Silver Nanowire by using the Polyol Method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 214, pp. 2-6, 2014.
14. Johan, M. R., Aznan, N. A. K., Yee, S. T., Ho, I. H., Ooi, S. W., Darman Singho, N., and Aplop, F.,



- “Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl<sub>2</sub> and NaCl) Polyol Process”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2014, 2014. . (Article ID 105454, 7 pages, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/105454>).
15. Ferraro, G., and Fratini, E., “A Simple Synthetic Approach to Prepare Silver Elongated Nanostructures: From Nanorods to Nanowires”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 96, No. 3, pp. 553-557, 2018.
  16. Ma, J., and Zhan, M., “Rapid Production of Silver Nanowires Based on High Concentration of AgNO<sub>3</sub> Precursor and Use of FeCl<sub>3</sub> as Reaction Promoter”, *RSC Advances*, Vol. 4, No. 40, pp. 21060-21071, 2014.
  17. Wang, H., Wang, Y., and Chen, X., “Synthesis of Uniform Silver Nanowires from AgCl Seeds for Transparent Conductive Films via Spin-Coating at Variable Spin-Speed”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 565, pp. 154-161, 2019.
  18. Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B. T., Herricks, T., and Xia, Y., “Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (vinylpyrrolidone)”, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, No. 11, pp. 4736-4745, 2002.
  19. Zhu, J. J., Kan, C. X., Wan, J. G., Han, M., and Wang, G. H., “High-yield Synthesis of Uniform Ag Nanowires with High Aspect Ratios by Introducing the Long-Chain PVP in An Improved Polyol Process”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2011, 2011. (Article ID 982547, 7 pages, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/982547>).
  20. Amirjani, A., Fatmehsari, D. H., and Marashi, P., “Interactive Effect of Agitation Rate and Oxidative Etching on Growth Mechanisms of Silver Nanowires During Polyol Process”, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 10, No. 18, pp. 1387-1400, 2015.
  21. Banica, R., Ursu, D., Nyari, T., and Kellenberger, A., “Two Step Polyol-Solvothermal Growth of Thick Silver Nanowires”, *Materials Letters*, Vol. 194, pp. 181-184, 2017.
  22. Mao, H., Feng, J., Ma, X., Wu, C., and Zhao, X., “One-Dimensional Silver Nanowires Synthesized by Self-Seeding Polyol Process”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 14, No. 6, pp. 1-15, 2012.
  23. Gao, Y., Jiang, P., Liu, D. F., Yuan, H. J., Yan, X. Q., Zhou, Z. P., Wang, J. X., Song, L., Liu, L. F., Zhou, W. Y., and Wang, G., “Evidence for the Monolayer Assembly of Poly (vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 34, pp. 12877-12881, 2004.

# SYNTHESIS OF HIGH ASPECT RATIO SILVER NANOWIRES: PARAMETRIC STUDY OF THE POLYOL PROCESS

R. Karimi-Chaleshtori, M. R. Saeri\* and A. Doostmohammadi

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

(Received: 18 December 2020; Accepted: 12 March 2021)

## ABSTRACT

Silver nanowires (AgNWs) are considered as one-dimensional nanostructures, which have received much attention due to their nanoscale size, high aspect ratio, high electrical and thermal conductivity, optical transparency and high mechanical stability. Preparation of AgNWs by polyol process is remarkably sensitive to the interactions between synthesis parameters. In this study, the effect of the simultaneous change of four synthetic parameters, namely the reaction temperature, the molecular weight of polyvinylpyrrolidone (PVP) stabilizer, the amount of sodium chloride, as well as, the solution mixing rate by the polyol process was reported. The results of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed that the synthesized AgNWs were below 100 nm. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) analysis, as well as, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed that the formed AgNWs were free of impurities. It was also found that temperature, molecular weight of PVP, salt concentration and solution mixing rate caused a significant change in the morphology of AgNWs. More importantly, a strong interaction was created in the preparation process of AgNWs by adjusting the parameters.

**Keywords:** Silver nanowires, Polyol, Polyvinylpyrrolidone.

## 1. INTRODUCTION

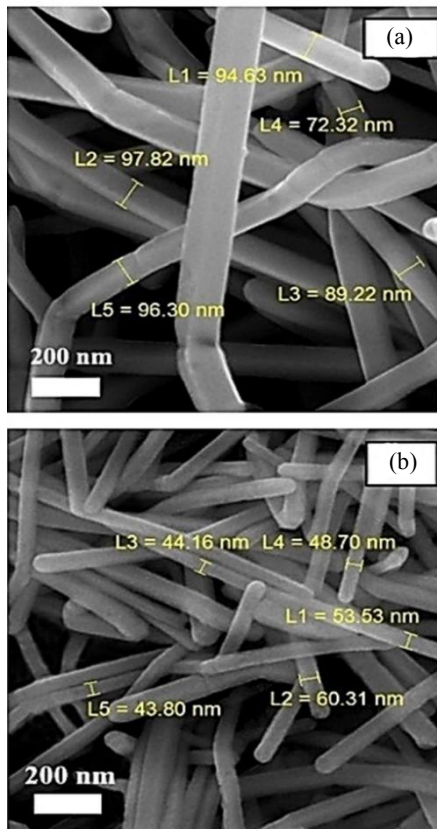
Among all types of nanowires, the synthesis of silver nanowires (AgNWs) is one of the active research levels, due to the high electrical and thermal conductivity of bulk silver [1,2]. Many techniques have been reported for the synthesis of AgNWs over the past few years. The polyol process has been known as the ideal method for producing high quality AgNWs due to its low cost, high efficiency, process simplicity and simple equipment [3]. The primary reaction of this process involves the reduction of an inorganic salt (the precursor) by polyol at an elevated temperature. Polyvinylpyrrolidone (PVP) is commonly added as a stabilizer to prevent agglomeration of the colloidal particles. Reasons for the popularity and versatility of this synthesis process include the ability of polyols to dissolve many precursor salts, their highly temperature-dependent reducing power, and their relatively high boiling points [4-6].

A careful review of the studies in this field indicates that many researchers have taken different approaches to improve the polyol process. There are also reports that indicate the effect of different parameters on the process of polyol synthesis of AgNWs in which only the influence of a few parameters of the synthesis process have been studied. In the present study, a simple, fast and reasonable polyol method was presented for synthesizing uniform AgNWs with high aspect ratios followed by an effective purification method to eliminate impurities. Besides, a parametric study of various important variables of the process including reaction temperature, the molecular weight of PVP, the concentration of sodium chloride species added during the synthesis process, and the mixing rate of solution was investigated on the morphology and size of AgNWs.

## 2. MATERIALS AND METHODS

All high-purity chemical materials of reagent grades (as starting raw materials) were bought from Merck Co. and Sigma-Aldrich Co. Silver

\*: Saeri@Sku.ac.ir



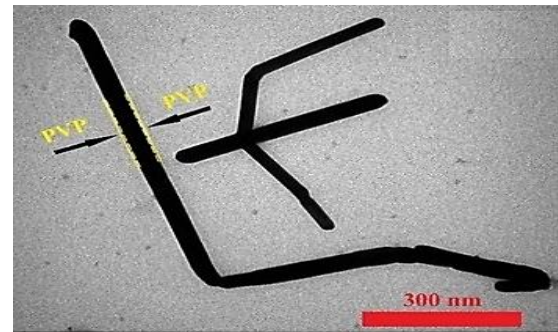
**Figure 1.** FE-SEM images of synthesized nanowires at 170 °C using PVP with the average molecular weights of 55,000 gr/mol (a) and 360,000 gr/mol (b)

nanowires were synthesized by reducing  $\text{AgNO}_3$  with Ethylene Glycol (EG). In the synthesis process, a certain amount of EG was preheated in an oil bath at 170 °C for 1 h to remove the water. Then, different concentrations and molecular weights of PVP were added into the above solution over a period of 15 min. Finally, 10 mM NaCl solution was added dropwise into the mixed solution. The same procedure was repeated with 0.12 M  $\text{AgNO}_3$  solution. The nanowires were formed after 60 min and then the one-pot reaction was quenched by cooling. Cooled-down solution was centrifuged (7000 rpm, 20. min). The precipitate was washed with ethanol to remove excess solvent and other impurities in the supernatant using ultrasonic cleaning. The synthesized Nanowires were characterized using FE-SEM, TEM, XRD and FTIR methods.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. The Reaction Temperature

Four different temperatures of 110, 130, 150 and 170 °C were selected for the synthesis of AgNWs



**Figure 2.** TEM image of the synthesized nanowires at 170 °C using 10mM NaCl and PVP molecules with the average molecular weight of 360,000

in order to investigate the effect of temperature on the morphology and size of the nanostructures. It was found that as the reaction temperature increased to 170 °C, twin particles began to form and their tendency to grow towards silver rod structures increased. Figure 1 Shows the FE-SEM images of the synthesized nanowires at this temperature.

#### 3.2. The Molecular Weight of PVP Stabilizer

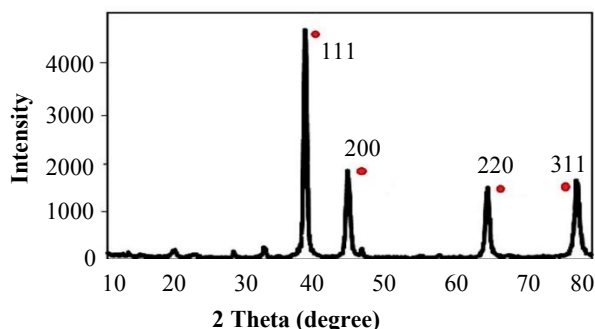
Comparing of the FE-SEM images in figures 1a an 1b showed that not only the aspect ratio of the synthesized AgNWs increased (i.e. the thickness of the synthesized nanowires was decreased), but also their uniformity was increased as the average molecular weights of the used PVP molecules increased from 55,000 to 360,000. This finding is consistent with the results of a similar study conducted by Zhu et al. [7].

#### 3.3. The Amount of Sodium Chloride

FE-SEM and TEM studying showed that in the absence of sodium chloride salt, only irregular silver particles were formed and there was no possibility of formation of one-dimensional silver nanostructures (nanorods or nanowires). A significant change in the morphology of the reaction products occurred while the concentration of sodium chloride added during the reaction increased excessively up to 100 mM resulting in the formation of a precipitate of silver chloride particles with different sizes. Figure 2 shows TEM images of AgNWs with optimum adding sodium chloride and PVP molecules with the average molecular weight of 360,000.

#### 3.4. The Mixing Rate

The results of FE-SEM and TEM investigations



**Figure 3.** XRD pattern of synthesized nanowires at 170 °C using PVP molecules with the average molecular weight of 360,000

showed that there was an optimum mixing rate. Various morphologies of silver, such as nanowires, nanorods, and spherical and cubic silver particles with different sizes were also formed with further increase of the mixing rate in the synthetic system.

The result of XRD of a typical sample (Figure 3) shows that the intensity of peak (111) planes of silver is more than 2.5 times (theoretical ratio value) greater than that of the (200) planes. This indicates that the synthesized AgNWs have a high aspect ratio. Besides, the FTIR spectrum showed that the majority of PVP molecules have been removed from the surface of the produced silver nanowires as a result of the purification process.

#### 4. CONCLUSION

According to the obtained results, the tendency to form one-dimensional silver nanostructures increased with increasing the polyol reaction temperature from 110 °C to 170 °C. AgNWs with an average diameter of about 50 nm were synthesized with a high aspect ratio at 170 °C. Increasing the molecular weight of PVP also led to an increase in the aspect ratio of the final silver nanowires. Besides, the results showed an optimal amount of sodium chloride solution leading to the formation of silver nanowires with a high aspect ratio without formation of any undesirable silver particles.

It also can be concluded that increasing the mixing rate to an optimal value led to the formation of more uniform AgNWs with higher aspect ratios. However, various morphologies of silver, such as nanorods, and spherical and cubic silver particles with different sizes were formed with further increase in the mixing rate of the synthetic system over an optimum value.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors appreciate the financial support of the Vice Chancellor for Research of Shahrekord University and also the cooperation of the project laboratory officials of the Department of Materials Engineering of Shahrekord University.

#### REFERENCES

1. Janardhanan, R., Karuppaiah, M., Hebalkar, N., and Rao, T. N., "Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles", *Polyhedron*, Vol. 28, No. 12, pp. 2522-2530, 2009.
2. Li, Y., Wang, Y., Chen, L., Li, X., Han, W., and Xie, E., "Controlled Synthesis on Ag Nanowires for Conductive Transparent Electrodes", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 30, No. 1, pp. 30-33, 2015.
3. Trung, T. N., Arepalli, V. K., Gudala, R., and Kim, E. T., "Polyol Synthesis of Ultrathin and High-Aspect-Ratio Ag Nanowires for Transparent Conductive Films", *Materials Letters*, Vol. 194, pp. 66-69, 2017.
4. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B., and Xia, Y., "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver", *Chemistry A European Journal*, Vol. 11, No. 2, pp. 454-463, 2005.
5. Coskun, S., Aksoy, B., and Unalan, H. E., "Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study", *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, No. 11, pp. 4963-4969, 2011.
6. Zhang, P., Wyman, I., Hu, J., Lin, S., Zhong, Z., Tu, Y., Huang, Z., and Wei, Y., "Review Silver Nanowires: Synthesis Technologies, Growth Mechanism and Multifunctional Applications", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 223, pp. 1-23, 2017.
7. Zhu, J. J., Kan, C. X., Wan, J. G., Han, M., and Wang, G. H., "High-Yield Synthesis of Uniform Ag Nanowires with High Aspect Ratios by Introducing the Long-Chain PVP in an Improved Polyol Process", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2011, 2011. (Article ID 982547, 7 pages, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/982547>).