



روش‌های مختلف سنتز نانوذرات مس قابل استفاده در جوهرهای رسانا: عوامل موثر بر سنتز نانوذرات

امیر رضوانی مقدم^۱، مرضیه خطیب‌زاده^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر و رنگ، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

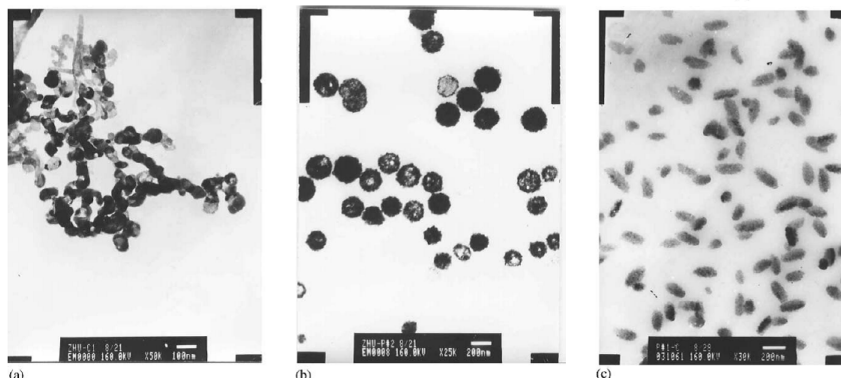
تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۳/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۳ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۴/۲۲

چکیده

جوهرهای رسانا نسل جدیدی از جوهرها می‌باشند که کاربردهای فراوانی در سلول‌های خورشیدی، دیودهای ساطع‌کننده نور آبی، آنتن‌های شناساگر با فرکانس‌های رادیویی و مدارهای الکترونیکی خواهند داشت. مواد مصرفی در جوهرهای رسانا عموماً از نقره و مس می‌باشند. جوهرهای نقره به دلیل مقاومت در برابر اکسیدشدن گزینه مناسبی می‌باشند ولی اگر مشکل اکسیدشدن ذرات مس حل شود، این نانوذرات به دلیل قیمت کم و رسانایی بالا جایگزین خوبی جهت استفاده در جوهرهای رسانا می‌باشند. نانوذرات پس از سنتز و تشکیل جوهر باید تحت حرارت قرار گیرند و پس از ذوب‌شدن تشکیل فیلم جامد یکنواختی دهند تا مقاومت الکتریکی آن به حداقل ممکن برسد. در حالت کلی چون نانوذرات دارای انرژی سطحی بسیار بالایی می‌باشند در دماهای بسیار پایین‌تر از خود فلز ذوب خواهند شد. دماهای گزارش شده برای عمل ذوب نانوذرات معمولاً در محدوده 200°C به بالا می‌باشد و به دلیل دارا بودن دمای بالا جهت ذوب نمی‌توان این جوهرها را بر روی سطوح پلاستیکی چاپ کرد، چون همه سطوح پلاستیکی توانایی تحمل دمای بالا را ندارند. امروزه نانوذرات فلزی به دلیل کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان نانوذرات فلزی، نانوذرات بر پایه مس به دلیل قیمت کم و در دسترس بودن بیشتر مورد توجه می‌باشند. در سنتز نانوذرات مس عوامل مختلفی دخیل هستند که از جمله آنها می‌توان به غلظت عوامل احیاء، محافظت‌کننده سطح، دمای واکنش و pH اشاره نمود. به طور کلی مشاهده شده است که با افزایش میزان عامل احیاء و محافظت‌کننده، اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش دمای واکنش و افزایش pH به دلیل تشکیل هسته‌های فراوان، سبب کاهش اندازه ذرات می‌گردد. در این مطالعه سازوکار تاثیر هر کدام از این عوامل به طور جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی

نانوذرات فلزی، نانوذرات مس، سنتز احیاء شیمیایی، عامل محافظت‌کننده سطح، جوهرهای رسانا، پوشش رسانا.





Different Synthesis Methods of Copper Nanoparticles Used in Conductive Inks: Effective Parameters on the Synthesis

Amir Rezvani Moghadam¹, Marziyeh Khatibzadeh*²

1- MSC. Student, Amirkabir University of technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

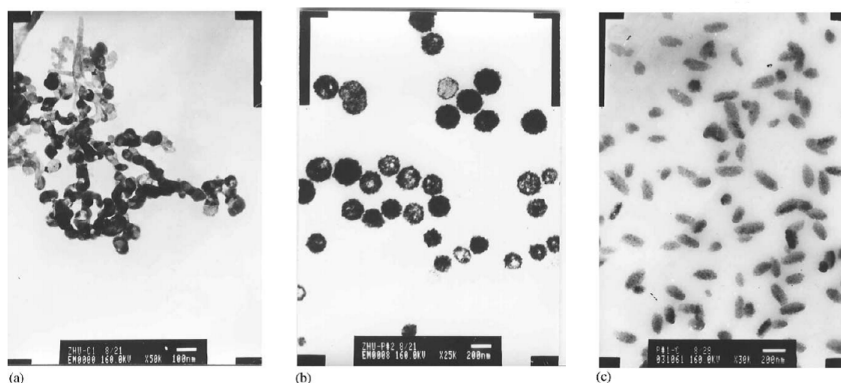
2- Assistant Professor, Polymer and Coating Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

Abstract

Conductive inks are new generation of inks, which have many applications in organic solar cells (OSCs), organic light emitting diodes (OLEDs), antennas, radio frequency identifier (RFID) and electronic circuits. Silver and copper are typical metals used in these types of inks. Nano silver ink is a good choice due to its resistance to oxidation. However, by overcoming the oxidation problem of Cu inks, they can be an effective substitute for Ag inks for being less expensive and having higher conductivity. Metal nanoparticles should be exposed to heat, after synthesis and loading in ink, in order to make a uniform solid film and minimize its electrical resistance. Due to the high surface energy of metal nanoparticles, they have a lower melting point than bulk metals. The reported temperatures for the melting point and sintering point of metal nanoparticles is in the range of 200 degree of centigrade and due to this high temperature they cannot be applied on the polymeric substrates. Among different chemical methods to synthesize copper NPs, the chemical reduction method is the best from the point of different advantages like controlling the size and morphology of final NPs by varying the reaction parameters such as surface protecting agent's concentration, reducing agent's concentration, temperature, pH and so on. Generally it has been seen that by increasing the reducing agent and capping agent's concentration the particle sizes decrease and also increasing the reaction temperature and pH of the reaction causes more nucleus and results in smaller particle sizes. In this study the mechanism of each parameter is studied.

Keywords

Metallic nanoparticles, Copper nanoparticles, Chemical reduction synthesis, Capping agents, Conductive inks, Conductive coating.



۱- مقدمه

خواهند رفت. حال نکته دیگری در این میان قابل تامل می‌باشد، آن است که نانوذرات فلزی که به شکل جدا از هم و پراکنده در الگوی چاپ شده قرار گرفته‌اند می‌بایست به یکدیگر چسبیده و یک الگوی متصل به هم عاری از هرگونه فضای خالی را تشکیل دهند. جهت رسیدن به این هدف این نانوذرات باید با افزایش دما کمی نرم شده و به دمای ذوب خود نزدیک شوند و یک حالت تورفتگی^{۱۱} در هم ایجاد نمایند. دمای ذوب توده فلزات نقره و مس به ترتیب برابر ۹۶۱ و ۱۰۸۵ °C می‌باشد. حال وقتی ابعاد یک ماده کم می‌شود سطح آن ماده افزایش پیدا کرده و انرژی سطحی آن نیز افزایش پیدا می‌کند و دمای ذوب آن ماده تا حدود زیادی افت پیدا می‌کند به طوری که معمولاً با تبدیل شدن ابعاد یک ماده به مقیاس نانو دمای ذوب آن به ۲۰٪ مقدار اولیه خود کاهش پیدا می‌کند. حال به همین دلیل در جوهرهای رسانا از نانوذرات فلزی استفاده می‌گردد تا دمای ذوب شدن و به اصطلاح تورفتگی این نانوذرات کاهش پیدا کند. چاپ مدارهای الکترونیکی بر روی سطوح حساس به دما مانند کاغذ، بسته‌بندی‌های پلاستیک و سطوح پلیمری نیز به شدت حائز اهمیت می‌باشد. زیرا در این صورت وسایل الکترونیکی قابل انعطاف و ارزان قیمت می‌توانند تولید شده و مورد استفاده قرار گیرند. مشکل موجود در این میان محدودیت دمایی موجود برای دمای پخت این جوهرها می‌باشد، زیرا سطوح پلیمری دارای دمای شیشه‌ای شدن پایینی می‌باشند [۹-۶]. در همین راستا، شایان ذکر است که در سال‌های اخیر توجه فراوانی در زمینه مطالعات نانوذرات به وجود آمده است. ویژگی جدید این گونه ذرات، دارا بودن خواص منحصر به فردی است که در نتیجه اندازه کوچک آنها می‌باشد و به شکل گسترده‌ای با خواص حالت توده خود اختلاف دارد [۱۰]. نانوذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، مانند نسبت سطح به حجم بالا و انتقال حرارت مناسب (رسانایی گرمایی)، تنزل دمای ذوب، رسانایی و جذب نور در مقایسه با حالت توده خود فلزات توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب نموده‌اند [۱۱، ۱۲]. کاربردهای گسترده تجاری در زمینه‌های مختلفی برای نانوذرات گزارش شده‌اند که از جمله می‌توان به مواردی مانند انتقال حرارت، تولید کاتالیست‌ها، کاربردهای الکترونیکی و پزشکی اشاره کرد [۱۱].

۲- نانوذرات فلزی بر پایه مس

در میان نانوذرات فلزی، نانوذرات بر پایه مس به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن آسان و دارا بودن خواص مشابه به نانوذرات فلزی دیگر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱]. در سال‌های اخیر نانوذرات مس در زمینه‌های مختلف مانند پوشش بر روی سطوح غیرفلزی جهت شبیه‌کردن سطوح آنها به سطوح فلزی^{۱۲}، پوشش‌های مانع‌کننده در برابر سایش و خوردگی، کاتالیست‌ها و همچنین در مواد رسانا مانند کاربردهای الکترونیکی به خصوص به عنوان مواد اصلی در بردهای الکترونیکی چاپ‌شده، خازن‌های سرامیکی چندلایه مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جوهرهای رسانا نسل جدیدی از جوهرها می‌باشند که کاربردهای فراوانی در سلول‌های خورشیدی (OSC)، دیودهای ساطع‌کننده نور آلی (OLEDs)، آنتن‌های شناساگر با بسامدهای رادیویی^۳ و مدارهای الکترونیکی خواهند داشت. روش‌های متفاوتی برای اعمال این جوهرها بر روی سطوح مورد نظر وجود دارد. در گذشته روش لیتوگرافی^۴ بیشتر مد نظر بوده است. در مورد این روش مراحل مانند قلم‌زنی^۵ و رسوب فلز^۶ و آبکاری^۷ وجود دارد که از لحاظ وقت کاملاً زمان‌بر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. ولی در حال حاضر تمام تلاش‌ها به سمت استفاده از روش چاپ جوهرافشان^۸ می‌باشد. روش چاپ جوهرافشان علاوه بر کاهش میزان هزینه‌ها و مواد، دارای روش اعمال ساده و قابلیت انعطاف در تغییر الگوهای چاپ و توانایی چاپ در مقیاس بزرگ را دارا می‌باشد که همین موارد باعث می‌شود جایگزین مناسبی برای روش چاپ لیتوگرافی باشد. الگوهای چاپ شده توسط جوهرهای رسانا توجهات فراوانی را به دلیل سادگی و روش‌های چاپ ارزان قیمت نسبت به فرآیندهای فلزی کردن^۹ به خود جذب نموده است [۵-۱]. جوهرهای رسانا به طور معمول پراکنش^{۱۰} نانوذرات فلزی در حلال‌های مختلف می‌باشند. در این میان نانوذرات فلزی مورد استفاده اکثراً نانوذرات نقره و طلا می‌باشند که دلیل این امر بالا بودن توان حرارتی و رسانایی بالای این نانوذرات می‌باشد. ولی امروزه نانوذرات مس به دلیل در دسترس بودن و دارا بودن قیمت کمتر نسبت به نانوذرات طلا و نقره، در زمینه تولید جوهرهای رسانا بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. از میان فلزات هادی، فلز نقره کمترین مقاومت توده فلز را دارا می‌باشد که معادل عدد 1.59×10^{-8} اهم متر می‌باشد. در این میان فلز مس و طلا نیز به ترتیب دارای مقاومت 1.68×10^{-8} و 2.44×10^{-8} می‌باشند. نانوذرات فلزی نقره به دلیل دارا بودن پتانسیل الکترونیکی بالاتری نسبت مس در جدول پتانسیل شیمیایی احیاء، نیاز به کنترل حضور اکسیژن در شرایط پخت را ندارند. دلیل استفاده از نانوذرات فلزی در جوهرهای رسانا پایین بودن دمای ذوب این ذرات به دلیل داشتن ابعاد نانو و سطح موثر فراوانشان می‌باشد. هنگامی که جوهر رسانا بر روی سطح مورد نظر چاپ می‌گردد، الگوی چاپ شده مخلوطی از ذرات بسیار کوچک فلزی به همراه حلال و عوامل محافظت‌کننده سطح می‌باشد. حال این مخلوط برای اینکه بتواند بیشترین رسانایی را داشته باشد می‌بایستی عاری از هرگونه ترکیب غیرفلزی باشد و عوامل محافظت‌کننده سطح و حلال از سیستم خارج گردد. با افزایش دما و انجام عمل پخت در دماهای بالا حلال از محیط خارج شده و عوامل محافظت‌کننده سطح نیز از بین

¹ Organic Solar Cell

² Organic Light Emitting Diodes

³ Radio-frequency identification

⁴ Lithography

⁵ Etching

⁶ Metal deposition

⁷ Electroplating

⁸ Inkjet

⁹ Metallization (The fabrication step in which proper interconnection of circuit elements is made)

¹⁰ Dispersion

¹¹ Sintering

¹² Non-metal materials with metallic-like surface

نانوذرات می‌باشند [۱۱]. طیف گسترده‌ای از نانوذرات توانایی تولید شدن توسط روش‌های فیزیکی با اصلاح جزئی را دارا می‌باشند ولیکن اشکالات عمده این روش‌ها پایین بودن کیفیت آنها در مقایسه با روش‌های شیمیایی می‌باشد. معمولاً برای استفاده از این روش‌ها، سیستم‌های خلاء گران قیمت مورد نیاز می‌باشد [۱۱]. بنابراین روش‌های شیمیایی از لحاظ کارایی و هزینه نسبت به روش‌های فیزیکی دارای مزیت است و عمدتاً جهت سنتز نانوذرات مس از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۱۱].

از میان روش‌های مختلف سنتز به طریقه شیمیایی، روش احیای شیمیایی به دلیل راحتی و سهولت کنترل اندازه و شکل نانوساختارها، مناسب‌ترین روش بوده و در مقایسه با سایر روش‌ها، سریع‌تر، تمیزتر و اقتصادی‌تر است [۱۲]. در روش احیای شیمیایی، نمک مس توسط عامل احیاکننده‌ای نظیر سدیم برو هیدراید^{۱۶}، هیدرازین^{۱۷}، آسکوربات^{۱۸} و عوامل محافظت‌کننده سطح مختلف نظیر پلی‌ال^{۱۹}، ایزوپروپیل الکل^{۲۰}، ستیل تری‌متیل آمونیم بروماید^{۲۱} یا گلوکز^{۲۲}، احیاء شده و هسته‌های نانوذرات مس ایجاد می‌گردند. در مرحله بعدی این هسته‌ها وارد مرحله رشد شده و پس از مدتی واکنش سنتز اختتام می‌یابد. در طول فرآیند سنتز شیمیایی نانوذرات مس، رشد و شکل و ساختار نانوذرات می‌تواند توسط بهینه‌کردن شرایط واکنش مانند دما، عوامل فعال‌ساز و غلظت آنها، پیش ماده مس، عوامل پایدارکننده و یا محافظت‌کننده و نوع حلال کنترل شود [۱۶-۱۴، ۱۲]. همان‌طور که در بالا اشاره شد از جمله مزیت‌های روش احیای شیمیایی توانایی کنترل اندازه و شکل نانوذرات با استفاده از تغییر شرایط واکنش مانند دما، زمان، نسبت مولی احیاءکننده به پیش‌ماده مس، نسبت مولی عامل محافظت‌کننده سطح به پیش ماده مس، pH و غیره می‌باشد. در ادامه تاثیر این عوامل بر روی نانوذرات سنتز شده بررسی خواهد شد.

۵- تاثیر عوامل مختلف بر روی سنتز نانوذرات مس

۵-۱- تاثیر نسبت مولی عامل احیاء به پیش‌ماده مس

به‌طور کلی اولین مرحله در تشکیل نانوذرات مس ایجاد هسته‌های نانوذرات مس توسط احیای نمک‌های مس به وسیله یک عامل احیاء می‌باشد [۱۵]. به همین دلیل مرحله هسته‌گذاری و رشد این هسته‌ها در شکل و ساختار نهایی و همچنین اندازه ذرات و توزیع آنها نقش بسیار برجسته‌ای را ایفا می‌نماید. از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر این هسته‌گذاری و رشد، میزان غلظت عامل احیاء می‌باشد.

نانوذرات مس جایگزین مناسبی برای فلزات نجیب در بسیاری از زمینه‌ها مانند انتقال حرارت [۱۳] و میکروالکترونیک می‌باشند. همواره در ساخت وسایل الکترونیکی از فلزات نجیبی مانند طلا و نقره برای چاپ اجزاء رسانا استفاده شده است. در حالی که قیمت فلزات نجیب بسیار زیاد می‌باشد، مس یک ماده رسانای ارزان قیمت بوده و بنابراین برای استفاده در این روش گزینه بسیار مناسبی است. سنتز نانوذرات مس در مقایسه با سایر فلزات نجیب دارای چالش‌های مختلفی می‌باشد زیرا نانوذرات مس در محلول‌های آبی و همچنین نسبت به هوا بسیار حساس می‌باشند [۱۱].

۳- اکسیداسیون نانوذرات مس

نانوذرات مس نسبت به نقره و طلا بسیار اقتصادی‌تر می‌باشند لیکن تمایل کم آنها به پایدار ماندن در شرایط مختلف، نیاز به اقدامات ویژه‌ای برای جلوگیری از اکسیداسیون، تجمع و رسوب آنها دارد [۱۲]. نانوذرات سنتز شده در دما و فشار محیطی به طور ناگزیر حاوی لایه‌های اکسید مس سطحی هستند زیرا اکسید مس از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از مس است. برای جلوگیری از وقوع این مشکل، از محیط‌های خنثی نظیر آرگون یا نیتروژن و در برخی موارد از حلال‌های آلی استفاده می‌گردد. علاوه بر این، نانوذرات مس بدون محافظت کامل، به دلیل اکسیداسیون سطحی شدیداً تجمع^۱ می‌کنند. مشکل مذکور با استفاده از عوامل محافظت‌کننده مختلفی مانند پلیمرها و لیگاند‌های معدنی رفع می‌گردد [۱۴].

۴- روش‌های مختلف سنتز نانوذرات مس

نانوذرات مس می‌توانند توسط روش‌های مختلف که شامل روش‌های شیمیایی^۲ و یا روش‌های فیزیکی^۳ می‌باشند، تولید شوند [۱۱]. در روش شیمیایی، ساختار نانوذرات از اتم‌ها، مولکول‌ها و یا خوشه‌ها^۴ تشکیل شده است. در حالی که در روش فیزیکی یک قطعه توده ماده مورد نظر توسط روش‌هایی مانند بریدن، ساییدن و حکاکی شیمیایی^۵ به ابعاد نانو کاهش داده می‌شود [۱۱]. احیای شیمیایی^۶، روش‌های میکرومولسیون^۷، احیای سونوشیمیایی^۸، الکتروشیمیایی^۹، سنتز به کمک مایکروویو^{۱۰}، سنتز آبی- حرارتی^{۱۱} از جمله روش‌های متداول سنتز نانوذرات به طریقه شیمیایی می‌باشند. فرسایش لیزر^{۱۲}، رسوب بخار خلاء^{۱۳}، تخلیه الکتریکی سیم^{۱۴} و آسیاب کردن مکانیکی^{۱۵} نیز از جمله روش‌های فیزیکی سنتز

¹ Aggregation

² Bottom-up

³ Top-down

⁴ Cluster

⁵ Etching

⁶ Chemical reduction

⁷ Micro emulsion

⁸ Sonochemical reduction

⁹ Electrochemical

¹⁰ Microwave-assisted

¹¹ Hydrothermal

¹² Laser ablation

¹³ Vacuum vapor deposition

¹⁴ Pulsed Wire Discharge (PWD)

¹⁵ Mechanical grinding

¹⁶ Sodium borohydride

¹⁷ Hydrazine

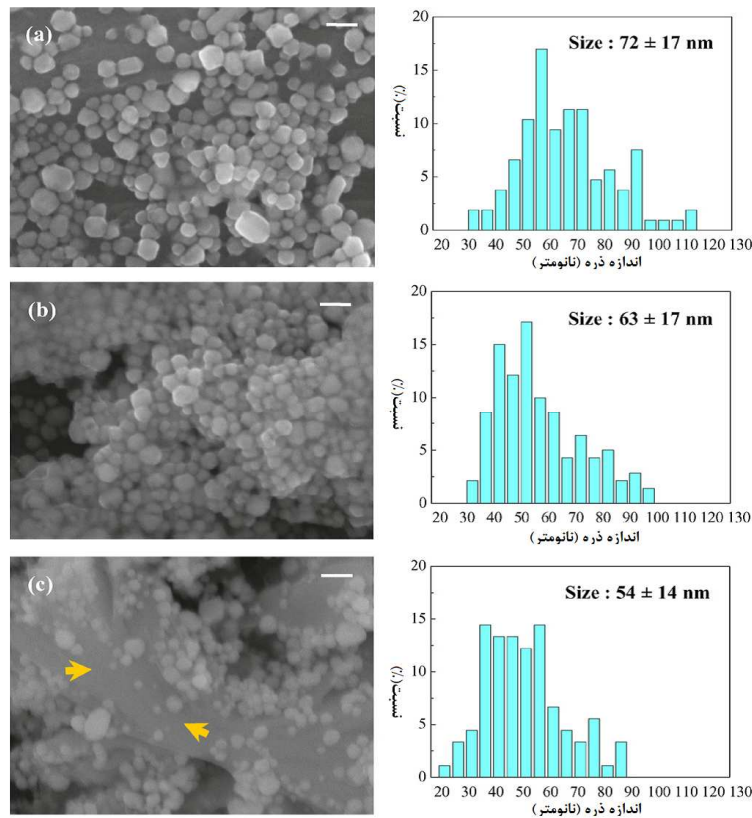
¹⁸ Ascorbate

¹⁹ Polyol

²⁰ Isopropyl alcohol

²¹ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)

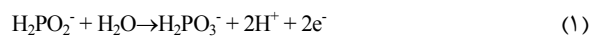
²² Glucose



شکل ۱- تصاویر SEM و توزیع اندازه ذرات نانوذرات سنتز شده با غلظت‌های مولی مختلف عامل احیا. (a) ۱۲/۷۵ میلی‌مول، (b) ۱۷/۵۳ میلی‌مول و (c) ۱۹/۱۳ میلی‌مول فلش‌ها نشان‌دهنده ناخالصی می‌باشند [۱۵].

که در غلظت کم عامل احیاء، فقط تعداد کمی هسته در مرحله هسته‌گذاری ایجاد شده‌است. اتم‌های مس رسوب‌کننده در مراحل بعدی واکنش به جای تشکیل ذرات جدید معمولاً در رشد ذرات توسط برخورد با هسته‌های ایجاد شده شرکت دارند که منجر به تشکیل ذرات بزرگ‌تر می‌شود. با افزایش میزان عامل احیا، سرعت واکنش احیاء بیشتر شده و کمک به تشکیل هسته‌های بیشتر نموده که منجر به تشکیل ذرات کوچک‌تر می‌شود. واکنش در غلظت‌های خیلی بالای عامل احیاء، منجر به تشکیل فاز ناخالصی می‌شود. در حالت فرآیند پلی‌ال، یون‌های فلزی حل شده به طور مشخص به فلز خالص احیاء نمی‌شوند بلکه از مرحله هسته‌گذاری به یک فاز حد واسط جامد که شامل هیدروکسی اتیلن گلیکول یا رادیکال‌های آلوکسید می‌باشد، تبدیل می‌شوند. سپس در مرحله هسته‌گذاری و رشد، این حالات حد واسط مصرف می‌شوند. پس در این حالت قابل پیش‌بینی می‌باشد که این فاز حد واسط خود در غلظت‌های خیلی بالای عامل احیاء، احیاء شده و گونه‌های ناخالصی نامشخصی ایجاد می‌کند. شناسایی نانوذرات مس سنتز شده توسط سازوکار هسته‌گذاری و رشد در شکل ۱ نشان داده شده است. بدین‌صورت که زمانی که سرعت احیاء یون‌های مس از سرعت مصرف خوشه‌های مس جهت مرحله رشد پیشی می‌گیرد، غلظت اتم‌های مس احیاء شده بالای غلظت بحرانی فوق اشباع قرار می‌گیرد یا در آن محدوده نوسان می‌کند. این عامل باعث یک دوره هسته‌گذاری بسط‌داده شده یا سبب پدیده چندگانگی

لذا با تغییر این عامل می‌توان به اندازه ذرات گوناگونی دست یافت. بانگ کیون پارک^۱ و همکارانش نشان دادند که در حالت سنتز به روش پلی‌ال، یک پلی‌ال مانند دی‌اتیلن گلیکول هم به عنوان محیط واکنش و هم به عنوان عامل احیاء عمل می‌نماید [۱۵]. ولیکن در طول فرآیند سنتز نانوذرات مس، چون نانوذرات مس سریعاً اکسید و به CuO یا Cu₂O تبدیل می‌شوند، قدرت احیاء دی‌اتیلن گلیکول کافی نمی‌باشد. آنها در این مطالعه از سدیم فوسفینات مونوهیدرات استفاده نمودند که واکنش اکسیداسیون آن در رابطه ۱ آورده شده است:

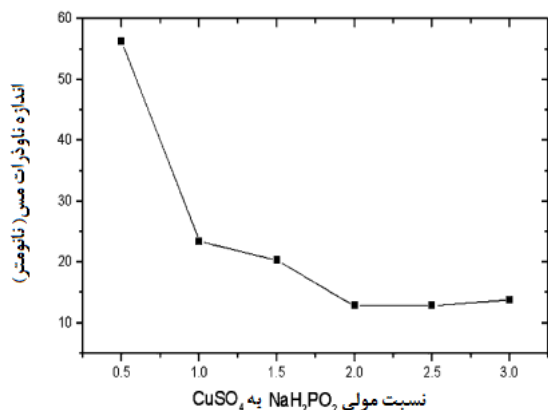


که الکترون‌های ایجاد شده از این واکنش صرف احیاء مس می‌شوند (رابطه ۲)



همان‌طور که در بالا اشاره شد، مقدار الکترون‌ها به عامل احیاء بستگی دارد که در این مطالعه مقدار عامل احیاء کنترل شد. در شکل ۱ ملاحظه می‌شود

¹ Bong Kyun Park



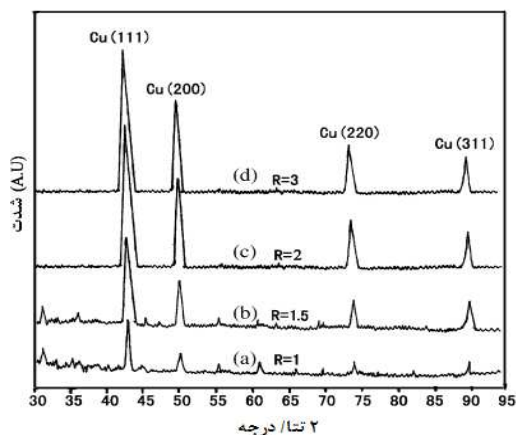
شکل ۳- متوسط اندازه ذرات مس سنتز شده در غلظت‌های مولی مختلف عامل احیاء [۱۶].

۵-۲- تاثیر نسبت مولی عامل محافظت‌کننده سطح به

پیش‌ماده مس

یک ویژگی مهم در سنتز نانوذرات فلزی، توانایی نگه‌داشتن نانوذرات به صورت جدا جهت جلوگیری از تجمع و فرآیند اکسیداسیون آنها می‌باشد. پایدارسازی معمولاً با استفاده از عوامل فعال سطح به عنوان مولکول‌های محافظت‌کننده انجام می‌شود که به وسیله اتصال به سطح نانوذرات از تجمع آنها جلوگیری می‌نمایند. پایدارسازی نانوذرات فلزی کلئیدی و اندازه و شکل آنها شدیداً به غلظت محلول ماده محافظت‌کننده سطح بستگی دارد. بر همین اساس محققان زیادی به بررسی تاثیر این عامل بر روی نانوذرات سنتز شده پرداختند. در یک مطالعه که توسط تی مای دونگ دانگ^۴ و همکارانش انجام شد، از پلی وینیل پیرولیدین هم به عنوان کنترل‌کننده اندازه ذرات و هم به عنوان پلیمر پوشش‌دهنده سطح نانوذرات استفاده شد چون این عامل محافظت‌کننده سطح از تجمع هسته‌ها جلوگیری می‌کند [۱۲]. همچنین این پلیمر به شدت جذب ذرات مس شده و با آنها پیوندهای کئوردینانسی برقرار می‌کند. در طول مرحله سنتز نانوذرات، یون‌های مس می‌توانند به شکل کئوردینانسی به اتم‌های اکسیژن و نیتروژن موجود در پلی وینیل پیرولیدون (PVP)^۵ متصل شوند. بنابراین نانوذرات مس سنتز شده توسط لایه جذب شده‌ای از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) احاطه می‌شوند. عوامل فعال سطح می‌توانند با تشکیل یک لایه جذبی بر روی سطح نانوذرات، به وسیله افزایش نیروهای دافعه بین آنها، از تجمع ذرات جلوگیری کنند. با افزایش میزان پلیمر محافظت‌کننده از نسبت مولی ۰/۱ تا ۰/۳ نسبت به یون مس، یک انتقال^۶ به سمت طول موج‌های آبی در جذب نوری آنها به میزان یک نانومتر اتفاق افتاد. با این وجود این انتقال آبی اندک، نتایج آنالیز اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی

هسته‌گذاری^۱ می‌شود که به نوبه خود باعث می‌گردد که دوره رشد هر هسته متفاوت باشد و ذرات نهایی، توزیع اندازه پهن‌تری نسبت به حالتی که رشد ذرات با یک سرعت ثابت پس از مرحله تنه‌های هسته‌گذاری می‌باشد، نشان می‌دهد. هائی- تائو زو و همکارانش^۲ نشان دادند که با افزایش میزان عامل احیاء اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند [۱۶]. آنها مشاهده نمودند زمانی که نسبت مولی عامل احیاء به پیش‌ماده مس کمتر از ۲ باشد، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)^۳ نشان‌دهنده اجزاء ناخالصی ناشناخته می‌باشد. ولی زمانی که نسبت مولی از ۲ بیشتر می‌شود تنها پیک‌های پراکنش مس در آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) مشاهده می‌شود. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت عامل احیاء، عرض پیک‌های پراکنش مس زیاد شده که نشان‌دهنده کاهش اندازه ذرات می‌باشد. شکل ۲ بیانگر این است که با افزایش غلظت عامل احیاء، اندازه ذرات کاهش یافته و پس از مدتی ثابت می‌گردد. دلیل این امر می‌تواند مربوط به تاثیر نرخ احیاء بر روی هسته‌گذاری باشد. در زمانی که غلظت عامل احیاء کم باشد، مقدار کمی هسته مس در طول اولیه واکنش احیاء تولید می‌شود. اتم‌های تشکیل شده در آن زمان، ممکن است رسوب کنند و به جای ایجاد هسته‌های جدید در تماس با هسته‌های ایجاد شده در آیند و اندازه ذرات بزرگتر ایجاد گردد. با افزایش نسبت مولی عامل احیاء، نرخ احیاء افزایش یافته و باعث تشکیل تعداد زیادی هسته و ذرات کوچک‌تر می‌شود. زمانی که غلظت عامل احیاء بیشتر از ۲ باشد، نرخ احیاء سولفات مس خیلی بیشتر از نرخ هسته‌گذاری شده و تمام یون‌های سولفات مس قبل از تشکیل هسته به اتم مس تبدیل می‌شوند و نرخ احیاء دیگر افزایش پیدا نمی‌کند و تعداد هسته‌ها با افزایش نسبت مولی عامل احیاء به سولفات مس، ثابت باقی می‌ماند. آنها همچنان با استفاده از رابطه دی- شرر متوسط اندازه ذرات را به دست آوردند که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوهای پراکنش پرتو ایکس برای نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مولی ۱ و ۱/۵ و ۲ و ۳ [۱۶].

⁴ Thi my dung dang

⁵ Polyvinylpyrrolidone

⁶ Shift

¹ Multiple nucleation

² Hai-tao Zhu

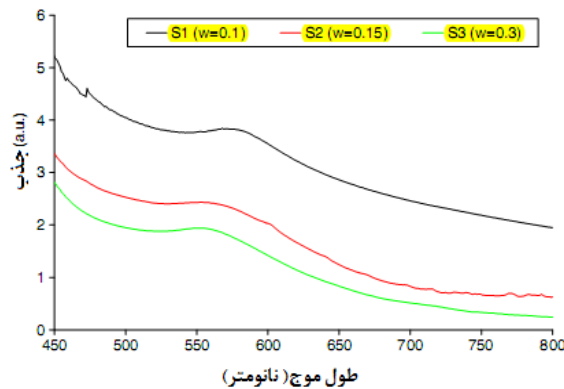
³ X-Ray Diffraction

نانوذرات کروی شکل فلزی را به خوبی محاسبه می‌کند. نتایج مربوط به آزمایش UV-Vis و TEM به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حالت غلظت کم عامل فعال، اندازه ذرات نسبتاً بزرگ‌تر و توزیع پهن‌تری مشاهده می‌گردد در حالی که با افزایش غلظت عامل محافظت‌کننده سطح، اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود که مربوط به نقش محافظت‌کنندگی این عامل فعال می‌باشد.

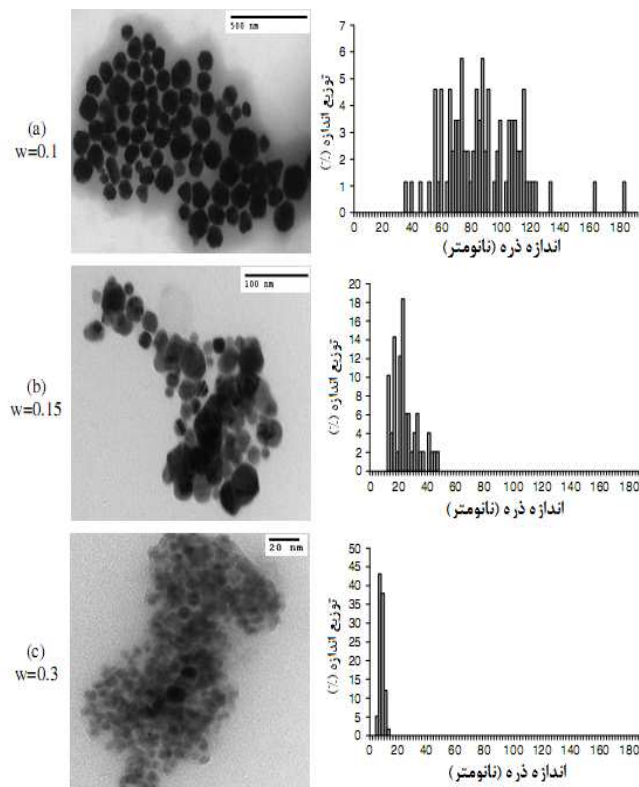
عبوری (TEM)^۱ را تایید نمی‌کند. زیرا باید با کاهش اندازه ذرات و با توجه به پیش‌بینی تئوری "مای^۲" شاهد انتقال قوی‌تری بود که دلیل این امر می‌تواند مربوط به این باشد که در آزمایش طیف نگاری جذبی فرابنفش و مرئی^۱ علاوه بر اندازه ذرات، عوامل دیگری مانند سطح نانوذرات نیز دخیل می‌باشند و می‌توانند نتایج را تحت تاثیر قرار دهند. به‌طور کلی تئوری مای به بررسی برهم‌کنش نور با نانوذرات کروی شکل فلزی می‌پردازد و محل تشدید پلاسمون سطحی^۲ در طیف نوری

^۱ Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)
^۲ Surface Plasmon Resonance (SPR)

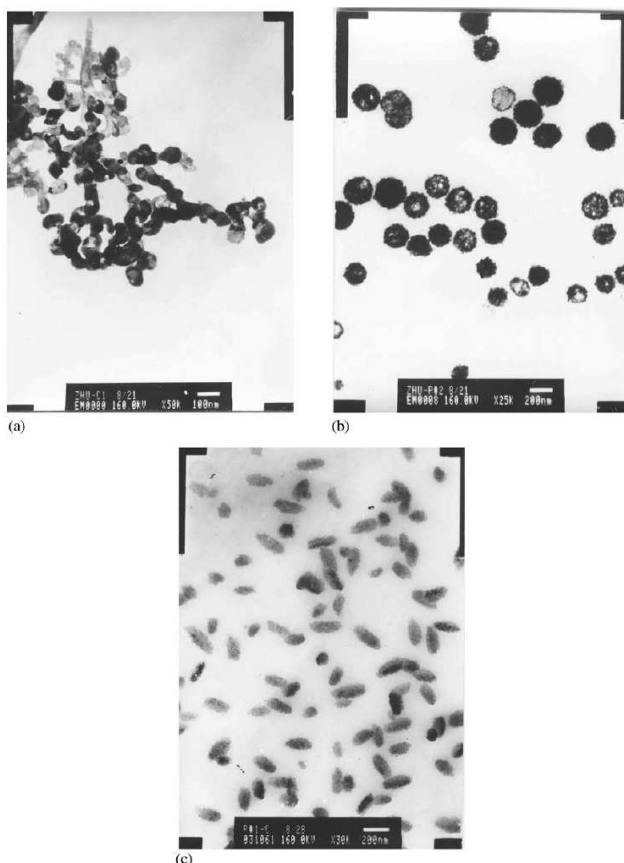
^۱ Transmission Electron Microscopy
^۲ Mie



شکل ۴- طیف UV-Vis نانوذرات سنتز شده در غلظت‌های مختلف عامل محافظت‌کننده سطح به پیش ماده مس [۱۲].



شکل ۵- نتایج آزمایش TEM مربوط به تاثیر غلظت عامل محافظت‌کننده سطح به پیش ماده مس [۱۲].



شکل ۶- تصاویر TEM نمونه‌های مس سنتز شده در غلظت‌های مختلف عامل محافظت‌کننده سطح به پیش‌ماده مس (a) ۳/۶ (b) ۱۳۵ و (c) ۲۷۰/۱۶.

نمک سولفات مس توسط سدیم برویدراید در آب بدون محافظت گازهای خنثی سنتز نمودند [۱۴]. پلی اتیلن گلیکول (PEG) به‌عنوان عامل کنترل‌کننده اندازه ذرات و به عنوان محافظت‌کننده سطح استفاده شد. جهت بررسی اتصالات کئوردینانسی بین نانوذرات مس و پلی اتیلن گلیکول (PEG) از طیف سنجی زیرقرمز^۵ استفاده شد. در این تحقیق از ویتامین C^۶ به‌عنوان عامل آنتی‌اکسیدان استفاده شد و نیاز به محافظت توسط گازهای خنثی نبود. خاصیت آنتی‌اکسیدانی ویتامین C بدلیل توانایی آن در جذب رادیکال‌های آزاد و مولکول‌های فعال اکسیژن است که همراه با دادن الکترون می‌باشد. نتایج در شکل ۷، ۸ و ۹ و جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- تاثیر غلظت PEG بر روی اندازه ذرات [۱۴].

| نمونه | $\omega = \text{PEG}[\text{mol}]/\text{Cu}[\text{mol}]$ | اندازه ذره (nm) | λ_{max} (nm) |
|-------|---|-----------------|-----------------------------|
| a | ۶:۱ | ۲۸ | ۵۷۲ |
| b | ۷:۱ | ۱۸ | ۵۶۴ |
| c | ۹:۱ | ۴ | ۵۶۱ |

در تحقیقی مشابه هائی- تائو زو و همکارانش^۱ [۱۶] بررسی کردند که زمانی که نسبت مولی عامل محافظت‌کننده سطح به پیش‌ماده مس کمتر از ۷/۲ باشد، ذرات شکل ناهمگونی داشته و شبیه به کلوخ می‌باشند و اندازه ذرات ۳۰ الی ۷۰ nm بود. ولی با افزایش نسبت مولی پلی وینیل پیرولیدون^۲ به سولفات مس، ذرات شکل کروی پیدا کرده و حدود ۱۰ nm می‌شوند و به‌خوبی پراکنده می‌گردند. دلیل این امر می‌تواند این باشد که زمانی که غلظت پایین است، PVP نمی‌تواند به خوبی سطوح را پوشش دهد و به طور موثر مانع از کلوخه‌شدن شود و همچنین نمی‌تواند رشد را متوقف کند.

بنابراین ذرات شبیه به کلوخه و با اندازه بزرگ ایجاد می‌شوند. زمانی که غلظت PVP مناسب باشد، به دلیل خاصیت ممانعت فضایی آن، از به‌هم پیوستن نانوذرات جلوگیری می‌کند (زیرا می‌تواند تمام سطح را پوشش دهد و ذرات جدا از هم به دست آید). زمانی که غلظت خیلی بالاست به دلیل مایسل‌شدن PVP در اتیلن گلیکول، نانو میله‌ها ایجاد می‌شوند. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. در تحقیقی دیگر تی مای دونگ دانگ و همکاران^۳ نانوذرات مس را به طریق احیای شیمیایی

¹ Hai-tao Zhu

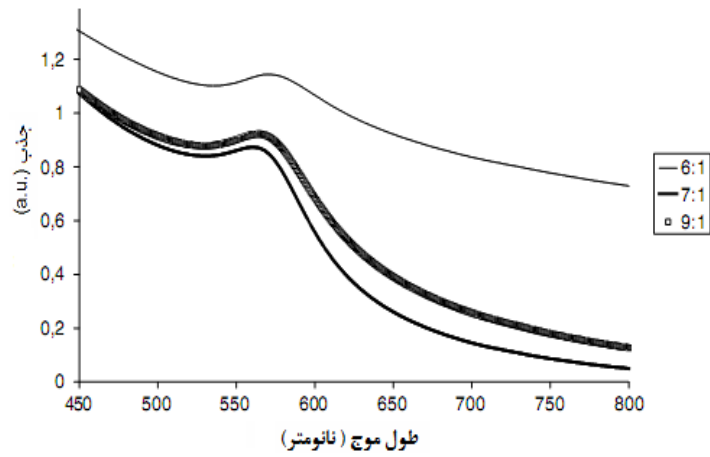
² Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP)

³ Thi My Dung Dang

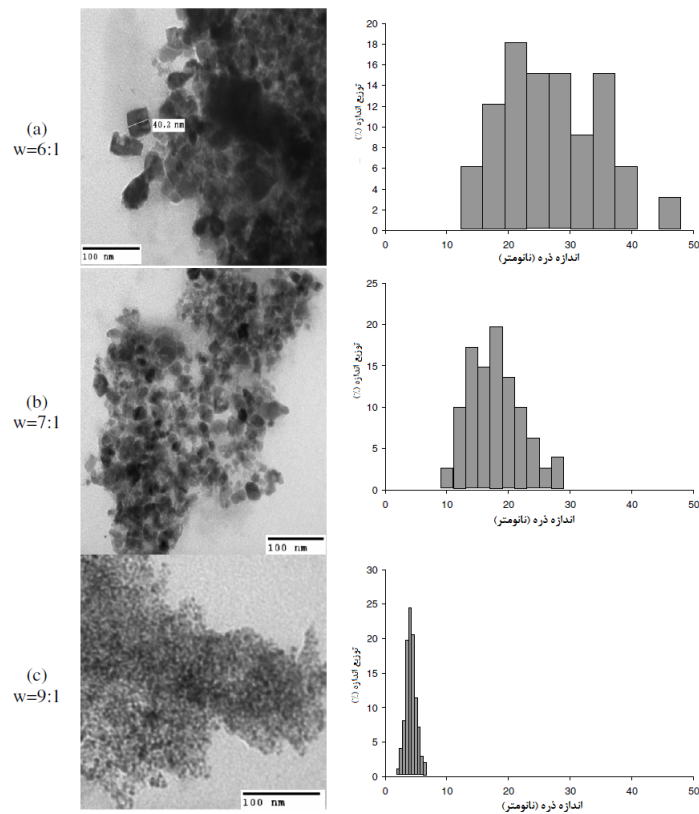
⁴ Poly Ethylene Glycol

⁵ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

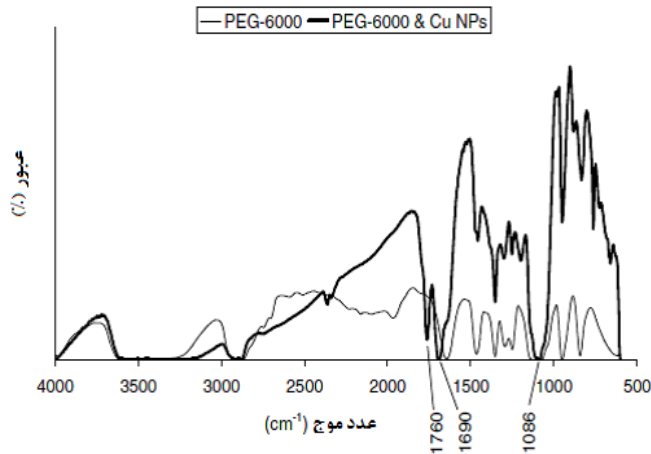
⁶ Ascorbic Acid



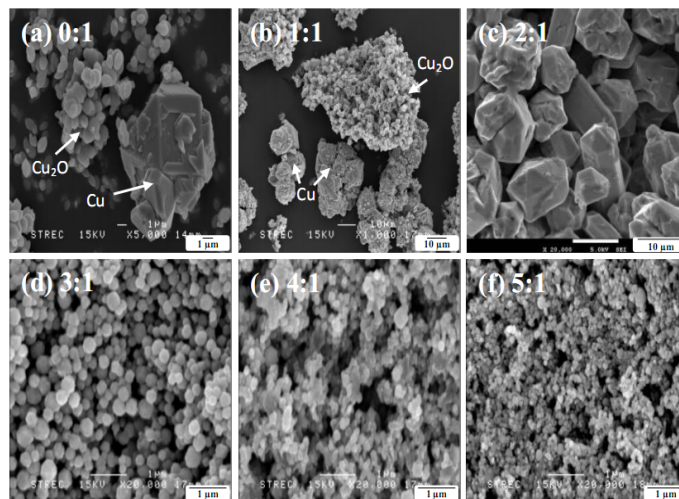
شکل ۷- طیف UV-Vis نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مختلف عامل محافظت‌کننده سطح به پیش‌ماده مس [۱۴].



شکل ۸- تصاویر TEM نانوذرات مس با نسبت‌های مولی مختلف PEG به پیش‌ماده مس [۱۴].



شکل ۹- طیف جذب FTIR نانوذرات مس دیسپرس شده در محلول آبی PEG و پودر PEG [۱۴].



شکل ۱۰- شکل نانوذرات مس سنتز شده در نسبت‌های مختلف سود به پیش‌ماده مس در دمای واکنش ۱۴۰ °C [۱۷].

۰:۱ و ۱:۱ مشکل بود ولی به‌طور تقریبی می‌توان گفت این بلورها دارای اندازه ذره ۱۰ میکرون بودند. در ترکیب درصدی ۲:۱ و ۵:۱ به ترتیب ذرات با اندازه‌های همگن و ۱/۳ میکرون و ۰/۱ میکرون به دست آمد. در حالت کلی می‌توان گفت که با افزایش میزان غلظت سود، متوسط اندازه ذره و توزیع آن کاهش پیدا می‌کند. رابطه میان غلظت سود و اندازه ذرات پودرها با سازوکار هسته‌گذاری و رشد قابل تبیین است. در سرعت بالای واکنش احیاء، مانند حالت نسبت زیاد مولی سود به نیترات مس، هسته‌های مس می‌توانند در طول زمان کوتاه هسته‌گذاری به‌طور متعدد به وجود آیند که منجر به تشکیل پودرهای با اندازه ذرات پایین در انتهای واکنش می‌شود. علت این امر اینست که با افزایش pH که در نتیجه افزایش نسبت مولی سود رخ می‌دهد، اختلاف پتانسیل‌های احیاء (AE) افزایش پیدا نموده و منجر به افزایش ثابت تعادل طبق رابطه زیر می‌شود که نتیجه این امر افزایش نیروی محرکه واکنش می‌باشد (رابطه ۳).

$$\ln K_{eq} = nFAE/RT$$

۵-۳- تاثیر غلظت سود بر نانوذرات سنتز شده

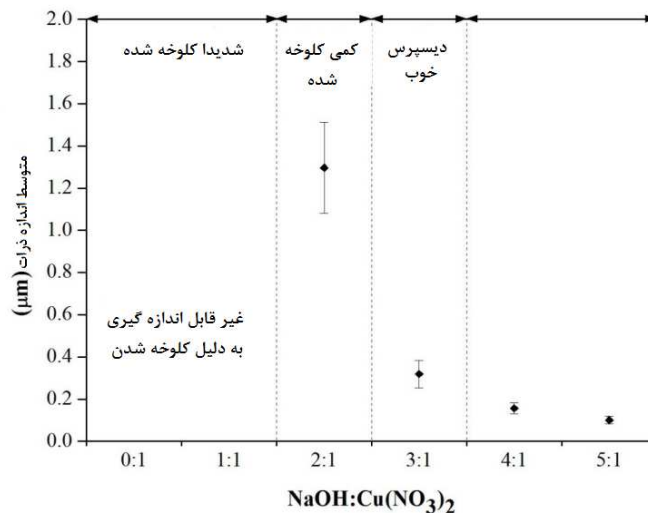
یکی از عوامل موثر بر سنتز نانوذرات مس مقدار pH و مقدار سود مورد استفاده در فرآیند سنتز می‌باشد. پاتناناوانگ چوکراتاناسومبات^۱ و همکارانش با اندازه‌گیری زمان اتمام واکنش ملاحظه نمودند که با افزایش نسبت مولی سود به نیترات مس، سرعت واکنش افزایش پیدا می‌کند که این نتیجه با نتیجه بسیاری از تحقیقات که به افزایش سرعت واکنش با افزایش میزان pH اشاره کرده‌اند همخوانی دارد [۱۷]. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل^۲ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در نسبت‌های مولی کم سود به نیترات مس مانند ۰:۱ و ۱:۱ به دلیل واکنش ناقص (حتی در زمان‌های واکنش ۲۰ ساعت) پودرهای مس و اکسیدمس به ترتیب به صورت بلورهای غیرهمگن و پودرهای بیضی شکل دیده شدند. به دلیل توزیع اندازه ذرات غیرهمگن، اندازه‌گیری ابعاد بلورها در ترکیب درصد

^۱ Pattanawong Chokratanasombat

^۲ FESEM

شدت پیک در مقدار بیشینه در $pH=10$ می‌تواند مربوط به کاهش در اندازه ذرات باشد. محل دقیق جذب پلاسما می‌تواند به عوامل مختلفی مانند اندازه ذره، شکل، نوع حلال و عامل محافظت‌کننده سطح بستگی داشته باشد و در این حالت احتمال دارد تغییرات کمی در آرایش یافتگی مولکول‌های محافظت‌کننده سطح در اطراف نانوذرات به دلیل تغییر در pH ایجاد شود.

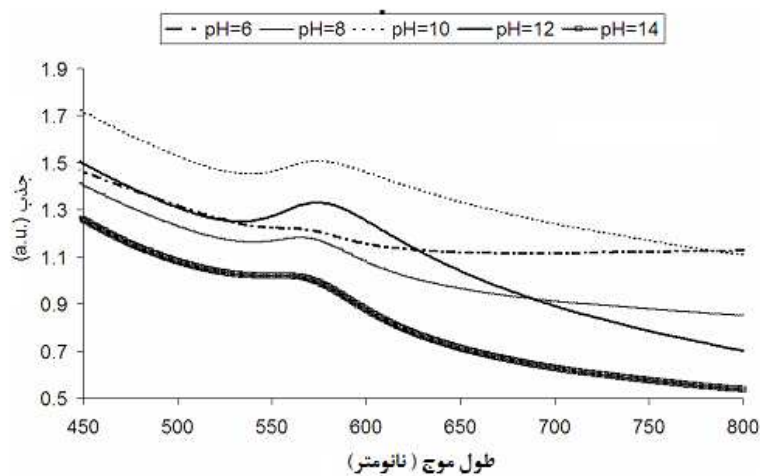
شکل ۱۱ نیز بیانگر متوسط اندازه ذرات و جدول ۲ نیز نشان‌دهنده زمان اتمام واکنش بر حسب میزان غلظت سود می‌باشد. در کار مشابه تی مای دونگ دانگ و همکارانش نیز به بررسی تاثیر این عامل پرداختند [۱۴]. آنها نشان دادند که سازوکار افزایش سرعت می‌تواند منجر به کاهش اندازه بلورها به دلیل افزایش نرخ هسته‌گذاری شود. همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است در $pH=6$ جذب پلاسما وجود ندارد. در $pH=14$ پیک جذب وجود دارد ولی خیلی ضعیف‌تر می‌باشد. کاهش در



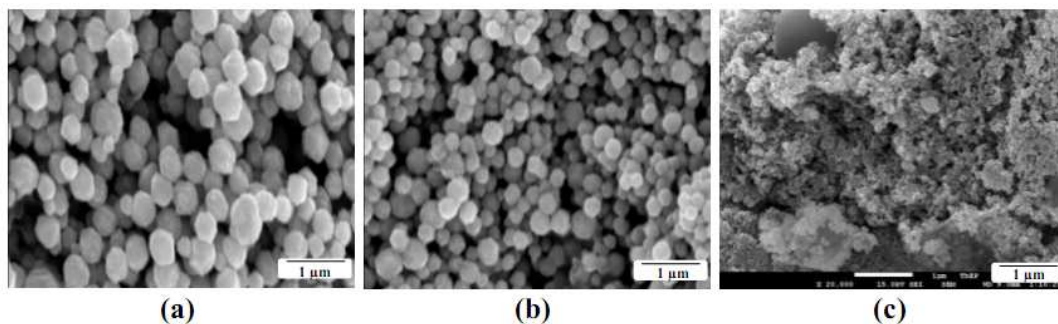
شکل ۱۱- متوسط اندازه ذرات سنتز شده در نسبت‌های مختلف سود به پیش‌ماده مس [۱۷].

جدول ۲- زمان اتمام و متوسط اندازه ذرات در غلظت‌های مختلف سود نسبت به پیش‌ماده مس [۱۷].

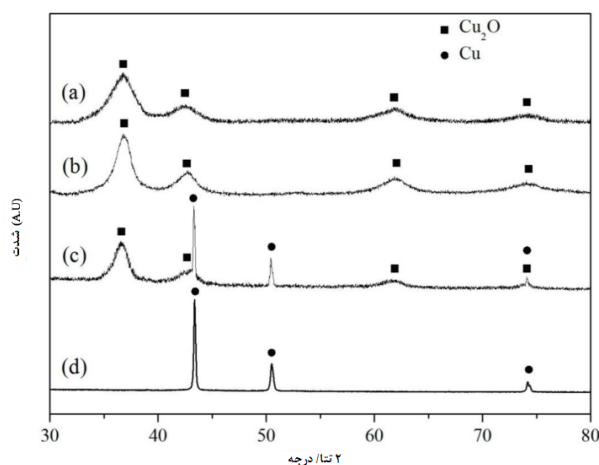
| NaOH:Cu(NO ₃) ₂ | متوسط اندازه ذره (μm) | انحراف معیار (μm) | زمان اتمام واکنش (دقیقه) |
|--|-----------------------|-------------------|--------------------------|
| ۰:۱ | - | - | بیشتر از ۲۰ ساعت |
| ۱:۱ | - | - | بیشتر از ۲۰ ساعت |
| ۲:۱ | ۱/۳۰ | ۰/۲۲ | ۲۴۰ |
| ۳:۱ | ۰/۳۲ | ۰/۰۶ | ۲۷ |
| ۴:۱ | ۰/۱۶ | ۰/۰۳ | ۱۹ |
| ۵:۱ | ۰/۱۰ | ۰/۰۲ | ۱۷ |



شکل ۱۲- تاثیر pH بر روی شیفت پلاسمای رزونانس [۱۴].



شکل ۱۳- شکل پودرهای مس سنتز شده در دماهای متفاوت (a) ۱۲۰ (b) ۱۴۰ و (c) ۱۶۰°C [۱۷].



شکل ۱۴- طیف XRD نمونه‌های سنتز شده در بازه‌های مختلف سنتز (a) ۲۰ (b) ۳۰ (c) ۱۲۰ و (d) ۲۴۰ دقیقه پس از شروع واکنش [۱۷].

نمود که نشان دهنده خلوص بالای محصول نهایی می‌باشد. می‌توان از نتایج آزمایش XRD سازوکار پیشنهادی‌ای برای این واکنش توضیح داد بدین صورت که ابتدا ذرات Cu^{2+} در محلول به ذرات Cu^+ احیاء شده و به صورت ذرات Cu_2O رسوب می‌کنند و در نهایت این ذرات به ذرات مس احیاء می‌شوند. همچنین با افزایش دمای واکنش، میزان انحلال Cu_2O در گلیسیرویل کاهش پیدا کرده و در نتیجه نیروی محرکه واکنش احیاء Cu^{1+} به فلز مس افزایش یافت. همچنین هائی- تائو زو و همکارانش در مقاله‌ای از روش گرمادادن به وسیله ماکروویو به جای روش سنتزی استفاده نمودند [۱۶]. آنها در این مطالعه به بررسی سنتز نانوذرات مس توسط احیاء نمک سولفات مس با استفاده از سدیم هیپوفوسفیت^۲ در اتیلن گلیکول و تحت پرتو مایکروویو پرداختند. آنها موفق شدند تاثیر عامل زمان پرتو بر روی اندازه و تجمع نانوذرات مس توسط آزمایش‌های XRD و TEM بررسی نمایند. این محققان اثبات نمودند استفاده از مایکروویو سرعت واکنش را شتاب داده و پراکنش و اندازه ذرات را بهبود می‌دهد. این روش سنتز مایکروویوی در قیاس با سایر روش‌ها دارای ویژگی‌هایی مانند زمان کوتاه واکنش، ذرات کوچک‌تر و توزیع اندازه ذرات باریک‌تر می‌باشد. آزمایش‌های این محققان نشان داد با افزایش

۵-۴- تاثیر دمای واکنش

دمای واکنش در سنتز به طریقه احیای شیمیایی، یک عامل تعیین کننده می‌باشد. پاتاناونگ چوکرانااسومبات و همکارانش در تحقیقی به بررسی تاثیر دمای واکنش در سنتز نانوذرات پرداختند [۱۷]. آنها نانوذرات مس را به طریقه احیاء شیمیایی و با استفاده از فرآیند پلی ال سنتز نمودند. این محققان نانوذرات مس را با استفاده از احیاء نمک نیترات مس در محلول گلیسیرویل و سدیم هیدروکساید بررسی نمودند. آنان ملاحظه کردند با افزایش دمای واکنش، اندازه ذرات و زمان اتمام واکنش کاهش پیدا می‌کند. در این تحقیق نشان داده شد که با افزایش دمای واکنش از ۱۲۰°C به ۱۴۰°C و ۱۶۰°C، زمان اتمام واکنش به ترتیب برابر ۹۰، ۲۷ و ۱۵ دقیقه شد که نشان دهنده سریع‌تر بودن فرآیند واکنش می‌باشد. همچنین ملاحظه شد با افزایش دمای واکنش از ۱۲۰°C به ۱۶۰°C مقدار متوسط اندازه ذرات از ۰/۴ به ۰/۰۶ میکرون کاهش پیدا کرد. نتایج مربوط به آزمایش میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از XRD در این تحقیق نشان داد شکل ۱۴ که ذرات خالص مس با ساختار بلوری^۱ FCC به دست آمده است و همچنین در نمودارهای حاصله هیچ اثری از پیک اکسید مس

^۲ Sodium Hypophosphite

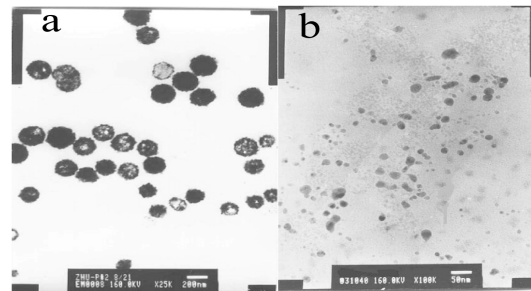
^۱ Face Centered Cubic

جمله دمای واکنش، اندازه ذرات را کنترل نمایند. استفاده از حلال غیرآبی به عنوان محیط واکنش به آنها اجازه داد که اکسیداسیون سطح نانوذرات مس را کاهش دهند. PVP مورد استفاده به عنوان عامل محافظت کننده سطح، نقش خوبی در جلوگیری از اکسیداسیون ایفا نمود. این محققان نشان دادند با کاهش دمای واکنش، توزیع اندازه ذرات باریک تر می شود. هنگامی که در دمای 200°C ، محلول پیش ماده مس به محیط واکنش اضافه می شود رنگ آن از زرد کمرنگ به قرمز تیره تبدیل شده که بیانگر تشکیل ذرات مس می باشد. حال به دلیل بالا بودن نرخ احیاء در 200°C ، این امکان به وجود می آید که یک هسته گذاری چندگانه ایجاد شود که به دلیل ناپیوستگی رشد ذرات و کلوخه شدن ذرات اولیه یک توزیع پهن اندازه ذرات ایجاد می شود. در دمای 140°C با اضافه کردن محلول پیش ماده مس در ابتدا هیچ تغییر رنگی دیده نشد که نشان می دهد در همان لحظه های اول هیچ اتفاقی رخ نداده است ولی پس از ۱۰ ثانیه باز به همان رنگ قرمز تیره می رسد که نشان دهنده تشکیل هسته ها می باشد. اگر تعداد هسته ها به اندازه کافی باشد تا غلظت اتم های مس به زیر حد فوق اشباع برسد، دیگر هسته گذاری اتفاق نخواهد افتاد و ذرات هسته دار شده به رشد خود ادامه خواهند داد و همچنین کلوخه شدن ذرات اولیه به دلیل نبود انرژی گرمایی جهت حرکت ذرات بزرگ به وقوع نخواهد پیوست [۱۵].

۶- نتیجه گیری

به طور کلی امروزه نانوذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی خاص مورد توجه قرار گرفته اند. از میان نانوذرات فلزی، نانوذرات مس به دلیل ارزان بودن و دارا بودن خواصی شبیه نانوذرات فلزات نجیب، بیشتر مورد توجه واقع شده اند. تنها مشکل نانوذرات مس اکسیداسیون آنها می باشد. امروزه اقدامات زیادی توسط محققین به انجام رسیده است تا مشکل اکسیداسیون نانوذرات مس را کاهش دهند. از میان روش های مختلف سنتز نانوذرات مس، روش احیاء شیمیایی نمک های مس به دلیل سادگی و اقتصادی بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در سنتز به طریقه احیاء شیمیایی عوامل مختلفی مانند دمای واکنش، نسبت مولی عامل محافظت کننده سطح به پیش ماده مس، نسبت مولی عامل احیاء به پیش ماده مس و میزان قلیای مورد استفاده در شکل نهایی و اندازه ذرات نهایی تاثیر گذار می باشند که با کنترل آنها می توان به نانوذرات دلخواه با توزیع یکنواخت و مناسب و بدون هیچ گونه اکسید مسی دست پیدا نمود.

زمان پرتو، رنگ محلول واکنش از آبی روشن به تیره تبدیل شد. در حالتی که زمان حضور در مایکروویو ۳۰ ثانیه بود رنگ محلول به سیاه تبدیل شد که نشان دهنده تشکیل هسته های مس در همان لحظات اولیه بود. هنگامیکه زمان پرتو ۲ دقیقه بود محلول به جوش آمد ولی واکنش کامل نبود. واکنش در ۵ دقیقه پرتو کامل بود و در زمان ۷ دقیقه مشاهده شد که محلول کلوخه شده^۱ است. جهت درک مزیت پرتو مایکروویو، گرمایش محلول توسط روش های سنتی گرمادادن نیز انجام شد. ذرات در این حالت به خوبی پراکنش شدند ولیکن دارای شکل منظمی نبودند. در مقایسه با روش سنتی واضح است که روش مایکروویو سریع تر می باشد. استفاده از مایکروویو سبب می شود که هیچ گونه اختلاف غلظت و دما در محیط وجود نداشته باشد و یک محیط کاملاً یکنواخت به وجود آمده و در نتیجه توزیع اندازه ذرات باریک و ذرات کوچک تری ایجاد می شوند. تشکیل ذرات کوچک تر به این دلیل می باشد که هسته گذاری اتم های مس شتاب گرفته و رشد هسته های مس تازه متولد شده به دلیل اصطکاک شدید و برخورد مولکول های ایجاد شده توسط پرتو مایکروویو، کمتر می شود و بنابراین ذرات بیشتر و کوچک تری ایجاد می گردند. نتایج تصاویر TEM در شکل ۱۵ نشان داده شده است که در این شکل تفاوت ظاهری ذرات سنتز شده به دو روش متفاوت گرمایش نشان داده شده است. [۱۶].



شکل ۱۵- ذرات سنتز شده در حالت (a) گرمایش سنتی و (b) گرمایش مایکروویو [۱۶].

همچنین بانگ کیون پارک و همکارانش^۲ به بررسی تاثیر دما در سنتز نانوذرات مس پرداختند [۱۵]. آنها نانوذرات مس را توسط PVP و پلی آل در دمای محیط سنتز نمودند. ساختار بلوری توسط XRD حالت FCC به دست آمد و توانستند نانوذرات کروی مونو دیسپرس با اندازه 45 ± 8 نانومتر را سنتز کنند. آنها توانستند با تغییر شرایط مختلف واکنشی از

¹ Flocculent

² Bong Kyun Park

۷- مراجع

1. C. Dong, X. Zhang, C. Cao, "Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia", *Physica E*, 57, 12-20, 2014.
2. M. N. K. Chowdhury, M. R. Khan, M. F. Mina, "Synthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial performances in natural fibres", *Mater. Lett.*, 98, 26-29, 2013.
3. J. Xiong, Q. Xue, "Biomolecule-assisted synthesis of highly stable dispersions of water-soluble copper nanoparticles", *J. Colloid Interface Sci.*, 390, 41-46, 2013.
4. D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, T. Qi, F. Xiao, "Copper

- nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (9), 3839-3846, **2013**.
5. X. Zhu, B. Wang, F. Shi, J. Nie, "Direct, rapid, facile photochemical method for preparing copper nanoparticles and copper patterns", Langmuir, 28 (40), 14461-14469, **2012**.
 6. B. Park, S. Jeong, J. Moon, J. Kim, "Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing", Thin Solid Films, 515, 7706-7711, **2007**.
 7. J. S. Kang, H. S. Kim, J. Ryu, H. T. Hahn, S. Jang, J. W. Joung, "Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 21(11), 1213-1220, **2010**.
 8. K. Woo, J. Kim, S. Lim, J. Moon, "Ink-Jet printing of Cu-Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate", Langmuir, 25, 429-433, **2009**.
 9. B. Lee, Y. Kim, S. Yang, I. Jeong, J. Moon, "A low-cure-temperature copper nano ink for highly conductive printed electrodes", Curr. Appl. Phys., 9 (2), e157-e160, **2009**.
 10. H. H. Huang, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, S. H. Tang, "Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles", Langmuir, 13, 172-175, **1997**.
 11. A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, "Slection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles", NANO: Brief Reports and Reviews, 7 (5), 1230005(18pp), **2012**.
 12. T. Dung Dang, E. Fribourg-Blanc, M. Chien Dang, "The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2, 025004 (7pp), **2011**.
 13. P. D.Philip, "Role of thermal conductivity of dispersed nanoparticles on heat transfer properties of nanofluid", Ind. Eng. Chem. Res., 53 (2), 980-988, **2014**.
 14. T. Dung Dang, E. Fribourg-Blanc, M. Chien Dang, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 2, 015009 (6pp), **2011**.
 15. B. Kyun Park, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. Sub Kim, "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method", J. Colloid Interface Sci., 311, 417-424, **2007**.
 16. H. Zhu, Y. S. Yin, "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation", J. Cryst. Growth, 270, 722-728, **2004**.
 17. P. Nisaratanaporn, "Preparation of ultrafine copper powders with controllable size via polyol process with sodium hydroxide addition", Eng. J., 16 (4), 39-46, **2012**.