

Research Paper

Optimizing synthesis parameters of silver nanowires by polyol method

Sayed Ahmad Hashempour Cheshmegol¹, Ali Mashreghi*¹

1-Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Received:2021/12/14

Revised:2022/02/09

Accepted: 2022/02/15

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29577.1948](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29577.1948)

Keywords:

Silver nanowires, Chemical synthesis, Polyol, Transparency, Sheet resistance

Abstract

Introduction: Silver nanowires are 1D nanostructures, with diameter of 10 – 200 nm and length of 5-100 μm . Recently, polyol method has been known as a successful method for synthesis of silver nanowires. In the present work, silver nanowires were synthesized using Polyol method. A precise parametric study was performed to determine the effect of temperature, the injection rate of silver nitrate solution and PVP solution, stirring rate of solution and amount of copper chloride on the final morphology of synthesized silver nanowires.

Methods: X-ray diffraction method was used to determine the crystal structure and phase purity of synthesized silver nanowire. The morphology and size of silver nanowires were obtained by Field-Emission Scanning Electron Microscope. Electrical sheet resistance and visible light transparency of synthesized silver nanowires were measured by four-point probe test and UV-V spectrophotometer, respectively.

Findings: According to the obtained results, the temperature of 158 °C, the injection rate of 0.55 cc/min, the stirring rate of 300 rpm and the copper chloride solution of 0.08 cc were determined as the optimal conditions for synthesis of silver nanowire. The optimized Ag nanowire coating showed 60% light transmittance and sheet resistance of 28 Ω/sq .

Citation: Hashempour Cheshmegol S A, Mashreghi A. Optimizing synthesis parameters of silver nanowires by polyol method. Quarterly Journal of New Materials. 2021; 12(45): 21- 32.

*Corresponding author: Ali Mashreghi

Address: Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Tell: +987137354520

Email: mashreghi@sutech.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Silver nanowires are 1D nanostructures, with diameter of 10 – 200 nm and length of 5-100 μm . Recently, polyol method has been known as a successful method for synthesis of silver nanowires. In this method, silver nanowires are obtained from reduction of a silver salt by a polyol molecule at high temperature. During reaction, poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) serves as preferential reducing agent and as an inhibitor for preventing nanoparticle growth. For the first time, Xia et al. synthesized silver nanowire by polyol method. They employed ethylene glycol as polyol, which serve as both reducing agent and solvent. In this work, Pt nanoparticles were used as nucleation site. High cost of Pt is a disadvantage of this method. For addressing this issue, they proposed a self-nucleant method in which external nucleant such as Pt nanoparticles is not required. In this method, they found that both PVP polymerization degree and molar ratio of PVP/AgNO₃ affect homogeneity of obtained silver nanowires. A challenge of this technique is precise injection of precursor solutions which limits its industrial scale-up. Afterward, CuCl₂ was used as nucleant. It was observed that in the presence of CuCl₂ homogeneous silver nanowires are obtained.

Polyol synthesis of silver nanowires depends significantly on various synthesis parameters such as reaction temperature, molecular weight and concentration of PVP, concentration and injection rate of silver nitrate solution, stirring speed and The purpose of present work is to investigate all these parameters together and optimizing them to achieve homogeneous silver nanowires without presence of silver nanoparticles.

Materials and Methods

Silver nanowires were synthesized by polyol method. Synthesis was carried inside a reaction flask equipped with reflux to prevent evaporation losses of ethylene glycol. First, 11.1 g ethylene glycol was

heated to reaction temperature and then 2.5 cc PVP solution and 2.5 cc AgNO₃ solution was added. The solution was stirred at reaction temperature for 1.5 h. For washing silver nanowire, it was dissolved in acetone and ethanol and precipitated by centrifuging at 3000 rpm. For investigating the effect of temperature, synthesis was carried out at temperatures 140, 150, 158 and 170 °C. Injection rates of 0.38, 0.55 and 0.83 cc/min were also investigated. To investigate the effect of stirring rate, synthesis was carried out at rates of 200, 300, 500 and 700 rpm. Finally, the effect of adding CuCl₂ nucleant was investigated.

Silver nanowire morphology was studied by field-emission scanning electron microscope. Phase identification was done by X-ray diffraction method. Sheet resistance of deposited silver nanowire was measured by 4-point probe method. Light transparency of deposited silver nanowire film was determined by UV-Vis spectrophotometry.

Findings and discussion

SEM images of silver nanowires synthesized at different temperature were shown in Fig. 1. In lower temperatures, formed silver nanoparticles coated with PVP, and its 1D growth is inhibited. Thus at 140 °C, silver nano- and micro- particles coexist beside silver nanowires. At 150 °C the amount of silver nanowires increases but still silver particle is observed. At 158°C, only silver nanowire is observed without any particle. At 170°C again silver particles appear. Therefore, temperature 170°C was chosen as optimized temperature.

The SEM images of silver nanowires obtained at solution injection rates of 0.38, 0.55 and 0.83 cc/min were shown in Fig. 2. At low and high injection rates silver particles appeared. But at medium injection rate of 0.55 cc/min homogeneous silver nanowire is formed without the presence of silver particles. To investigate the effect of stirring speed of solution, reaction was done at stirring speeds of 200, 300, 500 and 700 rpm. Fig. 3 shows the SEM images obtained at different speeds. At lower

speeds the local concentration of silver ions increases and leads to formation of silver particles. At 300 rpm homogeneous silver nanowires formed. But at higher speeds silver particles observed again. Stirring speed of 300 rpm was selected as optimized speed. According to SEM images of Fig. 4, presence of CuCl_2 as nucleant leads to homogeneous silver nanowire without presence of silver particles. XRD pattern of fig. 6 shows that silver nanowire with FCC structure is obtained. However, traces of AgCl was observed.

Silver nanowire was deposited on glass sheet. By increasing the amount of silver nanowire solution, the thickness of obtained films increased. By increasing the amount of solution from 0 to 6 cc, transmittance was decreased from 90% to 50%. By increasing the thickness of silver nanowire coating, sheet resistance decreases. Figure of merit was defined as $\Phi = (T/100)^{10}/R_{sh}$. The best figure of merit obtained for sheet resistance of 28 Ω and transmittance of 60%.

Conclusion

The optimized synthesis parameters of silver nanowire were obtained as 158°C reaction temperature, 0.55 cc/min injection rate, 300 rpm stirring speed. Also, using CuCl_2 as nucleant improve synthesized silver nanowire.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

This research was financially supported by Iran National Science Foundation (INSF) and Shiraz University of Technology.

Authors' contributions

Both authors had equal contribution.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بهینه سازی پارامترهای سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال

سید احمد هاشم پور چشمه گل^۱، علی مشرفی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز

۲- دانشیار مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز

چکیده

مقدمه: یکی از موفق ترین روش های سنتز نانوسیم های نقره روشی موسوم به روش پلی ال است. اخیراً روش پلی ال موفق ترین روش برای تولید نانوسیم‌های نقره در مقیاس بزرگ و با کیفیت بالا شناخته شده است. در این پژوهش نانوسیم‌های نقره با استفاده از روش پلی ال سنتز شد مطالعات نشان داده است که پارامترهای سنتز تأثیر زیادی بر مورفولوژی نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال دارد.

روش: در اینجا، یک مطالعه پارامتری دقیق به منظور بررسی تأثیر درجه حرارت، نرخ تزریق محلول نیترات نقره و محلول PVP، نرخ همزدن محلول و مقدار کلرید مس تزریق شده بر روی مورفولوژی نهایی نانوسیم‌های نقره سنتز شده انجام شد. از روش پراش پرتوی ایکس برای تعیین ساختار کریستالی و خلوص فاز نانوسیم‌های نقره سنتز شده استفاده شد. مورفولوژی نانوسیم‌های نقره با استفاده از تصاویر میکروسکوپی حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی بررسی شد. مقاومت الکتریکی صفحه‌ای و شفافیت نور مرئی نانوسیم‌های نقره سنتز شده به ترتیب با استفاده از آزمون پروپ چهار نقطه‌ای و UV-Vis اسپکتروفتومتری اندازه گیری شد.

یافته‌ها: با توجه به نتایج بدست آمده درجه حرارت ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد، نرخ تزریق ۰/۵۵ سی‌سی بر دقیقه، نرخ همزدن ۳۰۰ دور در دقیقه و ۰/۰۸ سی‌سی مقدار محلول کلرید مس تزریق شده به عنوان شرایط بهینه سنتز نانوسیم‌های نقره انتخاب شد. با این شرایط، نانوسیم‌های یکنواخت با قطر ۱۰۰ نانومتر، با ضریب رعنائی (نسبت طول به قطر نانوسیم) بالا و بدون نانوذرات بدست آمد. پوشش بهینه نانوسیم‌های نقره روی لام شفافیت حدود ۶۰ درصد و مقاومت الکتریکی صفحه‌ای ۲۸ اهم از خود نشان داد.

نتیجه‌گیری: در این مقاله نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال سنتز شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده نشان داده شد که درجه حرارت، نرخ تزریق محلول، نرخ همزدن محلول و مقدار محلول CuCl_2 تزریق شده همگی پارامترهای مهم و تأثیرگذار در سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال می باشند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۳

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۱۱/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29577.1948](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29577.1948)

واژه‌های کلیدی:

نانوسیم‌های نقره، سنتز شیمیایی، پلی‌ال، شفافیت نور مرئی، مقاومت الکتریکی صفحه‌ای.

* نویسنده مسئول: علی مشرفی

نشانی: دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۷۱۳۳۳۵۴۵۲۰

پست الکترونیکی: mashreghi@sutech.ac.ir

مقدمه

اخیراً، نانوساختارهای نقره توجه زیادی را به خود معطوف کرده است (۱-۵). در این میان نانوسیمهای نقره نیز مورد توجه خاص قرار گرفته است. نانوسیمهای نقره نانوساختارهای یک بعدی می‌باشند که قطر آن‌ها در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ و طول آن‌ها ۵ تا ۱۰۰ میکرومتر می‌باشد. در ابتدا، از روش‌های ساخت سیم‌های نیمه هادی و نقاط کوانتومی برای ساخت نانوسیم‌های فلزی، مانند نانوسیم‌های طلا، سیلیکون، سلنیوم، گالیم، آلومینیوم و نقره استفاده شد. با این حال، نانوسیم‌های نقره ساخته شده با این روش‌ها یکنواخت نبوده و علاوه بر این خالص سازی آنها به فرآیندهای جداسازی پیچیده نیاز دارد، که این عوامل سبب شد که تولید آن‌ها به مقیاس‌های کوچک محدود شود. در ابتدای قرن ۲۱ میلادی، بسیاری از محققان تلاش‌های خود را به سمت سنتز نانوسیم‌های نقره با اندازه یکنواخت و بازده بالا اختصاص دادند. این تلاش‌ها به توسعه روش‌های متعددی برای ساخت نانوسیم‌های نقره منجر شد (۶). در این میان یکی از موفق ترین روش‌های سنتز نانوسیم‌های نقره روشی موسوم به روش پلی ال است (۷ و ۸).

اخیراً روش پلی‌ال موفق‌ترین روش برای تولید نانوسیم‌های نقره در مقیاس بزرگ و با کیفیت بالا شناخته شده است. در این روش، نانوسیم‌های نقره از طریق احیای یک نمک نقره توسط یک پلی‌ال در دمای بالا بدست می‌آید. در طول واکنش پلی (وینیل پیرولیدین) هم به عنوان یک عامل رشد ترجیحی و هم برای جلوگیری از تجمع نانوذرات نقره استفاده می‌شود. ژلی‌ها و همکاران (۹) برای اولین بار از فرآیند پلی‌ال برای سنتز نانوسیم‌های نقره استفاده کردند. آنها در این پژوهش اتیلن‌گلیکول را به عنوان یک پلی‌ال بکار بردند، که نقش دوگانه‌ای هم به عنوان یک عامل احیایی و هم به عنوان یک حلال دارد. آنها در پژوهش‌های اولیه از نانوذرات پلاتین به عنوان جوانه‌زا استفاده کردند. مزیت این کار این است که نانوذرات پلاتین در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد از طریق احیای PtCl₂ توسط اتیلن‌گلیکول تشکیل می‌شود، و این نانوذرات به عنوان جوانه‌زا برای رشد نانوسیم‌های نقره در ادامه فرایند عمل می‌کنند. از چالش‌های این روش می‌توان به قیمت بالای پلاتین اشاره کرد که توسعه تجاری آن را محدود می‌کند. با در نظر داشتن این امر، ژلی‌ها و همکاران یک فرآیند خود جوانه‌زا، که به جوانه‌های خارجی نیاز نباشد را معرفی کردند (۱۰). هنگامی که ژلی‌ها و همکاران شرایط بهینه برای سنتز نانوسیم‌ها را بررسی می‌کردند، دریافتند که هم درجه پلیمریزاسیون PVP^۲ و هم نسبت مولی میان PVP و AgNO₃ عوامل مهم و اثرگذار بر یکنواختی نانوسیم‌های نقره می‌باشد. چالش اصلی این روش نیاز به نرخ تزریق بسیار کنترل شده پیش ماده‌ها است که این امر در مقیاس صنعتی چالش برانگیز خواهد بود (۶). در نتیجه در ادامه از کلرید مس به عنوان عامل جوانه‌زا برای سنتز نانوسیم‌های نقره

استفاده شد و مشاهده گردید که در حضور کلرید مس نانوسیم‌های یکنواخت سنتز می‌شود (۱۱). ژلی‌ها و همکاران یافتند که هم یون-های مس (Cu(I)) و هم آنیون‌های کلرید برای رشد نانوسیم‌های نقره مورد نیاز هستند. این روش به کارگیری کلرید مس به عنوان جاذب اکسیژن توسط ویلی^۳ و همکارانش توسعه بیشتری داده شده است (۱۲). آن‌ها این روش را اصلاح و یک روش استاندارد برای تهیه نانوسیم‌های نقره توسعه دادند.

سنتز موفق نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال بسیار به پارامترهای فرآیندی سنتز وابسته می‌باشد. این پارامترها عبارتند از دمای واکنش، جرم مولکولی و غلظت PVP، غلظت و نرخ تزریق محلول نیترات نقره، شدت هم خوردن محلول واکنش، غلظت نمک کلرید نقره و ... متأسفانه در منابع همه این پارامترها با هم بررسی نشده‌اند و مقادیر بهینه هر پارامتر به طور مستقل باید از منابع مختلف انتخاب شوند. به همین دلیل معمولاً سنتز نانوسیم‌های نقره با پارامترهای مستخرج شده از منابع مختلف ناموفق بوده و در صورت سنتز نانوسیم‌های نقره، محصول حاصل بسیار غیر یکنواخت بوده و حاوی مقدار قابل توجهی نانوذرات نقره خواهد بود. نویسندگان مقاله حاضر نیز در ابتدای سنتز نانوسیم‌های نقره با این مشکل مواجه شدند. لذا تصمیم بر آن گرفته شد که تمام پارامترهای سنتز به طور یک جا و در یک پژوهش واحد بهینه گردد. لذا در مقاله حاضر نتایج حاصل از بهینه سازی فرآیند سنتز نانوسیم‌های نقره آمده است. در نهایت پارامترهای بهینه سنتز منجر به حصول نانوسیم‌های نقره یکنواخت و بدون حضور نانوذرات گردید.

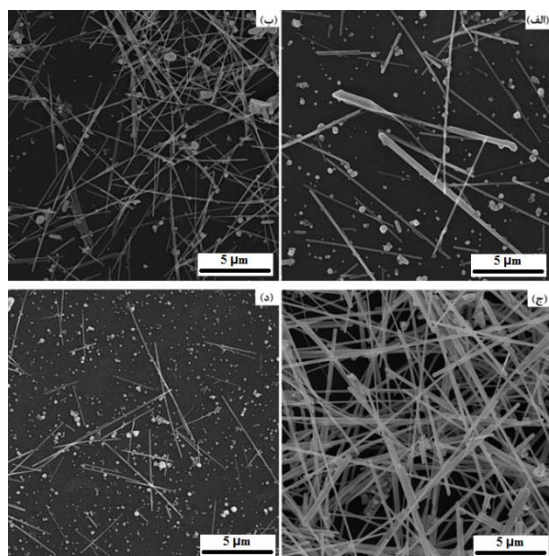
مواد و روش‌ها

در این پژوهش نانوسیم‌های نقره با روش پلی‌ال سنتز شد (۱۳، ۱۴). سنتز در یک بالن ته‌گرد، مجهز به سیستم رفلکس و در یک حمام پارافین صورت پذیرفت. سیستم رفلکس به منظور جلوگیری از خروج بخارات اتیلن‌گلیکول در طی فرایند می‌باشد و حمام پارافین به منظور انتقال حرارت هیتر به طور یکنواخت به محتویات بالن می‌باشد. در حین فرایند مواد اولیه توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شوند. ابتدا فرایند سنتز در سیستم فوق و با حرارت دادن ۱۱/۱ گرم اتیلن‌گلیکول تا دمای سنتز آغاز شد (دماهای مورد استفاده بعداً بیان خواهد شد). بعد از اینکه دما به دمای مورد نظر رسید، ۲/۵ سی‌سی از محلولی شامل ۰/۱۶۸ گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP) درون ۶/۳ سی‌سی اتیلن‌گلیکول و ۲/۵ سی‌سی از محلولی شامل ۰/۲۷۵ گرم AgNO₃ درون ۶/۳ سی‌سی اتیلن‌گلیکول که در دمای محیط هم‌زده شده بودند، هم‌زمان و به صورت قطره قطره به کمک پمپ سرنگی با نرخ تزریق‌های متفاوت اضافه شد و محلول حاصل به مدت یک ساعت و ۳۰ دقیقه در دمای سنتز هم خورد. بعد از فرایند سنتز، محلول بدست آمده به منظور حذف PVP از سطح نانوسیم‌ها و سایر ناخالصی‌های موجود با استفاده از اتانول و استون شستشو داده شد. محلول سنتز شده با نسبت ۱:۴ در استون پراکنده شد و به مدت ۱۵ دقیقه با

1- Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)

2 -Degree of polymerization

برای تبدیل اتیلن گلیکول به گلیکولالدهید است که موجب احیای یون نقره به اتم نقره می‌شود (۱۵). تصاویر FE-SEM از نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۵۸ و ۱۷۰، درجه سانتی‌گراد و با نرخ تزریق ۰/۵۵ سی‌سی بر دقیقه و نرخ همزدن ۳۰۰ دور در دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. در دماهای پایین نرخ تبدیل اتیلن-گلیکول به گلیکولالدهید پایین است و در نتیجه احیای یون نقره به اتم نقره به کندی صورت می‌گیرد و در دماهای بالا نرخ تبدیل اتیلن‌گلیکول به گلیکولالدهید زیاد است و زمان کافی برای تبدیل ذرات نقره به نانوسیم وجود ندارد (۱۴). وقتی دمای احیا پایین باشد به علت کمبود ذرات نقره در محلول سطح نانوذرات به صورت کامل توسط عامل پوششی پوشیده می‌شود و جلوی رشد نانوذرات به صورت نانوسیم را می‌گیرد و در نتیجه در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد نانوذره همراه با ذرات میکرونی و نانوسیم‌های نقره مشاهده می‌شود (شکل ۱ الف). با افزایش دما تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد شرایط تشکیل نانوسیم‌ها به علت افزایش سرعت احیای یون‌های نقره بهتر می‌شود (شکل ۱ ب). وقتی که دما خیلی بالا باشد غلظت نانوذرات نقره در محلول افزایش می‌یابد و سطح همه‌ی ذرات توسط PVP پوشیده نمی‌شود و این باعث تشکیل ذرات میکرونی می‌شود و تبدیل نانوذرات به نانوسیم به کندی صورت می‌گیرد (۱۴) در نتیجه در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد همراه با نانوسیم‌های نقره نانوذره نیز مشاهده می‌شود (شکل ۱ د). همچنین اهمیت درجه حرارت به تشکیل سطوح خاص مربوط می‌شود. در دماهای خیلی پایین بجای تشکیل نانوسیم و نانومیله، ذرات با اندازه میکرونی ایجاد می‌شود. با افزایش دما ذرات دوقلویی شروع به تشکیل شدن می‌کنند و تمایل به تشکیل ساختارهای میله‌ای شکل افزایش می‌یابد (شکل ۱ الف و ب). وقتی که دما تا دمای بهینه افزایش می‌یابد انرژی حرارتی مناسب برای تشکیل ذرات چندقلو فراهم می‌شود و منجر به تشکیل نانوسیم‌های نقره با ضریب رعنائی مناسب می‌شود (شکل ۱ ج).



شکل ۱- نانوسیم‌های سنتز شده در دماهای الف) ۱۴۰، ب) ۱۵۰، ج) ۱۵۸ و د) ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد

سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. و دو مرتبه با استفاده از اتانول با همین شرایط سانتریفیوژ شد و در انتها به منظور پوشش دهی روی شیشه و نیز انجام مشخصه‌یابی در اتانول پراکنده شد. در این مقاله تاثیر چند پارامتر موثر در سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی‌آل مورد بررسی قرار گرفته شد. این عوامل شامل تاثیر درجه حرارت، سرعت تزریق محلول، سرعت همزدن محلول و تاثیر حضور عامل جوانه‌زا مانند $CuCl_2$ می‌باشند.

برای بررسی تاثیر درجه حرارت با ثابت گرفتن سایر پارامترها، سنتز در دماهای ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۵۸ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. برای بررسی نرخ تزریق محلول، نرخ تزریق‌های ۰/۳۸، ۰/۵۵ و ۰/۸۳ سی‌سی بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی نرخ همزدن محلول، سنتز با نرخ همزدن‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور در دقیقه انجام شد. و در انتها تاثیر حضور عامل جوانه‌زا ($CuCl_2$) و همچنین تاثیر میزان محلول $CuCl_2$ بعد از اینکه دما، نرخ تزریق و نرخ همزدن بهینه بدست آمد مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور سنتز طبق شرایط قبل انجام شد با این تفاوت که بعد از یک ساعت ۰/۰۸ سی‌سی از محلولی شامل ۰/۰۶۹ گرم $CuCl_2$ درون ۱۰ سی‌سی اتیلن‌گلیکول (۱۱/۱ گرم) که در دمای محیط همزده شده بود به آن اضافه شد. و بعد از ۱۵ دقیقه دو محلول دیگر همزمان و به صورت قطره قطره به کمک پمپ سرنگی در مدت زمان ۶ دقیقه به محلول اولیه اضافه شد.

مورفولوژی نانوسیم‌های نقره توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM TESCAN, Model Mira3-XMU) مورد بررسی قرار گرفت. روش پراش پرتو X برای تعیین ساختار بلوری و خلوص فاز نانوسیم‌های نقره سنتز شده استفاده شد. برای این منظور نانوسیم‌های بهینه شده بر روی شیشه لام اسپری شد و با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس با پرتو $Cu\ K\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم بررسی شد. در این آنالیز ولتاژ لامپ برابر ۴۰ kV بود و زمان هرگام و اندازه آن به ترتیب برابر با یک ثانیه و ۰/۰۱ درجه و زاویه‌ی پراش ۲θ برابر ۱۰ تا ۸۰ درجه بود. برای اندازه‌گیری مقاومت صفحه‌ای و درصد جذب نور مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ سی‌سی از محلول سنتز شده‌ی بهینه بعد از شستشو توسط اتانول و استون در اتانول پراکنده شد و سپس بر روی شیشه لام اسپری شد مقاومت الکتریکی صفحه‌ای و شفافیت نور مرئی این نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از آزمون پروب ۴ نقطه (ساخت شرکت یار نیکان صالح) و UV-Vis اسپکتروفتومتر (Carry spectrophotometer) اندازه‌گیری شد. مقاومت صفحه‌ای پارامتری است از جنس مقاومت که برای بیان مقاومت لایه‌های نازک استفاده می‌شود و واحد آن اهم بر مربع است.

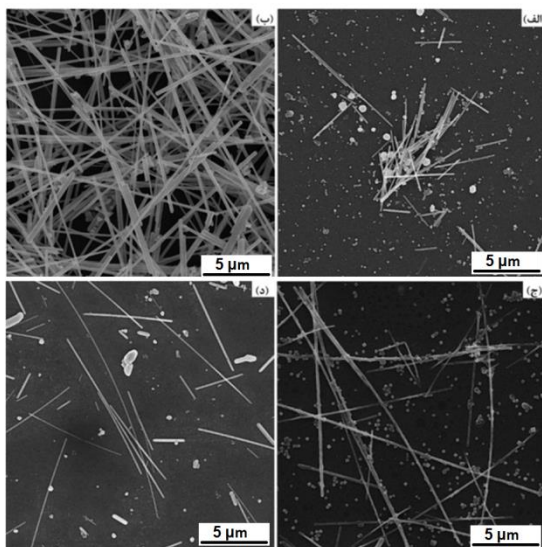
نتایج و بحث

بررسی تاثیر درجه حرارت: دما مهم‌ترین پارامتر در سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی‌آل است. دمای بالا یک عامل حیاتی

واکنش افزایش می‌یابد که منجر به تشکیل نانوسیم‌هایی با قطر و طول یکنواخت‌تر و مناسب‌تر می‌شود (شکل ۲ ب) (۱۵). در نتیجه با توجه به نتایج بدست آمده نرخ تزریق ۰/۵۵ سی سی بر دقیقه به عنوان نرخ تزریق بهینه انتخاب شد.

بررسی تاثیر نرخ همزدن محلول

نرخ همزدن محلول هم یکی از عوامل موثر بر روی سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی‌ال است. تصاویر FE-SEM از نانوسیم‌های نقره سنتز شده با نرخ همزدن ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور در دقیقه در دمای ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد و با نرخ تزریق ۰/۵۵ سی سی بر دقیقه به ترتیب در شکل ۳ نشان داده شده است. وقتی نرخ همزدن پایین است در مراحل اولیه تزریق محلول، غلظت یون‌های نقره به صورت موضعی افزایش پیدا می‌کند که منجر به تشکیل ذرات نقره و همچنین نانوسیم‌های نقره با طول کوتاه می‌شود (شکل ۳ الف). با افزایش نرخ همزدن تا ۳۰۰ دور در دقیقه، نانوسیم‌های نقره با طول و قطر همگن و مناسب تشکیل شده است (شکل ۳ ب). با افزایش نرخ همزدن تا ۵۰۰ دور در دقیقه و سپس تا ۷۰۰ دور در دقیقه امکان ترکیب اتم‌های نقره با ذرات چندقلو کاهش می‌یابد و منجر به تشکیل نانوسیم‌های کوتاه و نازک می‌شود و همچنین باعث تشکیل ذرات نقره می‌شود (شکل ۳ ج و د). نرخ همزدن ۳۰۰ دور در دقیقه به عنوان نرخ همزدن بهینه انتخاب شد.



شکل ۳- نانوسیم‌های نقره سنتز شده با نرخ همزدن (الف) ۲۰۰، (ب) ۳۰۰، (ج) ۵۰۰ و (د) ۷۰۰ دور در دقیقه

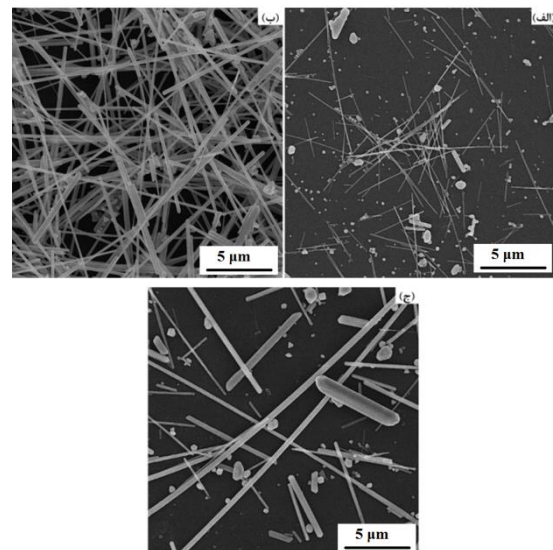
تاثیر حضور عامل جوانه‌زا CuCl_2

کلرید مس به عنوان منبع یون‌های کلر و مس استفاده می‌شود. بطور کلی حضور انیون کلر و کاتیون مس در محلول به منظور ایجاد جوانه‌های چندقلوی نقره که بصورت نانوسیم رشد می‌کنند مفید است. یون مس اکسیژن اتمی را از سطح جوانه‌ها جذب می‌کند و باعث می‌شود تا پیوند بین ملکول‌های PVP و ذرات چندقلوی نقره بهتر انجام شود و یون کلرید با تشکیل AgCl مانع فوق اشباع شدن یون نقره در

وقتی که درجه حرارت از دمای بهینه بیشتر شود به علت افزایش انرژی حرارتی، تشکیل ذرات چندقلو در مراحل اولیه واکنش افزایش می‌یابد که این منجر به تشکیل نانوذرات همراه با نانوسیم‌ها می‌شود (۱) (د) (۱۵). در انتها با توجه به نتایج بدست آمده دمای ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه سنتز انتخاب شد.

بررسی تاثیر نرخ تزریق محلول PVP و محلول نیترات نقره

تصاویر FE-SEM از نانوسیم‌های سنتز شده با نرخ تزریق‌های ۰/۳۸، ۰/۵۵ و ۰/۸۳ سی سی بر دقیقه در دمای ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد و با نرخ همزدن ۳۰۰ دور در دقیقه در شکل ۲ نشان داده شده است. نانوسیم‌ها در همه تصاویر دیده می‌شوند. در نرخ تزریق پایین ۰/۳۸ سی سی بر دقیقه و در نرخ تزریق بالا ۰/۸۳ سی سی بر دقیقه نانوسیم‌های نقره و همین‌طور ذرات با اندازه میکرونی مشاهده می‌شود. وقتی که سرعت تزریق زیاد باشد ذرات نقره به سرعت فوق اشیا می‌شوند و تعداد زیادی خوشه‌های نقره با قطر کوچک تشکیل می‌شود. بجای تشکیل ذرات چندقلو طبق فرایند اسوالت^۱ خوشه‌های کوچکتر از بین می‌روند و به ذرات بزرگتر می‌پیوندند و ذرات با اندازه میکرونی تشکیل می‌شوند (۱۵). اگرچه در نرخ تزریق زیاد نانوسیم‌ها تشکیل می‌شوند ولی اغلب طول آن‌ها کوتاه است و ضریب رعناپی پایین دارند (شکل ۲ ج). وقتی که سرعت تزریق کم است تعداد ذرات چندقلوی تشکیل شده در مراحل اولیه کاهش می‌یابد کمبود غلظت یون‌های نقره منجر به تشکیل ذرات چندقلو با قطر کوچک می‌شود که باعث تشکیل نانوسیم‌های خیلی نازک می‌شوند (شکل ۲ الف).

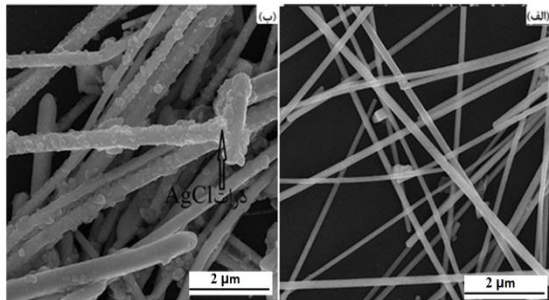


شکل ۲- نانوسیم‌های سنتز شده با نرخ تزریق‌های (الف) ۰/۳۸ (ب) ۰/۵۵ (ج) ۰/۸۳ سی سی بر دقیقه

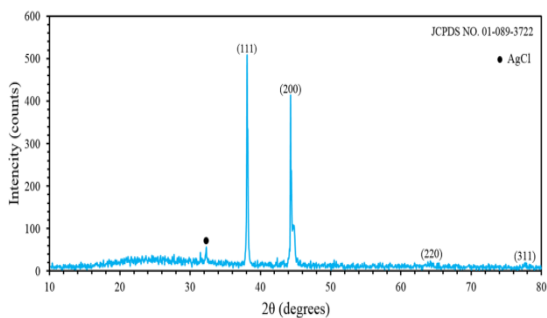
همچنین با افزایش نرخ تزریق تا ۰/۵۵ سی سی بر دقیقه، غلظت یون‌های نقره زیاد می‌شود و تشکیل ذرات چندقلو در مراحل اولیه

1- Oswald

کنترل غلظت یون‌های نقره به صورت AgCl با نقره ترکیب شده و در حین سنتز به آرامی یون‌های نقره را آزاد می‌کند. و یون‌های کلر در حین سستشو همراه با سایر ناخالصی‌ها از نانوسیم‌های نقره جدا می‌شوند. ولی الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نشان می‌دهد که همچنان مقداری از این ترکیب در محصول نهایی باقی مانده است.



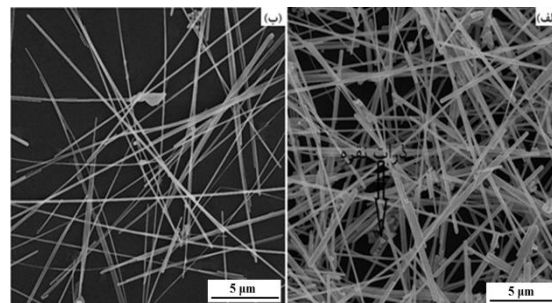
شکل ۵- نانوسیم‌های سنتز شده (الف) با مقدار $0.8/0$ و (ب) با مقدار $16/0$ سی سی محلول CuCl_2



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس نانوسیم‌های نقره

مهم‌ترین خواص فیلم‌های لایه نازک شفاف رسانا ساخته شده با استفاده از نانوسیم‌های نقره شامل شفافیت و رسانایی می‌شود که این دو پارامتر توسط ضریب رعنایی و غلظت نانوسیم‌های نقره تحت تاثیر قرار می‌گیرند. شکل ۷ نمودار درصد عبور نور بر حسب طول موج نور برای غلظت‌های متفاوتی از نانوسیم‌های نقره با ضریب رعنایی یکسان پوشش داده شده بر روی شیشه لام را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، با افزایش تراکم نانوسیم‌ها بر روی شیشه‌ی لام میزان شفافیت کاهش می‌یابد. همچنین شکل ۸ مقدار مقاومت الکتریکی شیشه‌های شفاف رسانای حاصل و درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. با افزایش تراکم نانوسیم‌های نقره میزان رسانایی افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده و مقایسه آن با نتایج حاصل از مقالات دیگر (۱۶) میزان شفافیت بدست آمده با توجه به مقاومت الکتریکی کمتر است. این کاهش شفافیت را می‌توان به ضریب رعنایی نانوسیم‌های سنتز شده ارتباط داد. با توجه به ضریب رعنایی نانوسیم‌های نقره میزان تراکم پوشش داده شده افزایش یافته است و باعث شده تا شفافیت کاهش یابد.

محلول می‌شود و در حین فرآیند یون‌های نقره را به آرامی آزاد می‌کند (۱۴). همچنین آنیون کلر، ذرات نقره را در مقابل خوشه‌ای شدن پایدار می‌کند که این پایدارسازی مانع رشد نانوذرات می‌شود (۱۵). شکل ۴ تصاویر FE-SEM از نمونه‌های سنتز شده بدون وجود CuCl_2 و با حضور CuCl_2 در دمای ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد، نرخ تزریق $0.55/0$ سی سی بر دقیقه و نرخ همزدن 300 دور در دقیقه را نشان می‌دهد. مشاهده شد که وقتی که سنتز بدون CuCl_2 انجام می‌شود علاوه بر نانوسیم‌ها ذرات نقره نیز تشکیل شده است که این به دلیل حضور یون‌های نقره و احیای سریع آن‌ها است. که این امر منجر به غلظت زیاد ذرات نقره و در نتیجه تشکیل نانوذرات در کنار نانوسیم‌های نقره می‌شود. ولی وقتی که از CuCl_2 استفاده شده است یون کلر با تشکیل AgCl باعث می‌شود تا سرعت احیای یون نقره کاهش یابد و زمان کافی برای تشکیل ذرات چندقلو و رشد آن‌ها به صورت نانوسیم وجود داشته باشد.



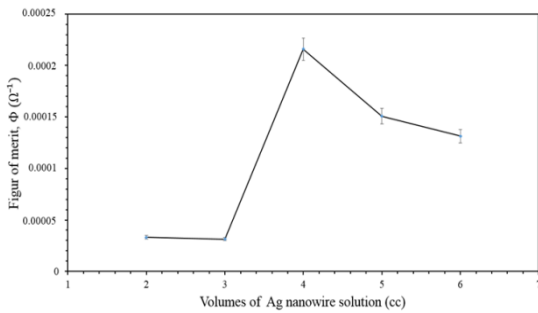
شکل ۴- نانوسیم‌های سنتز شده (الف) بدون حضور CuCl_2 و (ب) با حضور CuCl_2

تاثیر میزان محلول CuCl_2 تزریق شده

تصاویر FE-SEM نانوسیم‌های سنتز شده با استفاده از تزریق مقادیر $0.8/0$ و $16/0$ سی سی از محلول CuCl_2 به ترتیب در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، با افزایش میزان تزریق محلول CuCl_2 به $16/0$ سی سی به دلیل افزایش میزان یون‌های کلر، و همچنین کم بودن سرعت احیای یون‌های نقره، ذرات AgCl با اندازه بزرگ تشکیل شده و بر روی سطح نانوسیم‌های نقره رسوب کرده است (شکل ۵ ب). نتایج حاصل از مطالعه‌ی پارامترهای موثر بر سنتز نانوسیم‌های نقره در این مقاله کاملاً با نتایج کارهای انجام شده قبلی در این زمینه مطابقت دارد (۱۴، ۱۵). که نشان دهنده اهمیت این پارامترها در سنتز نانوسیم‌های نقره می‌باشد.

بررسی ریزساختار و خلوص نانوسیم‌های نقره

الگوی پراش اشعه ایکس نانوسیم‌های نقره سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همه‌ی پیک‌های مشخص شده در زوایای 2θ ۱۲/۳۸، $30/44$ ، $45/64$ و $41/77$ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۳۱۱) و (۳۱۱) است نشان دهنده‌ی ساختار FCC نقره است (JCPDS 01-089-3722). پیک ناخالصی مشاهده شده مربوط به AgCl می‌باشد. در حین فرآیند سنتز یون‌های کلر برای



شکل ۹- نمودار تابع شایستگی بر حسب مقادیر مختلف محلول نانوسیم‌های نقره

نتیجه گیری

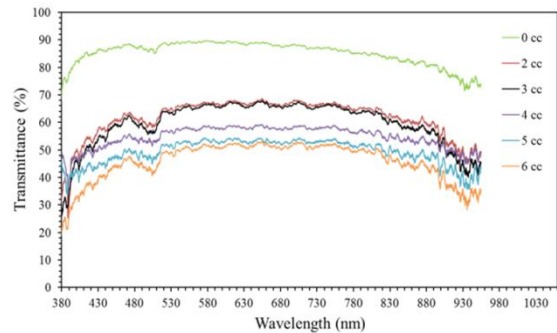
در این مقاله نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال سنتز شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده نشان داده شد که درجه حرارت، نرخ تزریق محلول، نرخ همزدن محلول و مقدار محلول CuCl_2 تزریق شده همگی پارامترهای مهم و تاثیرگذار در سنتز نانوسیم‌های نقره به روش پلی ال می باشند. نتایج و جمع‌بندی کلی تاثیر این پارامترها در سنتز نانوسیم‌های نقره را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد.

دمای بهینه برای سنتز نانوسیم‌های نقره ۱۵۸ درجه سانتی‌گراد بدست آمد در دماهای پایین‌تر به دلیل در دسترس نبودن انرژی حرارتی لازم برای احیای یون‌های نقره و در دماهای بالاتر از این مقدار به علت افزایش سرعت احیای یون‌های نقره، ذرات نقره با اندازه میکرونی در کنار نانوسیم‌ها ایجاد می‌شود.

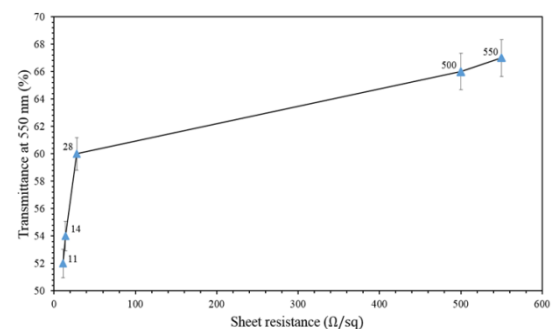
نرخ تزریق بهینه برای سنتز نانوسیم‌های نقره ۰/۵۵ سی‌سی بر دقیقه بدست آمد. در نرخ تزریق پایین‌تر به علت کمبود یون‌های نقره و در نرخ تزریق بالاتر به علت افزایش غلظت یون‌های نقره، نانوسیم‌هایی با نسبت ابعاد پایین و ذرات نقره با اندازه میکرونی تشکیل می‌شوند.

نرخ همزدن بهینه برای سنتز نانوسیم‌های نقره ۳۰۰ دور در دقیقه بدست آمد. در نرخ همزدن کمتر به علت افزایش موضعی غلظت یون‌های نقره و در نرخ همزدن بالاتر به علت عدم امکان اتصال ذرات چندقلو به یکدیگر نانوسیم‌های نقره با نسبت ابعاد پایین و ذرات نقره با اندازه میکرونی تشکیل می‌شوند.

مقدار بهینه محلول CuCl_2 تزریق شده ۰/۰۸ سی‌سی بدست آمد. افزایش مقدار محلول تزریق شده منجر به تشکیل رسوبات AgCl همراه با نانوسیم‌های نقره می‌شود. در صورت عدم وجود محلول CuCl_2 ، همراه با نانوسیم‌های نقره، نانومیله نقره و همچنین ذرات نقره تشکیل می‌شوند.



شکل ۷- نمودار درصد عبور نور بر حسب طول موج نور برای مقادیر مختلف محلول نانوسیم‌های نقره پوشش داده شده بر روی شیشه لام



شکل ۸- نمودار درصد عبور نور در طول موج 550 nm بر حسب مقاومت الکتریکی صفحه ای

برای کاربرد فیلم‌های شفاف رسانا در سلول‌های خورشیدی تابع شایستگی نقش مهمی را بازی می‌کند. تابع شایستگی در فیلم‌های شفاف رسانا با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آید (۱۷، ۱۸).

$$\Phi = (T/100)^{10}/R_{sh}$$

که در آن T درصد عبور نور و R_{sh} مقاومت الکتریکی صفحه ای است. به منظور یافتن یک نسبت بهینه بین دو پارامتر شفافیت و رسانایی که با افزایش تراکم نانوسیم‌ها عکس همدیگر عمل می‌کنند مقدار تابع شایستگی در طول موج ۵۵۰ نانومتر با استفاده از رابطه بالا بدست آید. و با توجه به داده‌های حاصل نمودار تابع شایستگی بر حسب مقدار محلول نانوسیم‌های نقره پوشش داده شده بر روی شیشه لام، در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به نمودار بالاترین مقدار تابع شایستگی مربوط به مقدار ۴ سی‌سی محلول نانوسیم‌های نقره پوشش داده شده روی شیشه لام است که با توجه به شکل‌های ۷ و ۸، میزان شفافیت آن حدود ۶۰ درصد و مقاومت الکتریکی صفحه‌ای آن ۲۸ اهم می‌باشد.

مشارکت نویسندگان

همه نویسندگان در این مقاله مشارکت یکسان داشته اند.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

[1] S. Kaabipour, S. Hemmati, "A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures" *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 12, pp. 102-136, 2021.

[2] J. Jeevanandam, S. Krishnan, Y.S. Hii, et al. "Synthesis approach-dependent antiviral properties of silver nanoparticles and nanocomposites" *J. Nanostruct. Chem.* 2022,

[۳] سعید جعفری راد، لاله خدایی، جلال محمدی، رزاق محمودی، آیدا پارسا آذر، تولید زیستی نانوپودر نقره و ارزیابی کاربردهای آن در تولید فراورده های بهداشتی، مجله مواد نوین/ جلد ۸/ شماره ۱/ پاییز ۱۳۹۶، صفحه ۶۹-۷۹.

[۴] مریم ابارشی، ایمان عبدی، بررسی خاصیت ضد باکتریایی نانوذرات نقره و نانوکامپوزیت های پلی اتیلن- نقره، مجله مواد نوین/ جلد ۶/ شماره ۲/ زمستان ۱۳۹۴، صفحه ۱۵۹-۱۶۸.

[۵] فردین قاسمی، سعیده داداشیان، فاطمه باورسی ها، سنتز نانوکامپوزیت های Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag با ساختار هسته- پوسته و بررسی خواص مغناطیسی آن ها، مجله مواد نوین/ جلد ۸/ شماره ۳/ زمستان ۱۳۹۷، صفحه ۵۱-۶۱.

[6] P. Zhang et al., "Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 223, pp. 1-23, 2017.

[7] S. Hemmati, M.T. Harris, D.P. Barkey, Polyol Silver Nanowire Synthesis and the Outlook for a Green Process, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020,

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

از دانشگاه صنعتی شیراز و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می گردد.

<https://doi.org/10.1155/2020/9341983>

[8] L. Cao, Q. Huang, J. Cui, H. Lin, W. Li, Z. Lin, P. Zhang, Rapid and Facile Synthesis of High-Performance Silver Nanowires by a Halide-Mediated, Modified Polyol Method for Transparent Conductive Films, *Nanomaterials*, vol. 10, pp. 1139, 2020.

[9] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing," *Nano letters*, vol. 2, no. 2, pp. 165-168, 2002.

[10] Y. Sun and Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 11, pp. 833-837, 2002.

[11] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, and Y. Xia, "Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl-or CuCl₂-mediated polyol process," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 437-441, 2008.

[12] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4075-4084, 2011.

[13] J.-J. Zhu, C.-X. Kan, J.-G. Wan, M. Han, and G.-H. Wang, "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, p. 40, 2011.

[14] S. Hemmati and D. P. Barkey, "Parametric Study, Sensitivity Analysis, and Optimization of Polyol Synthesis of Silver Nanowires," ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 6, no. 4, pp. P132-P137, 2017.

[15] S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, "Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study," Crystal Growth & Design, vol. 11, no. 11, pp. 4963-4969, 2011.

[16] B. Liu et al., "Stable and Controllable Synthesis of Silver Nanowires for Transparent Conducting Film," Nanoscale Research Letters, vol. 12, no. 1, p. 212, 2017.

[17] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors," Journal of Applied Physics, vol. 47, no. 9, pp. 4086-4089, 1976.

[18] A. Moholkar, S. Pawar, K. Rajpure, P. Patil, and C. Bhosale, "Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass substrates of different thickness," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 68, no. 10, pp. 1981-1988, 2007.

