

خواص، روشهای سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دوفلزی

سارا سبحانی^{۱*}، حامد زارعی^۲

^۱بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز ۷۱۷۴۵، ایران.

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

چکیده: نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی تشکیل شده‌اند، دسته جدیدی از نانومواد هستند. این مواد، خواص متفاوتی از نظر سختی، هدایت گرمایی و الکتریکی و انعطاف پذیری نسبت به مخلوط دو فلزی و هم‌تایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می‌دهند. ویژگی‌های الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی نانوذرات دو فلزی با نوع فلز بکار رفته و ماهیت آن در ارتباط است. از اینرو به آسانی می‌توان با بهینه سازی شرایط از قبیل تغییر نسبت فلزات، اندازه و شکل ذرات، ساختار بهینه شده‌ای از نانوذرات دو فلزی با ویژگی‌های برتر و حداکثر توان موثر تهیه کرد. در دهه‌های اخیر تحقیقات زیادی در همین زمینه بر روی سنتز نانوذرات دوفلزی به منظور کاربردهای خاص انجام شده است. در این مقاله به معرفی خواص، روشهای سنتز و شناسایی نانوذرات دوفلزی پرداخته می‌شود.

واژگان کلیدی: نانوذرات دو فلزی، آلیاژ، سنتز، مشخصه یابی.

sarasobhani@saadi.shirazu.ac.ir

می‌یابد. به عنوان مثال آلیاژ مس-نیکل دارای آنتالپی تشکیل مثبت بوده و با ذوب کردن آنها تشکیل نمی‌شود [۳]. زمانی که اندازه ذرات همین فلزات غیرقابل اختلاط درحد نانوذره کاهش یابد، آنتالپی تشکیل منفی می‌شود و آلیاژ تشکیل می‌شود [۴]. درواقع نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی مجزا تشکیل شده‌اند، دسته جدیدی از نانومواد هستند. این مواد خواص متفاوتی نسبت به مخلوط دو فلزی و هم‌تایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می‌دهند [۵-۸]. سنتز نانوذرات دو فلزی به دهه ۱۹۶۰ برمی‌گردد. در سال ۱۹۶۴، موریس و کالینز نانوذرات کلئیدی پوسته نقره-هسته طلا (Au@Ag) را سنتز کردند و خواص نوری تجربی آنها را با نتایج محاسبه شده مقایسه کردند [۹]. بررسی خواص شگفت انگیز نانوذرات به عنوان کاتالیزگرهای دو فلزی از دهه ۱۹۶۰ شروع شد [۱۰]. خواص جالب نانوذرات دو فلزی باعث تحقیقات بیشتر در مورد سنتز، خصوصیات و کاربردهای آنها شده

۱- مقدمه

از عصر برنز، انسان‌ها به سادگی آلیاژهایی را با اختلاط یا ذوب دو یا چند فلز ساخته‌اند. آلیاژ فلزات می‌تواند خواص متفاوت تری را از نظر سختی، شکل پذیری و چکش خواری نسبت به هر یک از فلزات به صورت مجزا ایجاد نماید [۱]. به عنوان مثال، آلیاژ فولاد از ترکیب کردن آهن با مس و کروم بدست می‌آید [۲]. در فولاد خواص مکانیکی افزایش یافته، سختی، شکل پذیری، چکش خواری و مقاومت در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد. به طور کلی، برای تهیه آلیاژ، لازم است فلزات در دمای بالا ذوب شوند. اما حتی در این شرایط دمایی هم ممکن است فلزات غیر قابل اختلاط باشند. درحالی که در سطح نانو، احتمال امتزاج پذیری فلزات غیر قابل اختلاط، افزایش می‌یابد. همچنین نقطه ذوب آنها نیز با کاهش اندازه آن به میزان قابل توجهی کاهش

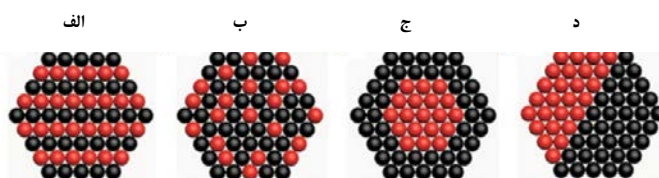
است [۱۷-۱۱]. اگرچه آنها از جنبه‌های مختلفی از جمله کنترل سنتز و ویژگی‌های ساختاری پیچیده‌تر از نانوذرات تک فلزی هستند، اما از چند نظر برتر هستند. اول اینکه ادغام عناصر واسطه ارزان قیمت (مانند Fe، Co، Ni و...) با فلزات گران قیمت و نجیب مانند پالادیم، رودیوم، پلاتین و غیره، هزینه استفاده از فلزات گران قیمت را کاهش می‌دهد [۱۸ و ۱۹]. به عنوان مثال استفاده از نانوذرات آلیاژی Pt-Ni علاوه بر کاهش هزینه نسبت به نانوذرات پلاتین، خواص الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی را دستخوش تغییر کرده است [۲۰]. خواص نانوذرات دو فلزی به نوع فلز، نسبت دو فلز، اندازه و شکل آنها مرتبط است، به طوری که می‌توان خواص نانوذرات آلیاژی را به راحتی با تغییر هر کدام از این عوامل تغییر داد. علاوه بر این، تهیه ساختار بهینه از نانوذرات دو فلزی می‌تواند منجر به افزایش کارآمدی آنها شود.

۲- انواع نانو ساختارهای دو فلزی

ویژگی و عملکرد نانوذرات دو فلزی به شدت با ساختار آنها مرتبط است. نانو ساختارهای دوفلزی پیچیده هستند و با توجه به شکل ۱ به سه نوع اصلی ساختار آلیاژی^۱ (لایه ای^۲ و تصادفی^۳)، هسته-پوسته^۴ و ساختار ناهمسان^۵ طبقه‌بندی می‌شوند [۲۱].

هر دو ساختار لایه ای و تصادفی ساختار آلیاژی دارای توزیع همگن از اتمهای A و B، هم در سطح و هم در داخل ذره هستند. توزیع اتم A و B در ساختار لایه ای دارای نظم بالایی است (شکل ۱ الف)، در حالی که نانوذره تصادفی دارای ساختاری با توزیع نامنظم از اتمهای A و B است (شکل ۱ ب).

نظم اتمی در ساختار لایه ای، برای مثال Au_3Cu یک ساختار



شکل ۱. نانو ساختارهای دوفلزی با آرایش اتمی متفاوت: (الف) ساختار لایه ای، (ب) تصادفی، (ج) ساختار هسته-پوسته و (د) ساختار ناهمسان.

^۱ Alloyed structure

^۲ Intermetallic

^۳ Solid solution

^۴ Core-shell

^۵ Heterostructure

شبکه ای متمایز از فلزات منفرد ایجاد می‌کند و به جای اختلاط تصادفی، یک ضریب استوکیومتری کاملاً تعریف شده به خود می‌گیرد [۲۲]. برای تشکیل ساختار آلیاژی، دو پیش ساز فلزی اغلب به طور همزمان کاهش یا تجزیه می‌شوند تا یک واحد از هسته کریستالی را تشکیل دهند [۲۳]. سپس هر دو اتم فلزی مربوطه در اطراف هسته رشد می‌کنند. در روشی دیگر ابتدا یک اتم فلزی، یک واحد از نانوبلور اولیه را تشکیل می‌دهد، سپس اتم دوم با جایگزینی گالوانیکی جایگزین بخشی از اتم اولیه می‌شود و در نهایت منجر به توزیع همگن دو اتم مجزا می‌شود.

همانطور که در شکل ۱ ج نشان داده شده است، نانوذرات هسته-پوسته مرزی بین دو اتم فلزی، یکی به عنوان هسته و دیگری به عنوان پوسته دارند. در این نوع ساختار یک پیش ساز فلزی ابتدا کاهش می‌یابد و باعث تولید یک هسته داخلی می‌شود. سپس پیش ساز فلزی دیگر به اتم‌های فلزی تجزیه شده، در سطح هسته احیا می‌شود و در نهایت یک پوسته تشکیل می‌شود. به طور کلی، ساختار هسته-پوسته یک فاز اتمی را به طور همزمان نمایش می‌دهد. در واقع در ساختار هسته-پوسته ممکن است پوسته ساختار فاز بلوری هسته را به ارث برده باشد. به عنوان مثال فاز پایدار ترمودینامیکی Ru و Pt به ترتیب به صورت شش ضلعی hcp و fcc است [۲۴، ۲۵]. ساختار فاز بلوری Pt@Ru بصورت fcc می‌باشد. درواقع پوسته Ru فاز بلوری هسته را به ارث برده است و با همان لایه رشد کرده است [۲۶]. همچنین ممکن است یک پدیده معکوس در ساختار فاز هسته رخ دهد. به عبارتی ممکن است تبدیل فاز هسته به طور همزمان در طول تشکیل پوسته رخ دهد. یک مثال از تبدیل فاز هسته در نانوصفحات لوزی شکل فاز fcc ساختار $Au@Pt$ است که از طریق رشد همزمان پلاتین بر روی ورقه‌های فاز ساختاری hcp از Au ایجاد شده است [۲۷]. از آنجایی که فاز hcp یک فاز پایدار ترمودینامیکی برای هسته طلا نبوده باعث شده با رشد پلاتین به عنوان پوسته در فاز fcc، هسته Au از فاز hcp به فاز fcc تبدیل گردد [۲۸].

دسته بعدی از نانوذرات هسته-پوسته، ساختارهای ناهمسان می‌باشد. انواع متداول ساختارهای ناهمسان شامل ساختارهای

صورت، با رشد جزیره ای تمایل به تشکیل یک ساختار ناهمسان دارند[۳۴].

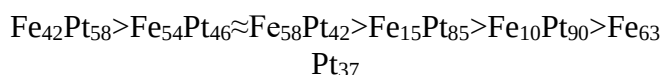
۴- انتقال الکترون: انتقال الکترون بین A و B باعث تشکیل پیوند A-B می شود که بیشتر برای تشکیل نانوساختار آلیاژی موثر است.

۴-وابستگی عملکرد نانوذرات دوفلزی به ساختار

برهم کنش بین دو اتم متفاوت، الگوی تجمع و انباشتگی هر اتم، مکان های فضایی کثوردینه شونده در سطح و حتی آرایش و چیدمان نانوذرات دوفلزی به شدت تحت تاثیر نسبت اجزای عنصری و شکل فضایی آنها می باشد[۳۵]. از این رو می توان بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای دوفلزی را در جهت عملکردهای مطلوب با تعیین ساختار فازی آنها بهینه کرد که در ادامه برخی از این عوامل را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۴-۱- نسبت فلزی

خواص نانوذرات دوفلزی به شدت به نسبت و توزیع فلزها وابسته است. به عنوان مثال، فعالیت های کاتالیزوری نانوذرات آلیاژی Fe_xPt_{100-x} با اندازه متوسط حدود ۲/۵ نانومتر در الکترواکسایش اسید فرمیک، بصورت زیر گزارش شده است:



نانوذرات $Fe_{42}Pt_{58}$ بالاترین فعالیت، بهترین پایداری و قوی ترین تحمل را در برابر مسمومیت با CO نشان داده اند[۳۶].

در شکل ۲، در واکنش اکسایش تولوئن، ترتیب فعالیت کاتالیزوری برای نانوذرات تک فلزی طلا و پالادیم و نانوذرات آلیاژی و هسته-پوسته از این دو فلز نشان داده شده است[۳۷]. تمایل جذب مولکول های اکسیژن بر روی سطوح نانوذرات برروی فعالیت کاتالیزوری اثر می گذارد[۳۸، ۳۹]. به دلیل میل ترکیبی بالاتر Pd نسبت به Au برای اکسیژن، Pd/TiO_2 فعالیت کاتالیزوری بالاتری نسبت به Au (پوسته)- Pd (هسته)/ TiO_2 و همچنین بیشترین فعالیت کاتالیزوری

دندریتی، دیمرها، چندپایه ها، دمبل ها^۴ و نانوذرات ژانوس^۵ می باشد. همانطور که در شکل ۱ ج نشان داده شده است، ساختارهای ناهمسان از اتم A و B یک یا چند رابط اختلاط مشترک دارند. این نانوساختارها فاز بلوری اتم A و B را به طور همزمان نمایش می دهند.

در ساختارهای ناهمسان، گونه های فلز به صورت مجزا و به طور مجموعه های جزیره ای که در یک یا چند ناحیه اتصال دارند رشد می کنند و ساختار ناهمسان تشکیل می شود[۲۹]. به عنوان مثال، با استفاده از نانو مکعب پلاتین، نانو ذرات طلا بصورت نانوميله روی پلاتین رشد کرده و نانوساختار ناهمسان ناشی از عدم تطابق شبکه بین طلا و پلاتین تشکیل می شود[۳۰].

۳- عوامل موثر بر الگوهای اختلاط نانوساختارهای دوفلزی

الگوهای اختلاط دو فلز مختلف اتم A و B به کنترل دقیق فرآیندهای هسته زایی، رشد و عوامل زیر بستگی دارد: [32, 31]

۱- انرژی پیوند: اگر انرژی پیوند A-B قوی تر از انرژی پیوند A-A و یا B-B باشد، احتمالاً یکی از دو مورد زیر رخ می دهد: (۱) اگر اتم فلزی A و B به طور همزمان کاهش یابند، تمایل به تشکیل نانوساختار آلیاژی دارند. (۲) اگر نانوذرات A ترجیحاً راحتتر احیا شوند و با یکدیگر پیوند بهتری داشته باشند موجب چسبیدن گونه اتم های B روی یک سطح مشترک شده و با رشد لایه ای، هسته-پوسته را تشکیل می دهند. در غیر این صورت، تمایل به تشکیل یک ساختار ناهمسان دارند.

۲- سطح انرژی: به طور عمومی نانوذرات تمایل دارند با سطح انرژی پایین تر تشکیل شوند[۳۳]. این عمل یا با لخته شدن انجام می شود یا توسط عوامل فعال سطحی (سورفکتنت ها) و یا عامل های ویژه پوشش دهنده که اصلاح شده باشد.

۳- شعاع اتمی: اگر شعاع اتمی A و B برابر باشد، تمایل به تشکیل ساختار آلیاژی یا تشکیل هسته-پوسته دارند. در غیر این

¹ Dendritic structures

² Dimers

³ Micropods

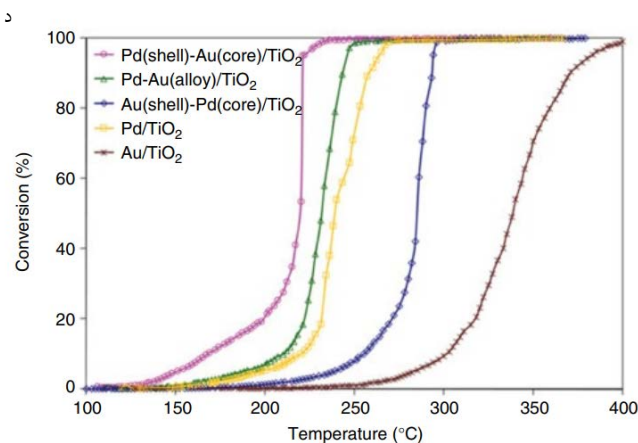
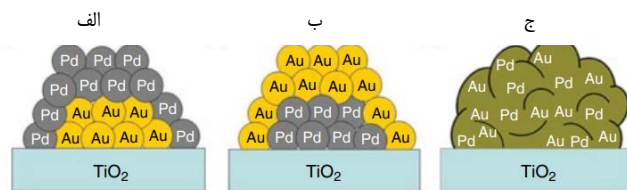
⁴ Dumbbells

⁵ Janus nanoparticles

دوفلزی می شود [۴۷]. در واقع مکان های فعال کئوردینه شونده غیراشباع جذب واکنش دهنده ها را آسان کرده و سد انرژی را کاهش می دهند. بنابراین فعالیت کاتالیزوری نانوذرات کوچک اغلب بسیار بیشتر از نانوذرات بزرگ است. با این حال، گاهی اوقات فعالیت کاتالیزوری به طور خطی به اندازه وابسته نیست. به عنوان مثال، روی سطح هسته طلا با اندازه ۷/۱ نانومتر به صورت لایه لایه رشد داده اند و با کنترل دقیق شرایط سنتز، نانوذرات Au@Pd را با اندازه پوسته قابل تنظیم در محدوده ۰/۴ تا ۳/۲ نانومتر گزارش کرده اند. هنگامی که ضخامت پوسته پالادیم ۲/۲ نانومتر بوده، طلا و پالادیم حداکثر فعالیت کاتالیزگری را در اکسایش بنزیل الکل نشان داده اند که ناشی از اثر هم افزایی بهینه بین طلا و پالادیم است. پوسته های نازک تر یا ضخیم تر فعالیت کمتری داشته اند [۴۸]. طول موج جذبی در نانوذرات دو فلزی با اندازه های قابل تنظیم از آن ها، تغییراتی را نشان می دهد. به عنوان مثال، با ضخیم شدن پوسته Ag روی نانومیل طلا در نانوذرات Au@Ag، جابجایی پیوسته ای به سمت طول موج آبی همراه با تغییر رنگ محلول مربوطه از قرمز به نارنجی مشاهده می شود [۴۹].

۴-۳- ساختار هندسی

ساختارهای هندسی نانوذرات دو فلزی را می توان به ساختارهای صفر بعدی (نانوکره، نانوحند و جهی، نانوقاب، محدب و مقعر)، یک بعدی (نانوسیم، نانولوله، نانومیل) و ساختارهای دو بعدی (نانوصفحه، نانورق، نانورویان) طبقه بندی کرد [۵۰]. ابعاد نانوذرات دو فلزی با شکل های هندسی مختلف، آرایش های اتمی متفاوتی در سطح نشان می دهند که باعث توزیع الکترونی متمایز می شوند. این تفاوت ها خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای را ایجاد می کند. بر اساس تحقیقات اخیر، تعداد مکان های فعال کئوردینه شونده در سطح نانوذرات که در یک وجه وجود دارد، کاهش می یابد زیرا پیچ خوردگی ها، گوشه ها، لبه ها و پلکانی ها کمتر می شود. در واقع اتم های این موقعیت ها در سطح نانوذرات مکان های بسیار فعال و پر انرژی هستند. در مواردی برای کاهش فعالیت نانوذرات می توان با روش های سنتزی کنترل شده



شکل ۲. مدل های پیشنهادی برای (الف) Pd(پوسته)-Au(هسته)/TiO₂، (ب) Au(پوسته)-Pd(هسته)/TiO₂، (ج) Au-Pd/TiO₂ و (د) فعالیت کاتالیزوری برای اکسایش تولوئن با نانوذرات تک فلزی و دو فلزی.

مربوط به Pd(پوسته)-Au(هسته)/TiO₂ و سپس نانوذرات آلیاژی Au-Pd-TiO₂ بوده که به دلیل اثر الکترونی Au با Pd می باشد [۳۸، ۴۰].

۴-۲- اندازه نانوذرات دو فلزی

خواص نانوذرات دو فلزی، امتزاج پذیری فلزات و نوع ساختار ایجاد شده به اندازه نانوذرات بستگی دارد [۴۱، ۴۲]. هنگامی که اندازه نانوذرات کوچک باشد در واقع سطح انرژی به آنتالپی آمیختن غلبه خواهد کرد و منجر به تشکیل ساختار آلیاژی می شود [۴۳]. به عنوان مثال، دو فلز غیر قابل امتزاج طلا و پلاتین وقتی به صورت نانوذره درمی آیند ساختار آلیاژ تصادفی تشکیل می دهند [۴۴]. در یک مثال دیگر، نانوذرات CoPt با اندازه ۲ تا ۳ نانومتر می توانند از ساختار آلیاژ تصادفی به ساختار لایه ای در ۷۷۳-۹۲۳ درجه کلین تبدیل شوند، در حالی که نقطه ذوب CoPt در ۱۰۲۳ درجه کلین است [۴۵، ۴۶]. علاوه بر این، اندازه نانوذرات دو فلزی به شدت بر عملکرد کاتالیزوری آنها تأثیر می گذارد. با کاهش اندازه، نسبت سطح به حجم در نانوذرات دو فلزی افزایش می یابد. نسبت بالاتر از اتم های سطح منجر به افزایش مکان های فعال در گوشه ها و لبه های اشکال نانوذرات

¹ Nanopolyhedron

² Nanoframe

خود جلب کرده است. زیرا ویژگی نانو ساختارهای دو فلزی نه تنها به ماهیت عنصری مرتبط است، بلکه به شدت به روش‌های سنتزی وابسته است. استفاده از روش‌های مختلف برای سنتز نانوذرات دو فلزی بر توزیع عنصری، اندازه، ساختار هندسی و ساختار فازی تأثیر می‌گذارند و عملکرد نانوذرات دو فلزی را تعیین می‌کنند. در دهه اخیر، چندین راهکار برای تهیه نانو ساختارهای دو فلزی از جمله مایکروویو، اولتراسونیک، سل-ژل، میکروامولسیون و رسوب گیری شیمیایی معرفی شده اند [۵، ۵۴]. روش‌های سنتز را می‌توان به سه نوع روش حالت جامد، گازی و محلول طبقه بندی کرد. روش حالت جامد به گرما و حرارت دهی طولانی مدت (کلسینه کردن) و دمای بالا نیاز دارد. روش حالت گازی نیاز به دستگاه‌های پیچیده ای دارد که در واقع مخلوط بخارات فلزی متراکم شده و خوشه‌ها یا نانوذرات دوفلزی با استفاده از بخار رسوب شیمیایی تشکیل می‌شوند. در روش حالت محلول که یکی از ساده‌ترین روش‌ها است، دو پیش‌ساز فلزی کاهش می‌یابند و آلیاژها را به طور همزمان با استفاده از تجزیه حرارتی تشکیل می‌دهند. در واقع روش حالت محلول برای سنتز کنترل شده نانوذرات دوفلزی یک ابزار قدرتمند به شمار می‌رود و برخلاف روش‌های دیگری که نیازمند دمای بالا یا تجهیزات پیچیده هستند، از نظر فنی نسبتاً آسان و با هزینه کمتری انجام می‌شود [۵۵، ۵۶]. از دیگر مزایای این روش، امکان کنترل دقیق بر ترکیب اجزای عناصر و نوع نانو ساختار دوفلزی است. فرآیند ساخت نانوذرات دوفلزی با روش حالت محلول به‌طور کلی به چهار نوع تقسیم می‌شود:

۱- رشد پیوسته؛ در این روش، هر دو پیش ساز فلزی به‌طور همزمان در حضور یک عامل کاهنده به تدریج کاهش می‌یابند و نانوآلیاژ دو فلزی را تشکیل می‌دهند. این فرآیند معمولاً به صورت آهسته اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل نانوذرات دوفلزی دقیق با مساحت سطح یکنواخت می‌شود.

۲- اتصال بلوری؛ در این روش، ابتدا نانوذرات تک فلزی از هر گونه فلز تشکیل می‌شوند. سپس، این نانوذرات به صورت فعال با یکدیگر تعامل دارند و به‌طور تدریجی به یکدیگر می‌پیوندند تا نانوذرات دوفلزی به‌وجود آید.

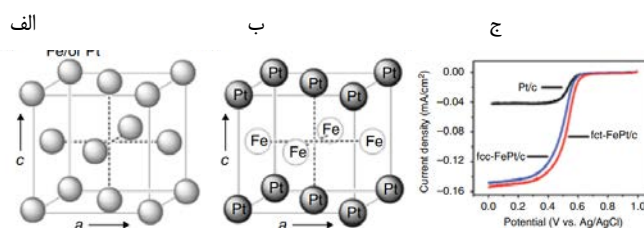
نانوذرات چند وجهی با وجوه شاخص [hkl] بالا را ایجاد و بهینه کرد. به عنوان مثال، نانوذرات آلیاژی شش‌وجهی Au-Pd با وجوه‌های شاخص بالا با استفاده از یون Cu^{2+} طی فرایند اچینگ سنتز شده اند [۵۱]. در مثالی دیگر، نانوذرات Pd@Au شش وجهی محدب که وجه با شاخص بالا [۴۳۱] داشتند، طی فرایند سینتیک‌های رشد سریع بر بسترهای اصلاح شده سنتز شده اند. این نانوذرات دوفلزی عملکرد کاتالیزوری بهتری در مقایسه با نانوذرات Pd@Au سه ضلعی مقعر که وجه با شاخص [۳۱۳] داشتند و همچنین نانوذرات هشت‌وجهی کوتاه شده Pd@Au با وجوه‌های [۱۱۱] و [۱۰۰] در واکنش الکتروشیمیایی جذب نور نشان داده اند. در واقع دلیل این امر کاهش گوشه‌ها، لبه‌ها و پله‌ها در نانوذرات شش‌وجهی محدب با شاخص [۴۳۱] می‌باشد [۵۲].

۴-۴- ساختار فازی

نانوذرات A_xB_y با ساختارهای فاز مختلف به دلیل فواصل پیوندی مختلف $A-A$ ، $A-B$ ، $B-B$ و محیط‌های کنوردینه ساز مختلف ویژگی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند. ساختارهای مختلف فاز، سطح انرژی الکترونی فلزات و توزیع فضایی عناصر تشکیل‌دهنده را تعیین می‌کنند. به عنوان مثال، میزان فعالیت و پایداری نانوذرات FePt با ساختار fcc (شکل ۳ الف) و نانوذرات FePt با ساختار fct (شکل ۳ ب) نسبت به نانوذرات تجاری پلاتین در واکنش احیای اکسیژن (شکل ۳ ج) بهتری است. علاوه بر این، نانوذرات دوفلزی آلیاژ لایه ای fct-FePt فعالیت بهتری نسبت به نانوذرات دوفلزی آلیاژ تصادفی fcc-FePt دارند که این به دلیل فاز ساختار لایه ای پایدار Fe در Pt است [۵۳].

۵- کنترل سنتز نانوذرات دوفلزی

امروزه کنترل سنتز نانو ساختارهای دو فلزی توجه زیادی را به



شکل ۳. الف) fcc-FePt، ب) fct-FePt و ج) چگالی جریان واکنش احیای اکسیژن با کاتالیزورهای تجاری Pt/C، fct-FePt/C و fcc-FePt/C.

¹ Continuous growth

² Crystallites coalescence

۶- روش‌های شناسایی نانوذرات دو فلزی

روش‌های متعددی برای تشخیص ویژگی‌های ساختاری (ساختار الکترونیکی، ساختار لایه‌های سطحی و درونی و غیره) و ویژگی‌های بافتی (شکل هندسی، ریخت، اندازه، هندسه) تک فلز یا دوفلز مورد نیاز است. در دو فلزی به طور خاص، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) برای ظرفیت و انتقال الکترون فلز روی سطح مورد بررسی قرار می‌گیرد. طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس (XAS) برای ساختار کئوردیناسیونی در اطراف مرکز فلز به کار می‌رود [۵۸، ۵۹]. پراش اشعه ایکس (XRD) برای تعیین ساختار فاز بلوری و تصویر میکروسکوپ الکترونی شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تعیین شکل و اندازه بلوری مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین طیف‌سنجی رامان برای تعیین نقص‌های سطحی (مانند جای خالی اکسیژن و غیره) نانوساختارها به کار می‌رود. با این حال، در میان این ابزارهای آزمایشی پیشرفته، تنها تعداد کمی می‌توانند اطلاعات ساختاری و یا بافتی اضافی در مورد نانوساختارهای دو فلزی، به ویژه ارتباط بین دو فلز مورد بررسی را ارائه دهند، در حالی که بقیه عموماً برای هر دو فلز مجزا مؤثر هستند. با کمک آنالیز تصویر عنصری (EDS)، می‌توان پراکندگی عنصری را در نیم‌بعدی یا دو بعدی روی نانومواد آزمایش‌شده به دست آورد. آنالیز بسیار مهم XAS که ساختار ویژه ریز جذب اشعه ایکس (XAFS) را بررسی می‌کند نیز روش بسیار حساسی است و با استفاده از آن می‌توان ساختار کئوردینگی با بردهای کوتاه ($>6-8$ آنگستروم)، فاصله، تعداد مکان‌های کئوردینه شونده، عدد کئوردیناسیونی و غیره را در اطراف هر یک از فلزات مورد مطالعه بررسی کرد [۴۳، ۶۰، ۶۱].

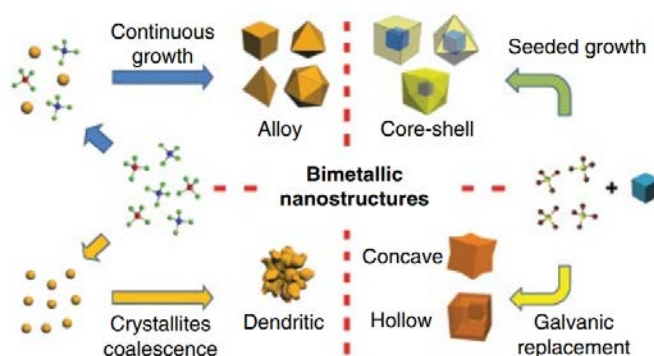
۷- نتیجه‌گیری

نانوذرات دو فلزی که از دو عنصر فلزی مجزا تشکیل شده‌اند، دسته‌بندی از نانومواد هستند. این مواد خواص متفاوتی نسبت به مخلوط دو فلزی و هم‌تایان تک فلزی خالص مربوطه نشان می‌دهند. خواص نانوذرات دو فلزی به نوع فلز، نسبت دو فلز، اندازه و شکل آنها مرتبط است بطوریکه می‌توان خواص نانوذرات آلیاژی را به راحتی با تغییر هر کدام از این عوامل تغییر داد. تهیه ساختار بهینه از نانوذرات دو فلزی می‌تواند منجر به افزایش کارآمدی آنها

۳- رشد بذری؛ در این روش، ابتدا نانوذرات تک فلزی عنصری به عنوان هسته‌ها (بذر) ساخته می‌شوند. سپس، به این نانوذرات بذری پیش‌ساز فلزی دیگر اضافه می‌شود تا آلیاژ دوفلزی رشد کند. این روش امکان تنظیم اندازه و شکل نهایی نانوذرات دوفلزی را فراهم می‌کند.

۴- جایگزینی گالوانیکی؛ در این روش، یک پیش‌ساز فلزی به‌طور تدریجی با پیش‌ساز فلزی دیگر جایگزین می‌شود و آلیاژ دوفلزی به‌وجود می‌آید. این فرآیند بیشتر برای ایجاد ساختارهای پوسته-هسته نانوذرات دوفلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در نهایت، با کنترل دقیق عوامل سینتیکی و ترمودینامیکی در روش حالت محلول، میزان کاهش یا تجزیه‌ی پیش‌سازهای فلزی تنظیم می‌شود تا نانوذرات دوفلزی با اندازه و مورفولوژی یکنواخت به‌دست آید. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، چندین عامل کلیدی مانند پتانسیل ویژه‌ی احیای پیش‌سازهای فلزی، سطح انرژی، مواد فعال سطحی (سورفاکتانت) یا بسترهای اصلاح‌شده، نوع عامل کاهنده و شرایط واکنش از جمله غلظت واکنش‌دهنده‌ها، نسبت مولی بین پیش‌سازها، دما، زمان، فشار و... در جهت بدست آوردن نانوذرات یکنواخت‌تر، باید به دقت کنترل شود. با تنظیم عوامل سینتیکی و ترمودینامیکی، سرعت کاهش و یا سرعت تجزیه شدن پیش‌سازهای فلزی، می‌توان آرایش‌های اتمی و الگوهای هسته‌زایی مناسب را بهینه کرد. در واقع کنترل بیشتر منجر به کارآمدی فرآیند مورد انتظار می‌شود و در نهایت نانوذرات دو فلزی به صورت مطلوب سنتز می‌گردند [۵۷].



شکل ۴. چهار مسیر سنتز کنترل شده با روش حالت محلول در جهت سنتز نانوساختار دو فلزی

¹ Seeded-growth
² Galvanic replacement

R. D. Tilley, E. A. Baquero, B. Chaudret and L.-M. Lacroix, *Chem. Mater.*, 37, 2762 (2025).

12. Y. Yuan, T. Mou, S. Hwang, W. N. Porter, P. Liu and J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 147, 12185 (2025).

13. Y. Tang, M. Hou, Q. He and G. Luo, *Nano Lett.*, 25, 2459 (2025).

14. Z. Jin, L. Wang, J. Guo, Z. Li, Z. Liu and Z. Wang, *Energy & Fuels* 39, 1262 (2025).

15. X. Li, F. Shao, Z. Xu, J. Jian, G. Gu, X. Zhong, S. Zhao and J. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63, 22380 (2024).

16. H. Zarei, S. Sobhani and J. M. Sansano, *App. Organomet. Chem.*, 38, e7740 (2024).

17. A. Fornalczyk and J. Achiev. *Mater. Manuf. Eng.*, 55, 864 (2012).

18. S. Sobhani, H. Zarei and J. M. Sansano, *Sci. Rep.*, 11, 17025 (2021).

19. H. Zarei, S. Sobhani and J. M. Sansano, *ACS omega*, 8, 36801 (2023).

20. K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, 106, 1869 (2002).

21. X. Liu, D. Wang and Y. Li, *Nano Today*, 7, 448 (2012).

22. S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7734 (2014).

23. B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang and X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 13934 (2012).

24. S. Liu, Y. Li and W. Shen, *Chin. J. Catal.*, 36, 1409 (2015).

شود. علاوه بر این، ادغام عناصر واسطه ارزان قیمت مانند Fe، Co، Ni و ... با فلزات گران قیمت و نجیب مانند پالادیم، رودیوم، پلاتین و غیره، هزینه استفاده از فلزات گران قیمت را کاهش می دهد. خواص جالب نانوذرات دو فلزی زمینه تحقیقاتی رو به رشدی را برای معرفی روشهای سنتزی جدید و کارآمد و بررسی کاربردهای آنها فراهم کرده است.

مراجع

1. D. A. Scott, R. Schwab, D. A. Scott and R. Schwab, *Metallography in Archaeology and Art*, 69 (2019).

2. J.-Y. Kang, Y.-U. Heo, H. Kim, D.-W. Suh, D. Son, D. H. Lee and T.-H. Lee, *Mater. Sci. Eng. A*, 614, 36 (2014).

3. C. C. Nwaeju, F. O. Edoziuno, A.A. Adediran, E. E. Nnuka and O.S. Adesina, *Matér. Tech.* 109, 204 (2021).

4. W. Qi, *Acc. Chem. Res.* 49, 1587 (2016).

5. D. S. Idris and A. Roy, *Cryst.* 13, 637 (2023).

6. G. Jiang, L. Mou, Z. Wang, L. Zhang, T. Ji, L. Mu, J. Jiang, X. Lu and J. Zhu, *ACS Catal.*, 14, 17055 (2024).

7. P. Bai, Y. Zhao and Y. Li *ACS Catal.*, 14, 15935 (2024).

8. K. Matsuyama, T. Matsuoka, M. Eiro, T. Kato and T. Okuyama, *ACS Omega*, 9, 20437 (2024).

9. R. H. Morriss and L. F. Collins, *J. Chem. Phys.*, 41, 3357 (1964).

10. J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* 10, 15 (1977).

11. F. Quiroga-Suavita, V. Varela-Izquierdo, T. Hungria, D. Alloyeau, N. Ratel-Ramond, S. Cayez,

39. X. Wang, N. Li, J. A. Webb, L. D. Pfefferle and G. L. Haller, *Appl. Catal. B: Environ.*, 101, 21 (2010).
40. R. Camposeco, A. E. Torres and R. Zanella, *Topics in Catal.*, 65, 798 (2022).
41. E. A. Glazkova, O. V. Bakina, M. I. Lerner and A. V. Pervikov, *Recent Patents on Nanotechnology*, 12, 132 (2018).
42. K. Loza, M. Heggen and M. Epple, *Adv. Funct. Mater.*, 30, 1909260 (2020).
43. S. Xiao, W. Hu, W. Luo, Y. Wu, X. Li and H. Deng, *Eur. Phys. J. B*, 54, 479 (2006).
44. B. N. Wanjala, J. Luo, B. Fang, D. Mott and C.-J. Zhong, *J. Mater. Chem.*, 21, 4012 (2011).
45. Y. A. Zakharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev, N. S. Zakharov, I. N. Tikhonova, D. M. Russakov, V. G. Dodonov, D. G. Yakubik, N. V. Ivanova and L. R. Sadykova, *Metal. Mater.*, 16, 7312 (2023).
46. D. Kaya, I. Adanur, M. Akyol, F. Karadag and A. Ekicibil, *J. Mol. Struct.*, 1224, 128999 (2021).
47. H. Liao, A. Fisher and Z. J. Xu, *Small*, 11, 3221 (2015).
48. A. M. Henning, J. Watt, P. J. Miedziak, S. Cheong, M. Santonastaso, M. Song, Y. Takeda, A. I. Kirkland, S. H. Taylor and R. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 1477 (2013).
49. C. Zhang, A. X. Yin, R. Jiang, J. Rong, L. Dong, T. Zhao, L. D. Sun, J. Wang, X. Chen and C. H. Yan, *ACS Nano* 7, 4561 (2013).
50. Y.-W. Zhang, *Bimetallic nanostructures: shape-controlled synthesis for catalysis, plasmonics, and sensing applications* (John Wiley & Sons, 2018).
25. M. Zhao and Y. Xia, *Nat. Rev. Mat.*, 5, 440 (2020).
26. J. Gu, Y. Guo, Y.-Y. Jiang, W. Zhu, Y.-S. Xu, Z.-Q. Zhao, J.-X. Liu, W.-X. Li, C.-H. Jin, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C*, 119, 17697 (2015).
27. Z. Fan, Y. Zhu, X. Huang, Y. Han, Q. Wang, Q. Liu, Y. Huang, C. L. Gan and H. Zhang, *Angew. Chem.* 127, 5764 (2015).
28. S. Schönecker, X. Li, M. Richter, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*, 97, 224305 (2018).
29. M. Zhou, C. Li and J. Fang, *Chem. Rev.*, 121, 736 (2020).
30. S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai and P. Yang, *Nat. mater.*, 6, 692 (2007).
31. R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 108, 845 (2008).
32. A. Christensen, P. Stoltze and J. Norskov, *J. Condens. Matter Phys.*, 7, 1047 (1995).
33. G. A. Waychunas, *Rev. in Min. and Geochem.*, 44, 105 (2001).
34. H.-W. Cheng, J. Luo and C.-J. Zhong, *J. Mater. Chem. B*, 2, 6904 (2014).
35. L. Liu and A. Corma, *Chem. Rev.*, 123, 4855 (2023).
36. W. Chen, J. Kim, S. Sun and S. Chen, *Langmuir*, 23, 11303 (2007).
37. M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld and S. Siffert, *Appl. Catal. B: Environ.* 111, 218 (2012).
38. C. T. Campbell, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1712 (2013).

51. L. Zhang, J. Zhang, Q. Kuang, S. Xie, Z. Jiang, Z. Xie and L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 17114 (2011).
52. L. Zhang, W. Niu, W. Gao, L. Qi, J. Lai, J. Zhao and G. Xu, *ACS Nano*, 8, 5953 (2014).
53. J. Kim, Y. Lee and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 4996 (2010).
54. G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. P. Dwivedi, Z. A. Allothman and G. T. Mola, *J. King Saud Univ. Sci.*, 31, 257 (2019).
55. J. I. Park, M. G. Kim, Y. Jun, J. S. Lee, W. Lee and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 9072 (2004).
56. D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.*, 23, 1044 (2011).
57. J. Gu, Y.-W. Zhang and F. Tao, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 8050 (2012).
58. A. Lehr, *Multi Metallic Nano Alloys: Understanding the Structure and Properties of Nano Alloys*. Northern Arizona University, 2023
59. S. Shan, J. Luo, L. Yang and C.-J. Zhong, *Catal. Sci. & Tech.*, 4, 3570 (2014).
60. C. Lyman, R. E. Lakis, H. G. Stenger Jr, B. Tøtdal and R. Prestvik, *Microchim. Acta*, 132, 301 (2000).
61. V. Coviello, D. Forrer and V. Amendola, *ChemPhysChem*, 23, e202200136 (2022).



Properties, synthesis and characterization techniques of bimetallic nanoparticles

Sara Sobhani^{1,*}, Hamed Zareie²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Shiraz University, Shiraz 71745, Iran.

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, Birjand, Iran.

Abstract: Bimetallic nanoparticles, which are composed of two metallic elements, are a new class of nanomaterials. These materials exhibit different properties in terms of hardness, thermal and electrical conductivity, and flexibility compared to the corresponding pure bimetallic mixtures and monometallic alloys. The electrical, physical, and chemical properties of bimetallic nanoparticles are related to the type of metal used and its nature. Therefore, it is easy to prepare an optimized structure of bimetallic nanoparticles with superior properties and highly effective ability by optimizing conditions such as changing the ratio of metals, size, and shape of the particles. In recent decades, much research has been conducted in this field on the synthesis of bimetallic nanoparticles for specific applications. This article reviewed the properties, synthetic methods, and characterization techniques of bimetallic nanoparticles.

Keywords: Bimetallic nanoparticles, Alloy, Synthesis, Characterization.