

سنتز نانوذرات بیسموت به روش الکترولیز نیترات بیسموت از طریق برهمکنش پلاسما-مایع

مهدی سیمپاری^۱، ناصر سپهری جوان^۲ و آصف خیراندیش^{۲*}

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۵/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۳

چکیده

در این مقاله برای اولین بار سنتز نانوذرات کروی بیسموت از طریق الکترولیز نیترات بیسموت با تخلیه الکتریکی جت پلاسمایی انجام شده است. با افزودن آب دیونیزه و امتحان غلظت‌های مختلف از محلول نمک نیترات بیسموت، حالت بهینه برای تولید نانوذرات بیسموت تعیین شده و با مشخصه‌یابی محلول کلونیدی تولید شده، شکل و اندازه نانوذرات بیسموت سنتزی بررسی شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تشکیل نانوذرات کروی در محدوده ۴۶ nm تا ۶۸ nm را برای غلظت بهینه تایید کرده است. به منظور آنالیز ساختاری و ویژگی‌های شیمیایی، همچنین بررسی ناخالصی موجود در نمونه از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد که بیشینه‌های شناسایی شده در این آنالیز نشان‌دهنده حضور ذرات بیسموت در محلول بود. آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش سنتز شده یک بیشینه مقدار در طول موج ۳۰۷ nm را نشان داد، که تاییدی بر وجود نانوذرات بیسموت سنتز شده بود. با گذر زمان این بیشینه مقدار یک انتقال به قرمز را تجربه می‌کند که به دلیل تجمع ذرات بیسموت و تشکیل ذرات مرکب بزرگ است. در نهایت، با استفاده از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی، اندازه متوسط هیدرودینامیکی ذرات ۶۲ nm بدست آمده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، بیسموت، تخلیه الکتریکی، پلاسما، سنتز.

۱- مقدمه

کاملاً شکننده است. بیسموت دیامغناطیسی‌ترین عنصر طبیعی است و می‌توان گفت در بین فلزات، یکی از کمترین مقادیر رسانایی حرارتی را دارد. از نظر خواص شیمیایی به آرسنیک (As) و آنتیموان (Sb) شباهت دارد. همچنین به دلیل داشتن

بیسموت که با نماد Bi نشان می‌دهند یک عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۸۳ است. از نظر ظاهری به رنگ سفید نقره‌ای و

* عهده‌دار مکاتبات: آصف خیراندیش

نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تلفن: ۰۴۵-۳۳۵۱۲۳۰۷، دورنگار: ۰۴۵-۳۳۵۱۲۳۰۷، پست الکترونیکی: Asef.kheirandish@gmail.com

سنتز نانوذرات بیسموت که هدف ما در این پژوهش است، تاکنون با روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که ساختار و خصوصیات نانوذرات تولید شده وابسته به تکنیک انتخاب شده برای سنتز این ذرات است. از مهمترین تکنیک‌ها برای تولید نانوذرات بیسموت می‌توان کندوسوز لیزری، احیای الکتروشیمیایی نانوذرات اکسید بیسموت، کندوپاش توسط شعله و سنتز هیدروترمال نانوذرات بیسموت به کمک مایکروویو اشاره کرد [۱۶-۱۳]. نانوذرات بیسموت که به روش شیمیایی تولید می‌شوند به علت بکار بردن مواد شیمیایی سمی و خطرناک و همچنین به دلیل آسیب‌های زیست‌محیطی که ایجاد می‌کنند، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده‌اند. در نتیجه بکار بردن روش‌های فیزیکی در سنتز این نانوذره دارای اهمیت بالایی است. روش تخلیه قوس الکتریکی می‌تواند یک روش نو، ارزان، آسان و با بازدهی بالا در تولید نانوذرات بیسموت برای کاربردهای آن در صنایع و پزشکی باشد. در حالت کلی سنتز نانوذرات به روش تخلیه قوس الکتریکی را می‌توان در فاز مایع-مایع [۲۶-۱۷] و یا در فاز مایع-گاز [۲۳-۲۷] انجام داد.

خاتون و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۸ با استفاده از روش تخلیه الکتریکی و اندرکنش پلاسما با مایع توانستند نانوذرات طلا با اندازه متوسط بین ۳۷ nm الی ۴۴ nm سنتز نمایند. هاشمی و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۹ با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی در محیط مایع-مایع سنتز نانوذرات اکسید بیسموت با اندازه ۱۸ nm الی ۵۹ nm را گزارش دادند. ژانگ و همکاران [۲۰] در سال ۲۰۲۱ موفق به سنتز کامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از پلاسما تخلیه قوس الکتریکی مستقیم شدند. نکته مهمی که وجود دارد این است که در روش تخلیه قوس الکتریکی در فاز مایع-مایع هر دو الکتروود داخل مایع قرار می‌گیرد و در طول فرآیند تشکیل پلاسما، خوردگی الکتروودها اتفاق می‌افتد. در نتیجه بعد از سنتز مقداری از نانوذرات بیسموت، فاصله بهینه در نظر گرفته شده برای الکتروودها افزایش می‌یابد. پس این فاصله بهینه، نیازمند تنظیم دوباره خواهد بود. یک راه برای حل این مسئله،

بالاترین ضریب هال، مقاومت بالایی دارد. بیسموت کاربرد دارویی نیز دارد و برای درمان بیماری‌های گوارشی مانند اسهال، سوء هاضمه و زخم‌های گوارشی معده به عنوان ماده اصلی استفاده می‌شود [۱،۲]. این خواص، بیسموت را به عنوان یک انتخاب مناسب برای کاربردهای مختلف تبدیل کرده است. پودر یا کلوئیدهای بیسموت که در پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد بایستی بدون آلودگی و مطمئن باشند. به منظور تولید پودر فلز یا ترکیبات نافلزی از روش‌های سنگ‌زنی و شیمیایی استفاده می‌شود [۳-۷]. با استفاده از تخلیه الکتریکی نیز می‌توان ساختارهای نافلزی تولید کرد [۸-۱۲].

نانوذرات می‌توانند در شکل‌های مختلف مانند کروی، فلسی، ورقه‌ای، شاخه‌ای، لوله‌ای و میله‌ای باشند. علت ارزشمندی نانو ساختارها تغییر خواص فیزیکی آن نسبت به حالت توده‌ای است. در واقع با عبور از میکروذرات به نانوذرات، دو اتفاق مهم رخ می‌دهد. اولی افزایش نسبت مساحت سطحی ذره به حجم کل ذره است. دومی ورود مقیاس ذره به حوزه اثرات کوانتومی است. با افزایش نسبت مساحت سطح ذره به حجم ذره، رفتار اتم‌های که در سطح ذره واقع شده‌اند به رفتار اتم‌های درونی غلبه پیدا می‌کنند. این اتفاق بر ویژگی ذره در تعاملات آن با مواد دیگر تاثیر می‌گذارد. برای مثال واکنش پذیری نانوذرات نسبت به حالت توده‌ای بسیار بیشتر است و به همین علت نانوذرات فلزی، به محض قرار گرفتن در معرض هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در نتیجه برای حفظ ویژگی مناسب نانوذرات و جلوگیری از واکنش بیشتر از یک پایدار کننده استفاده می‌کنند تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. این تغییر خواص فیزیکی به شدت به اندازه و شکل نانوذرات نیز وابسته است. در نتیجه با تغییراتی در شکل و اندازه نانو ساختارها می‌توان به موادی با خاصیت‌های جدید دست پیدا کرد. پس با توجه به اهمیت نانو ساختارهای فلزی مخصوصاً نانوذرات بیسموت، یافتن یک روش سنتز موفق که ویژگی‌های جدیدی را به همراه داشته باشد، ضروری است.

به منظور تامین انرژی لازم جهت تخلیه الکتریکی از منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی با قابلیت ایجاد ولتاژ تا ۱۵ kV و جریان ۳۰ mA استفاده شد. برای تولید پلاسما، دستگاه جت پلاسمایی طراحی گردید. اجزای مختلف جت پلاسمایی و سامانه در شکل طر حواره (1b) نشان داده شده است. داخل دستگاه جت پلاسمایی، لوله‌ای شیشه‌ای با قطر ۱ mm وجود دارد که یکی از الکترودها در مرکز این لوله شیشه‌ای قرار دارد و سر منفی جریان منبع ولتاژ به آن وصل شده است. الکتروود دوم در خارج جت پلاسما قرار گرفته است. با استفاده از شیلنگی که از بالا به جت پلاسمایی وصل است، گاز آرگون به داخل لوله شیشه‌ای واقع در داخل دستگاه جت پلاسمایی دمیده می‌شود. با استفاده از دستگاه جت پلاسما می‌توان به روش تخلیه سد دی الکتریکی پلاسمای سرد تولید کرد. دمای یونی پلاسمای ایجاد شده در محدوده دمای اتاق است و همچنین قابلیت تولید در فشار اتمسفری را دارد. در مراحل تخلیه جت پلاسمایی، چون الکترودها و تخلیه توسط یک سد دی الکتریکی از هم جدا شده‌اند خوردگی و حکاکی الکتروود اتفاق نخواهد افتاد. الکترودها نیز یکی از قسمت‌های مهم سامانه هستند. عامل‌های مختلفی در انتخاب الکترودها اهمیت دارند که می‌توان به جنس، نحوه قرارگیری و فاصله الکترودها از یکدیگر اشاره کرد. الکترودهای بکار رفته اگر از ماده‌ای با پتانسیل سطحی کم باشد، در فرآیند تخلیه تکه‌هایی از الکترودها جدا شده در نتیجه آزمایش را با مشکل مواجه خواهد کرد، به همین سبب جنس الکترودها را استیل ضدزنگ انتخاب کردیم. به منظور ثابت نگه داشتن فاصله دستگاه جت پلاسمایی نسبت به سطح محلول در طول فرآیند آزمایش و قابل تنظیم بودن آن برای تغییر این فاصله، یک پایه متحرک طراحی و دستگاه جت روی این پایه قرار گرفت. اگر فاصله بین جت و محلول در طول فرآیند آزمایش ثابت نماند، باعث می‌شود که تخلیه الکتریکی ایجاد شده پایدار نماند و همراه با ایجاد جرقه باشد که در حقیقت باریکه الکترونی پر انرژی از الکترون‌ها است که می‌تواند سبب ایجاد ذرات درشت شود. از یک لوله

ایجاد تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز به جای فاز مایع-مایع به منظور رفع مشکل خوردگی الکترودها است. در واقع، در مراحل تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز، الکترودها توسط یک سد دی الکتریکی از هم جدا شده‌اند و یکی از الکترودها داخل مایع و دیگری بیرون مایع است، در نتیجه خوردگی و حکاکی الکترودها اتفاق نخواهد افتاد. شعیب و همکاران [۲۷] در سال ۲۰۲۰ با استفاده از روش تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز به سنتر نانوذرات نقره پرداختند و موفق به سنتر نانوذراتی با اندازه متوسط ۵۰ nm گردیدند. یو و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۲۲ با استفاده از این روش به سنتر نانوذرات اکسید آهن پرداخته و تولید نانوذرات زیر ۲۰ nm را گزارش دادند. هدف ما در این پژوهش این است که از طریق روش کارآمد الکتروولیز نیترات بیسموت با تخلیه الکتریکی جت پلاسمایی در فاز مایع-گاز، برای اولین بار سنتر نانوذرات کروی بیسموت را انجام دهیم. برای این منظور ابتدا با طراحی و ساخت سامانه تخلیه الکتریکی جت آرگون، به سنتر نانوذرات بیسموت در آب دیونیزه پرداخته خواهد شد. سپس، با افزودن آب دیونیزه و امتحان غلظت‌های مختلف از محلول نمک نیترات بیسموت، حالت بهینه برای تولید نانوذرات بیسموت را تعیین کرده و با مشخصه‌یابی محلول کلوئیدی تولید شده، شکل و اندازه نانوذرات بیسموت سنتزی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

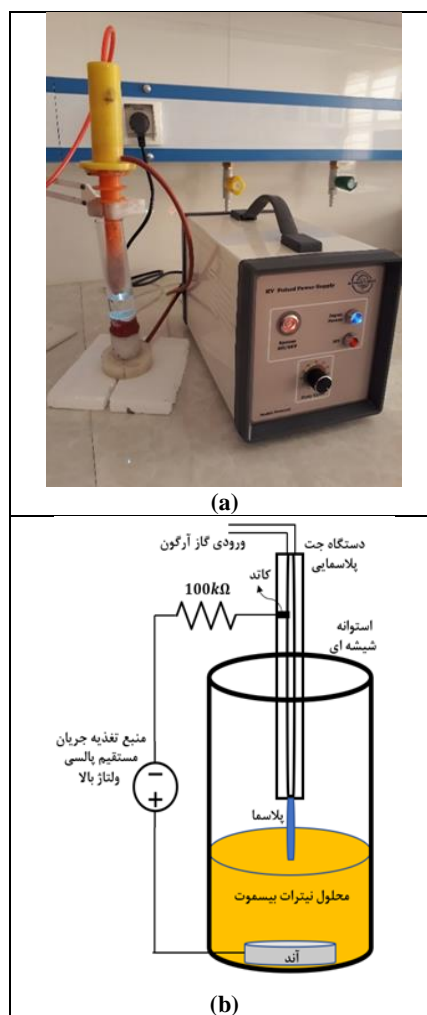
۲- فعالیت‌های تجربی

نیترات بیسموت ۵ آبه (Loba Chemie, $\geq 98.83\%$)، اسید استیک گلاسیال (Mojallali, $\geq 99.0\%$) و آب دیونیزه. سامانه تخلیه الکتریکی که ما به منظور ایجاد پلاسما و سنتر نانوذرات بیسموت استفاده کرده‌ایم، در شکل (1a) نشان داده شده است. این سامانه از شش بخش اساسی شامل: منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) پالسی، دستگاه جت پلاسمایی، الکترودها، نگهدارنده دستگاه جت پلاسمایی، محفظه شیشه‌ای و گاز آرگون تشکیل شده است.

مغناطیسی به مدت ۳۰ min و سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه ترکیب گردید تا محلول همگن و شفاف بدست آید. در نهایت، برای سنتز نانوذرات بیسموت، ۱۰ mL از محلول بدست آمده را داخل استوانه شیشه‌ای ریخته و آن را به مدت ۵ min تحت تخلیه الکتریکی پلاسما قرار دادیم. تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز اتفاق می‌افتد. با روشن کردن منبع تغذیه، بین الکترودها پلاسما ایجاد شده و جریان الکتریکی برقرار می‌شود و این به نوبه خود سبب می‌شود که الکترون‌ها از الکتروود داخل استوانه شیشه‌ای به سمت الکتروود جت پلاسما سوق پیدا کنند. با برخورد الکترون‌ها به یون‌های مثبت بیسموت، یون‌های مثبت خنثی شده و در سطح محلول تجمع پیدا می‌کنند که به دلیل وجود اثر نیروهای بین مولکولی، ذرات بیسموت با اندازه‌های بزرگتر از ابعاد اتمی ایجاد می‌شود و موجب می‌شود که محلول سوسپانسیون که حاوی ذرات کلئیدی بیسموت است، داشته باشیم. در ادامه به منظور رسیدن به حالت بهینه، با افزودن آب دیونیزه با نسبت‌های مختلف به محلول نمک بیسموت، سنتز نانوذرات برای غلظت‌های مختلف تکرار گردید. مشاهده شد، با افزودن آب دیونیزه با نسبت ۹ به ۱ به محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آب، حالت بهینه برای سنتز نانوذرات بیسموت بدست آمد.

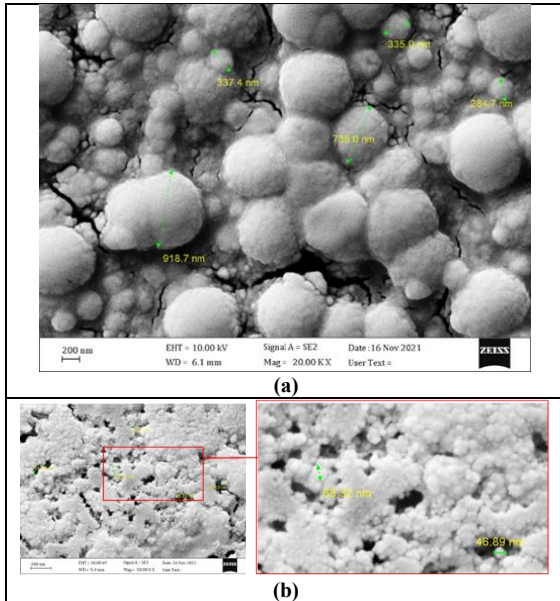
در نهایت، به منظور بررسی شکل و اندازه نانوذرات بیسموت سنتز شده به مشخصه‌یابی محلول کلئیدی تولید شده پرداخته شد. برای این منظور، ابتدا با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) شرکت ZEISS آلمان-مدل Sigma VP از نمونه تصویربرداری و شکل و اندازه نانوذرات بیسموت بدست آمد. سپس با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS یا EDX) به تجزیه و تحلیل ساختاری نمونه پرداخته شد. با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Visible) شرکت Shimadzu مدل UV-1650PC برای بررسی خواص نوری نانوذرات بیسموت سنتز شده استفاده گردید. در نهایت، با استفاده از دستگاه Horiba آنالیز پراکندگی نور دینامیکی

شیشه‌ای از جنس کوارتز با قطر ۳ cm و ارتفاع ۱۰ cm به منظور نگهداری محلول استفاده کردیم. همان‌طور که در شکل (۱b) مشخص است، الکتروود دوم پایین این لوله شیشه‌ای قرار می‌گیرد و سر مثبت منبع ولتاژ بالا به این الکتروود وصل می‌شود.



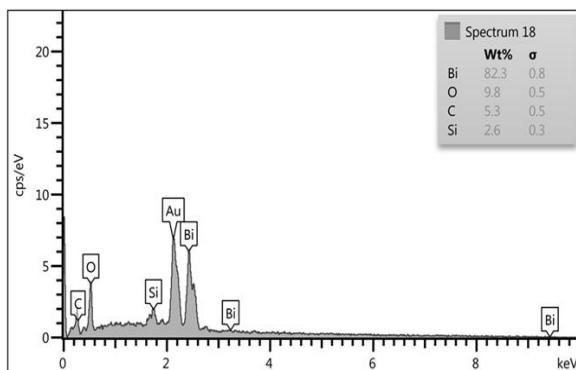
شکل ۱: (a) سامانه تخلیه الکتریکی در فاز گاز-مایع و (b) طرح شماتیک سامانه.

به منظور سنتز نانوذرات بیسموت در محیط آبی از محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آب استفاده شد. جهت آماده‌سازی محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آب، ابتدا ۱/۹۴ g نیترات بیسموت ۵ آب، ۴ mL اسید استیک و ۳۶ mL آب دیونیزه را داخل ارلن ریخته و به مدت ۵ min داخل حمام فراصوت قرار داده شد [۳۴]. سپس با استفاده از دستگاه هم‌زن



شکل ۲: تصویر حاصل از FESEM مربوط به سنتز نانوذرات بیسموت به وسیله تخلیه الکتریکی جریان مستقیم پالسی در آب دیونیزه مربوط به (a) محلول با $g \ 1/94$ نیترات بیسموت ۵ آبه، $mL \ 4$ اسید استیک و $mL \ 36$ آب دیونیزه و (b) حالت بهینه (افزودن آب دیونیزه با نسبت ۹ به ۱ به محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آبه).

به منظور آنالیز ساختاری و ویژگی‌های شیمیایی، همچنین بررسی ناخالصی موجود در نمونه سنتز شده مربوط به حالت بهینه می‌توان از EDS (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) استفاده کرد. در شکل (۳) نمودار آنالیز EDS نمونه آورده شده است که بیشینه‌های شناسایی شده نشان‌دهنده حضور Au (طلا) که به دلیل پوشش دهی نمونه برای تست استفاده شده است، Si (سیلیسیم) بخاطر استفاده از لام شیشه‌ای به عنوان زیر لایه نمونه، O (اکسیژن) و Bi (بیسموت) است.



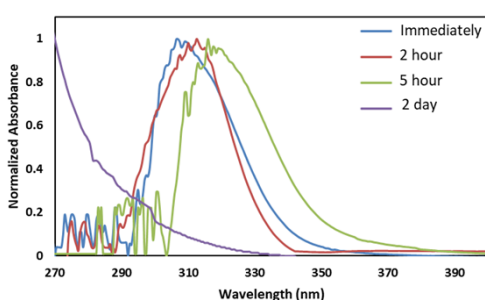
شکل ۳: طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه مربوط به حالت بهینه.

(DLS) روی نمونه انجام شد و اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات موجود در محلول مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

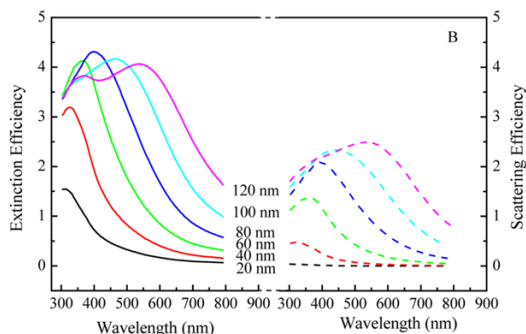
۳- نتایج و بحث

برای مطالعه اندازه و شکل نانوذرات سنتز شده، از نمونه‌های بدست آمده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تصویربرداری شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، بعد از سنتز نانوذرات بیسموت داخل آب دیونیزه به روش تخلیه الکتریکی، به اندازه یک قطره از نمونه‌های بدست آمده روی لام شیشه‌ای چکانده و با یک لایه بسیار نازک از طلا لایه‌نشانی شدند. با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی که در شکل (۲) نشان داده شده است، اندازه و ریخت نانوذرات بیسموت سنتز شده در آب دیونیزه بدست آمد. شکل (۲a) نانوذرات سنتز شده مربوط به محلول با $g \ 1/94$ نیترات بیسموت ۵ آبه، $mL \ 4$ اسید استیک و $mL \ 36$ آب دیونیزه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات سنتز شده به شکل کروی هستند. همچنین به دلیل غلظت بالای محلول، نانوذرات با اندازه‌های خیلی بزرگ در حدود $300 \ nm$ الی $500 \ nm$ تشکیل شده‌اند. برای بهینه کردن نانوذرات بیسموت سنتز شده، این بار آب دیونیزه را با نسبت‌های مختلف به محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آبه افزوده و به سنتز نانوذرات بیسموت با غلظت‌های مختلف محلول نمک نیترات بیسموت پرداخته شد. مشاهده شد با افزودن آب دیونیزه با نسبت ۹ به ۱ به محلول نمک نیترات بیسموت ۵ آبه، حالت بهینه برای سنتز نانوذرات بیسموت بدست آمد که در شکل (۲b) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تصاویر بدست آمده نشان می‌دهد که اندازه ذرات در محدوده نانومقیاس است و ذرات کروی شکل هستند و با اندازه ۴۲ تا $68 \ nm$ توزیع شده‌اند. با مقایسه شکل‌های (۲a) و (۲b) با یکدیگر نتیجه می‌شود که با رقیق کردن غلظت نمونه، می‌توان نانوذرات کروی با اندازه کوچکتر سنتز کرد.

دارد. وانگ و همکاران [۳۵] خواص اپتیکی نانوذرات بیسموت با اندازه‌های مختلف را به صورت تجربی بررسی کرده و پیک پلاسمونی نانوذرات بیسموت با اندازه‌های ۲۰ nm الی ۱۲۰ nm را بدست آورده‌اند که در شکل (۵) نشان داده شده است. با مقایسه پیک پلاسمونی شکل (۴) که در ۳۰۷ nm رخ داده است با منحنی‌های شکل (۵)، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه نانوذرات سنتز شده در حدود ۴۰ nm است.



شکل ۴: طیف جذب مرئی-فرابنفش کلئوئید نانوذرات بیسموت سنتز شده توسط تخلیه الکتریکی جریان مستقیم پالسی در آب دیونیزه برای نمونه حالت بهینه.



شکل ۵: (چپ) بازده خاموشی (راست) بازده پراکندگی کلئوئید نانوذرات بیسموت با قطر ۲۰ nm، ۴۰ nm، ۶۰ nm، ۸۰ nm، ۱۰۰ nm و ۱۲۰ nm سنتز شده در محلول توسط وانگ و همکاران [۳۵].

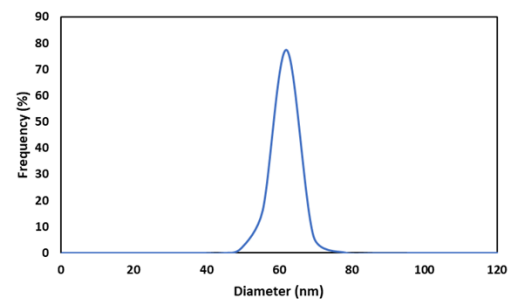
با استفاده از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی توزیع اندازه نانوذرات موجود در نمونه محلول را می‌توان تعیین کرد. هدف ما این است که با استفاده از این روش اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات موجود در نمونه حالت بهینه را بدست آوریم. اندازه‌ای که با استفاده از این روش بدست می‌آید به غلظت و نوع یون‌های موجود در محلول و ساختار

برای مطالعه خواص نوری نانوذرات بیسموت سنتز شده در آب دیونیزه مربوط به نمونه حالت بهینه، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش، از کلئوئید حاوی ذرات بیسموت طیف جذب بدست آمد. برای این هدف، مایع قبل از سنتز را مرجع قرار داده و در نهایت طیف جذب کلئوئید حاوی ذرات بیسموت را در محدوده ۲۰۰ nm تا ۱۰۰۰ nm بدست آوردیم. داده‌های بدست آمده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش برای طیف جذب نانوذرات سنتز شده با نرم‌افزار اکسل رسم و تحلیل شدند. به دلیل تشدید پلاسمون سطحی که ایجاد می‌شود، نانوذرات فلزی در یک طول موج مشخصی، یک بیشینه را نشان می‌دهند. نظریه مای نشان می‌دهد که ناحیه تشدید پلاسمون سطحی به جنس نانوذرات، اندازه نانوذرات و همچنین به خاصیت دی‌الکتریک محیط پیرامون نانوذرات به شدت وابسته است. شکل (۴) نتیجه آزمایش UV-Vis روی نمونه مورد آزمایش ما را نشان می‌دهد که طیف جذب نوری در بازه‌های زمانی مختلف بلافاصله پس از سنتز، ۲ h، ۵ h و ۲ day پس از سنتز اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است بیشینه مقدار با گذر زمان یک انتقال به قرمز داشته است که نشان می‌دهد نانوذرات با گذشت زمان تجمع پیدا کرده و اندازه آن‌ها بزرگتر می‌شود. همچنین، نمونه رفته رفته شروع به اکسید شدن می‌کند و سطح نانوذرات بیسموت بر اثر واکنش با آب با طی زمان اکسید می‌گردد. بعد از اکسید شدن کامل سطح نانوذرات، بیشینه طیف جذب نوری حذف می‌شود. بیشینه مقدار مربوط به منحنی طیف جذب بلافاصله بعد از سنتز، در طول موج ۳۰۷ nm اتفاق افتاده است. برای نانوذرات کروی که بسیار کوچکتر از طول موج نور باشند یک میدان الکترومغناطیسی با فرکانس معین باعث ارتعاش دسته جمعی الکترون‌های آزاد فلز در نانوذره می‌شود. این ارتعاش تحت عنوان تشدید پلاسمون سطحی نامیده می‌شود. برای نانوذرات فلزی فرکانس تشدید در محدوده مرئی قرار دارد و به عوامل مختلفی مثل اندازه، شکل نانوذره، ویژگی‌های دی‌الکتریک محیط اطراف ذره و برهم کنش‌های ذرات با یکدیگر بستگی

الکترودها، فاصله آن‌ها افزایش یافته و نیازمند تنظیم دوباره است. راه‌حل این مسئله، ایجاد تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز به جای فاز مایع-مایع بود. در واقع، در مراحل تخلیه الکتریکی در فاز مایع-گاز، الکترودها توسط یک سد دی‌الکتریک از هم جدا می‌شوند و یکی از الکترودها داخل مایع و دیگری بیرون مایع قرار می‌گیرد، در نتیجه خوردگی و حکاکی الکترودها اتفاق نمی‌افتد. سنتر نانوذرات بیسموت با تخلیه الکتریکی جریان مستقیم پالسی در فاز مایع-مایع توسط هاشمی و همکاران [۱۹] انجام شده و سنتر نانوذرات اکسید بیسموت در اندازه ۱۸ nm الی ۵۹ nm را گزارش دادند. با این حال، کاری در زمینه سنتر نانوذرات بیسموت با تخلیه الکتریکی جریان مستقیم پالسی در فاز مایع-گاز انجام نیافته بود و در این پژوهش برای اولین بار انجام شد.

در این مقاله با طراحی و ساخت یک سامانه تخلیه الکتریکی جت پلاسمایی در آب دی‌یونیزه، برای غلظت‌های مختلف محلول نمک نترات بیسموت، نانوذرات بیسموت سنتز شده و غلظت بهینه بدست آمد. اندازه و شکل ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. نتایج این آنالیز نشان داد که برای غلظت بهینه، نانوذرات بیسموت کروی با اندازه ۴۶ nm تا ۶۸ nm در نمونه تشکیل شده است. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش حالت بهینه یک بیشینه مقدار در طول موج ۳۰۷ nm داشت، که نشان می‌دهد نانوذرات بیسموت سنتز شده است. برای نانوذرات کروی که بسیار کوچکتر از طول موج نور باشند یک میدان الکترومغناطیسی با فرکانس معین باعث ارتعاش دسته‌جمعی الکترون‌های آزاد فلز در نانوذره می‌شود. این ارتعاش تحت عنوان تشدید پلاسمون سطحی نامیده می‌شود. برای نانوذرات فلزی فرکانس تشدید در محدوده مرئی قرار دارد و به عوامل مختلفی مثل اندازه، شکل نانوذره، ویژگی‌های دی‌الکتریک محیط اطراف ذره و برهمکنش‌های ذرات با یکدیگر بستگی دارد. وانگ و همکاران [۳۵] خواص اپتیکی نانوذرات بیسموت با اندازه‌های مختلف را به صورت تجربی بررسی کرده و پیک پلاسمونی نانوذرات بیسموت با اندازه‌های

سطحی ذرات نیز وابسته است. به همین علت اندازه ذرات بدست آمده با این روش امکان دارد بزرگتر از اندازه بدست آمده توسط سایر روش‌های آنالیز باشد. محلول بدست آمده را بعد از سنتر نانوذرات به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوتی قرار گرفت، سپس با استفاده از دستگاه آنالیز پراکندگی نور توزیع اندازه نانوذرات موجود در محلول مورد آنالیز قرار گرفت. نمودار توزیع اندازه نانوذرات در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که از آنالیز DLS مشخص است، اندازه نانوذرات بین ۵۵ nm تا ۷۷ nm توزیع شده است و اندازه متوسط هیدرودینامیکی نانوذرات ۶۲ nm است. اندازه بدست آمده از آنالیز DLS نسبت به اندازه بدست آمده با آنالیز FESEM کمی بزرگتر است، که انتظار چنین حالتی را داشتیم. نمی‌توان نتایج این دو آنالیز را به صورت مستقیم با یکدیگر مقایسه کرد. همان‌طور که اشاره کردیم، شرایط محیطی بر اندازه هیدرودینامیکی بدست آمده تاثیر گذاشته و بزرگتر از اندازه واقعی نشان می‌دهد.



شکل ۶: نمودار اندازه قطر نانوذرات موجود در محلول بر حسب توزیع آن‌ها با استفاده از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS) برای نمونه حالت بهینه.

۴- نتیجه گیری

سنتر نانوذرات با تخلیه الکتریکی جریان مستقیم پالسی در فاز مایع-گاز، یک روش کم هزینه، سریع و با بازدهی بالا است. همان‌طور که اشاره شد، در روش تخلیه قوس الکتریکی در فاز مایع-مایع هر دو الکتروود داخل مایع قرار می‌گیرند و در طول فرآیند تشکیل پلاسمای، خوردگی الکترودها اتفاق می‌افتد. در نتیجه بعد از مدت زمان کوتاهی به دلیل خوردگی

- [12] K.H. Tseng, M.Y. Chung, C.Y. Chang, *Nanomaterials*, **7**, 2017, 133.
- [13] P.E. Das, A.F. Majdalawieh, I.A. Abu-Yousef, S. Narasimhan, P. Poltronieri, *Materials*, **13**, 2020, 876.
- [14] Z. Rouhani, J. Karimi-Sabet, M. Mehdipourghazi, A. Hadi, A. Dastbazd, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **11**, 2019, 100198.
- [15] Y. He, Z. Wang, L. Ma, L. Zhou, Y. Jiang, J. Gao, *Royal Society of Chemistry*, **10**, 2020, 27697.
- [16] A.Y. Aguilera, G. Krepper, M.S.D. Nezio, *Journal of Cluster Science*, **33**, 2022, 1417.
- [17] M. Farajimotlagh, R. Poursalehi, M. Aliofkhaezai, *Ceramics International*, **43**, 2017, 7717.
- [18] N. Khatoon, H.M. Yasin, M. Younus, W. Ahmed, N.U. Rehman, M. Zakaullah, M.Z. Iqbal, *AIP Advances*, **8**, 2018, 015130.
- [19] E. Hashemi, R. Poursalehi, H. Delavari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **89**, 2019, 51.
- [20] D. Zhang, Y. Tang, C. Zhang, Q. Dong, W. Song, Y. He, *Nanomaterials*, **11**, 2021, 3138.
- [21] P.K. Singh, P. Kumar, A.K. Das, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **89**, 2019, 199.
- [22] N.R. Haghighi, R. Poursalehi, *Applied Nanoscience*, **9**, 2019, 411.
- [23] E. Wongrat, S. Wongkrajang, A. Chuejetton, C. Bhoomanee, S. Choopun, *Materials Research Innovations*, **23**, 2019, 66.
- [24] L.N. Nthunya, L. Gutierrez, S. Derese, E.N. Nxumalo, A.R. Verliefe, B.B. Mamba, S.D. Mhlanga, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **94**, 2019, 2757.
- [25] S. Kim, Y. Park, S. Jung, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **38**, 2021, 885.
- [26] A. Ziashahabi, R. Poursalehi, N. Naseri, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **72**, 2017, 128.
- [27] U. Shuaib, T. Hussain, R. Ahmad, M. Zakaullah, F.E. Mubarik, S.T. Muntaha, S. Ashraf, *Materials Research Express*, **7**, 2020, 035015.
- [28] J. Yu, B. Wang, Q. Lu, L. Xiao, X. Ma, Y. Feng, Y. Qian, *Electrochimica Acta*, **427**, 2022, 140843.
- [29] D.V. Smovzh, A. Kostogrud, S.Z. Sakhapov, A.V. Zaikovskii, S.A. Novopashin, *Carbon*, **112**, 2017, 97.
- [30] N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 2017, 424005.
- [31] Y.Z. Vassilyeva, D.S. Butenko, S. Li, W. Han, A.Y. Pak, *Materials Chemistry and Physics*, **254**, 2020, 123509.
- [32] S.B. Tharchanaa, K. Priyanka, K. Preethi, G. Shanmugavelayutham, *Materials Technology*, **36**, 2021, 97.
- [33] I.I. Fairushin, A.I. Saifutdinov, A.O. Sofronitskiy, *High Energy Chemistry*, **54**, 2020, 150.
- [34] S. Boughdachi, Y. Badali, Y. Azizian-Kalandaragh, S. Altindal, *Journal of Electronic Materials*, **47**, 2018, 6945.
- [35] Z. Wang, C. Jiang, R. Huang, H. Peng, X. Tang, *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 2014, 1155.

مختلف را بدست آورده‌اند. با مقایسه پیک پلاسمونی که در ۳۰۷ nm رخ داده است با پیک پلاسمونی بدست آمده توسط وانگ و همکاران، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه نانوذرات سنتز شده در حدود ۴۰ nm است. با گذشت زمان این بیشینه به سمت طول موج‌های بالاتر جابجا می‌شود که به دلیل تجمع نانوذرات و تبدیل به حالت توده‌ای است. در نهایت با استفاده از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی اندازه متوسط هیدرودینامیکی ذرات ۶۲ nm بدست آمد. نتایج این تحقیق یک فرآیند سبز و سریع به منظور سنتز نانوذرات بیسموت را فراهم می‌آورد.

مراجع

- [1] C. Gomez, G. Hallot, S. Laurent, M. Port, *Pharmaceutics*, **13**, 2021, 1793.
- [2] M. Griffith, H. Li, M.V. Werrett, P.C. Andrews, H. Sun, *Chemical Society Reviews*, **50**, 2021, 12037.
- [3] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **53**, 2019, 101174.
- [4] A.V. Nikam, B.L.V. Prasad, A.A. Kulkarni, *CrystEngComm*, **20**, 2018, 5091.
- [5] S.S. Salem, A. Fouda, *Biological Trace Element Research*, **199**, 2021, 344.
- [6] F.K. Alsammaraie, W. Wang, P. Zhou, A. Mustapha, M. Lin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **171**, 2018, 398.
- [7] N. Jayarambabu, A. Akshaykranth, T.V. Rao, K.V. Rao, R.R. Kumar, *Materials Letters*, **259**, 2020, 126813.
- [8] A. Kumar, A. Mandal, A.R. Dixit, A.K. Das, *Materials and Manufacturing Processes*, **33**, 2018, 986.
- [9] K. Ponappa, S. Aravindan, P.V. Rao, J. Ramkumar, M. Gupta, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **46**, 2010, 1035.
- [10] M. Hourmand, A.A. Sarhan, S. Farahany, M. Sayuti, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **101**, 2019, 2723.
- [11] K.H. Tseng, C.Y. Chang, M.Y. Chung, T.S. Cheng, *Nanotechnology*, **28**, 2017, 465701.