

نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/نقره: تهیه و بررسی خواص نوری

افسانه لطیفی^۱، مجید رشیدی هویه^۱، حمیدرضا شاطریان^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

چکیده - در این تحقیق، ابتدا نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با سیلیکا به روش همرسوبی و به صورت تک‌ظرفی تهیه شد. سپس روی این نانوذرات، نقره از طریق احیای شیمیایی، در دوره‌های زمانی مختلف، پوشش دهی شد. مشخصه‌یابی ساختاری، به کمک XRD و FTIR به خوبی بیانگر تشکیل نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/نقره بود. به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌های تهیه شده، طیف جذبی آنها در ناحیه فرابنفش-مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش ضخامت پوشش نقره‌ای، قله‌ی جذب وابسته به تشدید پلاسمون سطحی به سمت طول‌موج‌های کوتاه جابه‌جا می‌شود و دامنه آن نیز افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: «تشدید پلاسمون سطحی»، «مغناطو-پلاسمونیک»، «نانوذرات مگنتیت/سیلیس/نقره».

Magnetite/Silica/Silver Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties

Afsaneh Latifi¹, Majid Rashidi Huyeh¹, Hamid Reza Shaterian²

¹ Department of physics, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

² Department of chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Abstract- In this study, first the magnetite nanoparticles encapsulated by silica were synthesized by one-pot co-precipitation method. These Magnetite/silica nanoparticles were then covered by a silver shell through chemical reduction with different reduced time durations. Structures were characterized with XRD and FT-IR, which confirmed the formation of magnetite/silica/silver nanoparticles. In order to study the optical properties of samples, were evaluated their absorbance spectra in UV-Vis domain. The results showed that by increasing silver shell thickness, the absorption pic, related to surface plasmon resonance, shift to short wavelength and its amplitude increases.

Keywords: "Magneto-plasmonic", "Magnetit/silica/silver nanoparticles", "Surface plasmon resonance"

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوذرات هسته/پوسته شامل یک هسته مغناطیسی و پوسته‌ای از جنس فلز نجیب، مورد توجه گرفته‌اند [۱، ۲]. در حقیقت خواص نوری این نانوذرات عمدتاً وابسته به پدیده تشدید پلاسمون سطحی ناشی از حضور فلز نجیب است. از طرفی، به علت وجود یک هسته مغناطیسی، خواص مغناطی-نوری این گونه نانوساختارها دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند. به همین دلیل این مواد برای کاربردهای متعددی از جمله ادوات اپتیکی، پزشکی، حسگرهای نوری پیشنهاد شده‌اند. با توجه به حساسیت و ناپایداری شیمیایی نانوذرات مگنتیت، استفاده از یک پوشش مناسب مانند سیلیکا (SiO_2) روی سطح نانوذرات مگنتیت می‌تواند باعث پایداری شیمیایی آن شود [۲، ۳]. همچنین می‌توان با کنترل ضخامت پوسته، خواص پلاسمونی نانوذرات هسته-پوسته را در طول موج‌های مختلف تنظیم کرد. به طوری که قله جذب تشدید پلاسمون سطحی در ناحیه مادون قرمز قرار گیرد [۴]. این نانوذرات به دلیل دارا بودن خواص نوری، کاتالیستی و مغناطیسی پتانسیل کاربردی بالایی در زمینه‌های پزشکی حسگرهای نوری و مغناطیسی، صنایع مواد غذایی و ساخت تجهیزات نوری ارائه می‌دهد [۱، ۲]. بنابراین با توجه به اهمیت این دسته از نانوساختارها در این تحقیق به سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ پرداخته شد. سپس تحلیل‌های ساختاری آن ارائه خواهد شد و در نهایت خواص نوری آنها مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

روش تهیه نانوذرات مگنتیت-سیلیکا/نقره

برای تهیه نانوذرات مگنتیت-سیلیکا از روش تک طرفی استفاده شد [۵]. ابتدا 0.27 گرم (1 میلی‌مول) آهن (III) کلرید شش آبه و 0.0997 گرم (0.5 میلی‌مول) آهن (II) کلرید چهارآبه به یک بالن انتقال داده شد. سپس 15 میلی لیتر آب مقطر به بالن اضافه شد و روی همزن

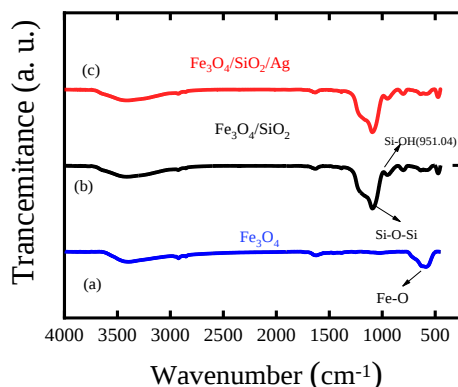
مغناطیسی با دور $4(\text{rpm})$ قرار داده شد. سپس 6 میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید به صورت قطره قطره افزوده شد. پس از آن، محلول به مدت یک ساعت در دمای اطاق به هم زده شد و سپس به مدت یک ساعت در شرایط رفلکس قرار داده شد. بدین منظور بعد از رفلکس، 10 میلی لیتر اتانول به مخلوط حاوی نانوذرات اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای 40 درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس 1 میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکا به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از 24 ساعت، که مخلوط هم زده شد، نانوذرات پوشیده شده با سیلیکا توسط آهنربای خارجی جمع آوری و با اتانول شستشو داده شد. در نهایت ماده جمع‌آوری شده در دمای 100 سانتیگراد به مدت 12 ساعت خشک شد. جهت پوشش‌دهی نانوذرات توسط نقره، 0.5 گرم از نانوذرات مگنتیت/سیلیکا به 30 میلی لیتر نیترات نقره آمونیایی 0.1 مولار اضافه و به مدت نیم ساعت التراسونیک شد. مخلوط به مدت 24 ساعت دیگر با دور $30(\text{rpm})$ همزده شد. پس از جمع آوری و شستشوی نانوذرات، 30 میلی لیتر گلوکز 0.5 مولار به مخلوط اضافه شد و به مدت یک ساعت در حمام آب گرم روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. نهایتاً نانوذرات توسط یک آهن ربای خارجی جمع آوری، شستشو و خشک شدند (نمونه S1). همین مراحل برای سه نمونه دیگر تکرار شد، با این تفاوت که مدت زمانی که نانوذرات مگنتیت/سیلیکا در محلول نیترات نقره آمونیایی قرار داده شد، به ترتیب 4 ساعت (نمونه S2)، 2 ساعت (نمونه S3) و 30 دقیقه (نمونه S4) بود. لازم به توضیح است که نمونه‌های تولید شده در دو سری انجام شده است: سری اول شامل نمونه‌های S2، S3 و S4 و نمونه S1 حاصل سری دوم سنتز می‌باشد.

نتایج و بحث

فاز و خلوص نمونه‌های به دست آمده و شناسایی ساختارهای کریستالی به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)

به نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/نقره (منحنی قرمز) و نانوذرات مگنتیت/نقره بر هم منطبق هستند [۱، ۲].

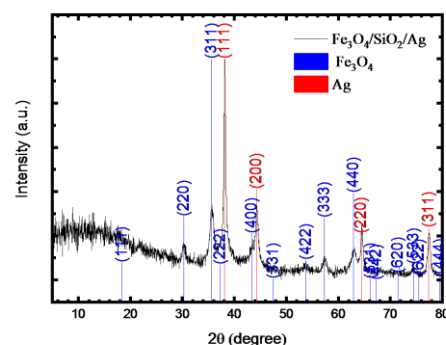
به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌های تهیه شده، طیف جذبی آنها در ناحیه UV-Vis اندازه‌گیری شد. نتایج در نمودارهای شکل ۳ آمده است. نمودارهای a و b به ترتیب بیانگر طیف جذبی نانوذرات مگنتیت و مگنتیت/سیلیکا



شکل ۲. طیف FTIR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 (منحنی آبی).
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (منحنی سیاه) و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ (منحنی قرمز)

معلق در آب هستند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در این ناحیه هیچ‌گونه جذبی برای نمونه‌های مذکور دیده نمی‌شود. نمودارهای c، d، e و f به ترتیب مربوط به نمونه‌های S4، S3، S2 و S1، شامل نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/نقره می‌باشد. طیف جذبی مربوط به S4، جذب نسبتاً شدیدی را در ناحیه UV نشان می‌دهد و سپس در طول موج‌های بالاتر مقدار نسبتاً یکنواختی را می‌توان ملاحظه کرد. در نمودارهای جذبی مربوط به نمونه‌های S3، S2 و S1 قله‌ای در ناحیه ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر وجود دارد. این قله وابسته به جذب ناشی از پلاسمون سطحی لایه نقره می‌باشد و لذا به خوبی بیانگر تشکیل لایه نقره روی سطح نانوذرات مگنتیت/سیلیکا می‌باشد. نشان داده شده است که با افزایش ضخامت لایه نقره، دامنه جذب افزایش و طول موج تشدید پلاسمون سطحی به سمت طول موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شود [6]. این رفتار را می‌توان به خوبی از مقایسه طیف جذبی نمونه‌های S2، S3 و S4 دریافت. این نمونه‌ها، که در

مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱، الگوی XRD مربوط به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ از نمونه S1 را نشان می‌دهد. طبق این شکل تمام قله‌های Fe_3O_4 مشاهده می‌شود. قله‌های متناظر با صفحات بلوری به خوبی از نظر موقعیت و شدت نسبی با قله‌های استاندارد ساختار اسپینل



شکل ۱. طیف XRD نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/نقره مربوط به نمونه S1.

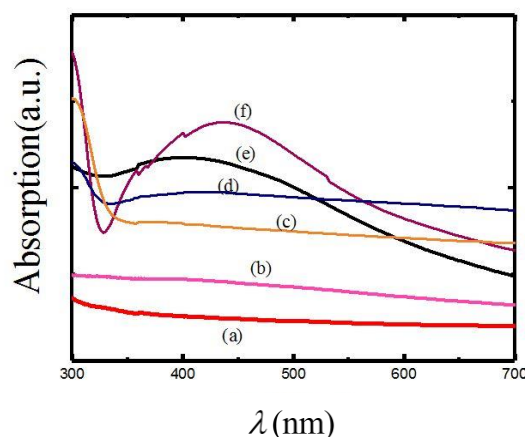
مکعبی معکوس مگنتیت مطابقت دارد. همانطور مشاهده می‌شود، علاوه بر این قله‌ها، چهار قله دیگر (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰)، (۳۱۱) مربوط به نقره، با فاز مکعبی مرکز سطحی نیز ظاهر شده است [۱، ۲]. این نتایج به خوبی بیانگر تشکیل نانوذرات مگنتیت و نانوساختارهای نقره می‌باشد. همچنین عدم وجود قله‌ی اضافه بیانگر این است که SiO_2 به شکل لایه آمورف نانوذرات مگنتیت را در برگرفته است [۱]. به منظور تشخیص نوع پیوندهای تشکیل شده، آنالیز FT-IR از نمونه‌های حاوی نانوذرات مگنتیت، مگنتیت/سیلیکا و مگنتیت/سیلیکا/نقره تهیه شد. نتایج در شکل ۲، نشان داده شده است. در نمودار مربوط به نانوذرات مگنتیت (نمودار آبی)، کمینه‌ای در 586.08cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به پیوند Fe-O است. ملاحظه می‌شود که در نانوذرات مگنتیت/سیلیکا علاوه بر کمینه مربوط به Fe-O، کمینه دیگری در 1091.97cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند Si-O-Si است (منحنی سیاه). با توجه به این حقیقت که کمینه‌های مربوط به پیوندهای نقره در ناحیه مادون قرمز جذبی واقع نیستند، طیف FT-IR مربوط

UV-Vis استفاده شد. با مقایسه منحنی‌ها در چهار بازه زمانی مختلف مشاهده شد با گذشت زمان میزان جذب تغییر کرده و بر ارتفاع قله افزوده می‌شود.

مراجع

1. H. Hu, Z. Wang, L. Pan, S. Zhao, S. Zhu, Ag-coated Fe₃O₄@ SiO₂ three-ply composite microspheres: synthesis, characterization, and application in detecting melamine with their surface-enhanced Raman scattering, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 17, pp: 7738-7742, 2010.
2. Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, J. Tu, L. Zhao, N. Li, X. Li, Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂-Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 383, No. 1, pp: 96-102, 2012.
3. D. Ma, J. Guan, F. Normandin, S. Dénoimée, G. Enright, T. Veres, B. Simard, Multifunctional nano-architecture for biomedical applications, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 7, pp: 1920-1927, 2006.
4. F. Ye, Synthesis of nanostructured and hierarchical materials for bio-applications, Thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2011.
5. K. Azizi, J. Azarnia, M. Karimi, E. Yazdani, A. Heydari, Novel Magnetically Separable Sulfated Boric Acid Functionalized Nanoparticles for Hantzsch Ester Synthesis, *Synlett*, Vol. 27, No. 12, pp: 1810-1813, 2016.
6. W. M. A. W. M. K. Nur Kamilah Mohd, Alyza A. Azmi, Synthesis and characterization of Silica- SilverCORE-SHELL NANOPARTICLES, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol. 23, pp: 290 - 299, 2019.

یک سری تهیه شده‌اند، تفاوتشان در مدت زمان پوشش‌دهی نقره می‌باشد. در نمونه S2 (مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه) پوشش نقره اصولاً بسیار ناچیز است به گونه‌ای که قله تشدید پلاسمون مشاهده نمی‌شود. به مرور که ضخامت نقره بر اثر افزایش زمان واکنش بیشتر می‌شود، قله تشدید پدیدار



شکل ۳. طیف جذبی مربوط به نانوذرات مگنتیت (منحنی a)، مگنتیت/سیلیکا (منحنی b)، مگنتیت/سیلیکا/نقره برای نمونه S4 (منحنی c)، S3 (منحنی d)، S2 (منحنی e) و S1 (منحنی f).

و به سمت طول موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. ملاحظه می‌شود که دامنه تشدید نمونه S1 نسبت به S2 بیشتر است. دلیل این امر می‌تواند به علت ضخامت بیشتر نقره در مورد نمونه S1 نسبت به S2 باشد. اما از طرفی طول موج تشدید پلاسمون سطحی نمونه S1 نسبت به S2 در طول موج‌های بالاتر قرار گرفته است. این اختلاف به علت تفاوت در ابعاد هسته مگنتیت/سیلیکا در این دو نمونه است. در حقیقت، همان گونه که اشاره شد این دو نمونه در دو سری جداگانه ساخته شده‌اند و لذا با توجه به شرایط تهیه، هسته‌های مگنتیت/سیلیکای متفاوت ایجاد شده‌است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از روش تک-ظرفی برای ساخت مگنتیت-سیلیکا استفاده شد، سپس نقره روی این نانوذرات نشانده شد. از طیف سنجی XRD و FTIR ساختار کریستالی آن‌ها بررسی شد. برای بررسی خواص نوری از طیف سنجی