



رسوب گذاری نانوچندسازه های اکسید گرافن /نقره با استفاده از جت پلاسمای غیر حرارتی

علیرضا مظلومی، مهدی شریعت*، مسعود کریمی پور و مهدی ملایی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر(عج)، رفسنجان، ایران.

چکیده: در این مقاله، نانوچندسازه های اکسید گرافن/نقره (GO/Ag) با استفاده از یک جت پلاسمای غیر حرارتی تولید شد. در این روش از یک محلول شامل نیترات نقره و اکسید گرافن (GO) به عنوان پیش ماده استفاده شد. آئروسول از قطرات محلول پیش ماده با ورود به پلازما احیا شده و کامپوزیت GO/Ag بر سطح زیرلایه رسوب گذاری شد. ساختار بلوری و ریخت شناسی نانوچندسازه های چاپ شده با کمک آنالیز پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس و طیف سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد نانوذرات نقره با ساختار بلوری مکعبی وجوه مرکز پر رسوب گذاری شده اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تایید می کند که نانوچندسازه های GO/Ag روی زیرلایه های شیشه چاپ شده است. آنالیز طیف نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس تشکیل ذرات نقره بر سطوح اکسید گرافن را تایید کرد. طیف رامان اکسید گرافن دارای باندهای ضعیف D و G در 1355cm^{-1} و 1590cm^{-1} است. شدت این باندها در کامپوزیت اکسید گرافن / نقره به شدت افزایش می یابد.

واژگان کلیدی: نانوچندسازه، نانوذرات نقره، اکسید گرافن، جت پلاسمای غیر حرارتی.

*m.shariat@vru.ac.ir

اکسیژن دار است [۸]. این گروه های عاملی شامل کربوکسیلیک و کربونیل در لبه صفحات و اپوکسی و هیدروکسیل در سطح صفحات کربنی است [۷]. وجود این عامل ها سبب می شود که لایه های GO به خوبی در حلال های قطبی مانند آب پراکنده شوند [۹]. این خاصیت آب دوستی، بستر مناسبی برای تشکیل نانوذرات فلزی در سطح GO فراهم می آورد که در نهایت منجر به شکل گیری نانوچندسازه اکسید گرافن /نقره (GO/Ag) کاربردهای زیادی از جمله پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS) و باکتری زدایی دارد [۱۰، ۱۱]. جانک و همکارانش، نشان دادند که غلظت مشخصی از نانوچندسازه GO/Ag برای از بین بردن باکتری ها و زیست لایه ها بسیار مؤثر است. آنها دریافتند که این مقدار از چندسازه اکسید گرافن /نقره باعث مسمومیت سلول های انسانی نمی شود [۱۲]. طیف رامان مولکول های متفاوت مانند اثر انگشت،

۱- مقدمه

نانوذرات نقره به دلیل ویژگی های منحصر به فرد الکتریکی، زیستی و شیمیایی به شدت مورد توجه هستند. از این نانوذرات برای ایجاد مسیرها و اتصالات رسانا در تجهیزات الکترونیکی به وفور استفاده می شود [۱، ۲]. این نانوذرات رسانا می توانند کارایی بالایی در تصویربرداری پزشکی و حسگرهای زیستی داشته باشند [۳، ۴]. همچنین، این نانوذرات به عنوان یک ضد باکتری مؤثر در پوشش تجهیزات پزشکی به کار گرفته می شود [۵، ۶]. این ذرات می توانند با مواد دیگری مانند اکسید گرافن (GO) ترکیب شوند و این ترکیب می تواند ویژگی های هر یک از اجزاء آن را بهبود ببخشد [۷]. اکسید گرافن یک لایه نازک اتمی از صفحات کربنی با پیوند sp^2 است که دارای گروه های عاملی

یک ویژگی منحصر به فرد آن مولکول است. به همین دلیل، می‌توان با استفاده از آن اطلاعات بسیار ارزشمند و دقیقی در مورد ساختار مولکول مورد نظر به دست آورد. اما طیف رامان به طور طبیعی ضعیف است [۱۳]. یکی از روش‌های تقویت رامان استفاده از SERS است. در این روش از نانوساختارهای فلزاتی مانند نقره برای تقویت طیف رامان استفاده می‌شود. گارگ و همکارانش از چندسازه GO/Ag به عنوان بستر SERS برای شناسایی مولکول‌های مواد منفجره مانند سیکلوتری متیلن تری نیترامین استفاده کردند. آنها نشان دادند با کمک این روش غلظت پایین مولکول‌های انفجاری (حتی در حد پیکو مولار) قابل تشخیص است [۱۴]. همچنین در پژوهش اخیر، از نانوساختارها GO/Ag به عنوان حسگر زیستی SERS برای بررسی مولکول‌های درون سلولی استفاده شده است [۱۵].

ویژگی‌ها و کاربردهای زیاد نانوسازه‌های GO/Ag باعث شد تا روش‌های متنوع برای تولید آنها مطرح شود [۷، ۸، ۱۶-۱۸]. این روش‌ها معمولاً با اتلاف مواد و صرف زمان و انرژی زیاد همراه است. در دهه‌های اخیر، روش‌های پلاسمایی برای تولید و رسوب‌گذاری نانو مواد بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۹، ۲۰]. محیط پلازما به دلیل دارا بودن گونه‌های فعال همچون یون‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌ها و فوتون‌های پر انرژی شرایط لازم برای پیشبرد واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی جهت رسوب‌گذاری نانو مواد در دمای پایین را فراهم می‌کند. الکترون‌های پلازما در کاهش پیش‌ماده فلزی برای تولید نانو مواد مورد نظر نقش مؤثری دارد [۲۱]. در پژوهش اخیر، برای پیش‌ماده‌های در فاز مایع دریافت شد که الکترون‌های پلازما در تماس با سطح مایع می‌توانند در آن نفوذ کنند و یون‌های فلزی محلول را به طور مستقیم احیا کنند تا در نهایت نانو مواد مطلوب تولید شوند [۲۲، ۲۳].

روش‌های رسوب‌گذاری پلاسمایی مزیت‌های فراوانی نسبت به دیگر روش‌های مرسوم دارند. در این روش‌ها تعداد مراحل فرایند رسوب‌گذاری پایین است و این فرایندها نیز در دمای پایین پیش می‌رود. این امر امکان استفاده از زیرلایه‌های حساس به دما را فراهم می‌نماید. از دیگر مزایای روش‌های پلاسمایی می‌توان به پایین بودن هزینه تولید، توان مصرفی و اتلاف مواد اولیه اشاره کرد [۲۴]. همچنین، لازم به ذکر است که روش‌های رسوب‌گذاری

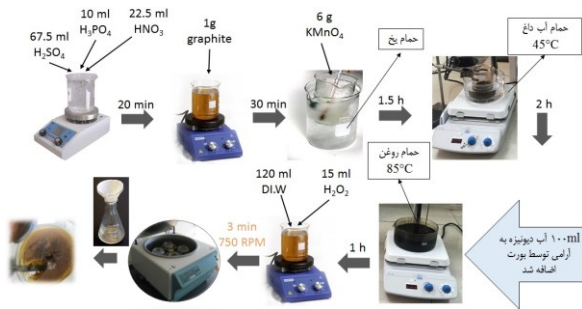
پلاسمایی به اصلاح اولیه سطح زیرلایه و پخت نهایی لایه‌ی ایجاد شده نیازی ندارد [۲۵]. روش‌های سنتی پلاسمایی برای رسوب‌گذاری نانو مواد مورد نظر نیاز به خلاء داشته اما در سال‌های اخیر، روش‌های پلاسمایی مانند جت پلاسمای غیر حرارتی که در فشار اتمسفری کار می‌کند مطرح شده است [۲۱]. در مطالعات انجام شده، از جت پلاسمای غیر حرارتی برای رسوب‌گذاری نانو ساختارهای اکسید مس، اکسید تیتانیم، اکسید قلع، اکسید گرافن کاهش یافته و نقره استفاده شده است [۲۴، ۲۶-۲۹]. در این مطالعات، نانوساختارهای مورد نظر با روش‌های دیگر تولید شده و رسوب‌گذاری و پخت آنها توسط جت پلاسمایی صورت گرفته است. هانگ و همکارانش، نانوذرات طلا را به طور مستقیم از محلول کلرو آتوریک اسید (HAuCl_4) تولید و رسوب‌گذاری کردند. آنها از این نانوذرات برای ایجاد پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی استفاده نمودند [۲۱].

در این کار، نانوسازه‌های اکسید گرافن/نقره به طور مستقیم به کمک جت پلاسمای غیر حرارتی تولید و رسوب‌گذاری می‌شود. محلول پیش ماده شامل نیترات نقره و اکسید گرافن می‌باشد که به صورت آئروسل به پلازما تزریق می‌شود و در اینجا، برای کاهش نمک نقره به هیچ ماده احیا کننده‌ای که بعضاً سمی هستند نیازی نیست. در نهایت، چندسازه مورد نظر بر سطح زیرلایه شیشه رسوب‌گذاری می‌کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این کار از مواد آزمایشگاهی شرکت مرک استفاده شد. این مواد شامل سولفوریک اسید (H_2SO_4)، فسفریک اسید (H_3PO_4)، نیتریک اسید (HNO_3)، هیدروکلریک اسید (HCl)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، گرافیت و نیترات نقره (AgNO_3) است. برای آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) از دستگاه X' Pert Pro، شرکت Panalytical استفاده شد. به منظور تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از دستگاه مدل Sigma VP شرکت ZEISS آلمان بهره گرفته شد. طیف رامان نمونه‌های با



شکل ۱: طرحواره تولید اکسید گرافن

برای آماده سازی پیش ماده مورد نیاز برای چاپ نانوجندسازهای اکسید گرافن/نقره ابتدا ۰/۰۶ گرم اکسید گرافن در ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک پروب دار قرار داده شد تا محلول کاملاً یکدستی به دست آید. همچنین به طور جداگانه ۰/۲ گرم AgNO_3 به ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه بر همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، این دو محلول با نسبت‌های متفاوت با هم ترکیب شدند. این ترکیب شامل ۶ میلی لیتر از محلول اکسید گرافن و ۷۵۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ میکرولیتر از محلول نیترات نقره که به ترتیب مربوط به نسبت‌های وزنی ۱، ۲ و ۴ از AgNO_3/GO است. در نهایت، حجم محلول به ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. این محلول پس از ۱۰ دقیقه هم خوردن به عنوان پیش ماده چندسازه GO/Ag استفاده شد.

۲-۳- روش کار

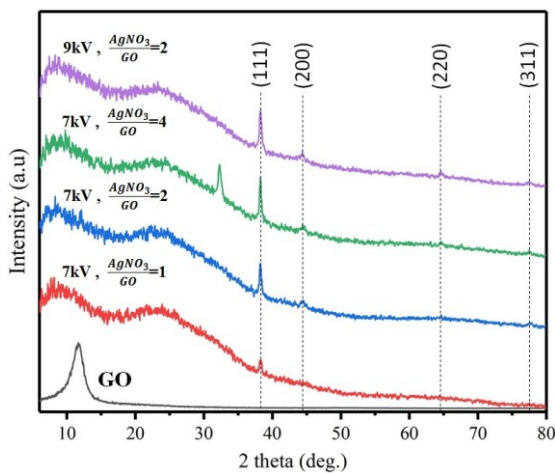
شکل ۲-الف، جت پلاسمای غیرحرارتی برای رسوب گذاری را نشان می دهد. این جت با پیکربندی تخلیه سد دی الکتریک کار می کند که دارای دو الکتروود مسی است که روی سطح لوله کوآرتز به فاصله ۱ سانتی متر از یکدیگر پیچیده شده است. این لوله کوآرتز با قطر داخلی ۲ میلی متر و قطر خارجی ۴ میلی متر به عنوان دی الکتریک در این جت پلاسمایی استفاده می شود. گاز پلازما به همراه گاز حامل آئروسول داخل این لوله کوآرتز شارش می یابد. برای تولید پلازما این الکتروودها به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا، بین ۵ تا ۱۰ کیلوولت و فرکانس کاری ۲۰ کیلوهرتز متصل می شوند و ولتاژ اعمالی به پلازما به وسیله یک پرآب ولتاژ بالا و اسیلوسکوپ اندازه گیری می شود. در این سیستم، از گاز آرگون به عنوان گاز پلازما و گاز حامل آئروسول استفاده می شود. نرخ جریان شارش گاز پلازما ۲SLPM و گاز حامل ۵SLPM می باشد.

استفاده از دستگاه XploRA Plus، شرکت HORIBA ژاپن به دست آمد.

۲-۲- تهیه پیش ماده

نخست اکسید گرافن از روش اصلاح شده هامر به دست می آید [۳۰]. برای سنتز اکسید گرافن ابتدا ۶۷/۵ میلی لیتر H_2SO_4 ، ۱۰ میلی لیتر H_3PO_4 و ۲۲/۵ میلی لیتر HNO_3 در یک بشر ریخته شد و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به خوبی مخلوط شوند. سپس، ۱ گرم پودر گرافیت به این محلول اسیدی افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم می خورد تا پودر گرافیت به خوبی با اسید خورده شود. در مرحله بعد محلول بدست آمده در حمام یخ قرار داده شد و ۶ گرم KMnO_4 به آرامی و در طی ۱/۵ ساعت به آن افزوده شد. سپس، محلول به مدت ۲ ساعت در حمامی با دمای 45°C قرار داده شد. سپس، ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه به آرامی توسط بورت به محلول افزوده شد، دمای حمام به 85°C رسانده شده و محلول به مدت ۱ ساعت نیز در این دما قرار داده شد. محلول به دست آمده در این قسمت شیرکاکائویی رنگ است. پس از اتمام این مدت ۱۵ میلی لیتر H_2O_2 و ۱۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه به طور همزمان به محلول اضافه شد، و محلول به مدت ۳ دقیقه و با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه در سانتریفیوژ قرار داده شد تا گرافیت‌هایی که واکنش نداده و خورده نشده‌اند، از محلول جدا شوند و ته ظرف رسوب کنند. این رسوبات سیاه رنگ را بیرون ریخته و محلول زرد رنگ باقی مانده از کاغذ صافی عبور داده می شود. سپس، ۴ میلی لیتر HCl با ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه رقیق شد و رسوبات اکسید گرافن به دست آمده در این محلول آماده شده ریخته و در حمام آلتراسونیک قرار داده شد، در نهایت محلول به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا اکسید گرافن از اسید جدا شود و سپس چندین بار این شست و شو تکرار شد تا جایی که PH آن بین ۵ تا ۷ قرار گیرد. رسوب نهایی در دمای اتاق خشک شد. در شکل ۱، طرحواره‌ای از فرایند تولید اکسید گرافن نشان داده شده است.

که این اتم‌های نقره نانوذرات نقره را در این قطرات شکل می‌دهند. از آنجایی که در این قطرات سطوح اکسید گرافن به عنوان یک بستر مناسب وجود دارد در نتیجه نانوذرات نقره روی آن سطوح تشکیل می‌شوند. این فرآیندها منجر به تشکیل نانوذرات نقره روی سطوح اکسید گرافن می‌شود که به اصطلاح این ماده مرکب را چندسازه می‌گویند [۱۱]. این چندسازه همراه با قطرات به سمت زیرلایه‌ای که جلوی نازل پلاسمایی قرار دارد تاییده می‌شوند. در حین فرایند نفوذ الکترون‌های پلازما در سطح قطرات، تبخیر سطحی نیز در آنها رخ می‌دهد و حجم آنها نیز کاهش می‌یابد و این باعث می‌شود که اتم‌های نقره احیا شده یکدیگر را بهتر ببینند و با یکدیگر واکنش بدهند و توده‌های چند اتمی نقره را تشکیل دهند که از به هم پیوستن این توده‌ها نانوذرات نقره تشکیل می‌شوند. این فرآیندها ممکن است بعد از اینکه قطرات به سطح زیرلایه رسیدند هنوز ادامه داشته باشد و در نهایت نانوحندسازه GO/Ag بر سطح زیرلایه تشکیل می‌شود.

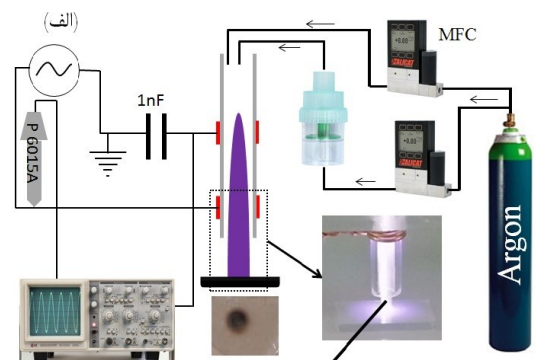


شکل ۳: نمودار پراش پرتوی ایکس برای GO خالص و GO/Ag در ولتاژ و غلظت‌های متفاوت

۳-۲- آنالیز XRD

شکل ۳ مربوط به پراش پرتوی ایکس از GO خالص و چندسازه‌های GO/Ag در شرایط متفاوت می‌باشد. نمودار XRD اکسید گرافن تولید شده به روش هامر دارای یک قله در حوالی زاویه ۲θ، ۱۱/۷° است. این قله مشخصه اکسید گرافن با ساختار بلوری (۰۰۲) است. با توجه به این زاویه می‌توان فاصله بین صفحات اکسید گرافن که در حدود ۰/۷۶ nm است را به دست

گاز حامل پس از عبور از نبولایزر پنوماتیکی، آئروسول از قطرات محلول نیترات نقره و اکسید گرافن ایجاد کرده و به گاز پلازما اضافه می‌شود و همراه با آن به لوله کوارتز جت پلاسمایی شارش می‌یابد. این گاز پس از عبور از فاصله بین دو الکتروود پلازما شده و به سطح زیرلایه شیشه تاییده می‌شود. زیرلایه تا نازل پلازما ۳ میلی‌متر فاصله دارد. سطح زیرلایه‌های شیشه پیش از لایه نشانی با استون، اتانول و آب دیونیزه به‌طور کامل تمیز و عاری از هرگونه آلودگی می‌شود.

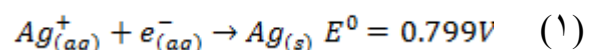


شکل ۲: الف) طرحواره‌ای از جت پلاسمایی ب) قطره معلق در پلازما

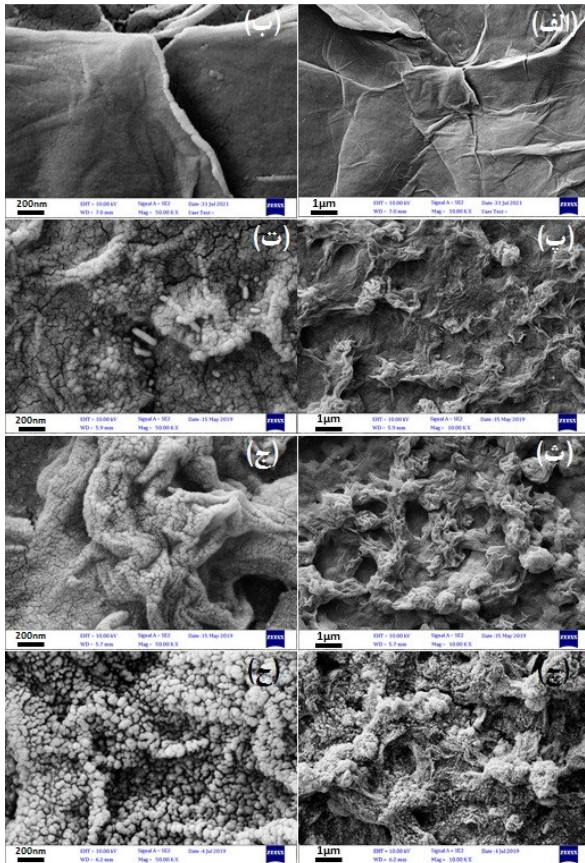
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز نانوحندسازه اکسید گرافن/نقره

محلول آماده شده شامل نیترات نقره و اکسید گرافن توسط نبولایزر به قطرات ریزی در اندازه‌های ۲ تا ۱۰ میکرومتر تبدیل می‌شود. این قطرات ریز برای مدت زمان خیلی کوتاه در پلازما معلق هستند. گونه‌های فعال پلازما بویژه الکترون‌ها به سطح قطرات معلق در پلازما برخورد می‌کنند (شکل ۲-ب) و به سطح قطرات نفوذ می‌کنند [۲۱] و یون‌های محلول نقره در سطح آنها توسط این الکترون‌ها احیا می‌شوند و اتم‌های نقره را تشکیل می‌دهند. فرایند کاهش یون‌های نقره به صورت زیر است:



افزایش زیاد غلظت یون‌های نقره در پیش‌ماده مقداری از آنها کامل احیا نمی‌شوند و به صورت غیر بلوری باقی می‌مانند [۳۲]. در شکل ۳ قله‌های پهن در زوایای 2θ کمتر از 30° مربوط به ساختار زیرلایه شیشه‌ای است. همچنین، لازم به ذکر است، هیچ قله قابل توجهی از اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته به دلیل پوشیده شدن آنها با نانوساختارهای نقره مشاهده نمی‌شود [۱۷].



شکل ۴: تصاویر FESEM در مقیاس $1\mu\text{m}$ (سمت راست) و مقیاس 200nm (سمت چپ) برای الف-ب) GO خالص و ب-ج) GO/Ag با نسبت‌های وزنی پ-ت) ۱، ۲-ج) و ۳-د) ۴.

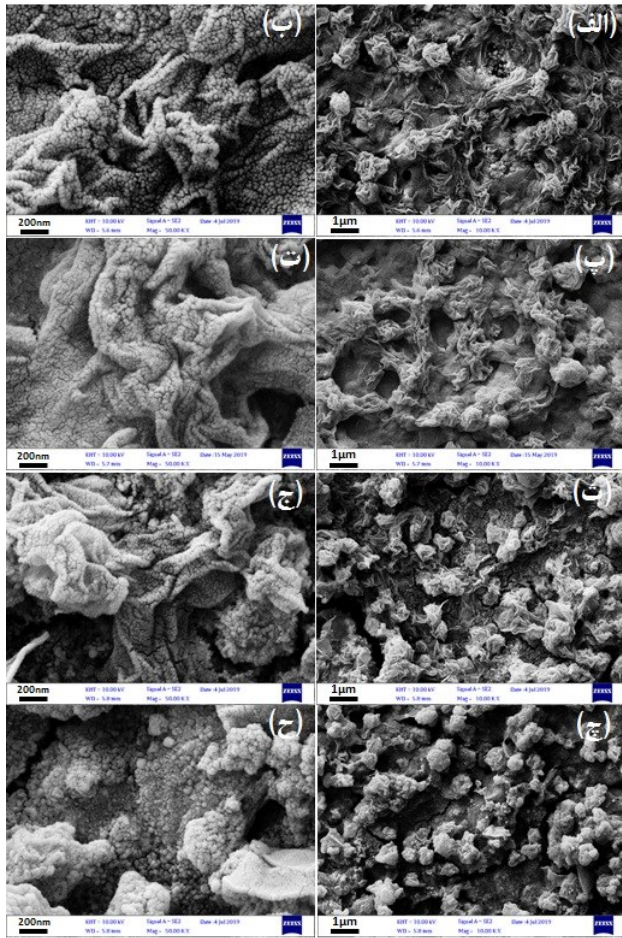
۲-۴- تصاویر FESEM و EDS-Mapping

شکل ۴ تصاویر FESEM از صفحات GO خالص و چندسازه‌هایی با نسبت وزنی ۱، ۲ و ۴ در ولتاژ اعمالی 7kV را نشان می‌دهد. در شکل ۴-الف-ب، سطوح تخت و کمی چروکیده از صفحات اکسید گرافن با ضخامت تقریبی 40nm مشاهده می‌شود. همچنین تصاویر مربوط به GO/Ag، توده‌های مچاله شده‌ای در اندازه‌های میکرومتری روی سطح زیرلایه نشان می‌دهد. از چین و چروک‌های این لایه‌های مچاله شده بر می‌آید

آورد. این عدد بسیار بزرگ‌تر از فاصله بین صفحات گرافنی در بلور گرافیت ($0/33\text{nm}$) است که این نشان از اکسایش گرافیت و تشکیل اکسید گرافن دارد [۳۱].

در الگوی XRD لایه‌های رسوب شده چندسازه اکسید گرافن/نقره قله‌های در زوایای 2θ ، $38/1^\circ$ ، $44/3^\circ$ ، $64/6^\circ$ و $77/4^\circ$ معرف صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشد (JCPDS: 04-0783). این صفحات نشان از تشکیل ساختار بلوری مکعبی وجوه مرکز پر (FCC) در نانوذرات نقره دارد. می‌توان اندازه متوسط بلورهای نقره را با استفاده از رابطه شرر به دست آورد. اندازه بلورک‌ها برای غلظت‌های ۱، ۲ و ۴ به ترتیب ۲۳، ۳۶ و 40nm به دست می‌آید. بنابراین اندازه نانوساختارهای نقره با افزایش نسبت وزنی افزایش می‌یابد. همچنین از شکل ۳ دریافت می‌شود که شدت قله‌های XRD با افزایش نسبت وزنی افزایش می‌یابد. این کاملاً بدیهی است که با افزایش غلظت نقره، چگالی یون‌های نقره در قطرات محلول افزایش می‌یابد و الکترون‌های پلاسما تعداد بیشتری از یون‌های نقره را احیا می‌کنند و باعث افزایش اندازه و تراکم نانوبلورک‌های نقره در چندسازه GO/Ag می‌شوند که در نهایت افزایش شدت قله‌های XRD را به دنبال دارد. برای نسبت وزنی ۲، شدت قله‌های صفحات بلوری در ولتاژ 9kV بیشتر از ولتاژ اعمالی 7kV می‌باشد. اندازه نانوبلورک‌ها برای ولتاژ اعمالی 9kV تقریباً برابر 35nm به دست می‌آید. اگر این مقدار را با اندازه بلورک‌ها در ولتاژ 7kV با این غلظت مقایسه کنیم مشاهده می‌شود که اندازه نانوساختارهای نقره با افزایش ولتاژ اعمالی پلاسما تغییر چندانی نمی‌کند. اما شدت قله‌های XRD با افزایش ولتاژ اعمالی افزایش می‌یابد. با افزایش ولتاژ پلاسما، انرژی و چگالی گونه‌های فعال پلاسما از جمله الکترون‌ها افزایش می‌یابد [۲۰]. این باعث می‌شود که الکترون‌ها به سطح قطرات بیشتری نفوذ کنند. در نتیجه، یون‌های بیشتری در قطرات احیا می‌شوند و تعداد نانوساختارهای تولید شده در چندسازه GO/Ag افزایش می‌یابد و شدت XRD افزایش می‌یابد در حالی که اندازه نانوبلورک‌ها به دلیل ثابت بودن غلظت یون‌های نقره در قطرات تغییر چندانی نمی‌کند.

در نسبت وزنی ۴ قله اضافی در زاویه $32/28^\circ$ مشاهده می‌شود که این مربوط به ساختارهای آمورف و نیترات نقره است که با



شکل ۵: تصاویر FESEM در مقیاس ۱μm (سمت راست) و مقیاس ۲۰۰nm (سمت چپ) برای ولتاژهای اعمالی الف-ب) ۵، پ-ت) ۷، ۸، ج-ح) ۹ کیلوولت

آنالیز طیف نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) از GO خالص و نانوجندسازهای GO/Ag با نسبت‌های وزنی متفاوت و همچنین ولتاژ اعمالی متفاوت گرفته شده است. نتایج EDS به طور خلاصه در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: نسبت وزنی عناصر برای نمونه‌های متفاوت

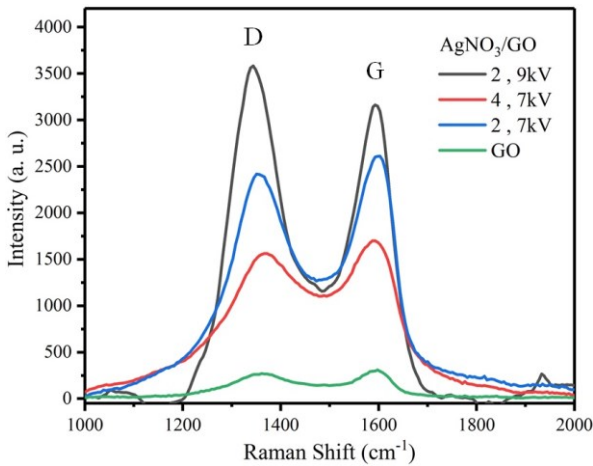
AgNO ₃ /GO				GO	عناصر
۴	۲	۱			
۷kV	۹kV	۷kV	۷kV		
۹۰	۶/۸۷	۳/۷۸	۶/۵۴	-	Ag
۹/۷	۶/۹	۴/۱۶	۳۲	۶۹/۴	C
۱/۲	۸/۲	۳/۵	۴/۱۳	۳۰/۶	O

همان‌طور که از این جدول پیداست در صد وزنی عنصر نقره با افزایش نسبت وزنی نیترات نقره و همچنین با افزایش ولتاژ اعمالی پلاسما، افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد نانوذرات نقره‌ی بیشتری تشکیل شدند. این یک نتیجه بدیهی است که با افزایش

که این توده‌ها از مچاله شدن سطوح گرافنی حاصل شده است. اگر به سطح این توده‌های مچاله شده با دقت بیشتری نگاه شود، نانوذراتی مشاهده می‌شود که مربوط به نانوساختارهای نقره می‌باشند. همان‌طور که در این تصاویر مشهود است با افزایش نسبت وزنی، تراکم و اندازه نانوذرات نقره روی سطوح GO افزایش می‌یابد. از آنجا که، با افزایش غلظت نقره، یون‌های نقره بیشتری با الکترون‌های نفوذ کننده به محلول احیا می‌شوند و در نتیجه تراکم و اندازه نانوذرات روی سطوح اکسید گرافن افزایش می‌یابد.

شکل ۵، تصاویر FESEM از نمونه‌های با نسبت وزنی ۲ برای ولتاژهای متفاوت ۵، ۷، ۸ و ۹kV را نشان می‌دهد. در ولتاژهای پایین صفحات گرافنی به صورت چروکیده رسوب‌گذاری شده‌اند. اما با افزایش ولتاژ این صفحات در یکدیگر مچاله می‌شوند و توده‌های مچاله شده‌ای را تشکیل می‌دهند. که با افزایش ولتاژ این توده‌های مچاله شده به شکل کروی در می‌آیند. به عبارتی دیگر افزایش ولتاژ باعث می‌شود که لایه‌های چندسازه به هم بچسبند و این توده‌ها را تشکیل دهند. این می‌تواند مربوط به این باشد که با افزایش ولتاژ اعمالی، انرژی و چگالی گونه‌های فعال پلاسما بویژه الکترون‌ها، افزایش می‌یابد [۲۰]. این امر سبب می‌شود که حلال قطرات محلول معلق در پلاسما با سرعت بیشتری تبخیر شود. این منجر به مچاله شدن بیشتر صفحات گرافنی و تشکیل توده‌های کروی شکل در ولتاژهای بالا، می‌شود. از طرفی دیگر این تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ اعمالی پلاسما، اندازه نانوذرات نقره‌ی پوشش دهنده لایه‌های اکسید گرافن تغییر چندانی نمی‌کند. در مجموع این نتایج که با افزایش نسبت وزنی، اندازه نانوذرات نقره افزایش می‌یابد در حالی که با تغییر ولتاژ، اندازه آنها تغییر نمی‌کند با نتایج حاصل از نمودارهای XRD همخوانی خوبی دارند.

تایید می‌کند. همچنین از این تصاویر دریافت می‌شود که می‌توان مقدار چروکیدگی و مچاله شدن لایه‌های اکسید گرافن در این نانوچندسازه‌ها را، با روش پلاسمایی کنترل کرد، در حالی که معمولاً در روش‌های دیگر نانوذرات نقره روی لایه‌های مسطح اکسید گرافن تشکیل می‌شوند [۱۶، ۱۲]. این مچاله شدگی سطوح گرافنی می‌تواند عملکرد چندسازه‌های اکسید گرافن را در زمینه‌های متفاوت بهبود ببخشد [۳۳].

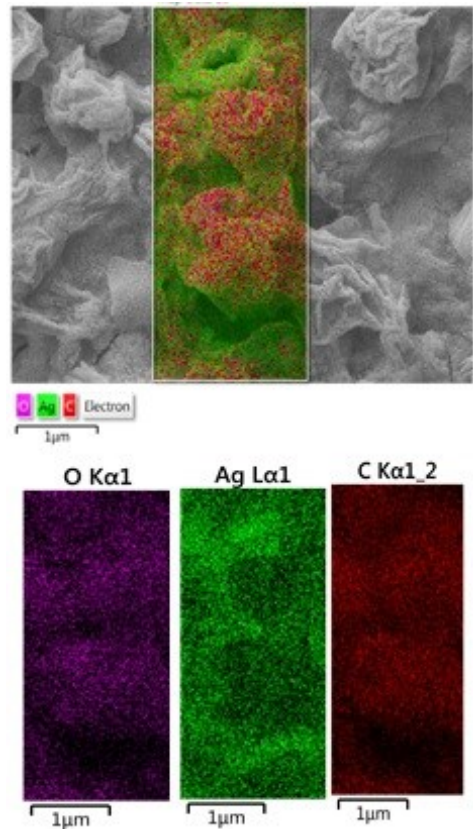


شکل ۷: طیف رامان چندسازه سنتز شده در شرایط متفاوت

۲-۵- طیف رامان

در شکل ۷، طیف رامان از اکسید گرافن خالص و اکسید گرافن پوشیده شده با نانوذرات نقره در شرایط متفاوت مشاهده می‌شود. طیف رامان تمامی نمونه‌ها دارای قله G در حدود 1590 cm^{-1} مشخصه پیوند کربن-کربن و قله D در حدود 1355 cm^{-1} نشان‌دهنده عیوب در شبکه کربنی سطوح اکسید گرافن می‌باشد [۳۴]. این طیف‌ها حضور اکسید گرافن را در تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد. در چندسازه GO/Ag شدت پراکندگی رامان برای باند D و G بسیار بیشتر از GO خالص است. شدت نسبی رامان قله‌های D و G برای GO در حدود ۲۷۴ و ۳۰۸ counts است در حالی که شدت نسبی این باندها برای GO/Ag حتی در ولتاژ ۷KV و نسبت ۲ به ترتیب در حدود ۲۴۱۷ و ۲۶۱۲ counts است. این افزایش شدت می‌تواند مربوط به پدیده پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی ناشی از نانوذرات نقره باشد [۳۵]. افزایش شدت باند G می‌تواند مربوط به افزایش میدان الکتریکی به‌وسیله رزونانس پلاسمونی باشد. همانطور که در شکل مشهود است شدت قله D بیشتر از باند G تغییر می‌کند. که این نشان از

غلظت نیترات نقره در محلول پیش‌ماده، یون‌های نقره در قطرات افزایش پیدا می‌کنند که سبب می‌شود مقدار بیشتری از این یون‌ها در معرض تابش پلازما قرار گیرند (شکل ۲-ب) در نتیجه مقدار بیشتری از یون‌های نقره احیا شوند. از طرفی دیگر، با افزایش ولتاژ پلازما انرژی الکترون‌های پلازما افزایش می‌یابد که این منجر به احیای بیشتر یون‌های نقره محلول در قطرات معلق داخل پلازما می‌شود. و نانوذرات نقره با تراکم بیشتری تولید می‌شوند که سطح لایه‌های اکسید گرافن را می‌پوشانند و به همین دلیل اثر بیشتری را از خود در طیف نگاری EDS نشان می‌دهند.



شکل ۶: تصاویر نقشه‌برداری عنصری از چندسازه اکسید گرافن/نقره

تصاویر نقشه برداری عنصری (EDS-Mapping) از چندسازه اکسید گرافن/نقره لایه نشانی شده با نسبت وزنی ۲ و ولتاژ کاری ۷kV در شکل ۶ مشاهده می‌شود. همانطور که مشهود است، توده‌های مچاله شده از عناصر کربن و اکسیژن تشکیل شده است که نشان می‌دهد این توده‌ها از مچاله شدن صفحات کربنی ایجاد شده است. همچنین، این تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات نقره سطوح گرافنی را در بر گرفته است. در مجموع تصاویر FESEM و EDS-Mapping تشکیل نانوچندسازه مچاله شده GO/Ag را

- [3] S. Agrawal, M. Bhatt, S. K. Rai, A. Bhatt, P. Dangwal, et al., "Silver Nanoparticles and Its Potential Applications: A Review", *J. Pharmacogn. Phytochem*, 7, 930-37, 2018.
- [4] A. A. Yaqoob, K. Umar, and M. N. M. Ibrahim, "Silver Nanoparticles: Various Methods of Synthesis, Size Affecting Factors and Their Potential Applications—a Review", *Applied Nanoscience*, 10, 1369-78, 2020.
- [5] J. Shao, B. Wang, J. Li, J. A. Jansen, X. F. Walboomers, et al., "Antibacterial Effect and Wound Healing Ability of Silver Nanoparticles Incorporation into Chitosan-Based Nanofibrous Membranes", *Materials Science and Engineering: C*, 98, 1053-63, 2019.
- [6] A. Vázquez-Rodríguez, X. G. Vasto-Anzaldo, A. Leon-Buitimea, X. Zarate, and J. R. Morones-Ramírez, "Antibacterial and Antibiofilm Activity of Biosynthesized Silver Nanoparticles Coated with Exopolysaccharides Obtained from *Rhodotorula Mucilaginosa*", *IEEE transactions on nanobioscience*, 19, 498-503, 2020.
- [7] S. W. Chook, C. H. Chia, S. Zakaria, M. K. Ayob, K. L. Chee, et al., "Antibacterial Performance of Ag Nanoparticles and Aggo Nanocomposites Prepared Via Rapid Microwave-Assisted Synthesis Method", *Nanoscale research letters*, 7, 1-7, 2012.
- [8] C. Li, X. Wang, F. Chen, C. Zhang, X. Zhi, et al., "The Antifungal Activity of Graphene Oxide–Silver Nanocomposites", *Biomaterials*, 34, 3882-90, 2013.
- [9] J. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. Tascon, "Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents", *Langmuir*, 24, 10560-64, 2008.
- [10] H. Zheng, D. Ni, Z. Yu, and P. Liang, "Preparation of Sers-Active Substrates Based on Graphene Oxide/Silver Nanocomposites for Rapid Zdetection of L-Theanine", *Food chemistry*, 217, 511-16, 2017.
- [11] J. Tang, Q. Chen, L. Xu, S. Zhang, L. Feng, et al., "Graphene Oxide–Silver Nanocomposite as a Highly Effective

آن دارد که باند D برای بررسی پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی مستعدتر است زیرا افزایش قله D هم مربوط به اثر نواقص ساختار GO و هم افزایش اثر الکترومغناطیسی نانوذرات نقره است. درحالی که، افزایش قله G تنها مربوط به افزایش الکترومغناطیسی نانوذرات فلزی است. با افزایش ولتاژ پلاسما به دلیل افزایش تراکم تعداد نانوذرات نقره در سطوح گرافن، شدت قله‌های D و G نیز افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت نقره در نسبت وزنی ۴ شدت این باندها کاهش می‌یابد که این می‌تواند به دلیل افزایش اندازه نانوذرات باشد که اثر SERS کمتری دارند [۳۶].

۴- نتیجه‌گیری

نانوچندسازه‌های اکسید گرافن/نقره به طور مستقیم توسط جت پلاسما غیرحرارتی در فشار جوی بر روی سطح زیرلایه شیشه رسوب‌گذاری شد. با استفاده از نتایج XRD و رامان تولید این چندسازه تایید شد. آنالیز پراش پرتو ایکس حضور نانو بلورک‌های نقره با ساختار مکعبی وجوه مرکز پر را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان داد که نانوذرات نقره روی سطوح اکسید گرافن تشکیل می‌شوند و این سطوح به صوت مچاله شده رسوب شده است. از این تصاویر دریافت شد که اندازه و تراکم نانوذرات روی سطوح گرافن با افزایش غلظت نیترات نقره و ولتاژ اعمالی پلاسما افزایش می‌یابد. افزایش ولتاژ پلاسما همچنین مچاله شدگی بیشتر صفحات گرافنی و تشکیل توده‌های کروی شکل را در بر دارد. و در نهایت، از طیف‌سنجی رامان استنباط می‌شود که نانوچندسازه نقره قابلیت بالایی برای استفاده در حسگرهای مبتنی بر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی دارد.

مراجع

- [1] J. Kastner, T. Faury, H. M. Außerhuber, T. Obermüller, H. Leichtfried, et al., "Silver-Based Reactive Ink for Inkjet-Printing of Conductive Lines on Textiles", *Microelectronic engineering*, 176, 84-88, 2017.
- [2] D. Zhu, and M. Wu, "Highly Conductive Nano-Silver Circuits by Inkjet Printing", *Journal of Electronic Materials*, 47, 5133-47, 2018.

- Production", *Physics of Plasmas*, 23, 113501, 2016.
- [20] M. Shariat, M. Karimipour, and M. Molaei, "Synthesis of Cds Quantum Dots Using Direct Plasma Injection in Liquid Phase", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 1133-47, 2017.
- [21] J. Hong, S. Yick, E. Chow, A. Murdock, J. Fang, et al., "Direct Plasma Printing of Nano-Gold from an Inorganic Precursor", *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 6369-74, 2019.
- [22] M. Shariat, M. Karimipour, and M. Molaei, "Influence of Ambient Gas on the Optical Properties of Cds Quantum Dots Prepared by Plasma-Liquid Interactions", *Journal of Luminescence*, 207, 282-87, 2019.
- [23] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, and D. B. Go, "The Effect of Air on Solvated Electron Chemistry at a Plasma/Liquid Interface", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48, 424001, 2015.
- [24] R. P. Gandhiraman, V. Jayan, J.-W. Han, B. Chen, J. E. Koehne, et al., "Plasma Jet Printing of Electronic Materials on Flexible and Nonconformal Objects", *ACS applied materials & interfaces*, 6, 20860-67, 2014.
- [25] R. P. Gandhiraman, E. Singh, D. C. Diaz-Cartagena, D. Nordlund, J. Koehne, et al., "Plasma Jet Printing for Flexible Substrates", *Applied Physics Letters*, 108, 123103, 2016.
- [26] M. Tsumaki, K. Nitta, S. Jeon, K. Terashima, and T. Ito, "Development of Plasma-Assisted Inkjet Printing and Demonstration for Direct Printing of Conductive Silver Line", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51, 30LT01, 2018.
- [27] A. Dey, A. Lopez, G. Filipič, A. Jayan, D. Nordlund, et al., "Plasma Jet Based in Situ Reduction of Copper Oxide in Direct Write Printing", *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 37, 031203, 2019.
- [28] A. Dey, S. Krishnamurthy, J. Bowen, D. Nordlund, M. Meyyappan, et al., "Plasma Jet Printing and in Situ Reduction of Highly Antibacterial Agent with Species-Specific Mechanisms", *ACS applied materials & interfaces*, 5, 3867-74, 2013.
- [12] J. Jang, Y. Choi, M. Tanaka, and J. Choi, "Development of Silver/Graphene Oxide Nanocomposites for Antibacterial and Antibiofilm Applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83, 46-52, 2020.
- [13] ا. راحله and م. ف. رسول, "ساخت حسگر زیستی پراکندگی رامان ارتقا یافته سطحی بر پایه نانو ساختارهای متخلخل نقره رشد یافته بر روی بستر شیشه و استفاده از آن برای آشکارسازی مولکول Lysine در غلظت های کم", *لیزر در پزشکی*, ۱۲, ۱۰, ۱۳۹۴.
- [14] P. Garg, R. Soni, and R. Raman, "Graphene Oxide-Silver Nanocomposite Sers Substrate for Sensitive Detection of Nitro Explosives", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 1094-104, 2020.
- [15] F. Zeng, D. Xu, C. Zhan, C. Liang, W. Zhao, et al., "Surfactant-Free Synthesis of Graphene Oxide Coated Silver Nanoparticles for Sers Biosensing and Intracellular Drug Delivery", *ACS Applied Nano Materials*, 1, 2748-53, 2018.
- [16] M. Zainy, N. Huang, S. V. Kumar, H. Lim, C. Chia, et al., "Simple and Scalable Preparation of Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposites Via Rapid Thermal Treatment", *Materials Letters*, 89, 180-83, 2012.
- [17] K. Hareesh, J. Williams, N. Dhole, K. Kodam, V. Bhoraskar, et al., "Bio-Green Synthesis of Ag-Go, Au-Go and Ag-Au-Go Nanocomposites Using Azadirachta Indica: Its Application in Sers and Cell Viability", *Materials Research Express*, 3, 075010, 2016.
- [18] B. Neppolian, C. Wang, and M. Ashokkumar, "Sonochemically Synthesized Mono and Bimetallic Au-Ag Reduced Graphene Oxide Based Nanocomposites with Enhanced Catalytic Activity", *Ultrasonics sonochemistry*, 21, 1948-53, 2014.
- [19] Z. Bahrami, M. R. Khani, and B. Shokri, "Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Plasma Catalytic Effect on Chemical Methods of Silver Nano-Particle

- Acidic Graphene Oxide", ACS nano, 12, 5473-81, 2018.
- [29] R. Ramamurti, R. P. Gandhiraman, A. Lopez, P. Doshi, D. Nordlund, et al., "Atmospheric Pressure Plasma Printing of Nanomaterials for Iot Applications", IEEE Open Journal of Nanotechnology, 1, 47-56, 2020.
- [30] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide", Carbon, 64, 225-29, 2013.
- [31] S. K. Mishra, S. N. Tripathi, V. Choudhary, and B. D. Gupta, "Spr Based Fibre Optic Ammonia Gas Sensor Utilizing Nanocomposite Film of Pmma/Reduced Graphene Oxide Prepared by in Situ Polymerization", Sensors and Actuators B: Chemical, 199, 190-200, 2014.
- [32] A. M. Awwad, N. M. Salem, and A. O. Abdeen, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Carob Leaf Extract and Its Antibacterial Activity", International journal of Industrial chemistry, 4, 1-6, 2013.
- [33] Y. Jiang, W.-N. Wang, D. Liu, Y. Nie, W. Li, et al., "Engineered Crumpled Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Assemblies for Advanced Water Treatment Processes", Environmental science & technology, 49, 6846-54, 2015.
- [34] G. Ding, S. Xie, Y. Liu, L. Wang, and F. Xu, "Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as Sers Substrate for Dye Detection: Effects of Silver Loading Amount and Composite Dosage", Applied Surface Science, 345, 310-18, 2015.
- [35] X. Zhang, J. Zhang, J. Quan, N. Wang, and Y. Zhu, "Surface-Enhanced Raman Scattering Activities of Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles", Analyst, 141, 5527-34, 2016.
- [36] Y. Zhao, Y. J. Zhang, J. H. Meng, S. Chen, R. Panneerselvam, et al., "A Facile Method for the Synthesis of Large - Size Ag Nanoparticles as Efficient Sers Substrates", Journal of Raman Spectroscopy, 47, 662-67, 2016.

Deposition of graphene oxide/silver nanocomposite using non-thermal plasma jet

A. Mazlumi, M. Shariat*, M. Karimipour, M. Molaei

Department of Physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Iran.

Abstract: In this paper, a direct deposition method was used to print graphene oxide/silver (GO/Ag) nanocomposites from silver nitrate and graphene oxide suspension with reduction using a non-thermal plasma jet. Aerosol droplets of the solution were reduced to GO/Ag nanocomposite in the plasma and deposited on the substrate. The hybrid materials were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy and Raman spectroscopy. The XRD results showed that the face centered cubic phase of Ag nanoparticles were developed in crystalline planes. The FESEM images confirmed that graphene oxide surfaces were decorated by Ag nanoparticles. The EDS analysis demonstrated that Ag was introduced on GO surface successfully via the plasma jet. GO exhibited distinctive Raman scattering for its D and G band, which were at 1355cm^{-1} and 1590cm^{-1} , respectively, but they were weak for sensitive quantification purpose. By deposition silver nanoparticles on the surface of graphene oxide Both D and G bands of GO get enhanced.

Keywords: nanocomposite, silver nanoparticles, graphene oxide, non-thermal plasma jet.