



# سنتز و شناسایی خواص نانوساختار منحصر به فرد دوگانه هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین ( $\text{Si}_2\text{O} @ (\text{Au} @ \text{Pt})$ )

مالک نادری\*، میلاد رضایی و ندا عربی

گروه تولید و سنتز مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، سنتز نانوساختارهای دوگانه هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین با بهره‌گیری از روشی نوین محقق شد. در ابتدا نانوذرات سیلیکا کروی، با توزیع یکنواخت و اندازه ذرات حدود ۲۰۰ نانومتر، به روش استور سنتز شدند و پس از اصلاح سطح با APTES که یک عامل سطح ساز است، به عنوان قالب استفاده شد. در ادامه، نانوساختار دوگانه هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین بر اساس جذب الکترواستاتیک بین هسته و پوسته ایجاد شد. سپس، با استفاده از روش‌های آنالیز FESEM، HR-TEM، XRD و FTIR به بررسی خواص نانوساختارها پرداخته شد و پس از بررسی‌های دقیق صحت تشکیل ساختار مورد نظر تایید شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری حاکی از تشکیل پوسته پیوسته ای متشکل از نانوساختار هسته پوسته طلا-پلاتین است که به صورت پوششی همگن با ضخامت حدود ۱۵ نانومتر، روی سطح نانوذرات سیلیکا قرار گرفته‌اند.

**واژگان کلیدی:** نانومواد، نانوساختار، هسته پوسته دوگانه، سیلیکا، طلا، پلاتین.

\*mnaderi @aut.ac.ir

در این نانوساختارها، اتم‌های سطح هستند که نقش اصلی را ایفا می‌کنند و معمولاً اتم‌هایی که در مرکز یک نانو توده قرار می‌گیرند نقش عملکردی مستقیم ندارند. این نانوساختارها که از بخش‌های اصلی نانوفناوری به شمار می‌روند دارای خواص منحصر به فردی هستند که بسیاری از نیازهای این روزهای بشر را پاسخگو هستند [۲] و برای کاربردهایی چون بلورهای نوری، کاتالیست‌ها و زیست‌شیمی مناسب هستند [۳ و ۴].

این مواد می‌توانند از نظر اقتصادی مورد توجه باشند، زیرا مواد گران قیمت می‌توانند روی هسته‌های ارزان قیمت نشانده شوند و مقدار کمتری از ماده‌ی گران قیمت استفاده شود. خواص این مواد معمولاً به نسبت هسته به پوسته بستگی دارد و در مقایسه با نانوذرات از کارایی‌های بالاتری برخوردار هستند و نسبت به مواد تک‌عنصری و نانوذرات با اندازه‌ی یکسان، خواص آن‌ها بهبود

## ۱- مقدمه

هسته پوسته‌ها به ترکیباتی اطلاق می‌شود که لایه‌ای نازک از یک ماده عموماً فلز با بکارگیری روش‌های مخصوص روی هسته‌ای مرکزی پوشانده و ترکیبی به صورت هسته-پوسته حاصل می‌شود، بنابراین، هسته پوسته‌ها گروهی از نانوسازه‌ها به حساب می‌آیند. ابعاد نانوپوسته‌ها در محدوده ۱۰-۳۰۰ نانومتر و قطر پوسته از ۱-۲۰ نانومتر متغیر است. نسبت قطر هسته به پوسته نانوپوسته‌ها به میزان مواد مورد استفاده بستگی دارد و با تغییر این نسبت خواص نانوپوسته‌ها نیز تغییر می‌کند [۱].

یافته است. به همین دلیل، نانوساختارهای هسته پوسته به نانوذرات ترجیح پیدا می‌کنند [۵].

برای سنتز نانوساختارهای هسته پوسته، روش های گوناگونی وجود دارد که با توجه به امکانات موجود و برآورد هزینه ای پروژه و نوع کاربرد آن، می توان یکی از روش ها را انتخاب کرد. روش رسوبگذاری که بر پایه ی جذب الکترواستاتیک است، روشی است که توسط گروه هاروتا ارائه شده است. این روش نسبت به دیگر روش ها، به سادگی قابل کنترل است و اهمیت این روش بیشتر در تعداد مراحل کمتر نسبت به روش های دیگر است که باعث می شود مدت زمان سنتز کوتاه تر شود. در این روش با کنترل pH، دما و زمان واکنش می توان فرایند را کنترل و هدایت کرد [۶]. از بین روش های ارائه شده برای سنتز نانوساختارهای هسته پوسته، سنتز به کمک جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای ناهم نام هسته های عامل دار و نانوذرات بهترین روش برای دستیابی به پوسته ای همگن و یکنواخت برای نانوپوسته های با پوشش فلزی است [۲].

تاکنون پژوهش های زیادی در زمینه سنتز و بررسی خواص نانوساختارهای هسته پوسته های گوناگون انجام شده است، که در این میان نانوساختارهای هسته پوسته بر پایه پلاتین در کانون توجه تحقیقات و کاربردهای صنعتی قرار دارد. هزینه بالای پلاتین و منابع محدود از مشکلات پیش روی تجاری شدن پلاتین است. از این رو، پژوهشگران برای کاهش میزان مصرف و افزایش بازدهی این عنصر همواره در تلاش هستند. برای مرتفع نمودن این معایب و بهره گیری از خواص مطلوب پلاتین، استفاده از عناصر آلیاژی در کنار پلاتین می تواند مفید باشد [۷]. یکی از عناصر آلیاژی که در پژوهش های به طور چشمگیری مورد توجه پژوهشگران است، عنصر طلا است. این عنصر به دلیل خواص منحصر به فرد، با قرارگیری در کنار پلاتین باعث بهبود و افزایش کارایی آن می شود. برای مثال، پلاتین یکی از عناصر اصلی در ساختار کاتالیست های پیل سوختی می باشد و اخیرا تحقیقات گسترده ای در زمینه ساختارهای دوگانه پلاتین-طلا و بررسی عملکرد آن به عنوان کاتالیست های کاتدی و آندی در پیل های سوختی انجام شده است. حضور پوسته ی طلا نه تنها فعالیت کاتالیستی پلاتین را افزایش می دهد، بلکه باعث پایداری و نیز

مقاومت به مسمومیت بیشتر کاتالیست می شود که این به علت اصلاح ساختار الکترونی پلاتین است. اگرچه طلا به تنهایی دارای خاصیت کاتالیستی نیست ولی نقش مهمی در پایداری و افزایش مقاومت به مسمومیت کاتالیست دارد [۷].

سان و همکارانش، با به کارگیری روشی شیمیایی و کنترل نسبت کربن و پلاتین موفق به سنتز مستقیم نانوسیم های پلاتینی روی کربن شدند، که در واقع هسته-پوسته ای از جنس کربن-پلاتین هستند [۸]. لپیول و همکارانش، در سال ۲۰۱۲ کاتالیستی از نیکل و پلاتین را با استفاده از تثبیت کننده های مختلف سنتز نمودند و به بررسی اثر آن ها بر ساختار و خواص کاتالیستی پرداختند [۹]. سانگ<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به بررسی اثر افزودن عنصر طلا به پلاتین و پالادیم و نقش آن در فعالیت کاتالیستی این ساختارها پرداختند [۱۰].

روش سنتز ارائه شده در این پژوهش، بر پایه ی جذب الکترواستاتیک بین هسته و پوسته می باشد که یک روش نوین در سنتز نانوساختار های هسته پوسته است. نانوذرات سیلیکا به روش اشتهور سنتز شدند و پس از اصلاح سطح توسط APTES که یک عامل سطح ساز است، به عنوان قالب استفاده شد. در ادامه، نانوساختار جدید دوگانه هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین براساس جذب الکترواستاتیک بین هسته و پوسته سنتز و با استفاده از روش های آنالیز SEM, FESEM, TEM, XRD, HR-TEM و FTIR به بررسی خواص این نانوساختار پرداخته شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

برای انجام این پژوهش، آمونیم هیدروکسید، اتانول، اسید کلریدریک، اسید نیتریک، تتراتیل اورتوسیلیکات، تری سدیم سیترات بی آب، تتراکلرواوریک اسید و کلرو پلاتینیک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

<sup>۱</sup> Song

## ۲-۲- روش تجربی

در طی مراحل متفاوت سنتز از هم‌زن مغناطیسی، دستگاه التراسونیک، سانتریفیوژ، pH متر و ترازوی دیجیتال دقت بالا استفاده شد.

برای بررسی بار سطحی نانوذرات سنتز شده از دستگاه آنالیزگر پتانسیل زتا مدل ZEN 3600 ساخت شرکت مالورن استفاده شد. این دستگاه با پرتو لیزر هلیوم-نئون با طول موج ۶۳۳ نانومتر کار می‌کند. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (PW1730) بدست آمد. در این دستگاه از پرتو تک-فام  $CuK\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم برای ترسیم الگوی پراش در زاویه  $\Theta = 20-80^\circ$  استفاده می‌شود. به منظور بررسی خواص سطحی نانوذرات و اصلاح سطح آن‌ها از دستگاه طیف-سنج مادون قرمز مدل AVATAR FT-IR ساخت شرکت ترمو استفاده شد. نمونه‌ها پیش از انجام آزمایش در دمای حدود ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

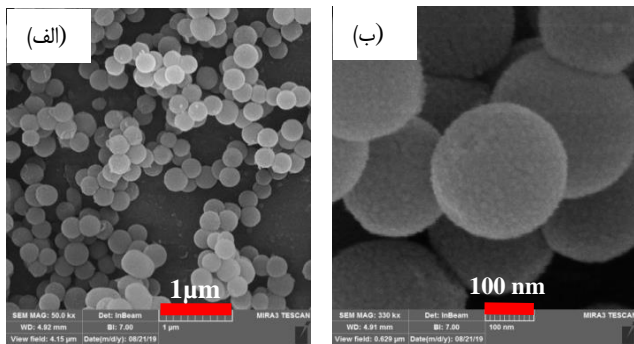
برای بررسی ریخت‌شناسی، شکل و اندازه نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل MAIA3 ساخت شرکت تسکن استفاده شد. ولتاژ کاربردی این دستگاه ۳۰ کیلو ولت است. برای تهیه نمونه برای انجام آزمایش، قطره‌ای از نمونه روی پایه نمونه دستگاه ریخته و در دسیکاتور در دمای اتاق خشک شد. سپس، برای رفع مشکل نارسایی نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از نقره پوشش‌دهی شدند. به منظور بررسی ساختار، شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل EM208S ساخت شرکت Philips استفاده شد. این دستگاه‌ها با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت کار می‌کنند. نمونه‌ها پیش از انجام آزمایش به مدت ۱۰ دقیقه سونیکیت شدند. سپس قطره‌ای از آنها روی پایه کربنی دستگاه ریخته و در دمای اتاق خشک شدند. به منظور بررسی دقیق‌تر و تصاویر با بزرگنمایی بیشتر از ساختار، شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل Jeol JEM-ARM200CF استفاده شد. این دستگاه با ولتاژ ۲۰۰ کیلو ولت کار می‌کند. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) با استفاده از ردیاب سیلیکونی Jeol JED-2300 و منطقه تشخیص ۱۰۰ میلی متر مربع انجام شد.

روش انتخابی برای سنتز نانوذرات کروی سیلیکا بر پایه ی روش معروف اشتوبر و همکارانشاست [۱۱]. ۱۰۰ میلی لیتر اتانول خالص در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و روی هم‌زن مغناطیسی صفحه ی داغ با دور rpm ۵۰۰ و دمای ۵۰ درجه ی سلسیوس قرار داده شد. پس از دقایقی به آن ۵ میلی لیتر آب یونیزه شده افزوده و محلول به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس به آن ۹ میلی لیتر آمونیاک افزوده شد. آمونیاک به عنوان کاتالیزور افزوده می‌شود. این محلول به مدت ۱۵ دقیقه با همان دما و همان دور، هم‌زده شد. در مرحله ی آخر، ۲ میلی لیتر ماده ی TEOS (تترا اتیل اورتوسیلیکات) به محلول افزوده می‌شود. در این مرحله، دور هم‌زن مغناطیسی تا rpm ۵۰۰ بالا می‌رود تا اختلاط به خوبی صورت گیرد و از بزرگ شدن ذرات و به هم چسبیدن آن‌ها نیز جلوگیری شود. این مرحله تا زمانی ادامه می‌یابد تا رنگ محلول به رنگ سفید شیری (مات) تبدیل شود. با دیدن این تغییر رنگ می‌توان گفت سنتز انجام شده است و ذرات سیلیکا با اندازه ی حدود ۲۰۰ نانومتر حاصل شده‌اند.

برای عامل‌دار کردن سیلیکا، ۰/۱ میلی‌لیتر APTES به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سیلیکا افزوده می‌شود، و محلول به مدت یک شبانه‌روز با دور rpm ۳۰۰ هم‌زده می‌شود. سپس، محلول طی دو مرحله به مدت ۳۰ دقیقه (مرحله نخست، ۲۰ دقیقه و مرحله دوم ۱۰ دقیقه) با دور rpm ۴۵۰۰ سانتریفیوژ می‌شود. پس از تخلیه محلول رویی، جامد ته‌نشین شده با ورتکس در آب مقطر معلق می‌شود.

برای سنتز نانوذرات طلا به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در حال جوش، ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲٪ وزنی تتراکلرواوبیک اسید اضافه و محلول با دور rpm ۳۰۰ هم‌زده می‌شود. سپس، ۴ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مولار تری‌سدیم سیترات به محلول افزوده می‌شود. کم‌کم محلول تغییر رنگ می‌دهد و ابتدا به بنفش، سپس آبی در می‌آید و در انتها محلول قرمز رنگ که شامل نانوذرات طلا است، حاصل می‌شود.

برای جوانه‌زنی نانوذرات طلا بر سطح سیلیکای عامل‌دار، ابتدا محلول نانوذرات سیلیکای عامل‌دار به مدت حدود ۲ دقیقه با نوسان ۲۰ سونیکیت می‌شود. سپس، در مرحله جوانه‌زنی، به ۱۰۰



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات سیلیکا با بزرگنمایی (الف) (۱ میکرومتر، ب) ۱۰۰ نانومتر.

سیلیکا با ثابت دی‌الکتریک  $4/5$ ، به سبب پایداری فوق‌العاده در برابر لخته شدن، ماده‌ای پرکاربرد برای سنتز ساختارهای هسته-پوسته است. همچنین، شفافیت، پایداری شیمیایی، قیمت مناسب، روش سنتز قابل کنترل و آسان، عدم تمایل به آگلومراسیون، عدم سمیت، خنثی بودن نسبت به واکنش‌های اکسایش و کاهش و عدم واکنش با عناصر سازنده پوسته مانند طلا، پلاتین و غیره از دیگر دلایل جذابیت این ماده است [۱۳ و ۵].

نانوذرات طلا و پلاتین با بار سطحی منفی، تمایل زیادی به برقراری پیوند الکترواستاتیک با سیلیکا ندارند، بنابراین، جوانه‌زنی نانوذرات طلا و پلاتین بر سطح سیلیکا به دلیل دافعه بارهای هم‌نام ممکن نیست. در این تحقیق به منظور اصلاح سطح سیلیکا از APTES که یک عامل سطح ساز است، استفاده شده است [۱۴]. پس از اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا، بار سطحی نانوذرات در pH حدود  $7/5$ ، برابر  $20/18$  mV گزارش شده است. بنابراین بار سطحی هسته‌های عامل‌دار شده مثبت است و در نتیجه هسته‌ها توانایی جذب الکترواستاتیک نانوکلوئیدهای منفی را دارند.

در شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) حاصل از مرحله جوانه‌زنی نانوذرات طلا روی سیلیکا ارائه شده اند. همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، اندازه‌ی نانوساختارها در حدود ۲۰۰ نانومتر و اندازه نانوذرات طلا در حدود ۱۰ نانومتر است. پس از اختلاط نانوذرات طلا و نانوذرات سیلیکای عامل‌دار به سبب جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای

میلی‌لیتر از نانوذرات طلا، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول نانوذرات عامل‌دار شده افزوده و به مدت ۵ دقیقه هم‌زده می‌شود. سپس، سوسپانسیون حاصل به مدت ۲ ساعت در شرایط استاتیک باقی می‌ماند. در نهایت، پس از سانتریفوژ دو مرحله‌ای سوسپانسیون، جامد ته‌نشین شده به وسیله ورتکس در آب مقطر معلق می‌شود.

پلاتین مورد نیاز در پژوهش، با استفاده از هگزا کلرو پلاتینیک اسید شش‌آبه که منبع مناسبی برای پلاتین است، تهیه می‌شود. برای تهیه محلول مورد نظر مقدار مورد نیاز از نمونه جامد برداشته شده، و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده می‌شود. به این ترتیب محلول زرد رنگی از پلاتین تهیه می‌شود.

سپس، ۱۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون سیلیکای جوانه‌زنی شده، ۲ میلی‌لیتر محلول  $2/0\% \text{ H AuCl}_4$  و ۱ میلی‌لیتر  $4/0\% \text{ H}_2\text{PtCl}_6$  در حضور اسید اسکوربیک به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب جوش اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. محلول آبی تیره به دست آمده سانتریفیوژ و ماده جامد رسوب یافته مجدداً در آب دیونیزه پراکنده شد و برای ارزیابی خواص مورد نظر نگهداری شد.

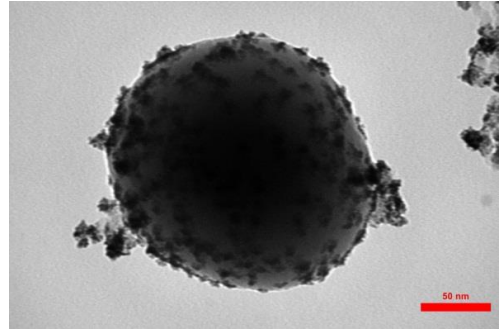
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ریخت‌شناسی

همانطور که در بخش پیش اشاره شد، نانوذرات سیلیکا با روشی بر پایه روش ذکر شده توسط آقای اشتوبر و همکارانش سنتز شدند [۱۲]. برای نمایش شکل و اندازه‌ی ذرات نانوساختارها از میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین، از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است، ذرات سیلیکا با اندازه‌های مشابه و به صورت تقریباً یکنواختی توزیع شده اند. نانوذرات سیلیکا به شکل کروی با اندازه ذرات میانگین حدود ۲۰۰ نانومتر هستند.

می‌شوند. محدودیت موجود در شناسایی و تشخیص عناصر مختلف در این روش این است که عدد اتمی بین هسته هدف و پوسته و عناصر تشکیل دهنده باید تفاوت کافی جهت ایجاد کنتراست تصویری داشته باشد [۱۶] به گونه ای که در شکل سمت راست وجود پوسته ای از طلا و پلاتین با عدد اتمی ۷۸ و ۷۹ روی سطح سیلیکا با عدد اتمی ۱۴ به دلیل تفاوت قابل توجه کاملاً مشهود است ولی تمایز طلا و پلاتین به دلیل نزدیک بودن عدد اتمی ممکن نیست و نیاز به آنالیزهای دقیق تری که در ادامه بیان می‌شود، دارد.

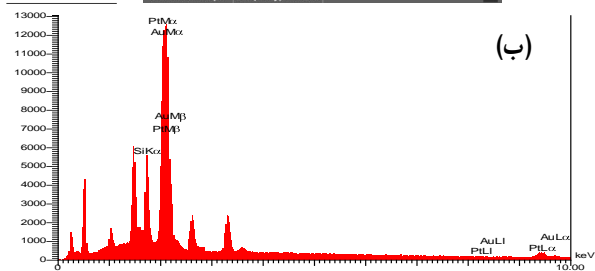
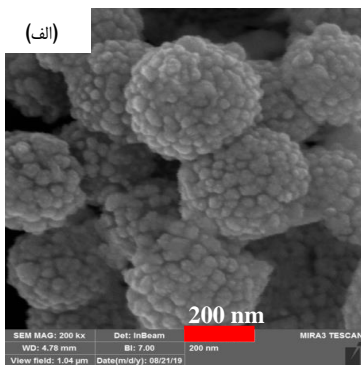
شکل ۴- الف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح نانوساختار سنتز شده و شکل ۴- ب نمودار توزیع عنصری این ساختار را نمایش می‌دهد که در مقایسه با شکل ۱ وجود پوسته ای پیوسته بر سطح سیلیکا قابل رویت می‌باشد و در نمودار عنصری وجود تمامی عناصر مورد نظر تایید شده است. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل ۵، نیز حاکی از تشکیل پوسته پیوسته از طلا و پلاتین بر سطح سیلیکا است. همانطور که مشاهده می‌شود، پوسته تشکیل شده بر سطح سیلیکا شامل نانوذرات کروی با توزیع اندازه ذرات یکنواخت حدود ۱۵ نانومتر هستند.



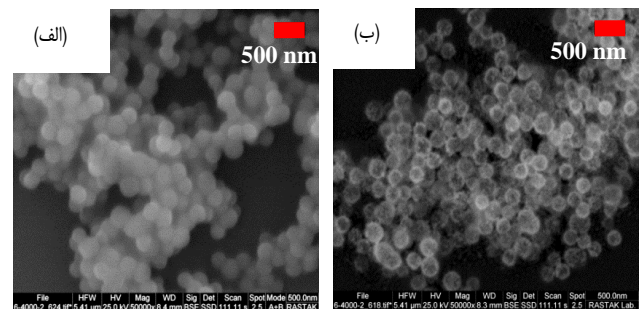
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از جوانه‌زنی نانوذرات طلا روی سیلیکا.

ناهم‌نام، نانوذرات طلا جذب سیلیکا می‌شوند و جوانه‌زنی رخ می‌دهد.

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی با استفاده از الکترون های برگشتی (SEM-BSE) از هسته های سیلیکا و نانوپوسته‌های حاصل از جوانه‌زنی نانوذرات طلا و پلاتین بر سطح سیلیکا نشان داده شده‌اند. به دلیل اینکه الکترون های برگشتی دارای انرژی بالاتری نسبت به الکترون‌های ثانویه هستند، اطلاعات حاصل از آن‌ها از مناطق عمیق تری به دست می‌آیند. الکترون های برگشتی به ترکیب نمونه حساس هستند. هر چه عدد اتمی اتم های سازنده نمونه بالاتر باشد، میزان الکترون های برگشتی بیشتر است. به همین دلیل، یک ناحیه که از اتم های سنگین تشکیل شده در تصویر الکترون برگشتی روشن تر دیده می‌شود. بنابراین، این تصویر برای مشاهده یک تفاوت ترکیبی مناسب است [۱۵].



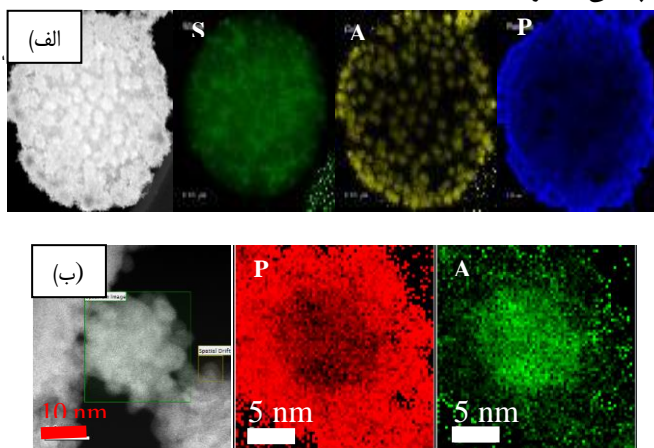
شکل ۴- الف) تصویر FE-SEM (ب) نمودار عنصری از نانوساختار سیلیکا-طلا-پلاتین



شکل ۳- تصاویر SEM-BSE (الف) نانوذرات سیلیکا (ب) نانوساختار هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین.

همان گونه که گفته شد، اتم ها با عدد اتمی متفاوت کنتراست متفاوتی را در تصویر ایجاد می‌کند به طوری که ذرات با عدد اتمی بزرگتر روشن تر و ذرات با عدد اتمی کوچکتر تیره تر دیده

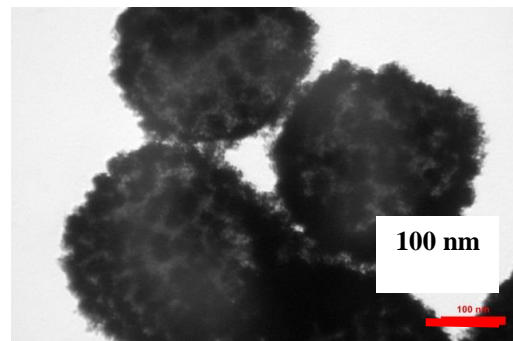
می‌شود، نانوذرات طلا به صورت نقاطی طلایی رنگ بر سطح سیلیکا نشان داده شده است و پلاتین به صورت پوششی آبی رنگ بر سطح دیده می‌شود. پوسته به وجود آمده بر سطح سیلیکا خود متشکل از ساختار هسته پوسته به مرکزیت نانوذرات طلا و پوششی یکنواخت از پلاتین است که به وضوح در شکل ۷-ب پوششی دیده می‌شود. در این تصویر با بزرگنمایی ۱۰ نانومتر یکی از این نانوذرات کروی که به طور یکنواخت بر سطح سیلیکا جای گرفته اند، مورد هدف قرار گرفته است. همان طور که در نتایج پیشین بیان شد اندازه این نانوذرات حدود ۱۵ نانومتر است که در این تصویر با بزرگنمایی بالا کامل قابل تشخیص است. اندازه نانوذرات طلا حدود ۱۰ نانومتر و اندازه پوسته پلاتین بر سطح نانوذرات طلا نیز حدود ۵ نانومتر است. به زبان ساده در این پژوهش یک ساختار هسته - پوسته دوگانه بدیع شکل گرفته است، یعنی یک هسته از جنس سیلیکا و یک پوسته از جنس هسته-پوسته طلا-پلاتین سنتز شده است.



شکل ۷- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

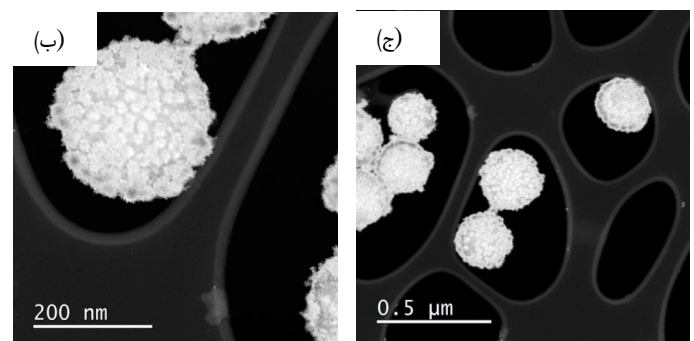
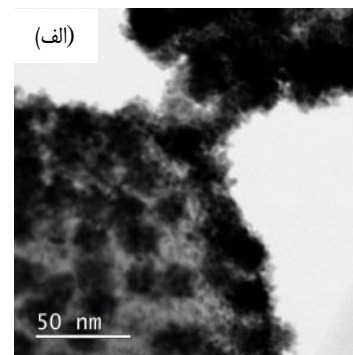
شکل ۷- الف) نانوساختار سیلیکا-طلا-پلاتین، سبز: سیلیکا، زرد: طلا، آبی: پلاتین، ب) نانوساختار طلا-پلاتین، قرمز: پلاتین، سبز: طلا.

جوانه زنی و رشد پوسته از جمله مراحل اصلی تشکیل نانوساختار هسته پوسته است به این صورت که عناصر موجود در محلول در شرایط آزمایش بر اساس پتانسیل کاهش و اکسایش استاندارد احیا می‌شوند به نحوی که عنصری که سریع تر کاهش می‌یابد بستر مناسبی را به عنوان هسته، جهت کاهش عنصری که سرعت کاهش کمتری دارد، محیا می‌سازد. پلاتین موجود در محلول ابتدا از حالت یونی  $Pt^{4+}$  به  $Pt^{2+}$  با پتانسیل استاندارد ۰/۷۷۵ ولت  $[PtCl_6]^{2-}/[PtCl_4]^{2-}$  و سپس، از  $Pt^{2+}$  به  $Pt^0$  با پتانسیل استاندارد ۰/۶۸ ولت  $[PtCl_4]^{2-}/Pt^0$  تبدیل می‌شود که



شکل ۵- تصویر TEM از نانوساختار سیلیکا-طلا-پلاتین.

شکل ۶، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری وضوح بالا (HR-TEM) را نشان می‌دهد. وجود نانوذرات با اندازه ای حدود ۱۵ نانومتر بر سطح سیلیکا به طور منظم و یکنواخت به صورت پوسته پیوسته به وضوح دیده می‌شود که تایید دیگری بر سنتز موفق آمیز ساختار هسته پوسته مورد نظر و در توافق با نتایج ذکر شده در بالا است.

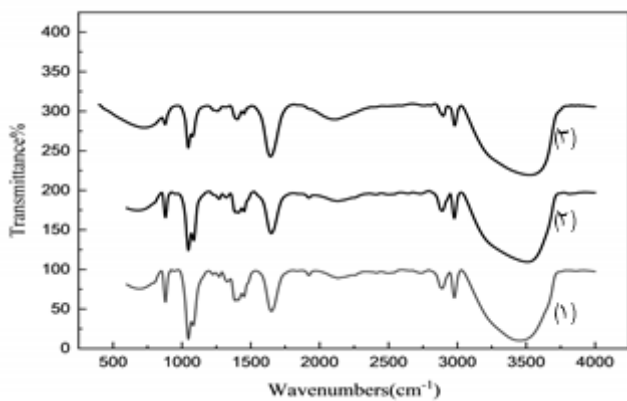


شکل ۶- تصاویر HR-TEM نانوساختار هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین

در شکل ۷، تصاویر طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مرتبط با این نانوساختار دیده می‌شود که با بررسی نتایج به دست آمده از این آزمون دیدگاهی جدید از نانوساختار سنتز شده ارائه می‌دهد. همانگونه که در تصویر ۷-الف، مشاهده

### ۳-۳- طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR)

در شکل ۹، نمودار طیف‌سنجی فروسرخ نانوذرات سیلیکا (۱)، ساختار هسته پوسته سیلیکا-طلا (۲) و سیلیکا-طلا-پلاتین (۳) ارائه شده است. پیوند مشاهده شده در  $690\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل O-Si-O است. جذب در  $880\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت خمشی ارتعاشی Si-OH است. پیوند قوی مشاهده شده در  $\text{cm}^{-1}$   $1036$  مربوط به حالت کششی ارتعاشی غیرمتقارن Si-O-Si است. پیوند ظاهر شده در  $1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل ملکول‌های آب است. پیوندهای موجود در  $2889\text{ cm}^{-1}$  و  $2978\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به حالت‌های متقارن و نامتقارن کششی ارتعاشی  $\text{CH}_2$  است. یک نوار مشخص در  $3458\text{ cm}^{-1}$  به وجود آمده است که مربوط به پیوند NH حاصل از آمین‌دار شدن سطح نانوذرات سیلیکا و مربوط به حالت کششی ارتعاشی نامتقارن آن‌ها است. پیک‌های مربوط به حالت کششی ارتعاشی C-N و C=S در محدوده‌های  $1000$  تا  $1300\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که شدت آن‌ها کم است چرا که با پیوند کششی Si-O-Si پوشیده شده است [۲۰-۲۳]. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود با ایجاد پوسته روی هسته‌های سیلیکا، با کاهش شدت پیک‌های مرتبط با این ساختار روبرو می‌شویم که حاکی از سنتز موفقیت آمیز ساختار هسته پوسته است.



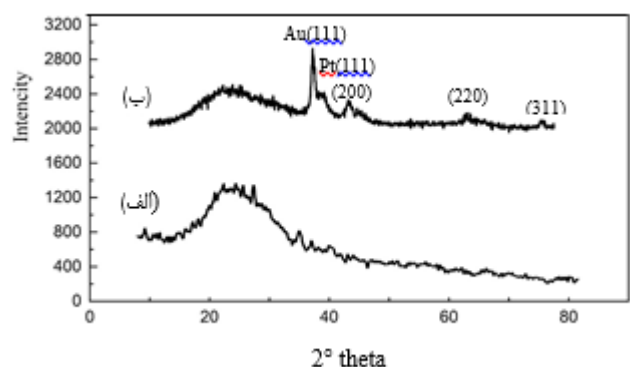
شکل ۹- نمودار طیف‌سنجی فروسرخ (۱) نانوذرات سیلیکا، (۲) هسته پوسته سیلیکا-طلا، (۳) هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین.

در مقایسه با طلای موجود در محلول و تبدیل  $\text{Au}^{3+}$  به  $\text{Au}^0$  با پتانسیل استاندارد  $1/0.02$  ولت، فرایند آهسته‌تری است. بنابراین پس از افزودن عامل کاهنده ابتدا طلای موجود در محلول به طور ترجیحی بر سطح سیلیکا جوانه می‌زند و سپس، پلاتین بر سطح نانوذرات طلا کاهش می‌یابد [۱۷].

### ۳-۲- پراش پرتو ایکس (XRD)

نانوذرات سیلیکا ساختار کریستالی ندارند و به صورت آمورف هستند. در نتیجه، مثل ساختارهای کریستالی الگوی پراش پرتو ایکس مشخص ندارد، و جز یک پیک گسترده در حدود  $23^\circ$ ، پیک دیگری در الگوی پراش آن مشاهده نمی‌شود (شکل ۸ الف).

الگوی پراش برای نانوساختار هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین در شکل ۸ (ب) مشاهده می‌شود. در این شکل پیک‌هایی که مشخصه طلا و پلاتین هستند، دیده می‌شود که در زاویه‌هایی مابین  $20^\circ$  تا  $30^\circ$  زاویای پراش برابر  $38/02$  و یک شانه در  $38/8$ ،  $44/25$ ،  $64/5$  و  $77/55$  درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار طلا و پلاتین است. وجود شانه در پیک اصلی نشانه‌ای از جود طلا و پلاتین در کنار یکدیگر به صورت دو عنصر مستقل و نه به صورت آلیاژ در ساختار است [۱۸ و ۱۹]. همانگونه که در الگوی پراش مشاهده شد صفحه کریستالی (۱۱۱) صفحه ترجیحی جهت رشد کریستالی است.



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس الف) نانوذرات سیلیکا، ب) نانو ساختار هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین.

## ۴- نتیجه گیری

روش سنتز ارائه شده در این پژوهش بر پایه ی جذب الکترواستاتیک بین هسته و پوسته بود که یک روش نوین در سنتز نانوساختارهای هسته پوسته است. نانوذرات سیلیکا به شکل کروی با توزیع اندازه ذرات یکنواخت با میانگین حدود ۲۰۰ نانومتر به روش اشتوبر سنتز شدند. نانوذرات طلا و پلاتین با بار سطحی منفی، تمایل زیادی به برقراری پیوند الکترواستاتیک با سیلیکا ندارند بنابراین، به منظور اصلاح سطح سیلیکا از APTES که یک عامل سطح ساز است، استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری حاکی از تشکیل پوسته پیوسته ای متشکل از نانوذرات کروی با توزیع و اندازه ذرات یکنواخت است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا با بزرگنمایی و کیفیت بالاتر، نشانگر تشکیل ساختاری منحصر به فرد از نانوساختارهای هسته پوسته است. نانوساختار هسته پوسته سنتز شده خود متشکل از ساختار هسته پوسته به مرکزیت نانوذرات طلا و پوششی یکنواخت از پلاتین است، که بر سطح سیلیکا به صورت پوسته ای پیوسته قرار گرفته اند. اندازه این نانوذرات هسته پوسته طلا-پلاتین حدود ۱۵ نانومتر است. اندازه نانوذرات طلا حدود ۱۰ نانومتر و اندازه پوسته پلاتین بر سطح نانوذرات طلا نیز حدود ۵ نانومتر است. تصاویر طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مرتبط با این نانوساختار، در توافق با نتایج میکروسکوپی است.

در الگوی پراش نانوساختار دوگانه هسته پوسته سیلیکا-طلا-پلاتین پیک هایی که مشخصه طلا و پلاتین هستند، دیده می شود که در زاویه هایی مابین زوایای مشخصه این دو عنصر قرار گرفته اند. وجود شانه در پیک اصلی نشانه ای از جود طلا و پلاتین در کنار یکدیگر به صورت دو عنصر مستقل و نه به صورت آلیاژ در ساختار است. با ایجاد پوسته پیوسته روی هسته های سیلیکا، در نمودار طیفسنجی فروسرخ با کاهش شدت پیک های مرتبط با سیلیکا در ساختار هسته پوسته روبرو می شویم که سنتز موفقیت آمیز نانوساختارهای را تایید می کند.

## مراجع

[1] Y. Peng, L. Li, R. Tao, L. Tan, M. Qiu, L. Guo, "One-pot synthesis of Au@ Pt star-like nanocrystals and their enhanced electrocatalytic performance for formic acid and ethanol oxidation," *Nano Res.* 11, 3222–3232, 2018.

[2] N. Wang, W. Zhao, M. Zhang, P. Cao, S. Sun, H. Ma, "Bismuth-induced synthesis of Au–X (X= Pt, Pd) nanoalloys for electrocatalytic reactions," *Chem. Commun.* 57, 391–394, 2021.

[3] A.P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals," *J. Phys. Chem.* 100, 13226–13239, 1996.

[4] P. Wu, H. Liu, Y. Cao, S. Xi, Z. Li, Z. He, et al., "Mesoporous cellular foam silica supported Au–Pt nanoalloy: Enrichment of d-state electrons for promoting the catalytic synergy," *Microporous Mesoporous Mater.* 11, 982–991, 2021.

[5] H.C. Kim, J.W. Hong, "Highly Porous Au–Pt Bimetallic Urchin-Like Nanocrystals for Efficient Electrochemical Methanol Oxidation," *Nanomaterials*, 11, 112–123, 2021.

[6] S. Wei, Q. Wang, J. Zhu, L. Sun, H. Lin, Z. Guo, "Multifunctional composite core-shell nanoparticles," *Nanoscale*, 3, 4474–4502, 2011.

[7] S. Woo, I. Kim, J.K. Lee, S. Bong, J. Lee, H. Kim, "Preparation of cost-effective Pt–Co electrodes by pulse electrodeposition for PEMFC electrocatalysts," *Electrochim. Acta*, 56, 3036–3041, 2011.

[8] D.Y. Chung, S. Park, H. Lee, H. Kim, Y.-H. Chung, J.M. Yoo, et al., "Activity–stability relationship in Au@ Pt nanoparticles for electrocatalysis," *ACS Energy Lett.* 5, 2827–2834, 2020.

[9] S. Bhlapibul, K. Pruksathorn, P. Piumsomboon, "The effect of the stabilizer on the properties of a synthetic Ni-core–Pt-shell catalyst for PEM fuel



Chem, Soc. 142, 10921–10925, 2020.

[18] A.K. Singh, Q. Xu, “Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles,” ChemCatChem, 5, 652–676, 2013.

[19] M. Liao, W. Li, X. Xi, C. Luo, S. Gui, C. Jiang, et al, “Highly active Au@Pt cluster catalyst for formic acid electrooxidation,” J. Electroanal. Chem, 791, 124–130, 2017.

[20] Y. Xie, Y. Yang, D.A. Muller, H.D. Abruña, N. Dimitrov, J. Fang, “Enhanced ORR kinetics on Au-Doped Pt–Cu porous films in alkaline media,” ACS Catal, 10, 9967–9976, 2020.

[21] L.S. Yuan, J. Efendi, N.S.H. Razali, H. Nur, “Fine-tuning the local structure and catalytic activity of titanium-amine functionalized silica in oxidation of limonene by aqueous hydrogen peroxide,” Catal. Commun. 20, 85–88, 2012.

[22] R. Du, W. Jin, R. Hübner, L. Zhou, Y. Hu, A. Eychmüller, “Engineering Multimetallic Aerogels for pH Universal HER and ORR Electrocatalysis,” Adv. Energy Mater, 10, 1903857, 2020.

[23] K. Sasaki, K.A. Kuttiyiel, R.R. Adzic, “Designing high performance Pt monolayer core-shell electrocatalysts for fuel cells,” Curr. Opin. Electrochem, 21, 368–375, 2020.

cells,” Renew. Energy. 41, 262–266, 2012.

[10] H.M. Song, D.H. Anjum, R. Sougrat, M.N. Hedhili, N.M. Khashab, “Hollow Au@Pd and Au@Pt core-shell nanoparticles as electrocatalysts for ethanol oxidation reactions,” J. Mater. Chem. 22, 25003–25010, 2012.

[11] Y. Han, J. Kim, S. Lee, S. Choi, J.W. Hong, “Synthesis of Pd-Pt Ultrathin Assembled Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalysts for Ethanol Oxidation,” Chem. Asian J, 15, 1324–1329, 2020.

[12] L. Gao, X. Li, Z. Yao, H. Bai, Y. Lu, C. Ma, et al., “Unconventional p-d hybridization interaction in PtGa ultrathin nanowires boosts oxygen reduction electrocatalysis,” J. Am. Chem. Soc, 141, 18083–18090, 2019.

[13] N. Ghazali, M.R. Johan, “Environmental modification of self-assembled plasmonic core-shell cluster (silica-gold nanoparticles) for surface enhanced Raman scattering (SERS),” Opt. Mater. Express. 6, 1935–1943, 2016.

[14] C. Engelbrekt, N. Šešelj, R. Poreddy, A. Riisager, J. Ulstrup, J. Zhang, “Atomically thin Pt shells on Au nanoparticle cores: facile synthesis and efficient synergetic catalysis,” J. Mater. Chem. A, 4, 3278–3286, 2016.

[15] M.T. Postek, A.E. Vladár, J.S. Villarrubia, A. Muto, “Comparison of electron imaging modes for dimensional measurements in the scanning electron microscope,” Microsc. Microanal. 22, 768–777, 2016.

[16] S. Wei, Q. Wang, J. Zhu, L. Sun, H. Lin, Z. Guo, “Multifunctional composite core-shell nanoparticles,” Nanoscale, 3, 4474–502, 2011.

[17] W. Guo, A.C. Johnston-Peck, Y. Zhang, Y. Hu, J. Huang, W.D. Wei, “Cooperation of hot holes and surface adsorbates in plasmon-driven anisotropic growth of gold nanostars,” J. Am.

## Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>@ (Au@Pt), Unique Dual core-shell

---

**M. Naderi\*, M.Rezaei, N. Arabi**

Amirkabir University, Tehran. Iran

---

**Abstract:** Due to the unique properties of core shell nanostructures and the fact that different advantages can be achieved simultaneously, in recent years core-shells has received much attention. The synthesis method presented in this research is based on electrostatic adsorption between the core and the shell, which is a new method in the synthesis of core shell nanostructures. This method has advantages such as simplicity, high speed, high quality, repeatability and no need for complex preparation steps.

Silica nanoparticles were synthesized by Stober method and after surface modification by APTES, which is a surfactant; it was used as a mold. The Unique dual core shell nanostructure of the silica-gold-platinum synthesized based on the electrostatic adsorption between the core and the shell.

Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), elemental mapping, X-ray diffraction (XRD) pattern and Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) employed to characterize the structures.

**Keywords:** Nanomaterials, Nanostructure, Shell Core, Silica, Gold, Platinum.