

بررسی پارامترهای مؤثر در سنتز نانو ذرات نقره به روش احیای شیمیایی

فرشاد یزدانی^{۱*}، طاهر چشم‌انداز^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۱۲

پیام‌نگار: fyzdani@ccerci.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر، نانوذرات نقره به دلیل برخورداری از خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، توجه تعداد زیادی پژوهشگر را جلب کرده است. این خواص به دلیل ماهیت ذاتی نقره و نیز نسبت سطح به حجم بسیار بالای این ذرات است و به تبدیل نانوذرات نقره به یکی از پرکاربردترین نانوذرات در صنعت و پزشکی انجامیده است. هرچند روش‌های متنوعی برای سنتز نانوذرات نقره ارائه شده، اما روش احیای شیمیایی به دلیل سادگی و توانایی در کنترل شکل و اندازه ذرات، متداول‌ترین روش تولید این نانوذرات به‌شمار می‌آید. در این روش، با تغییر پارامترهایی چون غلظت پیش‌ماده نقره، عامل احیا یا پایدارکننده، دما، pH و مدت زمان واکنش می‌توان اندازه و ریخت‌شناسی ذرات را به راحتی کنترل کرد. در این مقاله تلاش شده است یک بررسی اجمالی درباره روش‌های احیای شیمیایی سنتز نانو ذرات نقره صورت گیرد و تاثیر پارامترهای مؤثر بر اندازه و ریخت ذرات حاصل بررسی شود.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات نقره، احیای شیمیایی، پارامترهای مؤثر بر سنتز، اندازه ذرات

۱. مقدمه

دارد. این خواص به شکل و اندازه و سطح شیمیایی ذرات تولیدی وابستگی فراوانی دارد. بنابراین، نه تنها کنترل اندازه ذرات، بلکه کنترل شکل و ریخت‌شناسی آن‌ها نیز لازم است [۴]. در میان فلزات نجیب، نانوذرات نقره به دلیل گستره پدیده کاربرد در صنعت و زندگی روزمره، به یکی از تجاری‌ترین نانوذرات موجود تبدیل شده است [۴ و ۵]. نانوذرات نقره، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، از جمله؛ رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا، ثبات شیمیایی و فعالیت پدیده کاتالیزوری، توان بالقوه زیادی را برای کاربردهای الکترونیکی و شیمیایی فراهم می‌آورد. یکی از مصارف مهم نانوذرات نقره در پزشکی به علت خواص ضد میکروبی آنهاست. از سوی دیگر، با توجه به هزینه پایین تولید ذرات نانو نقره در مقایسه با سایر نانوذرات، این ذرات به گزینه مناسبی برای افزودن به

در طول دهه گذشته نانو فناوری یکی از فعال‌ترین حوزه‌های تحقیق به‌شمار آمده است. در این مدت زمان، نانو فناوری توانسته است توجه کارشناسان رشته‌های علمی زیادی، از جمله الکترونیک، شیمی، فیزیک، علم مواد، زیست‌فناوری و نیز صنایع مختلف را به خود جلب کند. این توجه به دلیل خواص منحصر به فردی است که در نهاد نانوذرات یافت می‌شود. نانوذرات خواص الکتریکی، نوری و مغناطیسی بروز می‌دهند که در توده ماده وجود ندارد [۱-۳].

نانوذرات فلزی به دلیل خواص اپتیکی، الکترونیکی و کاتالیستی ویژه، کاربردهای گسترده‌ای در بخش‌های مختلف علمی و صنعتی

* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی نفت

۲. سنتز نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی

در این روش، یک محلول یونی از فلز مورد نظر تهیه می‌شود. سپس با احیای یون فلزی به کمک یک عامل کاهنده، اتم‌های فلز شکل می‌گیرند؛ این اتم‌ها به علت انرژی سطحی بالا و نیروهای ربایشی و اندروالسی، با انباشت در کنار یکدیگر رشد می‌کنند و در نهایت نیز با افزودن یک عامل پوشش به محلول، ذرات حاصل پایدار می‌شوند. روند شکل‌گیری نانو ذرات نقره از محلول حاوی یون نقره را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

احیای شیمیایی از چهار رکن اصلی، پیش ماده نمکی، حلال، عامل احیا، و عامل پوشش، تشکیل شده است. هرچند در مواقعی که قدرت احیاکنندگی احیاگر بسیار زیاد یا بسیار کم باشد، برای کنترل سرعت واکنش می‌توان موادی را به‌عنوان تسریع‌کننده^۱ به محلول واکنش اضافه کرد، ولی در اغلب موارد نیازی به افزودن تسریع‌کننده نیست. بر این اساس، در ادامه سعی شده است سنتز نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی بر مبنای این چهار گروه دسته‌بندی شود.

۱.۲ پیش ماده نمکی

از پیش ماده نمکی نقره در روش احیای شیمیایی برای تولید یون نقره استفاده می‌شود. یون نقره احیا شده و به‌صورت ذرات نقره فلزی در می‌آید. از تمام نمک‌های نقره می‌توان در روش احیای شیمیایی استفاده کرد، اما نمک‌های نیترات، استات، کلرید و سولفات نقره نمک‌هایی‌اند که اغلب به‌عنوان پیش‌ماده در روش احیای شیمیایی مصرف می‌شوند. تولایمت [۲۳] و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در تحقیقی که روی روش احیای شیمیایی انجام شد، به این نتیجه رسیدند که در ۸۳٪ از فرایندهای تولید نانوذرات نقره، از نیترات نقره به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شده است. و بعد از نیترات نقره، به ترتیب، استات نقره و کلرید نقره بیشترین کاربرد را داشته‌اند.

طیف وسیعی از محصولات مصرفی مانند ظروف بسته‌بندی، وسایل فلزی و منسوجات تبدیل شده است [۸-۶].

نانوذرات نقره سنتز شده از روش‌های مختلف، اندازه، شکل و ریخت‌شناسی‌های مختلفی دارد و برای کاربردهای مختلفی به‌کار گرفته می‌شود. باید گفت که در اینجا سنتز نانو نقره از روش احیا، و آن هم نوع خاص احیای شیمیایی، مطالعه و بررسی می‌شود. از جمله روش‌های سنتز به روش احیا می‌توان فرسایش لیزری [۹]، تجزیه گرمایی [۱۰ و ۱۱]، میکروموج [۱۲ و ۱۳]، مایسل معکوس [۱۴-۱۶]، سل - ژل [۱۷]، احیای الکتروشیمیایی [۱۸]، احیای سونو(صوت) شیمیایی [۱۹]، احیای فوتوشیمیایی [۲۰] و احیای شیمیایی با استفاده از عامل شیمیایی کاهنده را برشمرد. احیای شیمیایی با استفاده از عامل کاهنده، که در این نوشتار به اختصار احیای شیمیایی از آن یاد می‌شود، به سبب سادگی کاربرد و نیز توانایی در کنترل شکل و اندازه ذرات، یکی از متداول‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات نقره است. از جمله مزایای دیگر روش احیای شیمیایی، می‌توان به شرایط ملایم عملیاتی، بازدهی بالا و انرژی کم مورد نیاز آن اشاره کرد [۲۱]. همچنین، به دلیل هزینه پایین و سرعت تولید بالا، می‌توان از این روش برای تولید انبوه نیز بهره گرفت. در ادامه مطلب، به بررسی این روش سنتز نانو ذرات نقره خواهیم پرداخت. پیش از آن که وارد موضوع اصلی شویم، ذکر این نکته ضروری است که با افزایش مصارف و در نتیجه افزایش تولید نانو ذرات نقره، خطرها و آلاینده‌گی آنها نیز افزایش می‌یابد. از این رو توجه به تاثیرات نانو ذرات نقره بر انسان‌ها، جانوران، گیاهان، خاک و محیط زیست نیز باید در نظر گرفته شود. در این زمینه مراجعه به کتاب تألیف لیو و جیانگ می‌تواند مفید باشد [۲۲].



شکل ۱. روند تشکیل نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی.

زیستی، ماده استخراجی گیاهی و یا حاصل از روش‌های پرتوتابی باشد که یون‌های لازم برای احیای یون نقره به فلز نقره را فراهم می‌آورد [۲۳]. سدیم بوروهیدرید [۳۹-۳۵ و ۴]، هیدرازین [۴۴-۴۰ و ۲۶]، اسکورییک اسید [۴۶ و ۴۵ و ۴]، سدیم سیترات [۴۹-۴۷ و ۳۱]، اتیلن گلیکول [۳۳ و ۳۲ و ۶]، فرمالدئید [۵۲-۵۰] و لیگندهای کمپلکس‌کننده آنیونی [۵۳] از جمله عوامل شیمیایی احیا هستند. احیاکننده‌های مختلف، قدرت احیای متفاوتی دارند که بر شرایط واکنش و کیفیت محصول تولیدی تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، انتخاب احیاگر به نوع پیش‌ماده نیز وابسته است. در تحقیقی که در آن از پیش‌ماده کمپلکس آمونیاک نقره استفاده شده، گلوکوز نقش کاهنده را داشته است [۵۴]. همچنین، همانطور که در بخش پیش‌ماده گفته شد، در مواردی پایدارساز بر اثر تجزیه پیش‌ماده در محل تشکیل می‌شود، به‌طور مشابه این امکان وجود دارد که پایدارساز بر اثر واکنش عامل احیا در محل تشکیل شود [۵۳]. در چنین سامانه‌ای، عامل احیا به‌طور همزمان نقش کاهندگی و پایدار سازی را بر عهده دارد. در تحقیقی مشابه، از جانب جونجو و همکاران [۵۵]، آمپسیلین به‌عنوان عامل احیا و به‌طور همزمان پایدارساز در سنتز نانو ذرات نقره به‌کار گرفته شده است.

۲.۴ عامل پوشش یا پایدارساز

نانوذرات تولید شده به دلیل سطح ویژه و انرژی سطحی زیاد، به هم می‌چسبند و تشکیل توده می‌دهند. این پدیده به از بین رفتن خواص حاصل از اندازه کوچک این ذرات می‌انجامد. برای جلوگیری از انباشت نانوذرات در مرحله سنتز، اغلب از پایدارسازها استفاده می‌شود. معمولاً، دو نوع روش الکتروستاتیکی و رانش فضایی^۱ برای پایدار کردن نانوذرات استفاده می‌شود [۵۶]. در شکل (۲) الگویی از دو روش پایدار کردن ذرات را مشاهده می‌کنید. در روش اول، از یون‌ها برای پایدار کردن نانوذرات استفاده می‌شود. این یون‌ها به ذرات جذب می‌شوند و یک لایه دارای بار الکتریکی اطراف نانوذرات تشکیل می‌دهند و در نتیجه رانش کولنی مانع از انباشت ذرات می‌شود. در روش دوم، برای پایدار کردن نانوذرات از درشت مولکول‌ها استفاده می‌شود. درشت مولکول‌ها به سطح ذرات می‌چسبند و فضایی را در اطراف ذره اشغال می‌کنند. با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر، این مولکول‌ها درهم می‌تنند و مانع از به هم چسبیدن ذرات می‌شوند.

1. Steric Repulsion

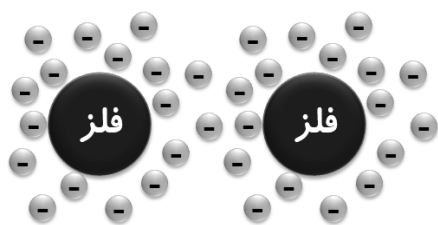
علت کاربرد گسترده نیترات نقره در احیای شیمیایی، دسترسی آسان و قیمت پایین آن در مقایسه با سایر نمک‌های نقره، و نیز سهولت کار با آن است. نیترات نقره حلالیت بسیار بالایی در حلال‌های پرکاربرد، مانند آب، اتانول و متانول، دارد. اما در سنتزهایی که از حلال‌های آلی استفاده می‌شود، بیشتر استات نقره و کلرید نقره به عنوان پیش ماده نمکی استفاده می‌شود [۲۶-۲۴]. این نمک‌ها به راحتی در حلال‌های آلی حل می‌شوند و ذرات یکنواخت تری تولید می‌کنند. اخیراً، از آمیدهای نقره نیز به‌عنوان پیش ماده در سنتز نانو ذرات نقره استفاده شده است [۲۷]. این سنتز که در محیط آلی انجام شده، دارای مزیت عدم نیاز به کاربرد عامل پایدار کننده بوده است. در این روش سنتز، پایداری نانو ذرات نقره حاصل با تشکیل آمین نوع دوم از تجزیه پیش‌ماده صورت گرفته است.

۲.۲ حلال

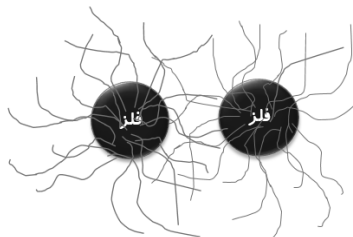
از حلال‌های زیادی برای حل کردن مواد شیمیایی مورد نیاز در سنتز نانوذرات نقره استفاده شده است. هر دو نوع حلال آلی و غیر آلی را برای این منظور به‌کار می‌برند. اما، در بیشتر از ۸۰٪ موارد، از آب به عنوان حلال استفاده شده است [۲۳]. هزینه پایین، در دسترس بودن و عدم آلوده‌سازی زیست‌محیطی، برتری‌های زیادی را برای آب در مقایسه با حلال‌های آلی فراهم آورده است. بعد از آب، اتانول [۳۱-۲۸ و ۱] و اتیلن گلیکول [۳۳ و ۳۱ و ۶] از حلال‌های پرمصرف به‌شمار می‌آیند. اخیراً، از ترکیب اتیلن گلیکول و گلسیرین نیز به عنوان حلال استفاده شده است و این دو عامل به‌طور همزمان وظیفه احیا را نیز انجام می‌دهند [۳۴]. حلال‌های آلی، به‌خصوص در تولید نانوذرات نقره با غلظت زیاد و یا تولید پودر نانو نقره کاربرد وسیعی دارند، اما در تولید انبوه، نگرانی‌های زیست‌محیطی در مورد آن‌ها افزایش می‌یابد. به همین دلیل بیشتر سعی شده است که از آب به عنوان حلال استفاده شود. در هر حال، چنانچه راه‌هایی برای بازیافت حلال‌های آلی اندیشیده شود، می‌توان استفاده از این حلال‌ها را گسترش داد.

۲.۲ عامل احیا

احیاکننده یکی از ارکان اصلی تولید نانوذرات به روش احیای شیمیایی است. احیاکننده، الکترون موردنیاز برای تبدیل یون نقره به فلز نقره را مهیا می‌کند. احیاکننده می‌تواند یک عامل شیمیایی،



پایدارسازی به روش الکتروستاتیکی



پایدارسازی به روش فضایی

شکل ۲. مقایسه دو روش پایدارسازی نانوذرات.

همکارانش [۲۳]، سیترات، پلی وینیل پروپیلن (PVP) و آمین‌ها بیشترین کاربرد را در پوشش نانوذرات نقره دارند. نتایج برخی تحقیقات انجام شده در سنتز نانوذرات نقره بر اساس نوع نمک، عامل احیا، پایدارساز و حلال‌های مختلف به همراه اندازه نانوذرات حاصل در جدول (۱) درج شده است.

در تولید نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی، معمولاً از روش رانش فضایی به منظور پایدارسازی ذرات بهره می‌گیرند. بسپارها [۵۹-۵۷ و ۳۹-۳۴ و ۳۲ و ۲۸] و روآورها [۶۳-۶۰ و ۳۰] از پایدارسازهای غالب در این روش به‌شمار می‌آیند. مخلوط دو پایدارساز نظیر ستیل تری متیل آمونیم برماید و آمونیاک نیز به عنوان عامل پایدارسازی استفاده شده است [۶۴]. بر اساس مطالعات تولایمت و

جدول ۱. تولید نانوذرات نقره با استفاده از عوامل احیا و پایدارکننده‌های مختلف.

مرجع	اندازه ذرات	حلال	پایدارساز	عامل احیا	نمک فلزی
[۲۹]	۲۰	اتانول	تری اتیل تترا آمین	اتانول	نیترات نقره
[۱]	۵	اتانول		سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۲۸]	۱۸	اتانول	PVA ^۱	سدیم سیترات	نیترات نقره
[۳۳ و ۳۲ و ۶]	۱۰-۷۰	اتیلن گلیکول	PVP ^۲	اتیلن گلیکول	نیترات نقره
[۶۰]	۶-۲۴	آب	PVA	احیای حرارتی	نیترات نقره
[۴۵]	۵۱	آب	سدیم سیترات	اسکوربیک اسید	نیترات نقره
[۴]	۵۵-۶۸	آب	PVA	اسکوربیک اسید	نیترات نقره
[۶۵ و ۶۶]	۲۵-۳۰	آب	CTAB ^۳	آتیلین	نیترات نقره
[۶۷]	۱۰	آب	پلی متاکریلیک اسید	پلی متاکریلیک اسید	نیترات نقره
[۶۸]	۱۶	آب	متیل تری متوکسی سیلات	قلع	نیترات نقره
[۵۸ و ۲]	۱۶-۴۷	آب	PVP	دکستروس	نیترات نقره
[۵۷]	۲۵	آب	PVA	دی متیل فرمامید	نیترات نقره
[۳۹ و ۳۸ و ۳۴ و ۴]	۱-۱۰۰	آب	PVP	سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۶۹]	۳۸	آب	سیترات سدیم	سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۳۶]	۲۰	آب	Tween-20	سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۳۷ و ۶۹]	۱۰ و ۱۹	آب	SDS ^۴	سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۳]	۱۰	آب	چیتوسان	سدیم بوروهیدرات	نیترات نقره
[۴۹ و ۴۷ و ۳۱ و ۳]	۲۰-۸۰	آب	سدیم سیترات	سدیم سیترات	نیترات نقره
[۷۰]	۴۰، ۴۳	آب	PVP, PEG ^۵	تری اتانول آمین	نیترات نقره
[۵۰ و ۵۱]	۵-۲۰	آب	PVP, PVA	فرمالدهید	نیترات نقره
[۷۱]	۱۰	آب	اتانول	فسفیک اسید	نیترات نقره
[۲۶]	۱-۲	ایزوپروپان	تترا اتیل پنتا آمین	فتیل هیدرازین	استات نقره
[۶ و ۷۲]	۱۵، ۵۰	آب	PVP	گلوکز	نیترات نقره
[۷۳]	۱۰-۲۵	پلی اتیلن گلیکول	پلی اتیلن گلیکول	گلوکز	نیترات نقره
[۶۳-۶۱]	۸-۶۰	آب	SDS	هیدرازین هیدرات	نیترات نقره
[۴۴]	۲۵	آب	PVA	هیدرازین هیدرات	نیترات نقره
[۴۳]	۱۰-۶۰	آب	PVA	هیدرازین هیدرات	کلرید نقره
[۷۴]	۱۰-۲۰	آب	SDS	هیدروژن	نیترات نقره

1. Polyvinyl alcohol

4. Sodium dodecyl sulfate

2. Polyvinyl pyrrolidone

5. Polyethylene glycol

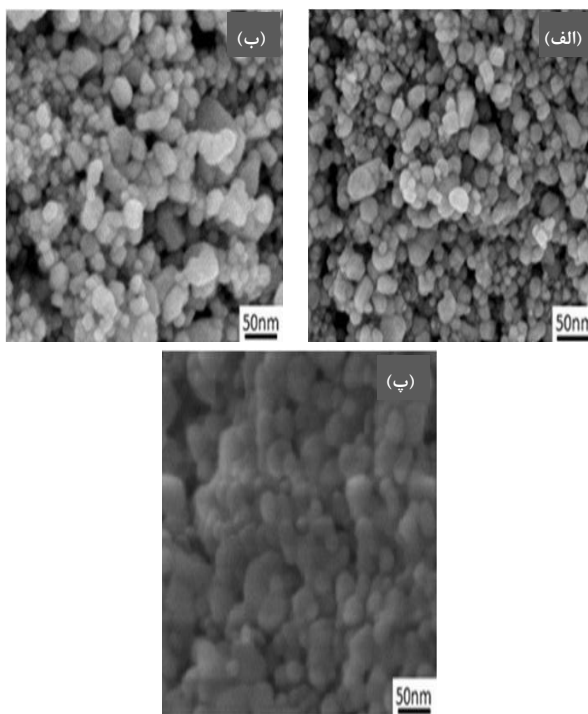
3. Cetyltrimethylammonium bromide

۳. پارامترهای مؤثر در احیای شیمیایی

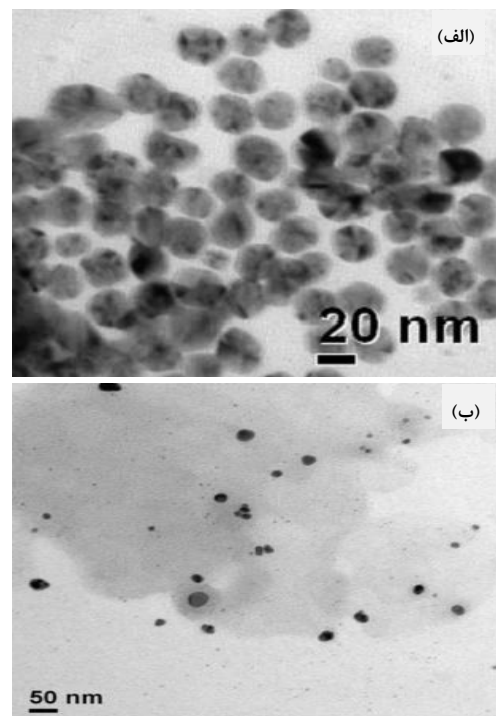
۳.۱ تأثیر غلظت پیش ماده نمکی بر اندازه نانوذرات نقره

یکی از پارامترهای بسیار تأثیرگذار بر اندازه در سنتز نانوذرات، غلظت پیش ماده نمکی است. بنابر مطالعات انجام شده [۶۹-۶۷ و ۶۳ و ۳۶ و ۲۹]، هرچه غلظت پیش ماده نمکی بیشتر باشد، اندازه ذرات تولیدی بزرگ تر، و برعکس هرچه غلظت پیش ماده کمتر باشد، اندازه ذرات کوچک تر خواهد بود. جاناردهانان و همکارانش [۷۵] کلئید و پودر نانونقره را با غلظت های مختلف نیترات نقره تولید و تأثیر غلظت پیش ماده را بر اندازه نانوذرات تولیدی بررسی کردند. در این تحقیق با تغییر غلظت نیترات نقره از ۵ به ۳ میلی مول، اندازه نانوذرات کلئیدی حاصل، از ۶۵ به ۴۵ نانومتر کاهش یافته است. در حالت سنتز نانو ذرات پودر نیز با افزایش غلظت نیترات نقره از ۵۰ به ۳۰۰ میلی مول، اندازه ذرات تولیدی از ۷۲ به ۶۳۰ نانومتر افزایش یافته است. تحقیق دیگری از جانب بهوی و همکارانش [۷۴] بر تأثیر مقدار پیش ماده در سنتز نانوذرات نقره صورت گرفته که تصاویر مربوط به ذرات حاصل را در شکل (۳) مشاهده می کنید. بر اساس این تحقیق، با افزایش مقدار نیترات نقره از ۲ به ۱۰ میلی مول، میانگین اندازه ذرات حاصل از ۱۵ به ۲۵ نانومتر افزایش یافته است.

آجیتا و همکارانش [۲۸] مشاهده کردند که با افزایش غلظت پیش ماده نقره تغییری در ریخت شناسی نانوذرات ایجاد نمی شود و نانوذرات حاصل شبه کرووی اند. اما با افزایش مقدار پیش ماده از ۱۰ به ۲۰ میلی مول، متوسط اندازه ذرات از ۱۹ به ۳۱ نانومتر افزایش می یابد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت پیش ماده نمکی، سیستم معمولاً به سمت بسپاشیدگی ذرات حرکت می کند [۷۰]. همچنین، با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۴) [۲۹]، با افزایش غلظت پیش ماده نمکی نیترات نقره از ۱۰ به ۳۰ میلی مول، میانگین اندازه ذرات نقره تولید شده از ۲۳ به ۴۴ نانومتر افزایش می یابد. تصاویر SEM نانو ذرات حاصل در شکل (۴)، در مقام مقایسه، تأییدی بر افزایش اندازه ذرات با افزایش غلظت پیش ماده است.



شکل ۴. نانوذرات نقره سنتز شده در غلظت های مختلف پیش ماده نیترات نقره (الف) ۰/۰۱، (ب) ۰/۰۲ و (پ) ۰/۰۳ مولار [۲۹].



شکل ۳. نانوذرات نقره سنتز شده در غلظت های مختلف پیش ماده نیترات نقره (الف) ۰/۰۱ مولار و (ب) ۰/۰۰۲ مولار [۶۷].

۳.۲ تأثیر عامل احیا بر روی اندازه و ریخت شناسی ذرات

یکی دیگر از پارامترهایی که بر اندازه ذرات تأثیر می گذارد، نوع احیاکننده و غلظت آن است. احیاکننده های مختلف، قدرت کاهندگی متفاوتی دارند و با توجه به قدرت احیای آن می توان نانوذرات با اندازه و ریخت های مختلفی تولید کرد. ادعا شده است که کاهنده قوی تر در شرایط یکسان قادر به تولید ذرات ریزتری در

۳.۳ تأثیر پایدارساز

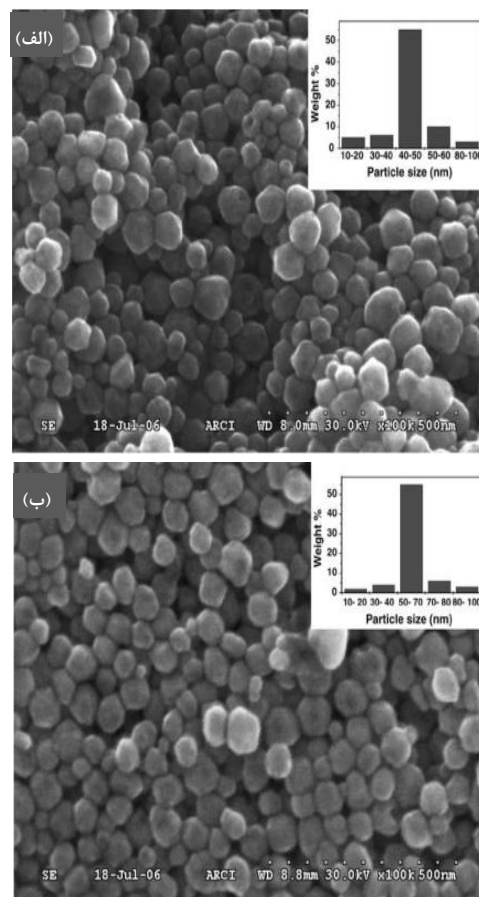
بر اساس شرایط تولید، محیط انجام آزمایش، و کاربرد نهایی نانوذرات حاصل، از پایدارسازهای مختلفی استفاده می‌شود. بسته به شرایط آزمایش، هر پایدارساز می‌تواند نسبت به سایر پایدارسازها از مزیت‌هایی برخوردار باشد. اما در حالت کلی، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) در قیاس با سایر پایدارسازها عملکرد بهتری دارد [۴۵ و ۵۱]. کورا و همکارانش [۶۹] از سه نوع عامل پوشش سدیم سیترات، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، و PVP برای پایدارسازی نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی استفاده کردند. نانوذرات پایدار شده به کمک سدیم سیترات، SDS و PVP، به ترتیب، اندازه میانگینی برابر با ۳۸، ۱۹ و ۱۶ نانومتر داشته است. جیا و همکارانش [۷۰] به این نتیجه رسیدند که PVP و PEG بهترین عملکرد را در پایداری نانوذرات سنتز شده به روش احیای نیترات نقره به کمک تری اتانول آمین دارد. قطر متوسط نانوذرات پایدار شده توسط PVP، ۴۰ نانومتر و ذرات پایدار شده توسط PEG، ۴۳ نانومتر بوده است. همچنین، ژانگ و همکارانش [۷۷] پایدارسازی نانوذرات از طریق سیترات سدیم و PVP را باهم مقایسه کردند و به این نتیجه رسیدند که نه تنها اندازه نانوذرات تولیدی با استفاده از PVP کوچک‌تر، بلکه مدت‌زمان پایداری آن نیز بیشتر است.

برای جلوگیری از انباشت نانوذرات، غلظت پایدار کننده‌ها باید در بازه مشخصی باشد. غلظت خیلی کم پایدارساز نمی‌تواند از تجمع نانوذرات جلوگیری کند، و از سوی دیگر غلظت زیاد پایدارساز در تولید نانوذرات اختلال ایجاد می‌کند [۵۱]. در حالت کلی، هر چه غلظت پایدارکننده در محیط واکنش بیشتر باشد، اندازه نانوذرات تولیدی کوچک‌تر خواهد بود [۷۸ و ۷۳ و ۵۱ و ۳۷ و ۳۵ و ۳۳]. با همه این احوال، بعد از آن که غلظت پایدارساز به حدی رسید که سطح تمام ذرات پوشش داده شود، وجود پایدارساز اضافی در محیط، سرعت تولید نانوذرات را کاهش می‌دهد. به همین دلیل لازم است غلظت بهینه پایدارساز تعیین شود.

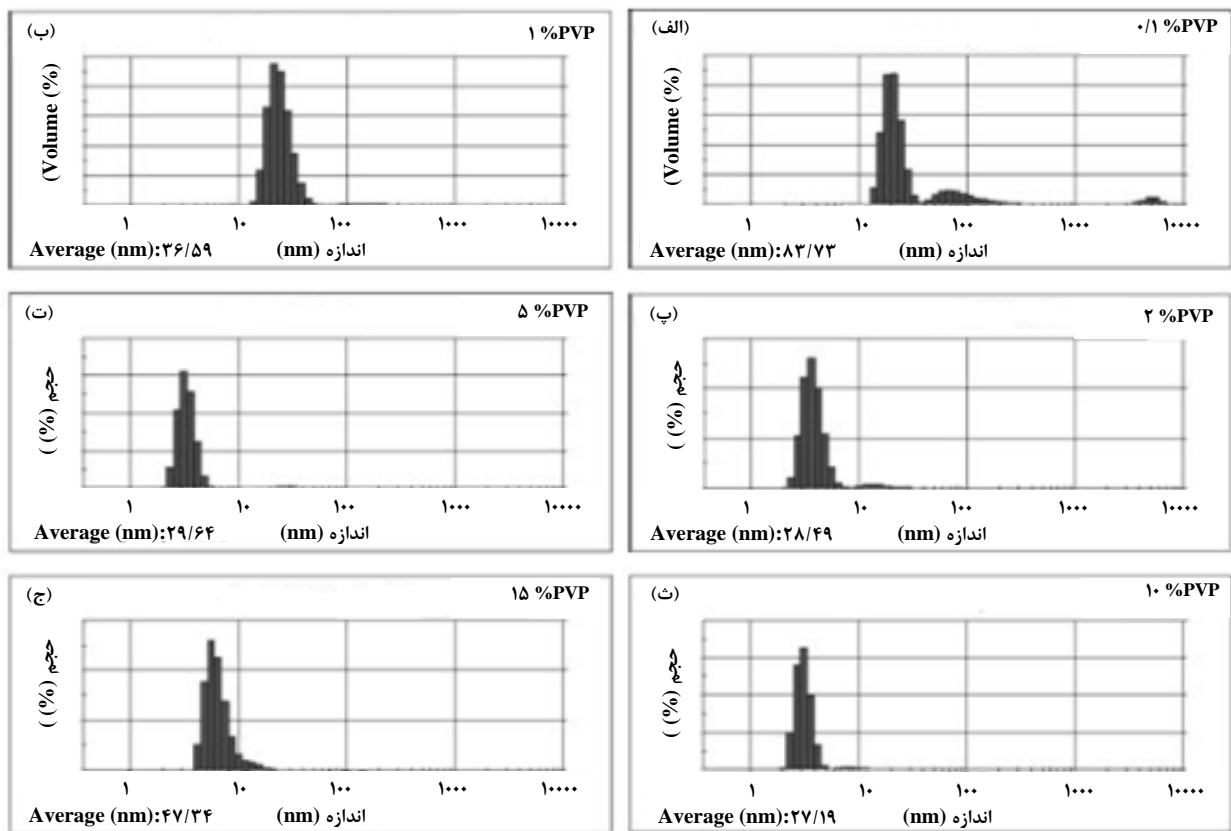
مالینا و همکارانش [۳۵]، تأثیر غلظت PVP را بر اندازه ذرات و ریخت نانوذرات تولیدی بررسی کردند. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، مطابق شکل (۶)، با افزایش غلظت PVP از ۱٪ تا ۱۰٪، متوسط اندازه نانوذرات مرتباً کاهش می‌یابد. در غلظت کمتر از ۱٪ ذرات درشت در کنار نانوذرات تشکیل شده و همچنین در غلظت بیشتر از

مقایسه با کاهنده ضعیف است. از سوی دیگر، غلظت عامل احیا نیز می‌تواند بر اندازه ذرات تولیدی تأثیر بگذارد. غلظت احیاکننده با اندازه ذرات تولیدی رابطه عکس دارد؛ با افزایش غلظت احیاکننده، اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۲۸ و ۷۵]. ادعا شده تغییر غلظت عامل احیا بر توزیع اندازه ذرات و شکل و ریخت آن‌ها در مقایسه با سایر عوامل تأثیر، کمتر مؤثر است [۵۱].

آجیتا و همکارانش [۲۸] از سدیم سیترات به عنوان عامل احیا بهره بردند و مشاهده کردند که با افزایش غلظت سدیم سیترات از ۱ به ۲ مولار، اندازه نانوذرات حاصل از ۳۰ به ۱۸ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین، در آزمایش دیگری که توسط جاناردهانان و همکارانش [۷۵] صورت گرفت، با افزایش غلظت عامل احیای دی اتیل آمین از ۷۷ به ۱۱۵ میلی مولار، اندازه ذرات کاهش یافته است. بر اساس تصاویر ذرات حاصل در شکل (۵)، متوسط اندازه ذرات از ۷۵ به ۴۵ نانومتر کاهش یافته است.



شکل ۵. نانوذرات سنتز شده با استفاده از: (الف) ۱۱۵؛ و (ب) ۷۷ میلی مول دی اتیل آمین به عنوان عامل احیا [۷۵].



شکل ۶. تأثیر تغییر غلظت عامل پایدارساز PVP بر توزیع اندازه نانوذرات نقره سنتز شده: (الف) ۰/۱٪، (ب) ۱٪، (پ) ۲٪، (ت) ۳٪، (ث) ۵٪، (ج) ۱۵٪، (د) ۳۵٪.

۱۰٪، تشکیل شبکه بسیاری باعث به تله افتادن نانوذرات و تشکیل توده شده و در هر دو حالت متوسط اندازه ذرات افزایش یافته است.

۴.۳ تأثیر دمای واکنش بر اندازه نانوذرات

دمای واکنش در تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات نقش چشمگیری ایفا می‌کند. یک دمای واکنش مناسب، باعث تولید نانو بلورهایی با توزیع اندازه باریک می‌شود. در چنین دمایی، مراحل هسته‌زایی و رشد به صورت مجزا اتفاق می‌افتد و حتی می‌تواند در شروع مرحله رشد تأخیر اندازه، به گونه‌ای که بعد از تشکیل هسته‌ها انجام گیرد [۷۳]. به طور کلی، افزایش دمای واکنش، سرعت واکنش احیا را افزایش می‌دهد. اما در مورد تأثیرات دما بر ریخت و اندازه ذرات گزارش‌های متناقضی ارائه شده است و به نظر می‌رسد که دمای بهینه برای تولید نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی را باید به صورت تجربی برای شرایط مختلف تولید به دست آورد. در برخی مقالات انتشار یافته در مورد سنتز نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی، گزارش شده که با افزایش دمای واکنش، اندازه نانوذرات

افزایش یافته و ذرات نایک‌نواخت و بسپاشیده به دست آمده است [۳۳]. این رفتار از این قرار توجیه شده که در دمای پایین‌تر، سرعت رشد هسته‌ها کمتر است و اندازه ذرات تولید شده کوچک‌تر، و یکنواختی ذرات نیز بیشتر است. جیانگ و همکارانش [۷۳] تأثیرات دما را بر احیای شیمیایی نیترات نقره بررسی و نتیجه گرفتند که دما تأثیرات چشمگیری بر شکل، اندازه و ریخت نانوذرات دارد. آن‌ها تولید نانوذرات نقره در دمای بین صفر تا ۵۵ درجه سلسیوس را بررسی و مشاهده کردند که در دماهای پایین (صفر درجه) سرعت واکنش بسیار کم بوده و فرایند کامل شدن واکنش احیا ساعت‌ها طول می‌کشد. در دمای بین ۱۷ تا ۵۵ درجه سلسیوس، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش یافته و اندازه ذرات تولیدی نیز بزرگ‌تر می‌شود.

در برخی مقالات دیگر، با افزایش دمای واکنش اندازه ذرات تولیدی کاهش یافته است [۸۰ و ۲۹]. دلیل این پدیده افزایش سرعت هسته‌زایی متناسب با افزایش دما عنوان شده که باعث کاهش اندازه ذرات تولیدی می‌شود. راماجو و همکارانش [۲۹] واکنش احیای

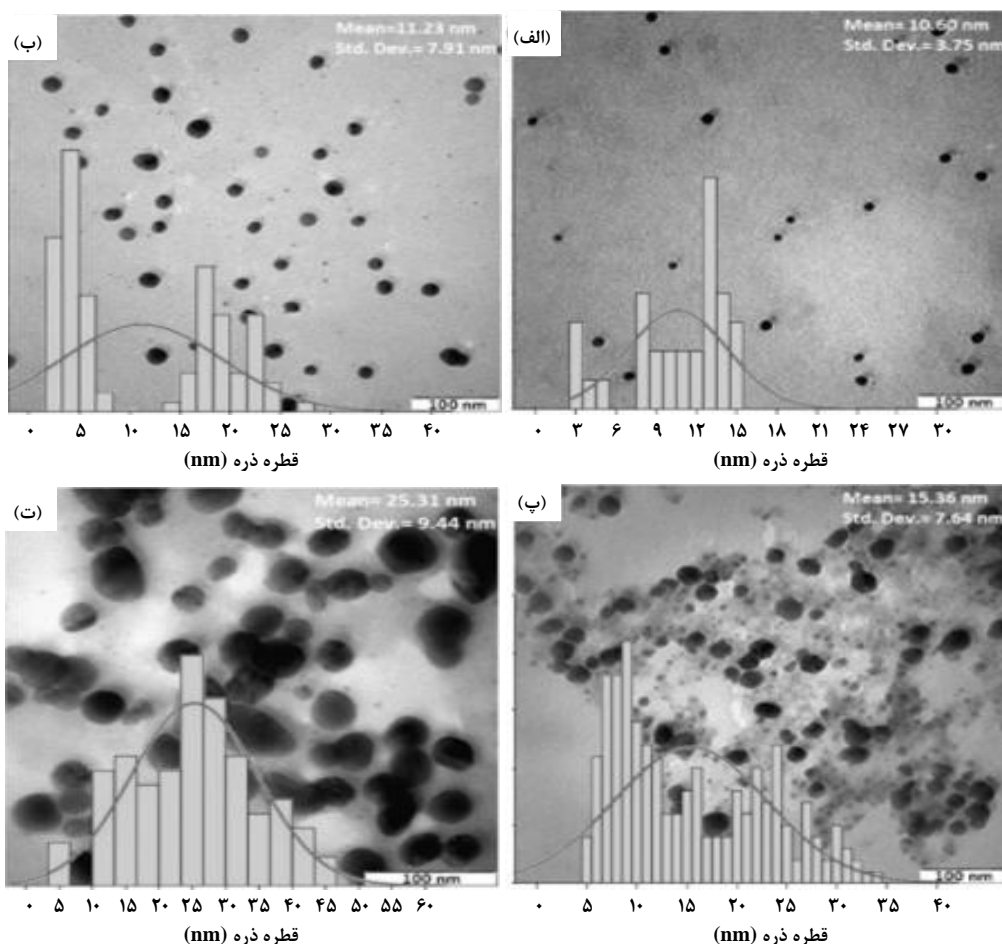
به هم می‌چسبند و ذرات بزرگ‌تری تشکیل می‌دهند. هرچه مدت زمان بیشتری از واکنش سپری می‌شود، یون‌های نقره بیشتری به شکل فلزی احیا و همزمان ذرات قبلی نیز بزرگ‌تر می‌شوند [۷۸ و ۷۳ و ۴۹]. از جایی به بعد، تمام نمک نقره به صورت ذرات نقره احیا و از آن به بعد فقط اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود. به همین دلیل، انتخاب بهینه‌ای بین بازده واکنش و اندازه ذرات برای رسیدن به مدت زمان واکنش ضروری است. همچنین با افزایش مدت زمان واکنش، ریخت و اندازه ذرات تولیدی یکنواخت‌تر می‌شود [۸۱].

شاملی و همکارانش [۷۳] از گلوکز برای احیای نیترات نقره با استفاده از PEG به عنوان عامل پوشش استفاده کردند. بر اساس نتایج تحقیق آن‌ها در شکل (۷)، ادعا شده ذرات تولیدی، به ترتیب، بعد از ۳، ۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت قطر متوسطی معادل ۱۰/۶، ۱۱/۲۳، ۱۵/۳ و ۲۵/۳۱ دارد.

نیترات نقره را در دو دمای ۵۰ و ۷۰ درجه سلسیوس بررسی و گزارش کردند. بر اساس نتایج این تحقیق، اندازه نانوذرات تولیدی در دمای ۷۰ درجه سلسیوس نسبت به ذرات تولیدی در ۵۰ درجه سلسیوس به مراتب کوچک‌تر است.

۳.۵ تأثیر زمان واکنش بر اندازه نانوذرات

زمان واکنش نیز یکی از پارامترهای مهم در کنترل اندازه و توزیع اندازه محصول نهایی است. با متوقف کردن واکنش در مراحل اولیه رشد، می‌توان نانوذرات نقره کوچک‌تری به دست آورد. ولی این راهبرد به بازده کلی واکنش آسیب می‌زند، زیرا پیش ماده در این حالت به طور جزئی به نانوذرات نقره تبدیل شده است [۳۳]. زمانی که پیش ماده به محلول واکنش اضافه شد، بلافاصله هسته‌زایی شروع و نانو بلورهای کوچک تشکیل می‌شود که موجب تغییر مشخص رنگ محلول می‌شود. با گذشت زمان، هسته‌های تولیدشده

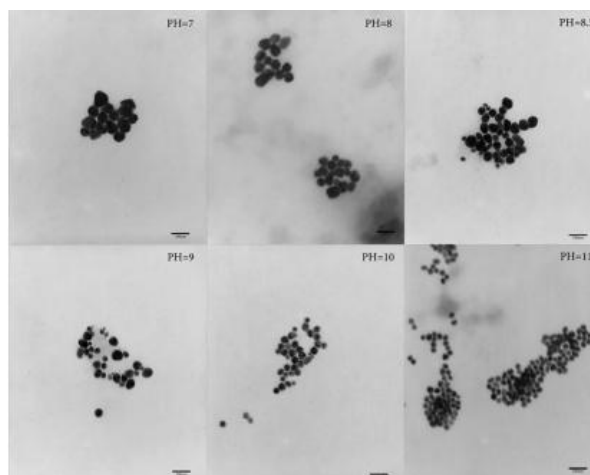


شکل ۷. توزیع اندازه نانوذرات سنتز شده در مجاورت پلی اتیلن گلیکول بعد از

(الف) ۳، (ب) ۶، (پ) ۲۴ و (ت) ۴۸ ساعت از زمان واکنش [۷۳].

۳.۶ تأثیر pH

بر اساس پژوهشی که نتایج آن را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید، pH محلول واکنش باعث تغییر در سرعت احیای مواد اولیه می‌شود و در نتیجه بر ریخت و اندازه ذرات تأثیر می‌گذارد [۴۵]. در حالت کلی، افزایش pH قدرت احیا را بالا می‌برد [۵۱] و به همین دلیل اندازه ذرات تولیدشده در pH بالا کوچک‌تر از ذرات تولیدشده در pH پایین است. دلیل این امر نیز افزایش سرعت هسته‌زایی با افزایش pH ذکر شده است [۴۵ و ۵۱]. همچنین، در pH بالا ذرات تولیدی بیشتر کروی‌اند، در حالی که در pH پایین عمده ذرات حاصل چندوجهی است [۴۵]. افزایش pH باعث افزایش پتانسیل زتا نیز شده و در نتیجه ذرات پایدار و با اندازه کوچک‌تری در مقایسه با pH کمتر حاصل می‌شود [۶۲].



شکل ۸. تصاویر نانوذرات نقره سنتز شده در pHهای مختلف [۴۵].

علاوه بر عوامل اصلی ذکر شده، عوامل دیگری نیز بر سنتز نانو ذرات نقره به روش احیای شیمیایی تأثیر دارد. افزودن آرام محلول پیش ماده، در مرحله هسته‌زایی در تعیین یکنواختی هسته‌زایی و در نتیجه اندازه نانوذرات نقره سنتز شده نقش کلیدی ایفا می‌کند [۳ و ۸۲]. همچنین، از طریق افزودن عواملی می‌توان سرعت واکنش احیا را تغییر داد. معمولاً، با افزودن اوره [۵۸ و ۵۰] سرعت واکنش احیا را کاهش می‌دهند و تشکیل نانوذرات نقره را تحت کنترل در می‌آورند. در حالتی که از احیاگرهای ضعیف برای تولید نانوذرات نقره استفاده شود، با افزودن سدیم هیدروکسید می‌توان

1. Zeta Potential

سرعت احیا را افزایش داد. NaOH با افزایش pH محلول واکنش، قدرت کاهندگی عامل احیا را افزایش می‌دهند و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شوند [۷۲ و ۵۲-۵۰ و ۲].

۴. نتیجه‌گیری کلی

یکی از متداول‌ترین روش‌های تولید نانوذرات نقره، احیای شیمیایی است. این روش به دلیل در اختیار قرار دادن کنترل مطلوب بر شرایط سنتز، امکان ساخت نانوذرات با اندازه و ریخت مختلف را مهیا می‌کند. در این مقاله، به بررسی مختصر مقالات ارائه شده درباره تولید نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی انجام دادیم. پیش‌ماده نقره، حلال، عامل احیا و عامل پوشش ارکان اصلی تولید نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی‌اند. در روش احیای شیمیایی، عوامل مختلفی می‌تواند بر اندازه، ریخت و کیفیت نانوذرات نقره تأثیر بگذارد. از مهمترین عوامل مؤثر می‌توان، نوع و غلظت نمک نقره، عامل احیا، نوع و مقدار عامل پوشش، دما و زمان واکنش را نام برد. برای تولید نانوذرات یکنواخت وجود شرایط بهینه آزمایش ضروری است. شرایطی که امکان هسته‌زایی و رشد منظم و مناسب را فراهم آورد.

مراجع

- [1] Wani, I. A., Khatoun, S., Ganguly, A., Ahmed, J., Ganguli A. K., Ahmad, T., "Silver nanoparticles: Large scale solvothermal synthesis and optical properties", Materials Research Bulletin, 45 1033-1038, (2010).
- [2] Alahmad, A., Eleoui, M., Falah A., Alghoraibi, I., "Preparation of colloidal silver nanoparticles and structural characterization", Physical Sciences Research International, 1 89-96, (2013).
- [3] Bin Ahmad, M., Lim, J. J., Shameli, K., Ibrahim, N. A., Tay, M. Y., "Synthesis of silver nanoparticles in chitosan, gelatin and chitosan/gelatin bionanocomposites by a chemical reducing agent and their characterization", Molecules, 16 7237-7248, (2011).
- [4] Amany, A., El-Rab, S. F. G., "Effect of reducing and protecting agents on size of silver nanoparticles and their anti-bacterial activity", Der Pharma Chemica, 4 53-65, (2012).
- [5] Bae, E., Park, H. J., Park, J., Yoon, J., Kim, Y., Choi, K., Yi, J., "Effect of chemical stabilizers in silver nanoparticle suspensions on nanotoxicity", Bull. Korean Chem. Soc. 32 613-619, (2011).

- [6] Kheybari, S., Samadi, N., Hosseini, S., Fazeli, A., Fazeli, M., "Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method", *Daru: journal of Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences*, 18 168-172, (2009).
- [7] Ahamed, M., AlSalhi, M. S., Siddiqui, M., "Silver nanoparticle applications and human health", *Clinica chimica acta*, 411 1841-1848, (2010).
- [8] Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., Lead, J. R., "Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment", *Environment international*, 37 517-531, (2011).
- [9] Tsuji, T., Thang, D. H., Okazaki, Y., Nakanishi, M., Tsuboi, Y., Tsuji, M., "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions", *Applied Surface Science*, 254 5224-5230, (2008).
- [10] Nagasawa, H., Maruyama, M., Komatsu, T., Isoda, S., Kobayashi, T., "Physical characteristics of stabilized silver nanoparticles formed using a new thermal-decomposition method", *physica status solidi(a)*, 191 67-76, (2002).
- [11] Navaladian, S., Viswanathan, B., Viswanath, R., Varadarajan, T., "Thermal decomposition as route for silver nanoparticles", *Nanoscale research letters*, 2 44-48, (2007).
- [12] Călinescu, I., Pătrașcu, M., Gavrilă, A. I., Trifan, A., Boscornea, C., "Synthesis and characterisation of silver nanoparticles in the presence of PVA and tannic acid", *UPB Sci. Bull. Series B*, 73 3-10, (2011).
- [13] Zhu, J., Shi, J., Pan, Y., Liu, X., Zhou, L., "Synthesis of uniform silver nanoparticles by a microwave method in polyethylene glycol with the assistant of polyvinylpyrrolidone", *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 18 530-534, (2013).
- [14] Kim, Y. J., Kim, B. K., Chung, H. S., Ahn, J. H., "Synthesis of Ag nanopowders from reverse micelles", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20 303-310, (2004).
- [15] Taleb, A., Petit, C., Pileni, M., "Synthesis of highly monodisperse silver nanoparticles from AOT reverse micelles: a way to 2D and 3D self-organization", *Chemistry of materials*, 9 950-959, (1997).
- [16] Xie, Y., Ye, R., Liu, H., "Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279 175-178 (2006).
- [17] Reisfeld, R., Saraidarov, T., Levchenko, V., "Formation and structural characterization of silver nanoparticles in ormosil sol-gel films", *Optica Applicata*, 38 83-92, (2008).
- [18] Rodriguez-Sanchez, L., Blanco, M., Lopez-Quintela, M., "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 9683-9688, (2000).
- [19] Salkar, R., Jeevanandam, P., Aruna, S., Kolytipin, Y., Gedanken, A., "The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles", *J. Mater. Chem.*, 9 1333-1335, (1999).
- [20] Christy, A. J., Umadevi, M., "Synthesis and characterization of monodispersed silver nanoparticles", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3 035013 (4pp) (2012).
- [21] Liu, J., Li, X., Zeng, X., "Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste", *Journal of Alloys and Compounds*, 94 84-87, (2010).
- [22] Liu, J., Jiang, G., "Silver nanoparticles in the environment", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2015).
- [23] Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G., Luxton, T. P., Suidan, M., "An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers", *Science of the Total Environment*, 408 999-1006, (2010).
- [24] Lee, S. H., Sung, K., Chung, T. M., Lee, S. G., Min, K. D., Koo, S., Kim, C. G., "Preparation of silver nanoparticles and antibiotic test of its polycarbonate films composite", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8 4734-4737, (2008).
- [25] Shankar, R., Groven, L., Amert, A., Whites, K. W., Kellar, J. J., "Non-aqueous synthesis of silver nanoparticles using tin acetate as a reducing agent for the conductive ink formulation in printed electronics", *Journal of Materials Chemistry*, 21 10871-10877, (2011).
- [26] Xiong, J., Wu, X. D., Xue, Q. j., "One-step route for the synthesis of monodisperse aliphatic amine-stabilized silver nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423 89-97, (2013).
- [27] Ramirez-Meneses, E., Montiel-Palma, V., Dominguez-Crespo, M. A., Izaguirre-Lopez, M. G., Palacios-Gonzalez, E., Dorantes-Rosales, H., "Shape- and size-controlled Ag nanoparticles stabilized by in situ generated secondary amine", *Journal of Alloys and Compounds*, 643 S51-S61, (2015).
- [28] Ajitha, B., Divya, A., Kumar, K. S., Reddy, P. S., "Synthesis of silver nanoparticles by soft chemical method: Effect of reducing agent concentration", in *Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (ICANMEET)*, 2013 International Conference, IEEE (2013).
- [29] Ramajo, L., Parra, R., Reboredo, M., Castro, M., "Preparation of amine coated silver nanoparticles using triethylenetetramine", *Journal of Chemical Sciences*, 121 83-87, (2009).
- [30] Rashid, M. U., Bhuiyan, M. K. H., Quayum, M. E., "Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets", *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, 12 29-33, (2013).

- [31] Ajitha, B., Divya, A., Harish, G. S., Reddy P. S., "The influence of silver precursor concentration on size of silver nanoparticles grown by Soft chemical route", *Research Journal of Physical Sciences*, 1 11-14, (2013).
- [32] Dang, T. M. D., Le, T. T. T., Fribourg-Blanc, E., Dang, M. C., "Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3 035004 (5pp), (2012).
- [33] Li, L., Sun, J., Li, X., Zhang, Y., Wang, Z., Wang, C., Dai, J., Wang, Q., "Controllable synthesis of monodispersed silver nanoparticles as standards for quantitative assessment of their cytotoxicity", *Biomaterials*, 33 1714-1721, (2012).
- [34] Jia, C., Yang, P., Zhang, A., "Glycerol and ethylene glycol co-mediated synthesis of uniform multiple crystalline silver nanowires", *Materials Chemistry and Physics*, 143 794-800, (2014).
- [35] Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., Kowalski, Z., "Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of polyvinylpyrrolidone", *Dig. J. Nanomater. Bios*, 7 1527-1534, (2012).
- [36] Mazumdar, H., Ahmed, G., "Synthesis of silver nanoparticles and its adverse effect on seed germinations in *Oryza sativa*, *Vigna radiate* and *Brassica campestris*", *Int J Adv Biotechnol Res*, 2 404-413, (2011).
- [37] Tan, Z., Abe, H., Naito, M., Ohara, S., "Oriented growth behavior of Ag nanoparticles using SDS as a shape director", *Journal of colloid and interface science*, 348 289-292, (2010).
- [38] Van Dong, P., Ha, C. H., Kasbohm, J., "Chemical synthesis and antibacterial activity of novel-shaped silver nanoparticles", *International Nano Letters*, 2 1-9, (2012).
- [39] Sobczak-Kupiec, A., Malina, D., Wzorek, Z., Zimowska, M., "Influence of silver nitrate concentration on the properties of silver nanoparticles", *Micro and Nano Letters*, 6 656-660, (2011).
- [40] Guzmán, M. G., Dille, J., Godet, S., "Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity", *Int J Chem Biomol Eng*, 2 104-111, (2009).
- [41] Kang, B. K., Son, D. M., Kim, Y., "Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles Embedded in Silica Sol Particles", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32 3707-3711, (2011).
- [42] Mansouri, S. S. , Ghader, S., "Experimental study on effect of different parameters on size and shape of triangular silver nanoparticles prepared by a simple and rapid method in aqueous solution", *Arabian Journal of Chemistry*, 2 47-53, (2009).
- [43] Patil, R. S., Kokate, M. R., Jambhale, C. L., Pawar, S. M., Han, S. H., Kolekar, S. S., "One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3 015013 (7pp), (2012).
- [44] Ali, I. O., "Synthesis and characterization of Ag0/PVA nanoparticles via photo and chemical reduction methods for antibacterial study", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 436 922 -929, (2013).
- [45] Alqadi, M., Noqtah, O. A., Alzoubi, F., Alzoubi, J., Aljarrah, K., "pH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction", *Materials Science-Poland*, 32 107-111, (2014).
- [46] Rivera, P., Lledo, A., Vega, A., Medina, E., Diaz, L., Del Canto, H., Ferrer, E., "Synthesis and characterization of silver nanoparticles for biosensors design", *Revista 360o*, 8 1-8, (2013).
- [47] Alzoubi, F., Bidier, S. A., "Characterization and aggregation of silver nanoparticles dispersed in an aqueous solution", *Chinese Journal of Physics*, 51 378-387, (2013).
- [48] Harmami, S. B., Soudari, D., Haryono, A., "The Synthesis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution", *Indonesian Journal of Material Science*, Dec. 233-236 (2008).
- [49] Zhou, G., Wang, W., "Synthesis of silver nanoparticles and their antiproliferation against human lung cancer cells in vitro", *Oriental Journal of Chemistry*, 28 651-655, (2012).
- [50] Chou, K. S., Lai, Y. S. "Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids", *Materials Chemistry and Physics*, 83 82-88, (2004).
- [51] Chou, K. S., Ren, C. Y., "Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method", *Materials Chemistry and Physics*, 64 241-246, (2000).
- [52] Hsu, S. L. C., Wu R. T., "Preparation of Silver Nanoparticle with Different Particle Sizes for Low-Temperature Sintering", in *International conference on nanotechnology biosensors*. IACSIT Press, Hong Kong. (2010).
- [53] Chadha, R., Das, A., Maiti, N., Kapoor, S., "Synthesis of silver nanoparticles: Effects of anionic ligands on formation and catalytic activity", *Materials Chemistry and Physics*, 148 1124-1130, (2014).
- [54] Prucek, R., Ranc, V., Balzerová, O., Panáček, A., Zbořil, R., Kvítek, L., "Preparation of silver particles and its application for surface enhanced Raman scattering with near-infrared excitation", *Materials Research Bulletin*, 50 63-67, (2014).
- [55] Junejo, Y., Baykal, A., Safdar, M., Balouch, A., "A novel green synthesis and characterization of Ag NPs with its ultra-rapid catalytic reduction of methyl green dye", *Applied Surface Science*, 290 99-503, (2014).
- [56] Lei, G., "Synthesis of nano-silver colloids and their antiMicrobial effects", M.Sc. thesis, Faculty of Materials Science & Engineering, Virginia Polytechnic Institute, (2007).
- [57] Sadjadi, M., Sadeghi, B., Meskinfam, M., Zare, K., Azizian, J., "Synthesis and characterization of Ag/PVA nanorods by chemical reduction method", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40 3183-3186, (2008).

- [58] Alahmad, A., "Preparation and characterization of silver nanoparticles", *International Journal of ChemTech Research*, 6 450 - 459, (2014).
- [59] Hoppe, C. E., Lazzari, M., Pardiñas-Blanco, I., López-Quintela, M. A., "One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent", *Langmuir*, 22 7027-7034, (2006).
- [60] Filippo, E., Serra, A., Manno, D., "Poly (vinyl alcohol) capped silver nanoparticles as localized surface plasmon resonance-based hydrogen peroxide sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138 625-630, (2009).
- [61] Guzman M., Dille, J., Godet, S., "Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8 37-45, (2012).
- [62] Kim K. D., Han, D. N., Kim, H. T., "Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method", *Chemical Engineering Journal*, 104 55-61, (2004).
- [63] Szczepanowicz, K., Stefanska, J., Socha, R. P., Warszynski, P., "Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity", *Physicochem Probl Miner Process*, 45 85-98, (2010).
- [64] Jose, M., Sakthivel, M., "Synthesis and characterization of silver nanospheres in mixed surfactant solution", *Materials Letters*, 117 78-81, (2014).
- [65] Hussain, J. I., Kumar, S., Hashmi, A. A., Khan, Z., "Silver nanoparticles: preparation, characterization, and kinetics", *Adv. Mat. Lett.*, 2 188-194, (2011).
- [66] Khan, Z., Al-Thabaiti, S. A., Obaid A. Y., Al-Youbi, A. O., "Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82 513-517, (2011).
- [67] Spadaro, D., Barletta, E., Barreca, F., Curro, G., Neri, F., "Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation", *Applied Surface Science*, 256 3812-3816, (2010).
- [68] Farasat, M., Golzan, M. M., "Preparation and characterization of methyltrimethoxysilane-Ag nanoparticles using chemical reduction at room temperature", *Applied Nanoscience*, 4 293-297, (2014).
- [69] Kora A. J., Rastogi, L., "Enhancement of antibacterial activity of capped silver nanoparticles in combination with antibiotics, on model gram-negative and gram-positive bacteria", *Bioinorganic chemistry and applications*, 2013 871097 (7pp), (2013).
- [70] Jia, Z., Sun, H., Gu, Q., "Preparation of Ag nanoparticles with triethanolamine as reducing agent and their antibacterial property", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419 174-179, (2013).
- [71] Kim, J. K., Choi, J. W., Koo, K. K., "Preparation of silver nanoparticles in ethanol-phosphonic acid system", 18th International symposium on industrial crystallization, Zurich, Switzerland sep. (2011).
- [72] Lanje, A. S., Sharma, S. J., Pode R. B., "Synthesis of silver nanoparticles: a safer alternative to conventional antimicrobial and antibacterial agents", *J Chem Pharm Res*, 2 478-483, (2010).
- [73] Shameli, K., Bin Ahmad, M., Jazayeri, S. D., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P., Jahangirian, H., Mahdavi, M., Abdollahi, Y., "Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method", *International journal of molecular sciences*, 13 6639-6650, (2012).
- [74] Bhui, D. K., Bar, H., Sarkar, P., Sahoo, G. P., De, S. P., Misra, A., "Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution", *Journal of Molecular Liquids*, 145 33-37, (2009).
- [75] Janardhanan, R., Karuppaiah, M., Hebalkar, N., Rao, T. N., "Synthesis and surface chemistry of nano silver particles", *Polyhedron*, 28 2522-2530, (2009).
- [76] Song, K. C., Lee, S. M., Park, T. S., Lee, B. S., "Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26 153-155, (2009).
- [77] Zhang, H., Zhang, C., "Transport of silver nanoparticles capped with different stabilizers in water saturated porous media", *J. Mater. Environ. Sci*, 5 231-236, (2014).
- [78] Kim, K. Y., Gong, M. S., Park, C. K., "Preparation of highly stabilized silver nanopowders by the thermal reduction and their properties", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33 3987-3992, (2012).
- [79] Jiang, X., Chen, W., Chen, C., Xiong, S., Yu, A., "Role of temperature in the growth of silver nanoparticles through a synergetic reduction approach", *Nanoscale Res Lett*, 6 32-41, (2011).
- [80] Güldal, N. S., "The effect of reaction parameters on silver nanoparticle fabrication", Project report, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuremberg, (2011).
- [81] Zhou, G., Wang, W., "Synthesis of silver nanoparticles and their antiproliferation against human lung cancer cells in vitro", *Oriental journal of chemistry*, 28 651-655, (2012).
- [82] Lopez-Miranda, A., Lopez-Valdivieso, A., Viramontes-Gamboa, G., "Silver nanoparticles synthesis in aqueous solutions using sulfite as reducing agent and sodium dodecyl sulfate as stabilizer", *Journal of Nanoparticle Research*, 14 1-11, (2012).