

رنگی کردن شیشه با استفاده از نانوساختارهای نقره و بررسی وابستگی رنگ شیشه به شکل، اندازه و غلظت نانوساختارهای نقره

منصور فربد^{۱*}، الهه فتحی^۲، محمد صبائیان^۳

- ۱- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، کد پستی: ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱
۲- کارشناس ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، کد پستی: ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱
۳- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران، کد پستی: ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

چکیده

در این پژوهش شیشه‌های رنگی با استفاده از روش لایه‌نشانی شیشه با نانوسیم، نانوذرات کروی و نانوشاخه‌ای نقره ساخته شدند. برای ساخت نانوسیم‌های نقره از روش ترکیبی حلالی حرارتی-پلی‌آل و برای ساخت نانوذرات نقره از دو روش پلی‌آل و احیا شیمیایی استفاده شد. ساختار نانوشاخه‌ای نقره نیز از روش غوطه‌وری با اندازه‌های متفاوت ساخته شد. مشخصه‌یابی نانوساختارهای نقره تولید شده به وسیله دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی انجام گرفت. شیشه‌های موردنظر با روش غوطه‌وری در محلول نانوساختارهای نقره لایه‌نشانی شدند. به‌منظور تثبیت رنگ در شیشه‌ها بعد از عملیات لایه‌نشانی، شیشه‌ها در دمای ۷۰۰ °C حرارت‌دهی شدند. رنگ شیشه‌ها، در محدوده رنگ زرد می‌باشد. ضرایب رنگ ($L^*a^*b^*$) و طول موج غالب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری رنگ بررسی شدند. مشاهده شد که ضرایب رنگ ($L^*a^*b^*$) برای غلظت‌های یکسان و ریخت و شکل متفاوت نانوساختارها، متفاوت بودند و از (-۹,۴۴، -۸,۳۹ و ۵۵,۸۷) برای نانوسیم به (۱۸,۹۱، ۶۵,۲۰- و ۶۶,۸۵) برای نانوشاخه‌ای‌ها و (-۱,۶۵ و ۴۶,۶۹) برای نانوذرات کروی تغییر می‌کردند. اثر غلظت و اندازه نانوساختارها بر رنگ شیشه‌ها نیز بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: روش حلالی حرارتی- پلی‌آل، رنگی کردن شیشه، لایه‌نشانی، نانوساختارهای نقره، ضرایب رنگ.

Coloring the Glass with Silver Nanostructures and Investigation of the Dependence of Color to the Nanostructures

M. Farbod*, E. Fathi, M. Sabaeian

Physics Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, P. O. Code: 6135783151, Ahvaz, Iran.

Received: 27-08-2019

Accepted: 09-11-2019

Available online: 22-07-2020

Abstract

In this study, colored glass was prepared using layer coating with silver nanostructures such as nanowire, spherical nanoparticles and dendritic. Silver nanowires were prepared by a solvo-thermal and polyol combination method with different molar ratios of poly-vinyl-pyrrolidone and silver nanoparticles by polyol and chemical reduction methods. The silver dendritic nanostructure was made by dip coating method in different sizes. Characterization of silver nanostructures was accomplished by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The cleaned glasses then were coated by immersion in a solution of silver nanostructures. In order to fix the color of the glasses after the coating operation, the glasses were heated at 700 °C. The colors of the glasses were in the yellow color range. The glass color characteristics, including the color parameters and color coefficients and the dominant wavelength, were studied using a spectrophotometer and color triangle. It was observed that the color coefficients ($L^*a^*b^*$) for the same concentrations and different morphologies of the nanostructures were different and varied from (55.87, -8.39 and 9.94) for nanowires to (-66.85, -20.65 and 18.91) for dendritic and (46.69, -1.65 and -30.62) for nanoparticles. The effect of the concentration and size of nanostructures on the color of the glasses was also investigated. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 143-151©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Solvothermal-polyol method, Glass coloring, Coating, Ag nanostructure, Color coefficients.

۱- مقدمه

با اختراع شیشه تحولی عظیم در معماری دنیا ایجاد شد به گونه‌ای که امروزه شهرهای جهان زیبایی خود را مدیون این تحول بزرگ در صنعت تولید می‌دانند. با پیشرفت علم و فناوری در صنعت شیشه‌سازی استفاده از شیشه‌های رنگی مورد توجه قرار گرفته است که در تزئین ساختمان‌ها و خانه‌ها بکار برده می‌شوند. شیشه‌های رنگی کاربردهای دیگری به جز اثر تزئینی هم دارند. به‌عنوان مثال شیشه‌های رنگی سبز یا قهوه‌ای مواد خوراکی، برای حذف برخی طول موج‌های نور فرابنفش استفاده می‌شود، چون این طول موج‌ها در خرابی و طعم بد آن‌ها نقش دارند. همچنین در برخی بطری‌های شیمیایی و پنجره‌های ساختمانی نیز برای ایفای نقش محافظتی و ذخیره انرژی و به‌عنوان کنترل کننده نور نیز استفاده می‌شوند. از دیگر نتایج مثبت شیشه‌های رنگی می‌توان به ایجاد احساس آرامش و رفع تنش‌های محیطی اشاره کرد [۱]. روش‌های متفاوتی برای رنگی کردن شیشه وجود دارد مانند افزودن یا کم کردن بعضی مواد شیمیایی به شیشه مثل اکسید فلزات، ذرات کلئیدی و نانوذرات به شیشه و یا فروردن شیشه سفید در مذاب شیشه‌های رنگی. رنگی کردن شیشه‌ها با وارد کردن نانوذرات مختلف از جمله نانوذرات مس، نقره، طلا، پلاتین، بیسموت و دیگر نانوذرات در آنها صورت گرفته است. مثلاً با وارد کردن نانوذرات نقره به شیشه در اندازه‌های تا ۲۵ نانومتر فام شیشه آبی و از ۲۵ تا ۶۰ نانومتر فام شیشه در محدوده زرد تا سبز و بیشتر از ۶۰ نانومتر قهوه‌ای می‌شود و یا با وارد کردن نانوذرات طلا با اندازه ۸۰ نانومتر شیشه قرمز می‌شود. همچنین نانوذرات پالادیم و پلاتین برای تولید فام مشکی استفاده می‌شوند [۳-۱]. با توجه به تجزیه و تحلیل شیشه‌ها و ظروف شیشه‌ای پیدا شده از زمان‌های گذشته که در سال‌های اخیر صورت گرفته است، فام‌های موجود در شیشه‌ها ناشی از حضور نانوذرات فلزی در آنها بوده که رنگ آنها به شکل، اندازه و غلظت نانوذرات و فرکانس تشدید پلاسمون سطحی (SPR) فلز بستگی داشته است [۷-۴]. با توجه به هدایت الکتریکی و حرارتی بالای نقره و هزینه پایین تولید نانوذرات آن در مقایسه با سایر نانوذرات و خواص جالب نوری بر پایه خاصیت تشدید پلاسمون سطحی آن، ساخت شکل‌های مختلف نانو ساختارهای نقره، موضوع پژوهش بسیاری از محققین شده است [۹، ۸]. قله تشدید پلاسمونی سطحی (SPR) نقره در حدود ۴۰۰ نانومتر می‌باشد که با تغییر اندازه و شکل نانوذرات، فرکانس تشدید و در نتیجه فام شیشه‌ای که این نانوذرات در آنها به کار رفته است تغییر می‌کند [۱۰]. در این پژوهش نانوذرات نقره به روش ساده لایه‌نشانی سطحی بر روی شیشه‌های لام لایه‌نشانی شدند و با تثبیت نانوذرات از طریق حرارت‌دهی شیشه، شیشه‌ها رنگی گردیدند. همچنین اثر وابستگی فام شیشه به اندازه و غلظت نانوذرات نقره مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این کار از نیترات نقره (AgNO_3) با جرم مولکولی ۱۶۹٫۸۷ و کلرید سدیم (NaCl) ساخت شرکت مرک آلمان و از پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با فرمول شیمیایی $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ ساخت شرکت سیگما-آلدریچ به‌عنوان پایدارساز استفاده شد. همچنین از اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) به‌عنوان حلال و یا به‌عنوان عامل کاهنده و از آب یون‌زدایی شده به‌عنوان حلال در واکنش‌های شیمیایی مربوطه استفاده شد.

۲-۲- ساخت نانوسیم‌های نقره

نانوسیم‌های نقره طی روش ترکیبی حلالی حرارتی - پلی‌آل تهیه شده‌اند. در این روش از نیترات نقره، اتیلن گلیکول ۹۹٫۵٪ به‌عنوان حلال و کاهنده، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با جرم مولکولی 55000 gmol^{-1} به‌عنوان پایدارساز و کلرید سدیم استفاده شده است. ابتدا دو محلول از NaCl و PVP به ترتیب با غلظت‌های ۶ mM و ۰٫۱۵ M در حلال اتیلن گلیکول در حمام فراصوت آماده می‌شوند. سپس با استفاده از یک میکروپیپت قابل تنظیم حدود ۰٫۱۹ ml از محلول NaCl به ۱۰٫۹۲ ml محلول PVP اضافه شده و محلول حاصل برای همگن شدن دوباره به حمام فراصوت منتقل می‌شود. طی این زمان ۱۱٫۱۱ M محلول AgNO_3 نیز آماده گردید. سپس محلول همگن PVP- NaCl به یک سرنگ ۲۰ ml انتقال داده شد و با استفاده از یک پمپ سرنگی با آهنگ ۴۵ ml/h به محلول AgNO_3 که روی یک همزن مغناطیسی قرار داشت تزریق گردید. پس از اتمام تزریق، این هم‌زدن ۵ دقیقه ادامه و سپس به یک اتوکلاو مجهز به ظرف تفلون انتقال داده شد و پس از محکم کردن درب اتوکلاو در کوره با دمای 160°C به مدت ۲٫۵ ساعت حرارت‌دهی شد. پس از حرارت‌دهی، اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای محیط سرد شد. محصول حاصل در استن پخش شد و با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه جدا شدند [۱۱]. سپس برای مشخصه‌یابی در اتانل پخش کردیم. محلول AgNO_3 باید ده دقیقه قبل از ورود آن به چرخه فرآیند تهیه شود [۱۳]. [۱۲]. به منظور بررسی اثر غلظت PVP بر قطر نانوسیم‌های نقره نمونه‌هایی با نسبت متفاوت وزنی PVP/AgNO_3 تهیه شدند.

۲-۳- ساخت نانوذرات کروی نقره

برای تهیه نانوذرات نقره از دو روش پلی‌آل و احیا شیمیایی استفاده شد.

۲-۳-۱- روش پلی‌آل

در این روش، یک پلی‌آل چون اتیلن گلیکول (EG) هم‌زمان به‌عنوان حلال و عامل کاهنده^۱ به کار می‌رود. سپس یک پیش‌ماده از نقره

1- Reductant

۲-۵- رنگی کردن شیشه‌ها با استفاده از نانوساختارهای نقره
 برای رنگی کردن شیشه‌ها، ابتدا نانوساختارهای نقره با اندازه‌ها و غلظت‌های متفاوت ساخته می‌شود. سپس به‌وسیلهٔ دستگاه غوطه‌وری^۳، نانوساختارها روی شیشه‌های لام، لایه‌نشانی می‌شوند. قبل از عملیات لایه‌نشانی، شیشه‌ها را در مرحلهٔ اول با استفاده از مواد شوینده و در مرحله دوم با استفاده از محلول پیرانا تمیز می‌کنیم. زمان عملیات لایه‌نشانی با استفاده از دستگاه غوطه‌وری ۹۰۰ ثانیه است. به منظور تثبیت نانوذرات نقره، شیشه‌های لام بعد از عملیات لایه‌نشانی، در کوره‌ای با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت حرارت‌دهی می‌شوند.

۲-۶- طیف‌سنجی شیشه‌ها

به منظور بررسی اثر غلظت و اندازه نانوساختارهای نقره در فام شیشه‌ها، از دستگاه طیف‌سنجی گسیلی مینیاتوری^۴ همراه با کابل فیبر نوری مدل HSMSV900 از سری HSM201-202 استفاده شد. برای کمی کردن فام شیشه‌ها و با توجه به اینکه نانوساختارهای نقره باعث رنگی در محدوده فام زرد می‌شود و حدود هر فام متفاوت می‌باشد، از مقادیر طیفی استفاده شد. برای تعیین مقادیر فام از سه مشخصه a^* ، b^* و L^* که شدت و درجه روشنایی را مشخص می‌کنند، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

شکل ۱ تصاویر SEM نانوسیم‌های تهیه‌شده به روش حلالی-حرارتی-پلی‌آل با افزایش مقدار PVP ۰٫۵ و ۲ را نشان می‌دهد. همچنین طیف جذبی UV نانوسیم‌های تولید شده با نسبت مولی $PVP:AgNO_3$ متفاوت اندازه‌گیری شد که دو نمونه از طیف‌ها در شکل ۲ ملاحظه می‌شوند. جدول ۱ طول موج بیشینه جذب و قطر متوسط نانوسیم‌های نقره تولید شده با نسبت‌های مختلف $PVP:AgNO_3$ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی PVP از ۰٫۵ تا ۱، قطر نانوسیم‌ها کوچک‌تر می‌شود، ولی با افزایش نسبت مولی PVP از ۱ تا ۲، قطر نانوسیم‌ها افزایش پیدا می‌کند. این تغییر قطر به گرانشی محلول برمی‌گردد. لازم به ذکر است که بالاتر از نسبت ۲ هیچ نانوسیمی رشد نکرد و زیر ۰٫۵ نیز نتایج چشمگیری مشاهده نشد. با افزایش نسبت مولی $PVP:AgNO_3$ تا ۱ سطوح بیشتری از جوانه‌های اولیه نقره پوشانده می‌شود که باعث می‌شود رشد نانوسیم‌ها در مقطع کوچک‌تری صورت گیرد. با افزایش نسبت مولی به نظر می‌رسد زنجیره‌های پلیمری PVP درهم‌تنیده می‌شوند و

مانند نیترات نقره ($AgNO_3$) و یک عامل پایدارساز^۱ مثل پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، به پلی‌آل گرم تزریق می‌شود و با طی مراحل کاهش، هسته‌سازی و رشد، نانوساختارها رشد می‌کنند. در این روش ابتدا، ۶٫۲۵ میلی‌لیتر از پلی‌آل EG در یک بالن ته‌گرد با ظرفیت ۲۵ میلی‌لیتر در یک حمام روغن با دمای $162-164^\circ C$ به مدت یک ساعت قرار داده می‌شود و با یک هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شود. گرم کردن EG یک ساعت طول می‌کشد و در زمان در بالن باید سست بسته شود. سپس ۳٫۷۵ میلی‌لیتر محلول ۰٫۶ مولار PVP و ۳٫۷۵ میلی‌لیتر محلول ۰٫۱ مولار $AgNO_3$ (درحلال EG) به بالن حاوی EG اضافه می‌شود. درب بالن محکم بسته می‌شود. به محض ورود محلول‌های $AgNO_3$ و PVP به بالن فام محلول زرد می‌شود. این مجموعه باید یک ساعت دیگر در حمام روغن روی هم‌زن مغناطیسی قرار بگیرد. بعد از گذشت این زمان بالن را در حمام آب سرد فرو می‌بریم. محلول حاصل در استن رقیق می‌شود و برای جداکردن نانوذرات کروی نقره از حلال، در سانتریفیوژی با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه، قرار داده می‌شود [۱۴، ۱۵].

۲-۳-۲- روش احیا شیمیایی

این روش شامل حل کردن نمک فلزات در حلال‌های مختلف و سپس احیا آن‌ها توسط عوامل احیاگر است. از الکل‌ها می‌توان برای این منظور استفاده کرد. در این روش، نانوذرات با گذشت زمان رشد می‌کنند و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد. برای جلوگیری از رشد آن‌ها، می‌توان از یک پایدارساز استفاده کرد. برای ساخت نانوذرات مقدار ۳۰ میلی‌لیتر اتانل خالص^۲ در یک بالن ریخته می‌شود. سپس $2,2 \times 10^{-5}$ مول نیترات نقره به آن اضافه می‌شود و روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار داده می‌شود. ۲۰ دقیقه طول می‌کشد تا نیترات نقره کاملاً حل شود. در این کار، به منظور بررسی اثر اندازه نانوذرات از پایدارساز استفاده نشد [۱۶].

۲-۴- ساخت نانو شاخه‌ای نقره

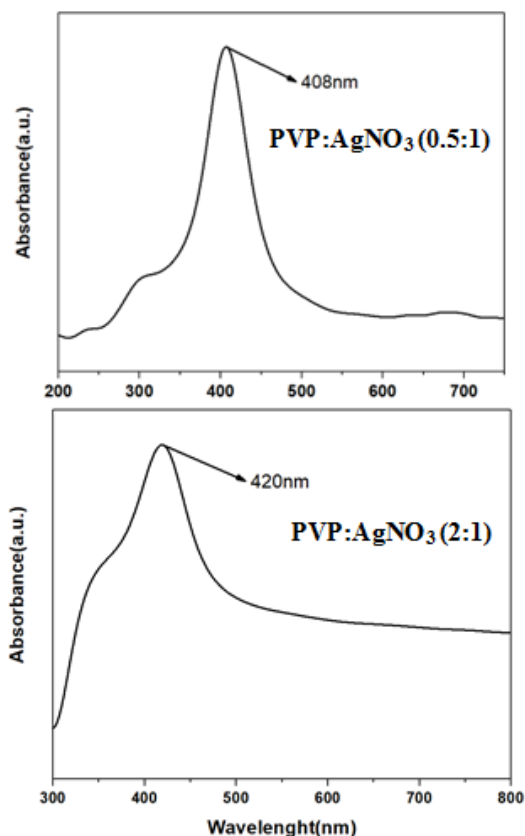
برای ساخت این شکل از ساختارهای نقره ابتدا ۵ ml اتانل در یک بالن ته‌گرد با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد که درون یک حمام روغن با دمای $120^\circ C$ قرار داشت و مجهز به یک خنک‌کننده (برگشتی) و وسیله کنترل دما بود. این سیستم روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول به‌طور مداوم هم‌زده شود. سپس ۵ ml محلول آبی ۰٫۱ مولار $AgNO_3$ و ۵ ml محلول آبی ۰٫۱ مولار PVP با جرم مولکولی ۳۰۰۰۰ به اتانل درون بالن اضافه شد. در ده دقیقه اول باید محلول زرد یا قهوه‌ای رنگ شود. این محلول باید ۹۰ دقیقه به طور سریع هم‌زده شود [۱۷].

3- Dip coating

4- Miniature high sensitivity spectrometer

1- Surfactant

2- Absolute ethanol



شکل ۲: طیف جذبی UV نانوسیم‌های تولید شده با نسبت مولی مختلف.

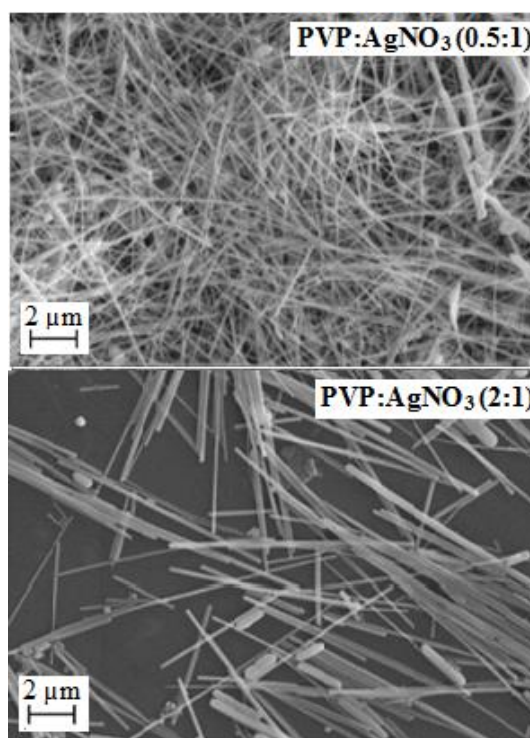
شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات کروی نقره و شکل ۴ طیف جذبی فرابنفش - مرئی این نانوذرات با اندازه‌های متفاوت را نشان می‌دهد. برای ساخت نانوکره‌های نقره با اندازه‌های ۷۵، ۱۸۰، و ۲۵۰ نانومتر از روش معمول پلی‌آل استفاده شده است که با تغییر غلظت PVP نانوذراتی با قطر متفاوت تهیه شدند. همچنین برای ساخت نانوذرات کروی با قطرهای ۱۶۰ و ۳۴۰ نانومتر از روش احیا شیمیایی استفاده شد. با استفاده از این روش و شرایط حاکم، می‌توان نانوذرات کروی تقریباً خالص و یکنواخت ساخت.

داده‌های نمودارهای طیف جذبی فرابنفش - مرئی و اندازه نانوذرات نقره در جدول ۲ داده شده‌اند. طیف جذبی فرابنفش - مرئی از شیشه‌ها گرفته شده است. با توجه به جدول ۲ می‌توان گفت با افزایش قطر نانوذرات نقره، جذب فرابنفش - مرئی نانوذرات نقره به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابجا می‌شود.

پوشش جوانه‌های نقره کمتر شده و قطر نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد. طول موج بیشینه جذب UV نانوسیم‌های ساخته شده با نسبت مولی PVP:AgNO₃ برابر با ۰.۵، کوچک‌تر از این طول موج برای نمونه با نسبت مولی بزرگ‌تر ۲ می‌باشد. این امر می‌تواند به علت قطر کوچک‌تر آنها باشد. همچنین ارتفاع جذب برای نانوسیم‌هایی با قطر کوچک‌تر بیشتر از نانوسیم‌هایی با قطر بزرگ‌تر می‌باشد. پس می‌توان گفت نانوسیم‌ها با قطر کوچک‌تر جذب کمتر و ارتفاع جذب بیشتری دارند.

جدول ۱: طول موج بیشینه جذب و قطر متوسط نانوسیم‌های نقره تولید شده با نسبت‌های مختلف PVP/AgNO₃.

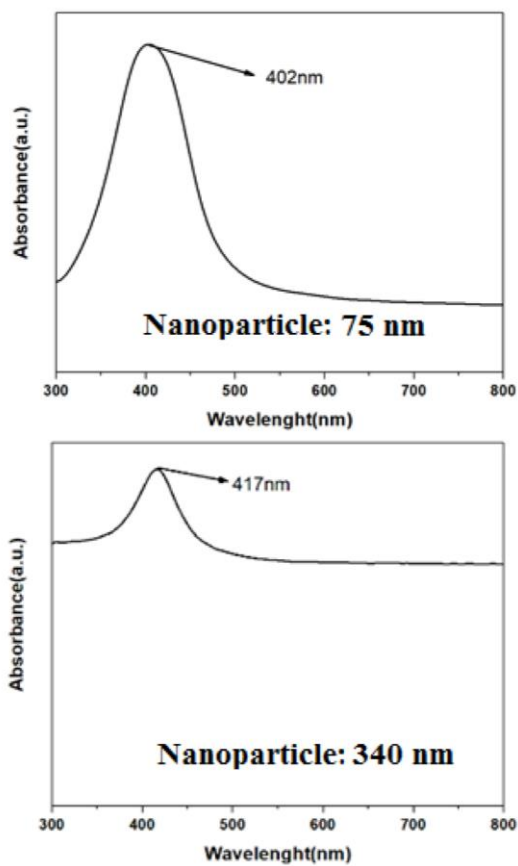
نسبت مولی PVP/AgNO ₃	قطر متوسط (nm)	طول موج بیشینه جذب (nm)
۰.۵	۱۳۳	۴۰۸
۱	۹۲	۴۰۳
۱.۵	۱۳۵	۴۱۵
۲	۱۷۰	۴۲۰



شکل ۱: تصویر SEM نانوسیم‌های ساخته شده با نسبت مولی مختلف.

به اندازه ساختارهای نانوشاخه‌ای و طیف جذبی فرابنفش - مرئی آن‌ها را مقایسه می‌کند.

باتوجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش طول نانوشاخه‌ای‌ها، طول موج جذب بیشینه ساختارها و همچنین قطر آن‌ها افزایش می‌یابد.



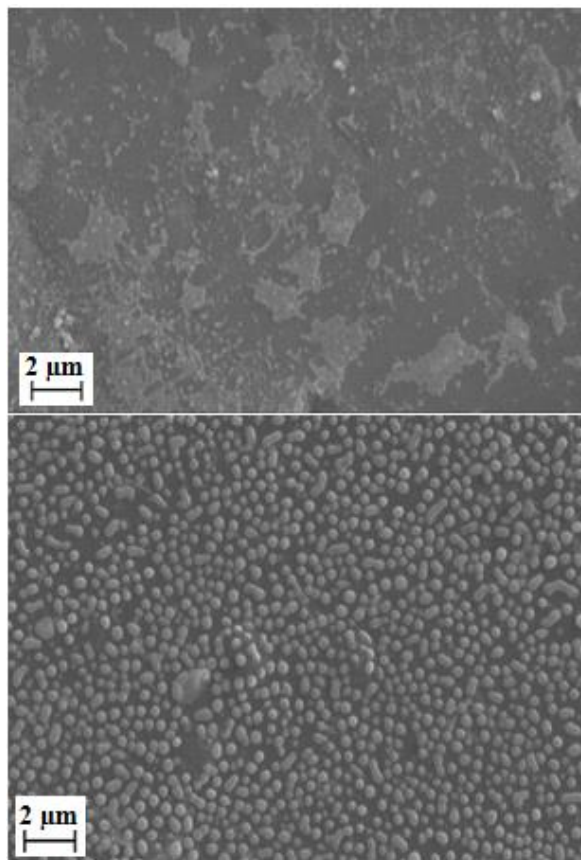
شکل ۴: طیف جذبی فرابنفش - مرئی نانوذرات نقره با اندازه متوسط ۷۵ و ۳۴۰ نانومتر.

جدول ۳: مقایسه اندازه ساختارهای نانوشاخه‌ای با طیف جذبی فرابنفش - مرئی آن.

طول موج جذب (nm)	قطر (nm)	طول (μm)
۴۰۸	۴۰۳	۲
۴۱۰	۱۵۴	۳,۳
۴۱۲	۱۷۷	۴
۴۱۴	۱۹۷	۴,۵

جدول ۲: طول موج بیشینه جذب و قطر متوسط نانوذرات کروی نقره.

اندازه نانوذرات نقره (nm)	طول موج بیشینه جذب (nm)
۷۵	۴۰۲
۱۶۰	۴۰۷
۱۸۰	۴۰۹
۲۵۰	۴۱۲
۳۴۰	۴۱۷

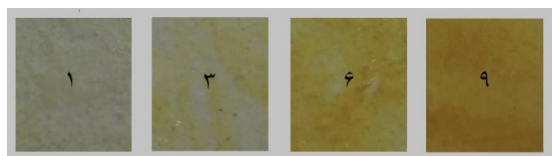


شکل ۳: تصویر SEM نانوذرات کروی نقره با اندازه متوسط ۷۵ نانومتر (بالا) و ۱۶۰ نانومتر (پایین).

ساختار نانوشاخه‌ای نقره با تنظیم غلظت یون نقره، در دمای اتاق به دست می‌آیند. رشد غیرمستقیم و غیرهمسان‌گرد در غلظت یون‌های مختلف نقره منجر به کنترل و تکامل ریخت نانوشاخه‌ای می‌شود. ساختار نانوشاخه‌ای (برگ مانند) است و در همه جهتها رشد می‌کند. شکل ۵ تصویر SEM ساختار نانوشاخه‌ای نقره با اندازه ۲ و ۴,۵ میکرومتر را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود بعضی از برگ‌ها شامل چندین شاخه یا چندین ساختار نانوشاخه‌ای دیگر می‌شود. همچنین شکل ۶ طیف جذبی فرابنفش - مرئی ساختار نانوشاخه‌ای با طول متوسط ۲ و ۴,۵ میکرومتر را نشان می‌دهد. جدول ۳ اطلاعات مربوط

۲-۳- تاثیر غلظت نانوساختارها در فام شیشه‌ها

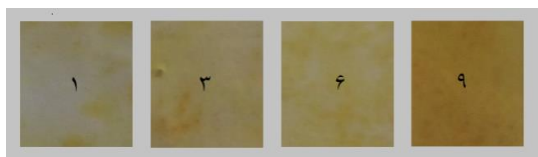
تغییر غلظت نانوساختارهای نقره برای غلظت محلول ۱ mM نیترات نقره، در فام شیشه‌ها از طریق دفعات لایه‌نشانی، کنترل شده است. عملیات لایه‌نشانی با تعداد ۱، ۳، ۶ و ۹ مرتبه، با یک نوع ساختار بر روی شیشه‌ها با استفاده از دستگاه غوطه‌وری انجام گرفت و پس از عملیات حرارت‌دهی و تثبیت فام، رنگ شیشه‌ها بررسی شد. شکل ۷ تغییر چشمی فام شیشه‌ها با استفاده از ساختار نانوسیم‌های نقره را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش تعداد دفعات لایه‌نشانی، فام شیشه‌ها از خاکستری به سمت (نوعی) زرد تغییر می‌کند. این نتایج برای ساختار نانوشاخه‌ای (شکل ۸) و ساختار کروی (شکل ۹) نیز صادق است. لازم به ذکر است که تمام شیشه‌های رنگی شده شفاف بودند. بررسی‌های کمی مقدار فام شیشه‌ها در بخش ۳-۳ ارائه می‌شود. شکل ۱۰ طیف جذبی فرابنفش - مرئی شیشه‌های رنگی شده با نانوسیم‌های نقره با تعداد دفعات لایه‌نشانی و یا به عبارتی غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که با افزایش غلظت نقره در شیشه، میزان جذب نور در طول موج حدود ۴۲۵ نانومتر افزایش می‌یابد. لذا با جذب نور آبی از نور سفید محیط، انتظار ما این است شیشه‌ها با فام زرد غلیظ‌تر دیده شوند.



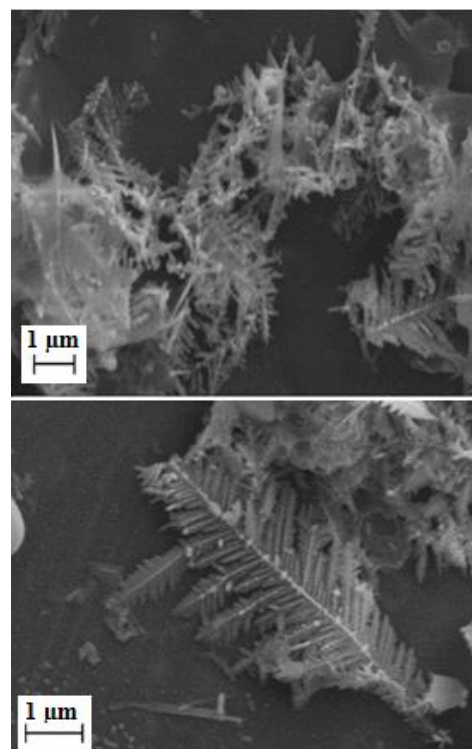
شکل ۷: تغییر فام چشمی شیشه‌ها با حضور نانوسیم‌های نقره و تغییر غلظت آن‌ها.



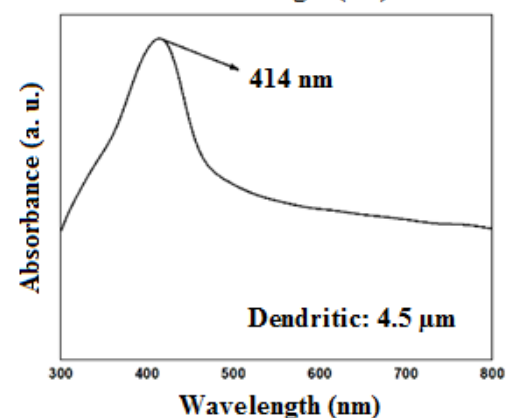
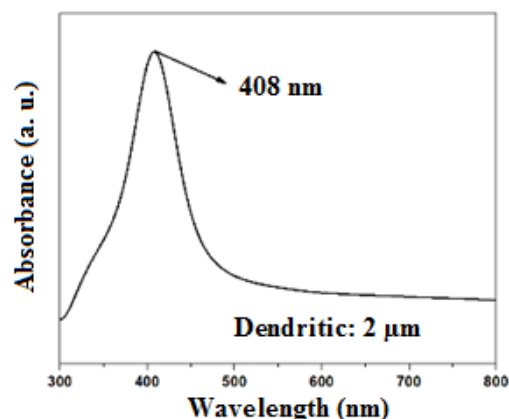
شکل ۸: تغییر فام چشمی شیشه‌ها با حضور نانوشاخه‌ای نقره و تغییر غلظت آن‌ها.



شکل ۹: تغییر فام چشمی شیشه‌ها با حضور نانوذرات کروی نقره و تغییر غلظت آن‌ها.



شکل ۵: ساختار نانوشاخه‌ای نقره با طول متوسط ۲ میکرومتر و یک تک برگ نانوشاخه‌ای (پایین) با طول متوسط ۲,۵ میکرومتر.

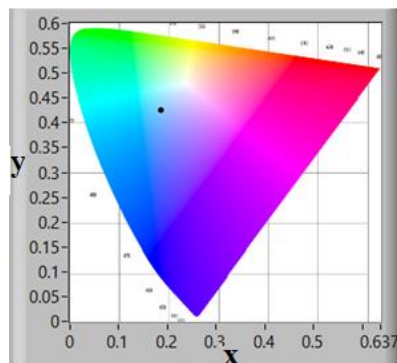


شکل ۶: طیف جذبی فرابنفش - مرئی ساختار نانوشاخه‌ای با طول متوسط ۲ و ۴,۵ میکرومتر.

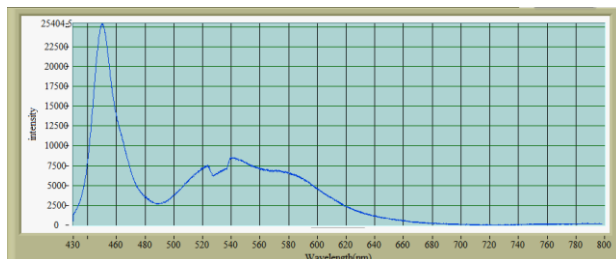
بود. با استفاده از ادوات نوری، یک لکه نورانی به صورت تقریباً یکنواخت بر روی شیشه‌های لایه نشانی شده متمرکز شد. مشخصات این LED در مثلث رنگ استاندارد CIE1976 قبل از عبور از شیشه‌ها در شکل ۱۱ الف آمده است. طیف این لامپ در شکل ۱۱ ب نشان داده شده است. از شکل‌های ۱۱ الف و ب دیده می‌شود که مقدار فام آبی در این لامپ نسبت به رنگ‌های دیگر بیشتر است. به صورت کمی، منبع مورد استفاده ما شامل ۵۰٫۲۵٪ آبی، ۳۱٫۵٪ سبز و ۱۸٫۲۵٪ قرمز است. مقدار اختلاف نور این LED با نور سفید استاندارد، $d_{uv} = 0,027$ است.

با توجه به جدول ۴ می‌توان این نتایج را استنباط کرد که اولاً مقادیر a^* و b^* و L^* برای نانو سیم‌ها، نانوشاخه‌ای‌ها و نانوذرات کروی با ضخامت یکسان متفاوت می‌باشند ثانیاً مقادیر L^* برای نانوشاخه‌ای‌ها بیشتر از دیگر نانوساختارها با همان ضخامت است.

جدول ۴ مقادیر رنگ نور و نیز فاصله فام (d_{uv}) و نیز درصد قرمز، سبز و آبی ($RGB\%$) را بعد از عبور از شیشه‌های لایه‌نشانی شده نشان می‌دهد. مطابق نتایج درج شده در جدول ۴، برای نانوسیم‌ها، با افزایش تعداد لایه‌نشانی‌ها، از درصد فام آبی کاسته می‌شود. در شیشه‌های رنگی با ساختارها و غلظت‌های متفاوت نقره به این صورت می‌باشد که در ساختار سیم و نانوشاخه‌ای با افزایش غلظت، مقادیر a^* ، b^* و L^* افزایش پیدا می‌کنند اما در مورد نانوذرات با افزایش غلظت، مقادیر رنگ کاهش پیدا می‌کنند.

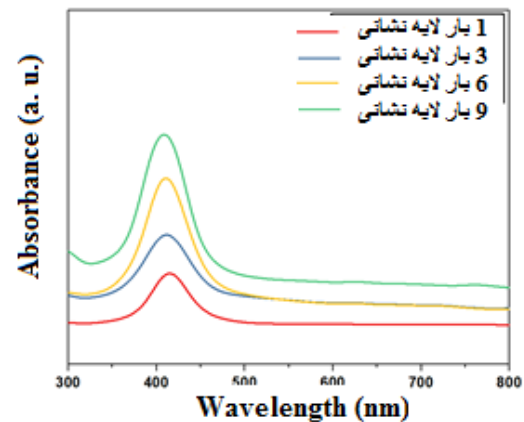


(الف)



(ب)

شکل ۱۱ الف: مثلث رنگ برای منبع نور مورد استفاده در استاندارد CIE1976 و ب: طیف منبع نوری مورد استفاده شده در این پژوهش.



شکل ۱۰: نمودار طیف جذبی فرابنفش- مرئی شیشه رنگی با ساختار نانوسیم با غلظت‌های متفاوت.

۳-۳-۳- مقادیر فام شیشه‌ها در غلظت‌های متفاوت ساختارهای نقره

مقادیر فام شیشه‌ها با استفاده از اطلاعات حاصل از طیف‌سنج نشری مینیاتوری مدل HSMSV900 قسمت مربوط به color rendering index اندازه‌گیری شد. این دستگاه شامل استانداردهای اندازه‌گیری مقادیر فام CIE1931، CIE1960 و CIE1976 است. برای استاندارد CIE1931 مشخصه‌های X و Y و Z همراه با مثلث رنگ چشمی با مقادیر x و y و میزان اختلاف رنگ نور آزمون با رنگ سفید (d_{xy}) ارائه می‌شود. برای استاندارد CIE1960 مقادیر U ، V و W ، همراه با مثلث رنگ چشمی و مختصات u و v و فاصله d_{uv} ارائه می‌شود. برای استاندارد CIE1976 مثلث مربوطه همراه با مختصات u' و v' و فاصله d_{uv} ارائه می‌شود. علاوه بر این، کمیت‌های RGB ، CCT ، $SDCM$ ، طول موج غالب، Excitation purity، پارامترهای R_1 تا R_{15} و R_a نیز ارائه می‌شود. در این مقاله، برای کمی کردن مقادیر رنگ از مشخصه‌های a^* ، b^* و L^* استفاده شد که با مشخصه‌های X ، Y و Z ارتباط دارند. a^* بیانگر خاصیت قرمز- سبز و b^* بیانگر خاصیت زرد- آبی و L^* روشنایی را بیان می‌کند. رابطه مشخصه‌های a^* ، b^* و L^* با X ، Y و Z به صورت رابطه‌های ۱ تا ۳ است:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2)$$

$$b^* = 500 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (3)$$

که در آن X_n ، Y_n و Z_n مقادیر نور سفید مرجع برای تابش و یا دریافت‌کننده هستند. همین‌طور از نمودارهای مثلث رنگ چشمی CIE1976 برای درک شهودی بهتر استفاده شد. با توجه به اینکه در حال حاضر از لامپ‌های LED سفید برای روشنایی منازل و اماکن استفاده می‌شود، منبع تابش‌کننده نور در پژوهش ما یک LED سفید

جدول ۴: مقادیر رنگ شیشه‌های رنگی با ساختارها و غلظت‌های متفاوت.

نمونه	b*	a*	L*	d _{UV}	RGB%
۳ نانوسیم	-۹,۴۴	-۸,۳۹	۵۵,۸۷	۰,۰۰۱۲	۲۱,۲۷۸۴ ۳۴,۵۹۳۸ ۴۴,۱۲۷۷
۶ نانوسیم	۸,۹	-۱۹,۵۰	۶۹,۶۱	۰,۰۰۰۱۱	۲۸,۲۳۷۲ ۴۱,۳۸۲۵ ۳۰,۳۸۰۳
۹ نانوسیم	۳۱,۹۶	-۲۷,۹۵	۷۱,۵۸	۰,۰۰۱۷	۲۸,۴۰۰۹ ۴۳,۱۸۰۱ ۲۸,۴۱۹
۳ نانوشاخه‌ای	۱۸,۹۱	-۲۰,۶۵	۶۶,۸۵	۰,۰۰۰۷۹	۲۷,۰۸۷۱ ۳۹,۱۳۸۹ ۳۳,۱۳۸۹
۶ نانوشاخه‌ای	۴۱,۳۴	-۲۷,۹۵	۷۵,۷۲	۰,۰۰۲۱	۳۱,۸۵۱۶ ۴۳,۸۷۵۳ ۲۴,۲۷۳۱
۹ نانوشاخه‌ای	۴۹,۷۸	-۲۹,۸۱	۷۹,۲۲	۰,۰۰۲۸	۲۴,۸۱۸ ۴۵,۱۴۲۵ ۲۰,۷۷۷۵
۳ نانوذرات	-۳۰,۶۲	-۱,۶۵	۴۶,۶۹	۰,۰۰۳۸	۱۵,۰۰۹۱ ۳۱,۶۹۵۷ ۵۳,۲۹۵۲
۶ نانوذرات	-۳۵,۹۲	۱۴,۴۲	۴۷,۳۸	۰,۰۰۴	۱۸,۹۵۴۹ ۲۸,۴۳۷۹ ۵۲,۶۰۷۲
۹ نانوذرات	-۴۴,۱۳	۴۲,۴۳	۴۷,۷۷	۰,۰۰۶	۲۴,۲۳۱۲ ۲۳,۵۴۳۵ ۵۲,۲۲۵۲

موج غالب کاهش پیدا می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پروژه شیشه‌های رنگی با استفاده از نانوساختارهای مختلف نقره ساخته و سپس تاثیر ریخت، اندازه و غلظت در رنگ شیشه‌ها بررسی شد. نانوساختارهای نقره ساخته شده نانوسیم، نانوذرات کروی و نانوشاخه‌ای می‌باشند. نانوساختارهای کروی با اندازه‌های ۰,۷۵، ۱,۶۰،

تغییر فام‌ها به دلیل تغییر فرکانس تشدید پلاسمون سطحی می‌باشد. به علت تغییر اندازه و شکل نانوذرات، جذب SPR در طول موج‌های متفاوتی صورت می‌گیرد که باعث تغییر فام می‌شود. در نهایت شیشه به رنگ طول موج‌هایی که از آن عبور می‌کند دیده می‌شود. در مورد نانوسیم‌ها با افزایش اندازه، طول موج غالب افزایش می‌یابد. این تفسیرها در مورد نانوشاخه‌ای البته با مکان رنگ متفاوت، نیز صادق می‌باشد. اما در مورد نانوذرات با افزایش اندازه ذرات، طول

لایه‌نشانی، رنگ شیشه‌ها در محدوده رنگ زرد تغییر محسوسی داشته که طیف جذبی فرابنفش مرئی و داده‌های دستگاه طیف‌سنجی نیز این تغییرات را به خوبی نشان می‌دهند. هرچه غلظت افزایش می‌یابد قله جذب فرابنفش - مرئی نیز افزایش یافته و شیشه‌ها پررنگ‌تر شده‌اند و مکان رنگ و ضرایب رنگ نیز تغییر کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه شهید چمران اهواز به خاطر پشتیبانی مالی این پروژه صمیمانه قدردانی می‌کنیم.

۱۸۰، ۲۵۰ و ۳۴۰ نانومتر از روش‌های پلی‌آل و احیا شیمیایی ساخته شدند و نانوسیم‌های نقره با روش ترکیبی حلالی حرارتی-پلی‌آل با قطر متوسط ۹۲، ۱۳۳، ۱۳۵ و ۱۷۰ نانومتر و ساختار نانوشاخه‌ای از روش رفلکس با طول ۲، ۳، ۴، ۴، ۵ میکرومتر ساخته شدند. پس از ساخت نانوساختارها، عملیات لایه‌نشانی غوطه‌وری انجام گرفت. روش رنگی کردن شیشه‌ها از طریق لایه‌نشانی سطحی با محلول نانوساختارهای نقره یک روش ارزان و راحت با کارایی بهتر، برای تولید شیشه‌های رنگی می‌باشد. مشاهده شد با تغییر اندازه و غلظت، رنگ شیشه‌ها عوض می‌شود. در نتیجه با کنترل این عوامل می‌توان رنگ شیشه مورد نظر را کنترل کرد. با تغییر غلظت با افزایش تعداد بار

۵- مراجع

1. D. D. Evano, G. Chumanov, Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *Chem. Phys. Chem.* 6(2005), 1221-1231.
2. L. Mulfingher, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, Synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ.* 84(2006), 322-325.
3. N. I. Min'ko, V. M. Nartsev, Nanotechnology in glass materials (review). *Glass. Ceram.* 65(2008), 148-153.
4. K. S. Lee, M. A. El-Sayed, Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *J. Phys. Chem. B.* 110(2006), 19220-19225.
5. M. G. Ventura, D. Krasilnikova, T. Silva, C. Marques, R. C. da Silva, A. J. Parola, and A. P. de Matos, Colouring glasses using nanoparticles synthesized within polyelectrolyte layer-by-layer films. *J. Non-Crystall. Solid.* 379(2013), 80-88.
6. F. J. Heiligtand M. Niederberger, The fascinating world of nanoparticle research. *Mater. Today.* 16 (2013), 262-271.
۷. ح. احمدی، ا. صالحی کاخکی، ع. عابد اصفهانی، رابطه رنگ و درخشش فلزی با اندازه نانوذرات فلزی در تزئینات زرین فام. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ.* ۱۱(۱۳۹۶)، ۷۷-۶۹.
8. L. Mulfingher, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, Synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ.* 84(2007), 322-325.
9. S. Kheybari, N. Samadi, S. Hosseini, A. Fazeli, M. Fazeli, Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method. *Daru: J. Pharma. Sci.* 18 (2009), 168-172.
10. J. Fabrega, S. N. Luoma, C. R. Tyler, T. S. Galloway, J. R. Lead, Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment. *Environ. Int.* 37(2011), 517-531.
11. M. Khademalrasool, M. Farbod, Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance. *J. Alloys Compod.* 664 (2016), 707-714.
12. L. Shang, S. Dong, Facile preparation of water-soluble fluorescent silver nanoclusters using a polyelectrolyte template. *Chem. Commun.* 7(2008), 1088-1090.
13. S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia, Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nat. Protoc.* 2(2007), 2182-2190.
۱۴. م. خادم‌الرسول، ساخت نانوساختارهای نقره و مطالعه نقش آن‌ها در فوتوکاتالیست‌های پلاسמוنی، پایان‌نامه دکترا، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهیدچمران، اهواز، ۱۳۹۵.
15. P. N. Christopher, Design of Nanostructured Ag Catalysts for Selective Heterogeneous Catalytic and Photocatalytic Oxidation Reactions, PhD thesis, the University of Michigan, USA, 2011.
۱۶. م. ر. بتوندی، ساخت نانوساختارهای نقره و بررسی اثرات بر خواص ابررسانایی $YBa_2Cu_3O_{7-a}$ ، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهیدچمران اهواز، اهواز، ۱۳۸۶.
17. G. H. Jiang, L. Wang, T. Chen, H. J. Yu, and J. J. Wang, Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 40(2005), 1681-1683.