

بررسی متغیرهای فرآیند بر اندازه نانوذرات، توزیع اندازه ذرات و قطر هیدرودینامیکی سیلیکای سنتز شده به روش استوبر اصلاح شده

گلزار راغب^۱، نجمه نجم‌الدین^{۲*}، مینا علی‌مردانی^۳ و زهره جمعه فرسنگی^۴

- ۱- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- ۲- دانشکده علوم و فناوری‌های پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- ۳- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
- ۴- گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده فناوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۳/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۳/۳۰

چکیده

در این پژوهش، سنتز نانوذرات سیلیکا به روش استوبر اصلاح شده صورت گرفته است. در ادامه به تاثیر متغیرهای فرآیند (دما، غلظت تترائیل اورتو سیلیکات (TEOS) و آمونیاک) بر اندازه نانوذرات، قطر هیدرودینامیکی و توزیع اندازه نانوذرات سیلیکا با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و پراکندگی نور پویا (DLS) پرداخته شده است. نتایج تصویربرداری FESEM نشان می‌دهد که مورفولوژی نانوذرات سیلیکا در تمام نمونه‌ها کروی است. در اثر کاهش دمای سنتز، از دمای ۵۷ °C به ۴۷ °C، اندازه نانوذرات، قطر هیدرودینامیکی و عدد شاخص پراکندگی (PDI) افزایش یافته است. همچنین در اثر افزایش غلظت TEOS به عنوان پیش‌ماده سیلیکا، از مقدار ۰/۱۱۲۸ به ۰/۱۵۷۹ M، اندازه نانوذرات از ۵۴ به ۶۳ nm افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با تغییر هم‌زمان دو پارامتر دما و غلظت TEOS، اندازه نانوذرات ۷۳ nm و قطر هیدرودینامیکی ۱۹۹ nm بدست آمد. علاوه بر این با اضافه نمودن ۰/۳ M آمونیاک به عنوان واکنشگر، نانوذراتی به ابعاد ۷۷ nm با عدد PDI معادل ۰/۱۲۹ سنتز گردید. همچنین نتایج حاکی از آن است که تعداد مراحل شست‌وشو در حین سنتز، بر اندازه و توزیع اندازه ذرات تاثیر گذار است. آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، حضور عناصر اکسیژن و سیلیسیم را در تمام نمونه‌ها تایید کرده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، سیلیکا، سنتز، روش استوبر اصلاح شده، قطر هیدرودینامیکی، توزیع اندازه ذرات.

۱- مقدمه

امکان گردش طولانی مدت در بدن را فراهم می‌کند، عامل دار شدن سطح با گروه شیمیایی سیلان، سهولت سنتز در مقیاس بالا و تولید با هزینه پایین پاسخگوی برنامه‌های کاربردی در درون‌تن (*in vivo*) می‌باشند [۱]. با توجه به

نانوذرات سیلیکا بدلیل ویژگی‌های منحصرنفرد زیستی‌شان از جمله زیست‌سازگاری بسیار عالی، سطح آب‌دوست (که

* عهده‌دار مکاتبات: نجمه نجم‌الدین

نشانی: تهران، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده علوم و فناوری‌های پزشکی
تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۶۹۸۰۳، دورنگار: ۳۱-۴۴۸۶۵۲۳۰، پست الکترونیکی: najmoddin@srbiau.ac.ir

ترتیب توسط رسوب انتخابی مونومرهای سیلانول رشد صورت می‌گیرد. مکانیزم تراکم تنها، شکل‌گیری ذرات سیلیکا از طریق تجمع ذرات اولیه کوچک سیلیکا به عنوان دانه است و در ادامه در اثر اتصال سطح مونومرها یا الیگومرهای سیلانول رشد ذرات سیلیکا صورت می‌گیرد [۱۶].

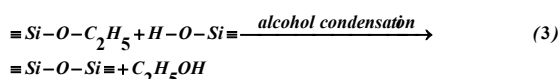
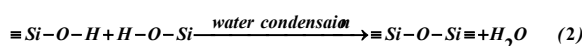
از روش استوبر در سنتز ذرات سیلیکا در دو مقیاس میکرو و نانو استفاده شده است. بعد از استوبر گروه‌های مختلفی بر آن شدند تا اصلاحاتی را در جهت دست‌یابی به خواص مطلوب‌تر انجام دهند به طور مثال ژانگ (Zhang) و همکارانش ذرات کروی سیلیکا را با توزیع یکنواخت با قطر بزرگتر از ۱ μm توسط روش استوبر اصلاح شده تهیه کردند. علاوه بر این، اثرات شرایط واکنش مانند دما و غلظت آمونیاک روی مورفولوژی میکروکره‌ها مورد مطالعه قرار گرفت [۱۷]. وانگ و همکارانش سنتز ذرات سیلیکا را با اثر افزایش غلظت TEOS بررسی کردند و ذرات کروی سیلیکا با توزیع یکنواخت در ابعاد ۳۰ تا ۱۰۰۰ nm حاصل گردید [۱۸]. Qi و همکارانش اثرات پارامترهای مختلف واکنش بر اندازه و مورفولوژی ذرات را در فرآیند استوبر بررسی کردند. نتایج تحقیقات این گروه نشان داد که تغییر مقدار آمونیاک موثرترین روش برای تنظیم اندازه ذرات نانوذرات سیلیکا خواهد بود [۱۹].

از طرفی مطالعات سمیت برون تن (*in vitro*) و درون تن نانوذرات سیلیکا، نشان می‌دهد که سمیت این نانوذرات تابعی از اندازه ذرات آنها نیز هست [۲۰]. به طور مثال، ییم (Yim) و همکارانش اعلام کردند که اندازه‌های بزرگتر از ۱۰۰ nm نانوذرات سیلیکا می‌توانند موجب پارگی غشای سلول و در نهایت مرگ سلولی شوند، در حالیکه نانوذرات سیلیکا کوچکتر می‌توانند بدون آسیب به غشای سلولی نفوذ کنند [۲۱].

با توجه به اهمیت اندازه نانوذرات سیلیکا و توزیع اندازه ذرات آنها بر همکنش‌های سلولی، سمیت سلولی و همچنین قابلیت استفاده از آنها در کاربردهای مختلف، آگاهی از نقش

تحقیقات صورت گرفته، به نظر می‌رسد که نانوذرات غیرمتخلخل سیلیکا نسبت به نانوذرات متخلخل سیلیکا به طور قابل توجهی سمیت کمتری دارند [۲]. از کاربردهای نانوذرات سیلیکای غیرمتخلخل در پزشکی می‌توان به تصویربرداری و تشخیص [۳،۴]، انتقال دارو [۵-۷]، درمان فتودینامیک [۸]، انتقال ژن [۹]، و کروماتوگرافی [۱۰،۱۱] اشاره نمود که جهت دست‌یابی به کارایی بالا در هر مورد از کاربردهای فوق نیازمند سنتز نانوذرات سیلیکا با اندازه ذره مشخص و توزیع اندازه ذره باریک می‌باشد، به عنوان مثال در حوزه انتقال ژن، نانوذرات کوچکتر ممکن است درونی‌سازی سلولی را افزایش دهند و آزادسازی DNA در داخل سلول‌ها را تسریع بخشند [۱].

فرآیند استوبر جهت سنتز نانوذرات سیلیکا بر اساس هیدرولیز و پلیمریزاسیون تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در محیط شامل الکل و آب مقطر انجام می‌گیرد [۱۲]. واکنش‌های صورت گرفته در حین سنتز عبارت‌اند از [۱۳]:



واکنش ۱ هیدرولیز TEOS در آب با یک الکل با وزن مولکولی کم (اتانول) به همراه واکنشگر آمونیاک (شرایط قلیایی) است. در حالت کلی، واکنش هیدرولیز TEOS، منجر به تولید محصولی میانی به نام مونومر هیدرولیز شده تک مرحله‌ای با فرمول $Si(OC_2H_5)_3OH$ می‌شود که در ادامه ذرات سیلیکا از این محصول میانی بر اساس واکنش ۲ و ۳ تشکیل خواهند شد [۱۴،۱۵]. در واقع دو مکانیزم رشد شامل "افزودن مونومر" (monomer-addition) و "تراکم تنها" (aggregation-only) تاکنون به طور گسترده‌ای پذیرفته شده است. مکانیزم افزودن مونومر موجب شکل‌گیری هسته سیلیکا از طریق هیدرولیز و یا تراکم TEOS می‌شود و بدین

منظور بررسی اهمیت انجام مرحله شست و شو، بلافاصله پس از سنتز فقط دو بار شست و شو گردید. سایر پارامترها برای نمونه A+ کاملاً شبیه به نمونه A می باشد. به منظور هموژن سازی مجدد، نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه سونیکیت شدند. شایان ذکر است پس از انجام مراحل شست و شو pH نمونه ها از محدوده ۱۱-۱۰ به pH ۸-۷ (تقریباً به pH فیزیولوژیک) رسید. با تغییر پارامترهایی که در جدول ۱ موجود است شش نمونه سنتز گردید.

جهت بررسی ریزساختار انواع نمونه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) IGMA VP-500 ساخت کشور آلمان استفاده شد و اندازه نانوذرات توسط نرم افزار Image J محاسبه گردید.

آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) که روشی تحلیلی برای تجزیه و تحلیل ساختاری است با دستگاه Oxford Instruments انجام شد. قطر هیدرودینامیکی نانوذرات کلئیدی با استفاده از آزمون مرسوم DLS با دستگاه Malvern Instruments ساخت کشور انگلستان اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز FESEM

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه قطر نانوذرات سنتز شده و نحوه توزیع نانوذرات سیلیکا و بدلیل کوچک بودن نانوذرات مورد مطالعه (کوچکتر از ۱۰۰ nm) مطابق استاندارد ISIRI 21259 و منابع [۱۰، ۱۸، ۲۰] از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است. تصاویر FESEM نشان دهنده آن است که اندازه ذرات تمام نمونه ها در محدوده نانومقیاس (مطابق تعریف نانومقیاس در استاندارد ISO 80004-1) می باشند. اندازه نانوذرات نمونه های A، B، C، D، E و A+ به ترتیب برابر ۶۴، ۶۳، ۷۳ و ۶۵ nm محاسبه شده است (جدول ۲).

پارامترهای موثر در سنتز با هدف دستیابی به نانوذرات کروی غیرمتخلخل سیلیکا با اندازه معین و توزیع اندازه ذره باریک ضروری به نظر می رسد. بدین منظور در این تحقیق به بررسی پارامترهای موثر سنتز شامل دما، غلظت TEOS و آمونیاک و همچنین اهمیت مرحله شست و شو، بر اندازه نانوذرات غیرمتخلخل سیلیکا پرداخته شده است. همچنین توزیع اندازه ذرات سنتز شده توسط آزمون پراکندگی نور پویا (DLS) (Dynamic Light Scattering) و اندازه گیری عدد (Polydispersity index) PDI، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد

اتانول (Merck, $\geq 99.9\%$)، آمونیاک (Merck, $\geq 25\%$)، آب مقطر و تترا اتیل اورتو سیلیکات (Merck, $\geq 99\%$)، (TEOS).

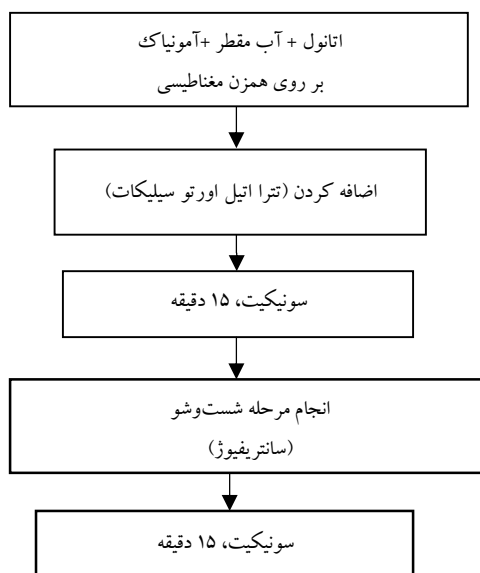
۲-۲- روش آزمایش

به منظور تهیه کلئید نانوذرات غیرمتخلخل سیلیکا با اندازه متوسط ذرات کمتر از ۱۰۰ nm و خلوص بالای ۹۹٪، از روش استور اصلاح شده استفاده گردید (شکل ۱) [۱۴، ۱۵، ۲۲، ۲۳]. مقادیری از اتانول، آب مقطر و آمونیاک طبق جدول ۱ روی همزن مغناطیسی ساخت شرکت "فن آزما گستر" قرار داده شد. آب مقطر در تمامی نمونه ها به طور ثابت ۲/۷۴ M می باشد. سپس مطابق مقادیر ذکر شده در جدول ۱، TEOS اضافه گردید.

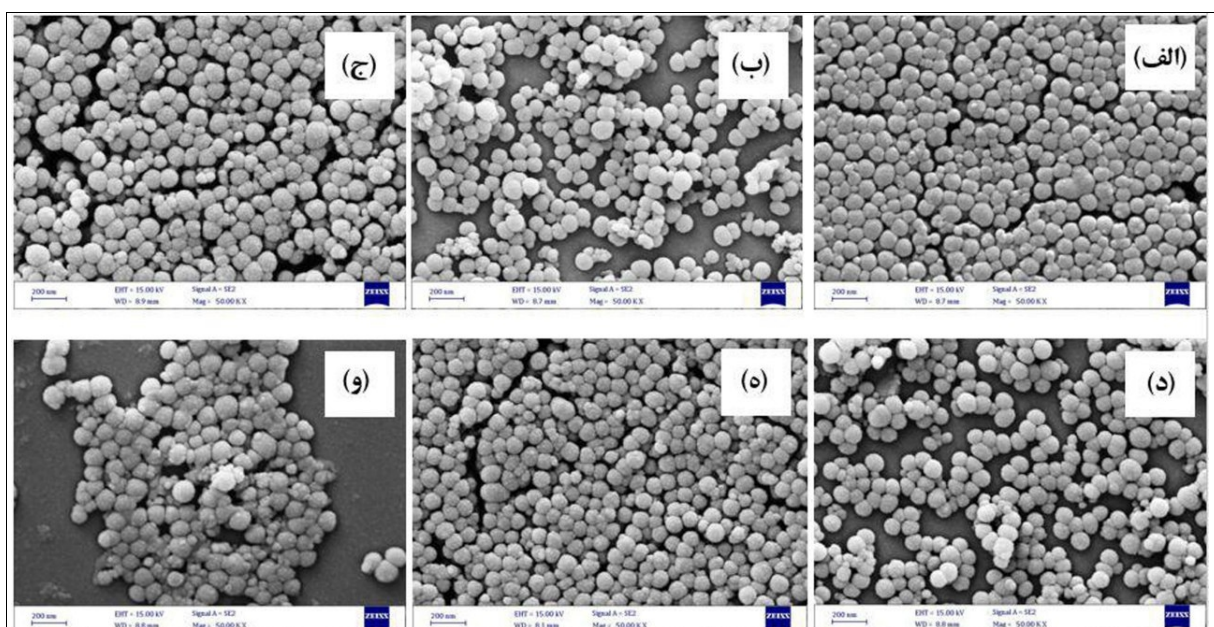
بعد از ساخت کلئیدها مراحل همگن سازی و شست و شو به ترتیب با استفاده از آلتراسونیک پروبی (Topsonics) دو مرتبه (هر مرتبه ۱۵ دقیقه) و سانتریفیوژ (Universal 320) انجام گرفت. فرآیند شست و شو برای تمام نمونه ها (به جز نمونه A+)، سه بار به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۱۰۰۰۰ انجام گردید. نمونه A+ در واقع ۱۵ cc از نمونه A می باشد که به

جدول ۱: متغیرهای فرآیند و نمونه‌های سنتز شده.

نمونه E	نمونه D	نمونه C	نمونه B	نمونه A+	نمونه A	
۱/۵۴۳۳	۱/۵۴۳۳	۱/۵۴۳۳	۱/۵۴۳۳	مشتق شده	۱/۵۴۳۳	آمونیاک (M)
۰/۱۱۲۸	۰/۱۳۶۳	۰/۱۵۷۹	۰/۱۱۲۸	از	۰/۱۱۲۸	تترا اتیل اورتو سیلیکات (M)
۵۷	۴۰	۵۷	۴۷	نمونه A	۵۷	دمای واکنش (°C)



شکل ۱: فلوجارت سنتز نانوذرات غیرمتخلخل.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های سنتز شده غیرمتخلخل سیلیکا،

(الف) نمونه A، (ب) نمونه B، (ج) نمونه C، (د) نمونه D، (ه) نمونه E و (و) نمونه A+.

است و به علاوه مقدار TEOS آن به $M/163$ رسانده شده است. اندازه نانوذرات نسبت به نمونه A، 19 nm و نسبت به نمونه B، 9 nm افزایش یافته است. از آنجائیکه در نمونه B اثر دما و در نمونه C اثر افزایش غلظت TEOS بررسی شده است، در این نمونه هر دو تغییر با هم اعمال شده است و همانطور که از نتایج مشاهده می شود میزان افزایش اندازه نانوذرات نسبت به نمونه های قبلی بیشتر است. در این نمونه، مورفولوژی نانوذرات کروی است.

بررسی اثر پارامتر غلظت آمونیاک در نمونه E انجام شده است. نانوذرات کروی شکل مشابه نمونه A سنتز گردیدند. تفاوت نمونه A با نمونه E در افزایش مقدار آمونیاک می باشد. با افزودن آمونیاک به میزان $M/3429$ افزایش اندازه نانوذرات از 54 nm به 77 nm مشاهده گردید. این پدیده توسط کیم (Kim) و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت و در اثر افزایش حدود $M/5$ آمونیاک افزایش اندازه نانوذرات (تقریباً 300 nm) را گزارش کردند [۲۸]. کیم (Kim) و همکارانش نشان دادند که فرآیند تبدیل سل به ژل، تراکم را تقویت می کند و به عنوان واکنش تراکمی بیشتر از واکنش هیدرولیز به انجام واکنش شتاب می دهد، به خصوص افزایش مقدار آمونیاک در طی واکنش سنتز موجب بزرگتر شدن اندازه نانوذرات شده است [۲۹]. همانطور که ملاحظه می شود در اثر افزایش آمونیاک، اندازه نانوذرات 23 nm رشد یافته است. آمونیاک به عنوان یک واکنشگر باعث افزایش سرعت هیدرولیز TEOS و همچنین باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون مونومرهای هیدرولیز شده می شود که به نوبه خود باعث افزایش اندازه نانوذرات سیلیکا می گردد. مقدار آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی برای سنتز نانوذرات کروی شکل سیلیکا به روش سل-ژل از آلکو کسید تترا اتیل اورتو سیلیکات بسیار اهمیت دارد. این واکنشگر قلیایی با حضور خود می تواند نقشی موثر در هیدرولیز TEOS و سپس پلیمریزاسیون مونومرهای ایجاد شده داشته باشد، به گونه ای که حضور آمونیاک منجر به تولید نانوذرات سیلیکا کروی شکل کاملاً

در نمونه B، اثر پارامتر دما بررسی شده است. نمونه A در دمای 57°C سنتز گردید و در ادامه برای سنتز نمونه B دما به 47°C کاهش یافت. نتایج نشان می دهند که کاهش 10 درجه دما باعث کاهش توزیع یکنواختی اندازه ذرات در نمونه B نسبت به نمونه A و افزایش اندازه نانوذرات (تقریباً 10 nm در این نمونه) می گردد. پارامتر دما اثر به سزایی در سرعت جوانه زنی و حتی سرعت رشد ذرات دارد. سایر تحقیقات انجام شده در زمینه سنتز نانوذرات نیز نشان می دهد که افزایش دما در حین سنتز صرف نظر از سایر اثرات (PDI، توزیع اندازه نانوذرات و مورفولوژی)، باعث ریز شدن نانوذرات می گردد [۲۴].

در نمونه C، اثر پارامتر غلظت تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) بررسی شده است. در این نمونه، نانوذرات کروی شکل می باشند (شکل ۲) و دارای توزیع یکنواخت و مناسبی نیز می باشند (شبهه به نمونه A)، تفاوت نمونه A با نمونه C تنها در افزایش اندکی TEOS می باشد، اما حتی افزودن همین مقدار اندک ($M/0451$) TEOS باعث افزایش اندازه نانوذرات از 54 nm به 63 nm شده است. با توجه به اینکه TEOS منبع سیلیکا می باشد، با افزایش مقدار آن در واکنش، فرآیند جوانه زنی و رشد نانوذرات سیلیکا تسهیل می یابد [۱۳]. شایان ذکر است در طی سالیان اخیر روی تاثیر غلظت TEOS تحقیقاتی صورت گرفته است، به طور مثال دو گروه فویلو (Fouilloux) و همکارانش و همچنین رائو (Rao) و همکارانش در طی بررسی غلظت های مختلفی از TEOS به ترتیب، $M/18$ تا $M/26$ و $M/12$ تا $M/12$ دریافتند که با افزایش غلظت TEOS اندازه نانوذرات نیز افزایش می یابد [۲۵، ۲۶]. لازم به ذکر است که اضافه کردن بیش از حد آن منجر به آگلومره شدن نانوذرات خواهد شد، بدین ترتیب میزان TEOS دارای حد بهینه ای می باشد [۲۷].

به منظور رشد بیشتر نانوذرات و دستیابی به نانوذرات با اندازه بزرگتر، با توجه به نتایج بدست آمده از نمونه های A، B و C، نمونه D سنتز گردید. در این نمونه دما نسبت به نمونه B، 7°C (نسبت به نمونه A، 17°C) کاهش داده شده

ناشی از عدم کافی بودن تعداد دفعات مرحله شست و شو می باشد. در نتیجه واکنش شیمیایی بین پیش ماده ها متوقف نشده که منجر به افزایش اندازه نانوذرات شده است. بنابراین گاهی باید چندین بار مرحله شست و شو را انجام داد تا کاملاً پیش ماده های اضافی (واکنش نکرده) از محیط حذف گردند تا اندازه نانوذرات ثابت شود. بعضی از اوقات حتی مشاهده شده است که عدم کافی بودن تعداد مراحل شست و شو باعث بیشتر شدن توزیع اندازه نانوذرات نیز گردیده است.

۳-۲- نتایج آزمون EDX

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX یا EDS) یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می رود. شکل ۳ مویذ حضور عناصر O (اکسیژن) و Si (سیلیسیم) در تمام نمونه های سنتز شده می باشد و وجود درصد ناچیزی از عنصر Au (طلا) به جهت پوشش دهی نمونه ها برای انجام این تست می باشد.

۳-۳- نتایج آنالیز DLS

روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) روشی فیزیکی، غیر مخرب و سریع است که برای تعیین توزیع اندازه ذرات موجود در محلول و سوسپانسیون و برای مطالعه رفتار نفوذ ماکرومولکول ها در محلول استفاده می شود. در این تحقیق از این آزمون جهت تعیین پارامترهای ذیل استفاده گردید:

۱. اندازه گیری قطر هیدرودینامیکی ذرات موجود در

سوسپانسیون

نتایج آزمون DLS را می توان به عنوان یک روش مکمل برای مطالعات تحلیلی و به عنوان ابزاری برای بررسی مدل های پراکندگی با استفاده از شعاع هیدرودینامیکی استفاده کرد. قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره ای با ضریب انتقالی معادل ذره مورد اندازه گیری است. ضریب نفوذ انتقالی به اندازه ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معنا

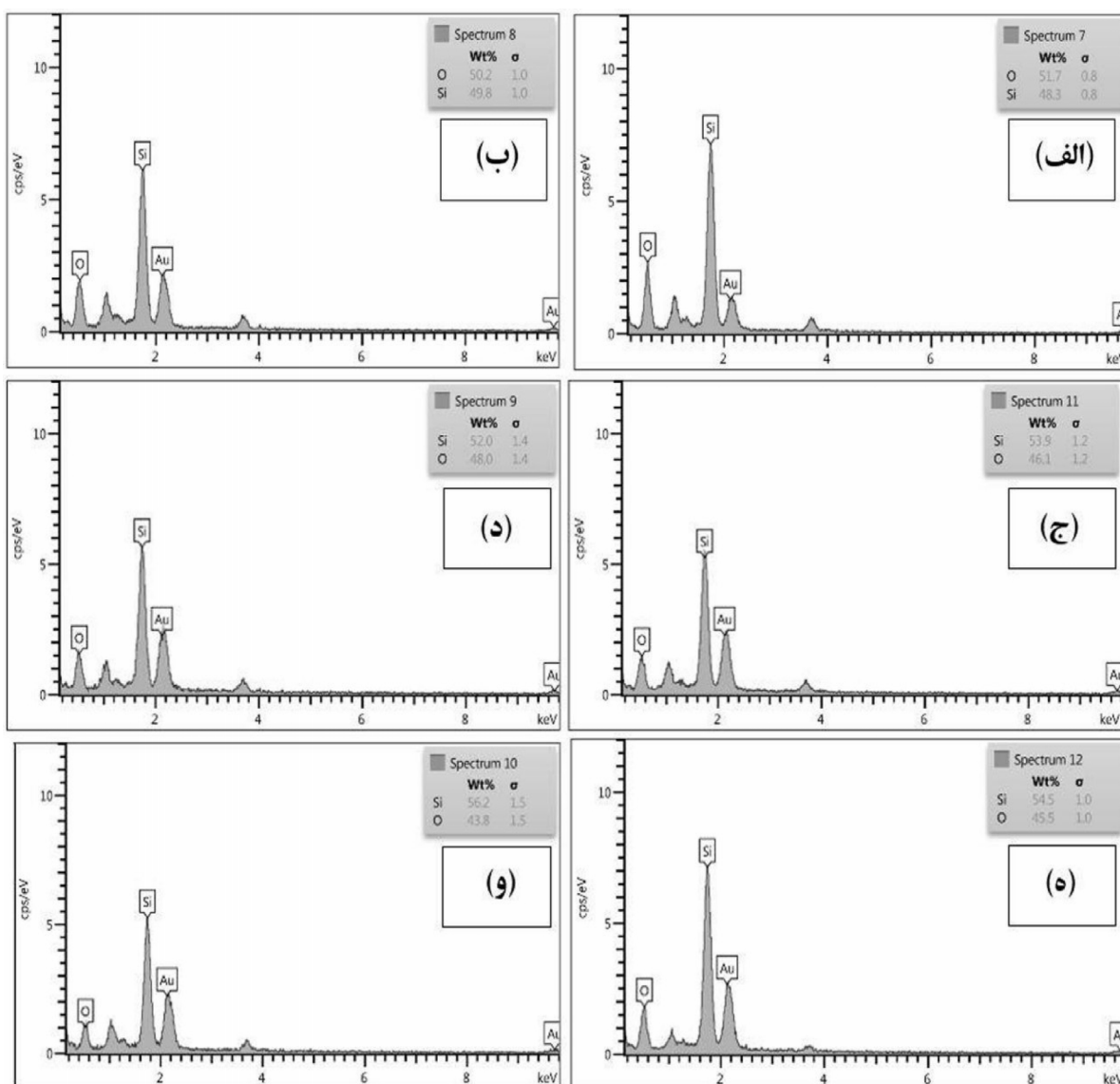
پخش شده می گردد و عدم حضور این ماده، فقط منجر به تشکیل لایه ای ترک خوردده از سیلیکا می شود [۱۴، ۱۵، ۱۹، ۲۳].

در مطالعه ای که توسط هان (Han) و همکارانش انجام شده است کینتیک تعادل بین هیدرولیز آمونیاک و TEOS مورد بررسی قرار گرفت و سپس اثر تراکم روی رشد ذرات سیلیکا در روش استویر مطالعه شد. این مطالعه به منظور درک دقیق تر تغییرات در اندازه و توزیع اندازه ذرات سیلیکا در غلظت های مختلف آمونیاک در روش کلاسیک استویر به خصوص در محدوده اندازه های کمتر از ۲۰۰ nm صورت گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که رشد ذرات سیلیکا را می توان در دو مرحله پشت سر هم بیان کرد. در مرحله اول، واکنش هیدرولیز TEOS باعث شکل گیری مونومرهای سیلانول می شود که مسئول هسته زایی و رشد ذرات کوچک است و در مرحله دوم، توسط متراکم شدن مونومرهای سیلانول اطراف و خوشه های شبکه ای سیلانوسون، رشد ذرات سیلیکا اتفاق می افتد. پس از آن، در اثر تراکم مونومرهای سیلانول تازه تشکیل شده، ذرات سیلیکا شکل می گیرند و منجر به افزایش اندازه ذرات سیلیکا می شوند. این دو مرحله مطرح شده باعث درک صحیح تری نسبت به دو مکانیزم افزودن مونومر و تراکم تنها شد [۱۶].

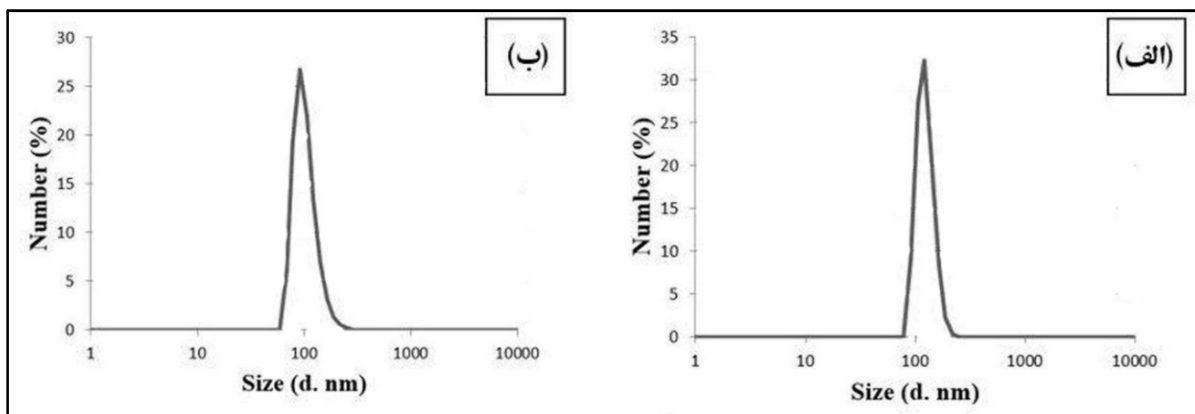
در نمونه A+، میزان اهمیت مرحله شست و شو (wash) بررسی شده است. همانطور که قبلاً اشاره شده است نمونه A+ در واقع ۱۵ cc نمونه A می باشد با این تفاوت که بلافاصله بعد از سنتز شدن، فقط دو بار مرحله شست و شو انجام شده است و سایر پارامترها کاملاً شبیه به نمونه A می باشد. در این نمونه نیز نانوذرات کروی شکل مشاهده می شود اما نسبت به نمونه A یکنواختی توزیع اندازه ذرات کمتر است. همچنین نتایج بدست آمده نشان می دهند که اندازه نانوذرات از ۵۴ به ۶۵ nm رسیده است. احتمالاً دلیل این امر، باقی ماندن پیش ماده های واکنش نداده مانند TEOS و آمونیاک در ظرف واکنش پس از اتمام فرآیند،

جدول ۲: نتایج نمونه‌های مختلف بدست آمده از آنالیزهای FESEM و DLS.

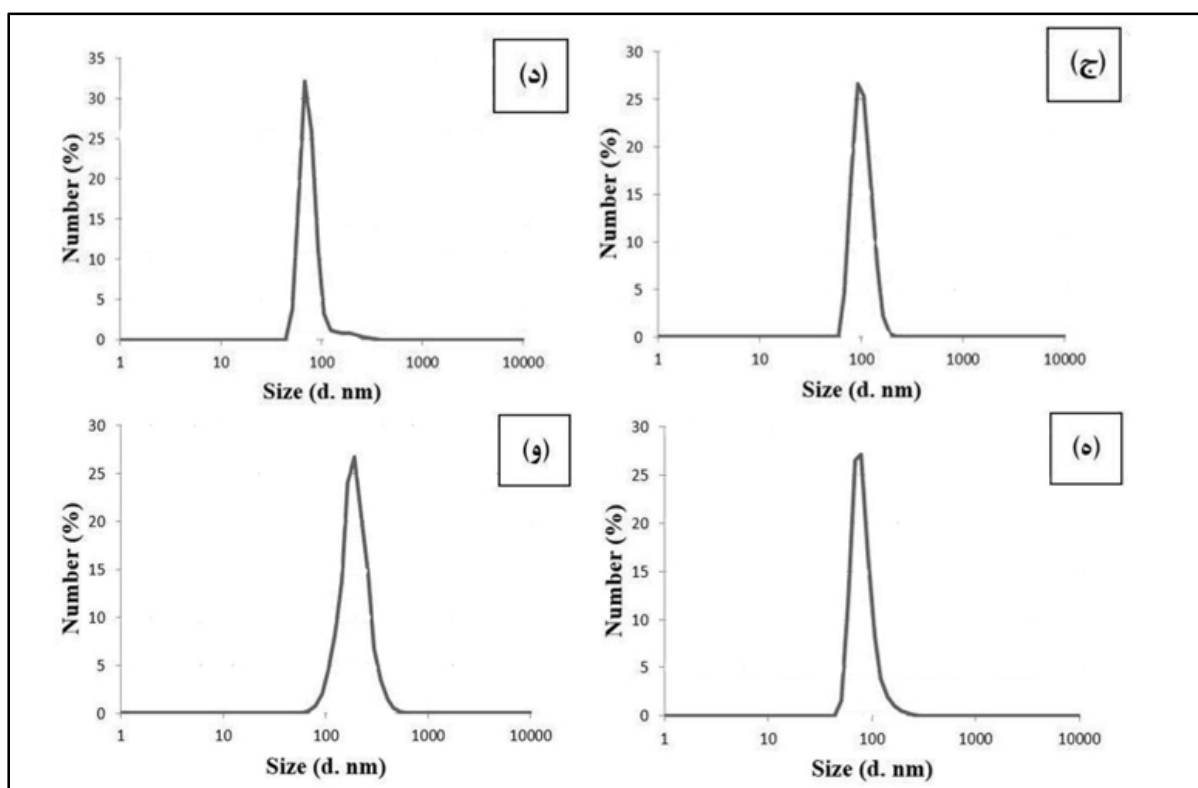
نمونه E	نمونه D	نمونه C	نمونه B	نمونه A+	نمونه A	
۰/۱۲۹	۰/۲۳۹	۰/۰۷۸	۰/۲۷۳	۰/۱۴	۰/۰۸۳	PDI
۱۳۴	۱۹۹	۱۱۰	۱۷۹	۱۹۰	۱۴۲	قطر هیدرودینامیکی (d.nm)
۷۷	۷۳	۶۳	۶۴	۶۵	۵۴	FESEM(nm)



شکل ۳: تصاویر آنالیز نقطه‌ای EDX نمونه‌های سنتز شده غیرمتخلخل سیلیکا، (الف) نمونه A، (ب) نمونه B، (ج) نمونه C، (د) نمونه D، (ه) نمونه E و (و) نمونه A+.



شکل ۴: منحنی‌های آزمون پراکندگی نور دینامیکی مختص به هر یک از نمونه‌های نام‌گذاری شده بر حسب اندازه (nm) - توزیع (%).



شکل ۵: منحنی‌های آزمون پراکندگی نور دینامیکی مختص به هر یک از نمونه‌های نام‌گذاری شده بر حسب اندازه (nm) - توزیع (%). نمونه A، B، C، D، E و O نمونه A+.

می‌توان با استفاده از معادله معروف استوک-انیشترین (Stokes-Einstein) (رابطه ۴) بدست آید.

$$D\tau = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (4)$$

R_h شعاع هیدرودینامیکی ذره، K_B ثابت بولتزمن، η ویسکوزیته حلال است که به دما وابسته بوده و به چگالی و

است که اندازه بدست آمده با این روش می‌تواند بزرگتر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد. ضریب انتشار انتقال یا ضریب نفوذ ($D\tau$) وابسته به غلظت است و باید در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شود و به عنوان یک عمل استاندارد، به رقت بی‌نهایت ($D_0\tau$) برسد. $D\tau$ در تعیین سایر پارامترهای هیدرودینامیکی مهم و بسیار مفید است. برای مثال، شعاع هیدرودینامیکی (R_h)

B (شکل ۴ و جدول ۲) نشان می‌دهد که در اثر کاهش دما از ۵۷ به ۴۷ °C، قطر هیدرودینامیکی نانوذرات به ۱۷۹ nm رسیده است که بیانگر این مفهوم است که احتمالاً با کاهش دما اندازه نانوذرات افزایش می‌یابند. زیرا فرآیند رشد دانه‌های سیلیکای تشکیل شده تسهیل می‌گردد و به تبع آن، اندازه نانوذرات افزایش پیدا می‌کند. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج FESEM می‌باشد. نوزاوا (Nozawa) و همکارانش نیز کاهش اندازه نانوذرات را با افزایش دمای سنتز گزارش نموده‌اند [۱۳]. همچنین Qi و همکارانش با بررسی اثر پارامتر دمای واکنش بر اندازه ذرات بدین نتیجه دست یافتند که افزایش دما باعث ریزتر شدن دانه‌ها می‌شود [۱۹]. در نمونه B، مقدار PDI نسبت به نمونه A افزایش پیدا کرده است و به عدد ۰/۲۷۳ رسیده است، درست است که نمونه B نیز در حالت پایدار (۰/۷ < PDI < ۰/۱) می‌باشد ولی از حالت بسیار پایدار (PDI < ۰/۱) خارج شده است و بدلیل اینکه فقط پارامتر دما در سنتز این نمونه تغییر کرده است می‌توان افزایش PDI را با کاهش دما توجیه کرد. کاهش دما، منجر به کاهش تحرک ذرات می‌گردد و در نتیجه می‌تواند باعث آگلومره شدن آنها و توزیع گسترده اندازه نانوذرات در محلول گردد.

همانطور که نتیجه DLS نمونه C نشان می‌دهد (شکل ۴ و جدول ۲) قطر هیدرودینامیکی نانوذرات ۱۱۰ nm می‌باشد و نسبت به نمونه A، قطر هیدرودینامیکی کاهش یافته است. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره گردید، آزمون DLS، قطر هیدرودینامیکی نانوذرات را اندازه‌گیری می‌کند و پارامتر بارهای یونی روی آن تاثیر می‌گذارد، یکی از فاکتورهایی که روی بارهای یونی اثرگذار است، مرحله شست‌وشو می‌باشد. میزان PDI نمونه C برابر با ۰/۰۷۸ شده است و از آنجائیکه PDI کمتر از ۰/۱ می‌باشد، نمونه دارای توزیع اندازه ذرات بسیار باریک می‌باشد.

نتایج DLS نمونه D (شکل ۴ و جدول ۲) نشان می‌دهند که قطر هیدرودینامیکی نانوذرات به ۱۹۹ nm رسیده است. همانطور که پیش‌تر اشاره شد با کاهش دما و با افزایش میزان

فشار سیستم مرتبط نیست، T دمای مطلق و $D\tau$ ضریب نفوذ است [۳۰].

۲. تعیین توزیع اندازه ذرات با استفاده از شاخص بدون بعد PDI. اگر مقدار PDI کوچکتر از ۰/۰۵ باشد، ذرات دارای توزیع یکنواخت بسیار عالی هستند. اگر مقدار PDI بیشتر از ۰/۷ باشد، نشان می‌دهد که نمونه دارای توزیع اندازه بسیار گسترده بوده و احتمالاً مناسب برای روش DLS نمی‌باشد و به طور کلی اگر اندازه این شاخص بین ۰/۱ و ۰/۵ باشد ذرات دارای توزیع یکنواخت مناسبی می‌باشند [۲۳].

منحنی‌های توزیع اندازه ذرات تمام نمونه‌ها را در شکل ۴ نشان می‌دهد. در تمام نمونه‌ها یک پیک مشاهده می‌شود که احتمالاً بیانگر آن است که نانوذرات در محلول انبوه‌های تشکیل نداده‌اند. اندازه قطر هیدرودینامیکی و عدد PDI مربوط به نمونه‌های A، B، C، D، E و A+ در جدول ۲ آورده شده است.

اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات در مقایسه با اندازه‌های بدست آمده از تصاویر FESEM در تمام نمونه‌ها بزرگتر است. در واقع نتایج این دو آنالیز به طور مستقیم، قابل مقایسه نیستند. زیرا قطر هیدرودینامیکی در محلول‌های کلوئیدی آبی شامل لایه‌های محلول (مولکول‌های آب و یون‌ها) می‌شود. همچنین ممکن است در حالت محلول انبوه‌های کوچکی تشکیل شوند که منجر به افزایش اندازه قطر هیدرودینامیکی در آزمون DLS در مقایسه با اندازه نانوذرات در آزمون FESEM گردد [۳۱]. همانطور که نتیجه DLS نمونه A نشان می‌دهد (شکل ۴ و جدول ۲)، قطر هیدرودینامیکی نانوذرات ۱۴۲ nm می‌باشد. مقدار PDI برای نمونه A برابر با ۰/۰۸۳ است که نشان‌دهنده توزیع باریک اندازه ذرات نمونه سنتز شده می‌باشد. یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر مقدار PDI می‌تواند اثر دما در حین فرآیند سنتز باشد. پارامتر تاثیرگذار دیگر بر میزان PDI، مقدار TEOS مصرفی می‌باشد که منبع اصلی برای تولید نانوذرات سیلیکا بوده و کم بودن مقدار آن نیز سبب پایداری (بدلیل عدم یا وجود بسیار کم پدیده آگلومره شدن) می‌گردد. DLS نمونه

دانه بیشتری صورت می‌گیرد. البته اضافه کردن بیش از حد آن منجر به آگلومره شدن نانوذرات خواهد شد، بدین ترتیب میزان TEOS دارای حد بهینه‌ای می‌باشد.

- افزایش مقدار آمونیاک باعث افزایش سرعت هیدرولیز TEOS و همچنین باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون مونومرهای هیدرولیز شده می‌شود که به نوبه خود باعث افزایش اندازه نانوذرات سیلیکا می‌گردد، زیرا آمونیاک در این سنتز به عنوان کاتالیزور بوده است. حضور آمونیاک منجر به تولید نانوذرات سیلیکا کروی شکل کاملاً پخش شده می‌گردد.

- در مرحله شست‌وشو، پیش‌ماده‌های واکنش نداده مانند TEOS و آمونیاک وارد واکنش نشده از محیط حذف می‌گردد. بدین صورت واکنش شیمیایی بین واکنش‌دهنده‌ها متوقف می‌گردد و باعث ثابت نگه داشتن اندازه نانوذرات می‌شود.

مراجع

- [1] L. Tang, J. Cheng, *Nano Today*, **8**, 2013, 290.
- [2] T. Yu, A. Malugin, H. Ghandehari, *ACS Nano*, **5**, 2011, 5717.
- [3] F. Chen, G. Hableel, E.R. Zhao, J.V. Jokerst, *Journal of Colloid and Interface Science*, **521**, 2018, 261.
- [4] S.L. Pinho, H. Faneca, C.F. Geraldes, M.H. Delville, L.D. Carlos, J. Rocha, *Biomaterials*, **33**, 2012, 925.
- [5] M.S. Bradbury, E. Phillips, P.H. Montero, S.M. Cheal, H. Stambuk, J.C. Durack, C.T. Sofocleous, R.J.C. Meester, U. Wiesner, S. Patel, *Integrative Biology*, **5**, 2013, 74.
- [6] Z. Xu, X. Ma, Y.E. Gao, M. Hou, P. Xue, C. M. Li, Y. Kang, *Materials Chemistry Frontiers*, **1**, 2017, 1257.
- [7] Z. Xu, S. Liu, Y. Kang, M. Wang, *Nanoscale*, **7**, 2015, 5859.
- [8] I. Brezaniouva, Z. Kamil, J. Kralova, A. Sinica, H. Adamkova, P. Ulbrich, P. Pouckova, M. Hruby, P. Stepanek, V. Kral, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, **21**, 2018, 275.
- [9] M. Yazdimamaghani, P.J. Moos, H. Ghandehari, *Nanomedicine: Nanotechnology Biology and Medicine*, **14**, 2018, 533.
- [10] Y. Lu, D. Gao, J. Guo, Y. Tang, S. Zhang, J. Tao, *Analytical Methods*, **6**, 2014, 7436.
- [11] B. Yu, H. Cong, L. Xue, C. Tian, X. Xu, Q. Peng, S. Yang, *Analytical Methods*, **8**, 2016, 919.
- [12] Y. Kobayashi, K. Misawa, M. Takeda, N. Ohuchi, A. Kasuya, M. Konno, *Surface Engineering*, **24**, 2008, 248.
- [13] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J.P. Delville, M.H. Delville, *Langmuir*, **21**, 2005, 1516.
- [14] I.A. Rahman, V. Padavettan, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 2012, 8.
- [15] A. Liberman, N. Mendez, W.C. Troglor, A.C. Kummel, *Surface Science Reports*, **69**, 2014, 132.

TEOS، اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد. ولی بدلیل اینکه میزان این تغییرات نسبتاً اندک بوده فقط ۲۵ nm به اندازه نانوذرات نسبت به نمونه B اضافه شده است. در این نمونه مقدار عددی PDI برابر ۰/۲۳۹ است که نشان دهنده توزیع اندازه ذرات مناسب می‌باشد.

همانطور که نتیجه DLS نمونه E نشان می‌دهد (شکل ۴ و جدول ۲)، با افزایش مقدار آمونیاک قطر هیدرودینامیکی نانوذرات ۱۳۴ nm می‌باشد و نسبت به نمونه A قطر هیدرودینامیکی کاهش یافته است. میزان PDI نمونه E برابر با ۰/۱۲۹ شده است، که در مقایسه با نمونه A افزایش پیدا کرده است. گریسلی (Greasley) و همکارانش نیز در اثر افزایش ۱/۰۲ M غلظت آمونیاک، افزایش عدد PDI را مشاهده کردند [۲۷].

نتیجه DLS نمونه A+ (شکل ۴ و جدول ۲)، نشان‌دهنده افزایش قطر هیدرودینامیکی نانوذرات از ۱۴۲ به ۱۹۰ nm در مقایسه با نمونه A است. سیریواستاوا (Srivastava) و همکارانش در پروتکل سنتز خود به انجام مرحله شست‌وشو تاکید داشتند، همچنین قندهاری (Ghandehari) و همکارانش جهت انجام فرآیند سنتز، مرحله شست‌وشو را دو بار انجام دادند [۲،۳۲]. در این پژوهش با بررسی کاهش تعداد مرحله شست‌وشو، افزایش قطر هیدرودینامیکی نانوذرات مشاهده شد.

۴- نتیجه گیری

- نانوذرات کروی شکل سیلیکا با اندازه‌های معین و توزیع اندازه ذره باریک به روش استوبر اصلاح شده سنتز گردید.

- افزایش دمای سنتز، باعث کاهش اندازه نانوذرات می‌گردد، زیرا دمای سنتز تاثیر بسزایی در سرعت جوانه‌زنی و حتی سرعت رشد ماده دارد. علاوه بر این، دمای بالا باعث کاهش عدد PDI می‌شود.

- افزایش مقدار TEOS منجر به رشد اندازه نانوذرات سنتز شده می‌گردد. زیرا این ماده منبع سیلیکا می‌باشد. پس هر چه در واکنش با مقدار بیشتری موجود باشد، جوانه‌زنی و رشد

- [24] I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail, C.K. Chee, *Ceramics International*, **34**, 2008, 2059.
- [25] S. Fouilloux, J. Daillant, A. Thill, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **393**, 2012, 122.
- [26] K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289**, 2005, 125.
- [27] S.L. Greasley, S.J. Page, S. Sirovica, S. Chen, R.A. Martin, R.A. Riveiro, J.V. Hanna, A.E. Porter, J.R. Jones, *Journal of Colloid and Interface Science*, **469**, 2016, 213.
- [28] J.W. Kim, L.U. Kim, C.K. Kim, *Biomacromolecules*, **8**, 2007, 215.
- [29] T.G. Kim, G.S. An, J.S. Han, J.U. Hur, B.G. Park, S.C. Choi, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **54**, 2017, 49.
- [30] J. Stetefeld, S.A. Mc-Kenna, T.R. Patel, *Biophysical Reviews*, **8**, 2016, 409.
- [31] H. Shagholani, S.M. Ghoreishi, *International Journal of Biological Macromolecules*, **78**, 2015, 130.
- [32] V.G. Pol, D.N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M.A. Slifkin, A.M. Weiss, A. Gedanken, *Langmuir*, **18**, 2002, 3352.
- [16] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.Y. Han, W. Yang, *Langmuir*, **33**, 2017, 5879.
- [17] S. Zhang, G.L. Li, H.L. Cong, B. Yu, X.Y. Gai, *Integrated Ferroelectrics*, **178**, 2017, 52.
- [18] X.D. Wang, Z.X. Shen, T. Sang, X.B. Cheng, M.F. Li, L.Y. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **341**, 2010, 23.
- [19] D. Qi, C. Lin, H. Zhao, H. Liu, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **38**, 2017, 70.
- [20] J. Saikia, M. Yazdimamaghani, S. Hadipour-Moghaddam, H. Ghandehari, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 2016, 34820.
- [21] B.Yim, J.H. Park, H. Jeong, J. Hong, Y.J. Shin, R.S. Chuck, C.Y. Park, *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, **58**, 2017, 362.
- [22] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 1968, 62.
- [23] L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, S. Ahalawat, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, *Advances in Colloid and Interface Science*, **214**, 2014, 17.