

ساخت و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات هم اندازه و کروی شکل سیلیکا

مژگان کاظم‌زاده عطوفی^{۱*}، ناصر شاه طهماسبی^۱، احمد کمپانی^۲ و الهه گوهرشادی^۳

۱- آزمایشگاه نانوتکنولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۲/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۱/۲۰

چکیده

در این مقاله ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات سیلیکا توسط روش سل-ژل به منظور استفاده به عنوان مغزی در ساخت نانوپوسته‌های فلزی گزارش شده است. در ساخت نانوپوسته‌های فلزی با خواص اپتیکی مطلوب، برخورداری از توزیع اندازه همگن، شکل کروی و کنترل اندازه سه پارامتر اساسی به شمار می‌روند که طبیعتاً بدست آوردن نانوذرات مغزی با این سه ویژگی ضرورت کامل دارد. نتایج تجربی نشان دادند که اندازه نانوذرات سیلیکا با غلظت TEOS و H₂O در محلول نسبت مستقیم دارد و غلظت NH₃ تعیین کننده کروی شکل بودن نانوذرات است. در پایان خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات با استفاده از دستگاه‌های TEM و طیف‌سنج‌های FTIR، UV-Vis، XRD و PL مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، سیلیکا، سل-ژل، مغزی.

۱- مقدمه

توجه روز افزونی نسبت به طراحی و ساخت ساختارهای با توپولوژی خاص متشکل از تک کریستال‌های با اندازه‌ها و شکل‌های مختلف می‌شود. اینگونه مواد می‌توانند خواص اپتیکی خارق‌العاده‌ای را در پی افزایش پیچیدگی‌های توپولوژیکی داشته باشند. به عنوان مثال، ذرات هسته-پوسته‌ای گروه بسیار شگرفی از مواد با پتانسیل‌های کاربردی فراوان در زمینه ذرات کلیدی به لحاظ شیمیایی پایدار، کاتالیزگری، تشخیص دهنده‌های فلورسان در پزشکی، مواد با گاف-انرژی فوتونیک، تهیه اتصال شونده‌های بیولوژیکی و غیره را به خود اختصاص می‌دهند [۱]. در ساخت نانوکامپوزیت‌های هسته-پوسته‌ای، نانوذرات سیلیکا جایگاه منحصربفردی یافته‌اند. دلایل اهمیت استفاده از این نانوذرات، خصوصاً به عنوان مغزی

نانوذرات در چند دهه اخیر بدلیل خواص منحصربفرد و کاربردهای بالقوه‌شان بطور گسترده‌ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. نانوذرات را می‌توان به عنوان واسطی بین مولکول‌ها و جامدات در نظر گرفت. اگرچه، مولکول‌ها و جامدات ابعاد مشخص و خصوصیات تعریف شده‌ای دارند و همچنین خصوصیاتشان وابسته به اندازه نمی‌باشد. اما از طرف دیگر نانوذرات، توسط خواص مشخصه‌یابی می‌شوند که کاملاً وابسته به اندازه می‌باشند. در مورد نانوذرات، اثرات اندازه و سطح هر دو مهم می‌شوند. با کنترل این پارامترها می‌توان موادی با خواص اپتیکی، مغناطیسی، الاستیکی، شیمیایی و غیره مورد نیاز طراحی کرد. امروزه

*عهده‌دار مکاتبات: مژگان کاظم‌زاده عطوفی

نشانی: مشهد، میدان آزادی، دانشگاه فردوسی مشهد

تلفن: ۰۵۱۱-۸۸۰۳۰۰۰، دورنگار: ۰۵۱۱-۸۸۰۳۰۰۰، پست الکترونیکی: otoufy64@gmail.com

استوبر بدست آمد [۵]. در تهیه نانوذرات مهمترین عامل ابتدا خالص بودن و تازه بودن مواد اولیه و سپس تمیز بودن ظروف است به همین منظور تمامی ظروف استفاده شده در طی مراحل آزمایش کاملاً اسیدشویی شده و با آب مقطر و سپس با اتانول ۹۶٪ چندین بار شستشو داده شد، سپس در جای کاملاً محفوظ و عاری از گرد و غبار خشک گردید.

۲-۲-۱- سری اول

ابتدا محلول حاوی ۴۰ ml اتانول مطلق، ۳/۶ ml از محلول ۳۲٪ (NH₃) و ۰/۹ ml آب مقطر دیونیزه به مدت ۵ دقیقه با استفاده از مگنت همزده شد تا از به خوبی مخلوط شدن آنها اطمینان حاصل شود، سپس مقدار ۳/۱ ml از تترا اتیل اورتو سیلیکات در ۱۰ ml دیگر از اتانول مطلق حل شده و توسط بورت قطره قطره وارد محلول اولیه شد و محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا واکنشها انجام شود. رنگ محلول در طی ۲ ساعت اولیه می‌بایست به شیری متمایل شود. پس از آن محلول کلوئیدی بدست آمده با استفاده از سانتریفوژ با دور بالا (۱۰۰۰ rpm) جداسازی شد و نانوذرات سیلیکا توسط اتانول مطلق برای سه مرتبه شستشو داده شدند تا ذرات ناخواسته از آن جدا شوند و در آخر رسوب بدست آمده در حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد کوره به مدت ۲ ساعت خشک گردید تا از پیشرفت واکنشها جلوگیری به عمل آید.

۲-۲-۲- سری دوم

نانوذرات سیلیکای سری اول در توزیع اندازه با قطر متوسط ۲۷۰ nm بدست آمدند که این اندازه برای ساخت نانوپوسته‌های فلزی مناسب نمی‌باشد. بر طبق قانون مای، پراش از سطح نانوکامپوزیت‌های هسته پوسته‌ای فلزی با افزایش قطر نانوپوسته افزایش می‌یابد [۶]. از طرف دیگر با کاهش قطر نانوذرات مغزی کنترل ضخامت پوسته مشکل تر می‌شود و بنابراین بهترین اندازه برای این نانوذرات تقریباً ۱۱۵ nm می‌باشد [۷]. به این ترتیب در جهت تهیه مجدد این نانوذرات تلاش شد. پس از شستشوی ظروف و رعایت سایر نکات گفته شده، مجدداً

در ساخت نانوپوسته‌ها، عبارت از، به خوبی بسته شدن و جدا نشدن نانوذرات کلیدی پوسته به سطح هسته، رشد یکنواخت نانوپوسته بر روی آنها، تکرارپذیری ساخت، پایداری و استحکام مکانیکی و اپتیکی آنها می‌باشد [۲]. به عنوان مثال نانوپوسته‌های فلزی که دلیل داشتن قدرت جذب اپتیکی بالا به صورت قابل تنظیم بر حسب نسبت ضخامت پوسته به شعاع هسته، بر اساس تشدید پلاسمونی سطحی، کاربرد وسیعی در درمان‌های پزشکی یافته‌اند، به شدت خواص فیزیکی‌شان وابسته به توپولوژی نانوپوسته‌ها بوده و بر خورداری از شکل کروی، توزیع اندازه همگن و کنترل ضخامت پارامترهای ضروری در قابل استفاده و تکرارپذیر بودن خواص اپتیکی‌شان محسوب می‌شوند، که این امر تنها با استفاده از مغزی‌های سیلیکا محقق می‌شود [۳]. وستکات و همکارانش در چندین مقاله نشان داده‌اند که چگونه این چنین پوسته‌هایی را می‌توان به حول نانوذرات سیلیکا رشد داد [۴]. در این مقاله تلاش بر این است تا با بیان گزارشی از تهیه و نمودارهای طیف اپتیکی نانوذرات سیلیکای حاصل از دو سری ساخت متفاوت، اثر تغییر غلظت TEOS همراه با آب را در توزیع اندازه و شکل این نانوذرات سنجیده شود. سپس خواص و تغییر خواص ساختاری و اپتیکی این نانوذرات با استفاده از دستگاه‌های XRD، UV-Vis و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. تا علاوه بر تهیه مطلوب، مناسب بودن خواص اپتیکی نانوذرات سیلیکا و بکار بردن آنها به عنوان مغزی نیز مورد تحقیق قرار گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

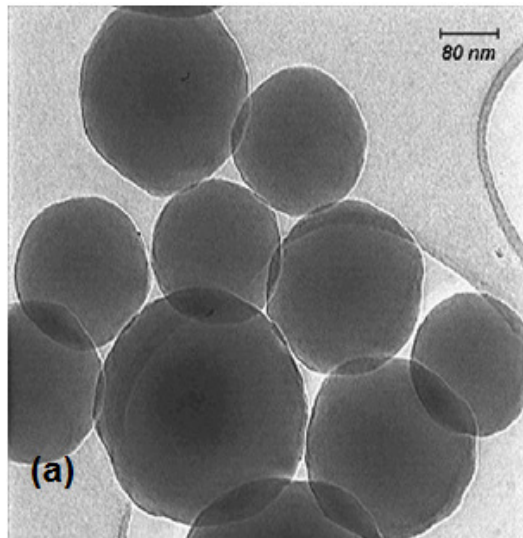
۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد نیاز در ساخت نانوذرات سیلیکا علاوه بر آب مقطر دوبار یونیزه، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) خالص، محلول هیدروکسید آمونیوم ۳۲٪ (NH₃) و اتانول مطلق ۹۹٪ می‌باشد که هر سه این مواد از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

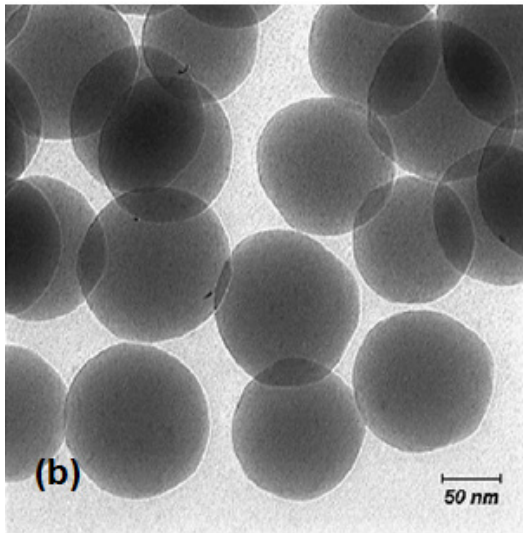
۲-۲- تهیه نانوذرات سیلیکا

نانوذرات سیلیکا توسط هیدرولیز و چگالش TEOS در اتانول در حضور آمونیاک به عنوان کاتالیزگر بر طبق روش

استوبر نیز به آن اشاره شده است) به عنوان موثرترین عامل در کروی شدن نانوذرات در نظر گرفت.



(a)



(b)

شکل ۱: تصویر TEM از نانوذرات ساخته شده سری، (a) اول و (b) دوم.

اما با افزایش غلظت TEOS و H₂O چنانچه ملاحظه می‌شود اندازه ذرات افزایش می‌یابد. زیرا هنگامیکه غلظت TEOS و H₂O افزایش یابد، سرعت واکنش‌های هیدرولیز و چگالش نیز بیشتر می‌شود [۹]. از طرف دیگر، چنانچه مشاهده می‌شود همگنی در اندازه ذرات سری اول کمتر می‌باشد بطوریکه در تصاویر گزارش شده است بازه توزیع اندازه در سری اول ساخت ۱۲۵-۳۵۰ نانومتر بوده است.

ساخت ذرات به همان ترتیب قبل اما با کاهش مقدار TEOS به ۱/۵ ml، حذف آب مقطر و ثابت نگه داشتن غلظت NH₃ انجام گردید. قابل ذکر است که اگرچه آب مقطر به صورت مستقیم وارد محلول نشده است اما محلول ۳۲٪ NH₃ حاوی مقدار زیادی آب می‌باشد که واکنش‌های مورد نیاز با استفاده از مولکول‌های H₂O انجام می‌شود.

۲-۳- تصویربرداری توسط TEM و مشخصه‌یابی

آنالیز TEM ذرات سیلیکا به منظور بررسی قطر نانوذرات انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه برای آنالیز TEM، پودر سیلیکا به نسبت ۱:۱۰۰ حجمی در اتانول مطلق رقیق شده و سپس پراکنده‌سازی شدند. سپس ۱۰ میکرولیتر یا حدوداً یک قطره از کلرید سیلیکا را بر روی یک گرید مسی فرم‌دار قرار داده (باید تا زمانیکه گرید کاملاً خشک شود، صبر کرد تا هنگام تصویربرداری مشکلی پیش نیاید) و توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از آن تصویر گرفته شد. بزرگنمایی بکار گرفته شده در تصویربرداری ۸۵۰۰۰ برابر است [۸].

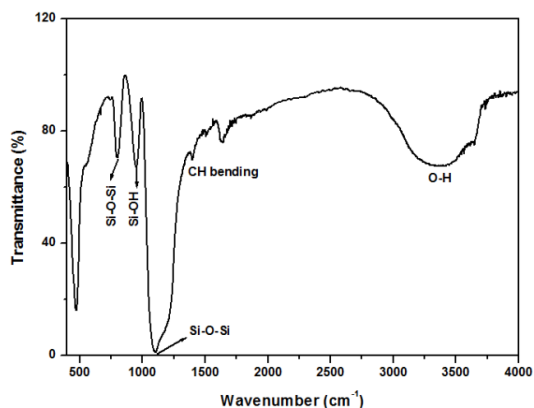
مشخصه‌یابی‌های ساختاری توسط طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل Avatar-370-Thermonicolet در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و طیف‌سنج پراش پرتو ایکس مدل D8 Advance Bruker بر اساس تابش Cu-K_α انجام شد. مشخصه‌یابی‌های اپتیکی با استفاده از نمونه محلول در آب نانوذرات که به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک حمامی مدل (UE 06 SFD) با قدرت ۴۰ kHz توسط طیف‌سنج UV-Vis مدل (LaboMed UVD-2950) در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ nm و نیز توسط طیف‌سنج PL مدل (Perkin ElmerLS45) تحت طول موج تحریکی ۵۴۰ nm در بازه طول موج ۵۴۰ تا ۹۰۰ nm انجام شد.

۳- نتایج و بحث

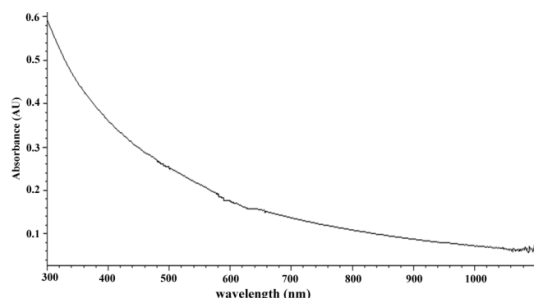
۳-۱- بررسی اثر تغییر غلظت‌های مواد اولیه

شکل ۱ نشان می‌دهد ذرات سیلیکا در هر دو حالت کروی بوده و وابسته به تغییر غلظت‌های TEOS و H₂O نمی‌باشد. بنابراین می‌توان NH₃ را (همانطور که در مقاله

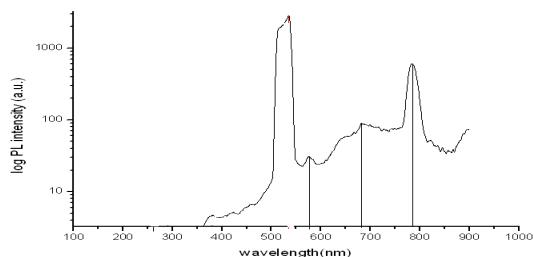
سنجیده شد که چنانچه در شکل ۵ مشاهده می‌شود این نانوذرات دارای ۳ قله گسیل در طول موج‌های ۵۸۰، ۶۸۰ و ۷۹۰ nm می‌باشد که قویترین گسیل را در ۷۹۰ nm یعنی در ناحیه NIR نشان می‌دهد.



شکل ۳: طیف FTIR از نانوذرات سیلیکای تهیه شده با روش استوبر.



شکل ۴: طیف جذب UV-Vis مربوط به محلول کلونیدی نانوذرات سیلیکا که از ناحیه UV به سمت ناحیه Vis یک روند نزولی را نشان می‌دهد (شاخص‌ها مربوط به نوبزهای طیف می‌باشند).



شکل ۵: طیف گسیلی PL از محلول کلونیدی نانوذرات سیلیکا (طول موج تحریکی ۵۴۰ nm می‌باشد).

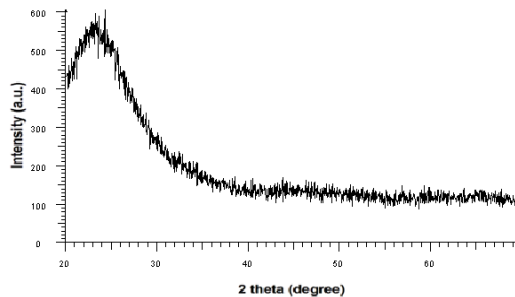
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر تغییر غلظت دو ماده TEOS و آب بر اساس روش استوبر و ضمن ثابت نگه داشتن غلظت

در حالیکه قطر ذرات سری دوم در بازه ۹۰-۱۲۵ nm گزارش گردید. این پدیده را می‌توان به خوب هم نخوردن محلول نسبت داد [۱۰]. اما از آنجا که سرعت مگنت برای هر دو نمونه تقریباً یکسان بوده است، می‌توان نتیجه گرفت که مگنت برای هم خوردن ذرات سیلیکای بزرگتر، همزن مناسبی نبوده است.

۳-۲- مشخصه‌یابی

ابتدا از نانوذرات سیلیکای ساخته شده با روش استوبر طیف XRD گرفته شد تا از نظر مواد سازنده مشخصه‌یابی شود. طیف XRD بدست آمده در شکل ۲ نشان دهنده آمورف بودن نانوذرات حاصل از این روش می‌باشد.



شکل ۲: XRD حاصل از نانوذرات سیلیکای تهیه شده از روش استوبر.

بنابراین برای پی بردن به پیوندها یا به عبارت دیگر مواد تشکیل دهنده این نانوذرات طیف FTIR آنها بررسی گردید. بیشترین پیوند موجود در شکل ۳ مربوط به Si-O-Si می‌باشد که نشان دهنده تشکیل شدن نانوذرات سیلیکا بوده و همچنین مشاهده می‌شود که این نمودار در توافق کامل با نمودارهای FTIR نانوذرات‌های سیلیکای ساخته شده در سایر مقالات [۱۱]، با هدف استفاده به عنوان مغزی در ساخت نانوپوسته‌های فلزی می‌باشد.

شایان ذکر است که بدست آوردن نانوذرات سیلیکای خالص و تک بلور، هدف این مقاله نبوده است. همچنین، از نانوذرات تهیه شده در بازه طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm طیف UV-Vis گرفته شد (شکل ۴)، که نشان می‌دهد این ذرات در ناحیه مرئی نسبتاً شفاف بوده و در ناحیه UV یعنی بین ۳۰۰-۴۰۰ nm جذب بالایی دارند.

بعلاوه خاصیت فوتولومینسانسی نانوذرات نیز توسط دستگاه طیف‌سنج PL با طول موج تحریکی ۵۴۰ nm

طول موج ۷۹۰ nm مشاهده می‌شود، می‌توان یک ماده فوتولومینسانس قوی به شمار آورد.

مراجع

- [1] D. Kandpal, S. Kalele, S. Karnipramana, *Journal of Physics*, **69**, 2007, 277.
- [2] Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, Y. Hu, Y. Sun, Y. Yin, *Adv. Mater.*, **22**, 2010, 1905.
- [3] M. Randy, H. Kristof, E. Ken, C. Hong, V.S. Michiel, V.H. Jan, A. Patrick, M. Jules, *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**, 2010, 154.
- [4] A.M. Gobin, R.A. Drezek, M.H. Lee, N.J. Halas, J.L. Westcott, W.D. James, *Nano Lett.*, **7**, 2007, 1929.
- [5] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 1968, 62.
- [6] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P.D. Cozzoli, C.O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50**, 2011, 11312.
- [7] T. Pham, J.B. Jackson, N.J. Halas, T.R. Lee, *Langmuir*, **18**, 2002, 4915.
- [8] I.A. Ibrahim, A.A. Zikry, M.A. Sharaf, *Journal of American Science*, **6**, 2010, 985.
- [9] E. Mily, A. Gonzalez, J.J. Iruin, L. Irusta, M.J. Berridi, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **53**, 2010, 667.
- [10] F.Q. Tang, L.L. Li, D. Chen, *Adv. Mater.*, **24**, 2012, 1504.
- [11] A.G. Martinez, J.P. Juste, L.M. Marzan, *Adv. Mater.*, **22**, 2010, 1182.

کاتالیزور آمونیاک، بر روی اندازه، همگنی و شکل کروی نانوذرات مطالعه گردید. نتایج حاکی از آن است که کروی شکل ماندن ذرات سیلیکا تنها وابسته به غلظت کاتالیزور آمونیاک می‌باشد، در حالیکه افزایش غلظت TEOS و آب موجب افزایش اندازه ذرات شده و همگنی در اندازه را کاهش می‌دهند. بعلاوه مشخصه‌یابی توسط دستگاه‌های XRD و FTIR نشان می‌دهد که نانوذرات SiO_2 آمورف هستند و علاوه بر پیوند Si-O-Si دارای پیوندهای ناخالصی Si-OH، CH bending و OH می‌باشند، که در کاربرد به عنوان مغزی در ساخت نانوپوسته‌های فلزی، علی‌رغم حفظ موثر مورفولوژی ذرات، مورد اهمیت نمی‌باشد. مطالعه طیف UV-Vis نانوذرات نشان می‌دهد که جذب اپتیکی در بازه بالاتر از ۵۰۰ نانومتر از ناحیه UV-Vis بسیار کم، و بنابراین کاربرد این نانوذرات شفاف (در این بازه) به عنوان مغزی در ساخت نانوپوسته‌های فلزی بسیار مطلوب می‌باشد. همچنین نانوسیلیکا را با توجه به قله‌های لومینسانسی که در طیف PL خصوصاً در