


سنتر نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره با دو روش سل-ژل و هم‌رسوبی و مقایسه ویژگی فیزیکی-شیمیایی و فعالیت‌های پادباکتری آن‌ها

میترا شعبانی‌نیا^۱، منوچهر خراسانی^{۲*} و سحر بنی‌یعقوب^۳

۱. دانشجوی دکترای شیمی معدنی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. استادیار دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی معدنی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044876>

چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره (Ag-ZnO) با دو روش سل-ژل و هم‌رسوبی سنتز و ویژگی پادباکتری نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO بررسی شدند. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) گروه عاملی آن‌ها را شناسایی و تایید کرد که نقره با نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار و ترتیب شش‌ضلعی را برای نانوذره‌های سنتز شده با هر دو روش نشان داد. بررسی ریخت سطح و تعیین اندازه و ترکیب نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. تصویرهای SEM نشان‌دهنده حضور نانوذره‌های انبوه‌شده در هر دو روش بود، ولی در روش سل-ژل ریخت نانوذره‌ها به pH محلول پیش‌ساز بستگی داشت. تغییر ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی که pH محیط از ۷ به ۱۰ افزایش یافت، مشاهده شد. فعالیت‌های پادباکتری نانوذره‌های سنتز شده علیه باکتری‌های اشریشیا کلی به‌عنوان باکتری گرم منفی و استافیلوکوکوس اورئوس به‌عنوان باکتری گرم مثبت با روش انتشار دیسک ارزیابی و مشاهده شد که فعالیت پادباکتری ZnO با دوپه کردن Ag به‌طور چشمگیری بهبود یافت. همچنین، این نانوذره‌ها در مقابل باکتری‌های گرم مثبت ویژگی پادباکتری بیشتری نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره، سل-ژل، هم‌رسوبی، ویژگی پادباکتری.

مقدمه

دلیل نسبت بالای سطح به حجم درمقایسه با ذره‌های بزرگتر با ترکیب شیمیایی مشابه، از لحاظ زیستی فعال‌تر هستند [۱]. نانوذره‌های معدنی مانند نقره، مس، تیتانیوم و روی، به دلیل

پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوفناوری منجر به تولید طیف وسیعی از عوامل پادمیکروبی شده است. نانوذره‌ها به

شیمیایی^۱ [۲۱]، لایه نشانی به روش نهشت تبخیر گرمایی^۲ [۲۲]، رسوبدهی شیمیایی^۳ یا هم‌رسوبی^۴ [۲۳] و غیره به کار گرفته شده‌اند.

بیشتر این شیوه‌ها در مقیاس بزرگ به کار گرفته نشده‌اند، ولی روش‌های سنتز شیمیایی به دلیل سنتز مواد با خلوص بالا، سادگی، هزینه کم، خطر کم، رشد در دمای به نسبت پایین و بازدهی بالا به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده‌اند [۱۴ و ۲۵]. می‌توان گفت که روش هم‌رسوبی، یکی از اصلی‌ترین روش‌های شیمیایی ساخت نانوذره‌ها است. با این فرایند، ویژگی‌هایی مانند ساختار و ریخت‌شناسی نانوساختارها را می‌توان واپایش کرد. این روش آماده‌سازی به دلایل متعددی مانند ارزان بودن، کم خطر بودن و قابلیت آسان برای تولید در مقیاس صنعتی جذاب است. افزون‌براین، عامل‌های فرایند مانند دما، زمان و pH محلول آماده‌شده می‌تواند به طور موثر ویژگی فرآورده‌های نانوذره را واپایش کند [۲۶]. روش سل-ژل یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO است [۲۷ تا ۲۹]. زیرا این روش همگنی و ویژگی نوری خوبی تولید می‌کند و واپایش ترکیب آسان، دمای پایین و هزینه‌های تجهیزات کمی دارد. لی و همکارانش [۳۰] نشان دادند که شرایط حل‌شدن اثر ویژه‌ای بر اندازه نانوذره‌های روی اکسید دارد. ساگر و همکارانش [۳۱] ادعا کردند که افزایش pH محلول‌ها (از اسیدی تا قلیایی) موجب رشد فیلم روی اکسید می‌شود. سیتی سالوا و همکارانش پودر نانوذره‌های روی اکسید را با روش سل-ژل در محلول آبی در مقادیر متفاوت pH اسیدی (از ۶ تا قلیایی ۱۱) سنتز کردند. همه نمونه‌ها ویژگی ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری خوبی داشتند [۳۲]. سرتار و همکارانش سنتز و ویژگی‌های نانوذره‌های Ag-ZnO با روش هم‌رسوبی را گزارش دادند. اندازه بلوری نانوذره‌های محاسبه‌شده با افزایش مقدار نقره

کاربرد و تاثیر مثبت بر ریزاندامگان‌های بیماری‌زا، جالب‌ترین نانوذره‌ها هستند [۲ تا ۵]. برپایه پژوهش‌ها، نانوذره‌های نقره در مقایسه با سایر نانوذره‌های فلزی، فعالیت پادباکتری بیشتری دارند. یون‌های نقره قابلیت ایجاد اثر عقیم‌سازی باکتری‌ها و جلوگیری از رشد یا حتی نابودکنندگی باکتری‌ها را دارند. در بین نانوذره‌ها توجه زیادی به نانواکسیدها شده است [۶ تا ۸]. در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به نانوذره‌های روی اکسید به دلیل ویژگی نوری، الکتریکی و شیمیایی بی‌همتای آن شده است. روی اکسید نقش محوری در فعالیت پادباکتری دارد. در راستای این نکته، کم هزینه و زیست‌سازگار بودن و قدرت کاتالستی بالای آن است [۹ و ۱۰]. ویژگی روی اکسید به روش سنتز بستگی دارد. رشد روی اکسید به شدت تحت تاثیر شرایط خارجی مانند دمای واکنش، غلظت واکنش، مقدار pH محلول است [۱۱ و ۱۲].

با وجود مزایای متفاوت روی اکسید، داشتن یک کاف نوار بزرگ (۳۲۷eV) استفاده از آن را به منطقه فرابنفش (UV) محدود و در ناحیه مرئی نیز محدودیت ایجاد می‌کند. برای بهبود واکنش روی اکسید به نور مرئی، روش‌های متعددی شامل دوپه کردن روی اکسید با فلزهای انتقالی، فلزهای نادرخاکی و غیرفلزها به کار گرفته شده‌اند [۱۳ و ۱۴]. یکی از آن‌ها دوپه کردن روی اکسید با فلزهای نجیب و فلزهای انتقالی مانند پلاتین، آهن، مس، طلا، نقره و... است. این فلزها طول موج مورد نیاز را از گستره فرابنفش به گستره نور مرئی منتقل می‌کنند. دوپه شدن نقره بر سطح اکسیدهای فلزی به کار گرفته شده موجب افزایش فعالیت فتوکاتالستی می‌شوند [۱۵ تا ۱۸].

فعالیت‌های پادباکتری در روی اکسید خالص به مقدار چشمگیری با ترکیب نقره بهبود می‌یابد. بسیاری از روش‌ها توسط پژوهشگران برای سنتز مواد نانوساختار روی اکسید مانند روش سل-ژل [۱۹]، الکتروشیمیایی [۲۰]، نهشت بخار

1. Chemical Vapor Deposition (CVD) 2. Thermal evaporation deposition 3. Chemical precipitation 4. Co-precipitation

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی اکسید دو آبه در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و حدود ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. پس از گذشت زمان واکنش، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به‌صورت قطره‌ای افزوده شد. محلول به‌دست‌آمده ۴ ساعت به‌طور مداوم هم‌زده شد. پس از ۴ ساعت، رسوبات ته‌نشین شده با گریزانه جدا شد و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند تا از ناخالصی آزاد شوند. پس از گریزانه، نمونه‌ها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طول شب خشک شدند. سپس، نمونه‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت یک ساعت کلسینه شدند تا نانوذره‌های ZnO به‌دست آیند.

سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO با روش هم‌رسوبی

برای دوپه کردن نقره، مقدار موردنیاز از نقره نیترات (۵ درصد وزنی ZnO) به روی استات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب افزوده و مخلوط حدود ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. pH محلول روی استات و نقره نیترات پس از هم‌زدن، ۶ بود. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۷۵ مولار سدیم هیدروکسید به‌صورت قطره‌ای به محلول بالا افزوده و محلول به‌دست‌آمده، ۴ ساعت به‌طور پیوسته در دمای اتاق هم‌زده شد. این محلول پس از هم‌زدن ۱۰ بود. جداسازی مخلوط به‌دست‌آمده با گریزانه انجام و رسوب به‌دست‌آمده با آب یون‌زدوده و اتانول چند بار شسته شد. سپس، نمونه در طول شب در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک و در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت یک ساعت کلسینه شد تا نانوذره‌های Ag-ZnO به‌دست آید.

سنتز نانوذره‌های ZnO با روش سل-ژل

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی استات دو آبه در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و حدود ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به-صورت قطره‌ای به این محلول افزوده و به‌مدت ۴ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس، برای مدت ۴۸ ساعت پیرسازی

افزایش می‌یابد [۳۳]. بررسی‌های انجام‌شده توسط خدانشناس و همکارانش در رابطه با شکل نانوذره‌ها نشان داد که نانوذره‌های مثلثی شکل، اثر پادباکتری بالاتری نسبت به نانوذره‌های کروی و میله‌ای دارند [۳۴]. همچنین، نتیجه‌های پژوهش‌ها، ارتباط معکوس بین اندازه نانوذره‌های نقره و ویژگی پادباکتری آن‌ها را گزارش کردند، یعنی با کاهش اندازه نانوذره‌ها، ویژگی پادباکتری آن‌ها افزایش می‌یابد. به‌دلیل اینکه با کاهش اندازه نانوذره‌ها، احتمال برهم‌کنش با سطح باکتری‌ها افزایش و در نتیجه اثر پادباکتری نانوذره‌ها افزایش می‌یابد [۳۵ و ۳۶].

با توجه به اینکه اصلاح ویژگی و بهبود فعالیت پادباکتری به‌شدت وابسته به روش سنتز است. بررسی تاثیر روش تهیه بر روی فعالیت پادباکتری Ag-ZnO ارزشمند است. در این پژوهش، نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با فرایند هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت تهیه و مقایسه شده‌اند. ویژگی فیزیکی پودرهای تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مشخص و فعالیت پادباکتری آن‌ها با روش انتشار دیسک^۱ در برابر باکتری‌های اشریشیا کلی^۲ و استافیلوکوکوس اورئوس^۳ بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

روی استات دو آبه فراورده شرکت مرک به‌عنوان منبع روی، اتانول ۹۹ درصد، سدیم هیدروکسید، نقره نیترات به‌عنوان منبع نقره استفاده شدند.

سنتز نانوذره‌های ZnO با روش هم‌رسوبی

1. Disk diffusion method

2. E. Coli

3. S. aureus

۴۰۰۰ تایید شد. ساختار بلوری نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با پراش پرتو ایکس (XRD) و به وسیله دستگاه STOE مدل STADI MP با منبع تابش CuK α با طول موج ۱.۵۹ Å بررسی شد. ریخت‌شناسی سطح، اندازه ذره‌ها و ترکیب نانوذره‌های Ag-ZnO با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ مدل ۴۴۰I ساخت شرکت Leo انگلستان) بررسی شد.

تعیین فعالیت پادباکتری

فعالیت پادباکتری نانوذره‌های ZnO خالص و Ag-ZnO علیه باکتری‌های اشریشیا کلی یک نوع باکتری گرم منفی و استفیلوکوکوس اورئوس یک نوع باکتری گرم مثبت با روش نفوذ دیسک انجام شد. در این مطالعه، آگار مولر-هینتون به‌عنوان یک محیط آگار مواد مغذی استفاده شد. یکی از معیارها برای گروه‌بندی باکتری‌ها رنگ‌آمیزی این نمونه‌ها برپایه پاسخ به روش رنگ آمیزی گرم است. رنگ‌آمیزی گرم یکی از مهم‌ترین و متداول‌ترین روش‌های رنگ‌آمیزی در تشخیص مقدماتی شناسایی جنس باکتری و تهیه پادزیست مناسب، به‌کارگرفته شد. این روش بر مبنای تفاوت‌های اساسی در ساختار دیواره سلولی صورت می‌گیرد. باکتری‌های گرم مثبت دارای دیواره سلولی شبکه مانند ضخیم ساخته شده از پپتیدوگلیکان^۲ و فاقد چربی هستند، درحالی‌که باکتری‌های گرم منفی دارای لایه‌های پپتیدوگلیکان ظریف‌تر و غشای خارجی غنی از چربی هستند [۳۷].

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های FTIR

طیف‌های FTIR نانوذره‌های ZnO سنتز شده و نانو ذره‌های Ag-ZnO سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نوار پهن مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) در گستره ۳۳۹۳ تا ۳۵۴۳ cm⁻¹ برای همه نمونه‌ها با تفاوت کمی

شد. پس‌از آن، ژل به‌دست‌آمده چندین بار با اتانول و آب یون‌زدوده شسته شد. در نهایت، ژل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی شب خشک و در مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد تا بلورهای روی اکسید به‌دست آمدند.

سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO با روش سل-ژل

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی استات دو آبه را در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و حدود ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. ۰/۶۶ گرم نقره نترات (۵ درصد وزنی ZnO) را در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و محلول به‌دست‌آمده را به محلول روی استات دو آبه افزوده و مخلوط ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. Ph محلول به‌دست‌آمده به ۶ رسید. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به‌صورت قطره‌ای به آن افزوده و پس از ۴ ساعت هم‌زدن در دمای اتاق، برای مدت ۴۸ ساعت پیرسازی شد. pH نهایی به ۷ رسید. پس از این مدت، ژل به‌دست‌آمده چندین بار با اتانول و آب بدون یون شسته شد. در پایان ژل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی تمام شب خشک و سپس، یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد تا پودرهای Ag-ZnO به‌دست آید. همچنین، یک بار دیگر این آزمایش با همین واکنشگرها، ولی با افزودن محلول سود ۰/۷۵ مولار اضافی تا حدی که pH محلول به ۱۰ برسد، انجام شد. ژل به‌دست‌آمده چندین بار با اتانول و آب بدون یون شسته شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی تمام شب خشک و سپس، در مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. بنابراین، با تغییر مقدار آب، سدیم هیدروکسید و pH محلول، به جای رسوب، ژل تشکیل شد.

روش‌های شناسایی نمونه سنتز شده

ترکیب و گروه‌های عاملی Ag-ZnO نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با طیف‌سنجی FTIR (Thermo Nicolet) مدل NEXUS، ایالات متحده آمریکا) در گستره ۴۰۰ تا cm⁻¹

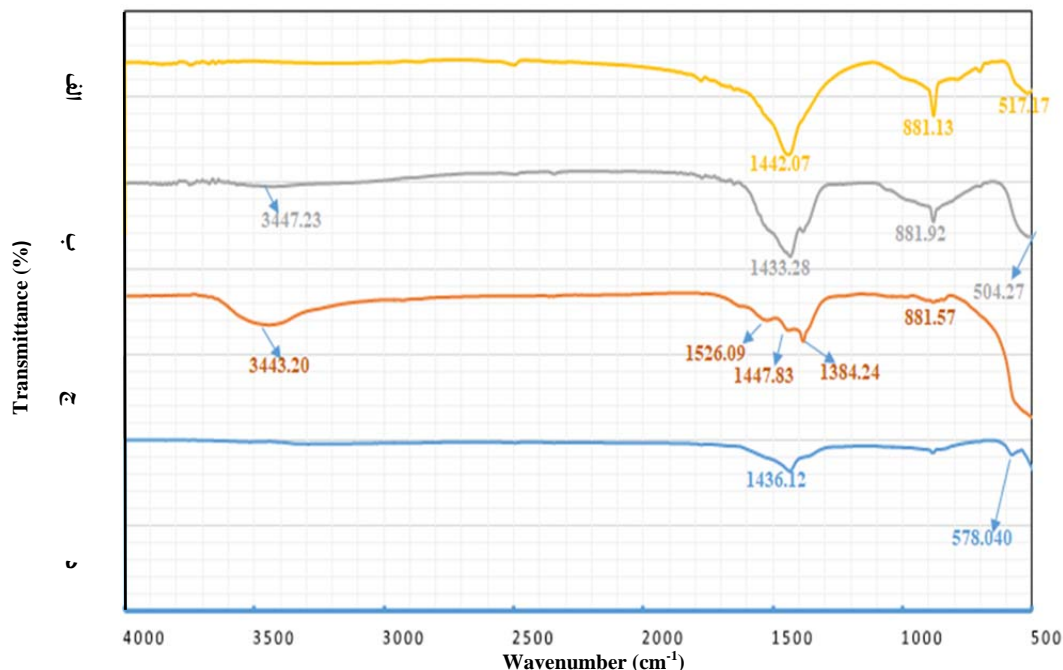
1. Scanning Electron Microscope (SEM)

2. Peptidoglycan

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

پدیدار شده در عددهای موج پایین‌تر طیف‌های نمونه‌های دوپه شده در مقایسه با نمونه دوپه نشده مشاهده می‌شود. این تغییر جزئی می‌تواند به دلیل دوپه شدن ZnO با Ag باشد که طول پیوند را تغییر داده است [۴۲]. نوارهای ضعیف نزدیک به 900 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی ZnO و ZnO دوپه شده با Ag باشد [۴۳]. همان‌طور که مقدار pH محلول روی استات دو آبه با سدیم هیدروکسید افزایش می‌یابد، نوار مربوط به ارتعاش CO به سمت بالا و پایین تغییر می‌کند که ناشی از تغییر ساختاری در ریخت نمونه است.

در شدت آن‌ها مشاهده می‌شود [۳۸ تا ۴۰]. این نوار مربوط به هیدروکسیل‌های سطحی و همچنین، مولکول‌های آبی که به احتمال به دلیل رطوبت اتمسفری بر سطح نانوذره‌های Ag-ZnO جذب شده‌اند، است. نوارهای مشاهده شده بین 1350 و 1450 cm^{-1} به کشش متقارن C-O مربوط به روی کربوکسیلات نسبت داده می‌شوند. این نوارها به دلیل ریخت‌های ساختاری متنوع در شرایط قلیایی جابه‌جا می‌شوند [۴۱]. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی Zn-O در گستره 500 تا 550 cm^{-1} پدیدار شده‌اند که نشان می‌دهد تبدیل ZnO به Zn(OH)_2 انجام شده است. تغییر جزئی در نوارهای



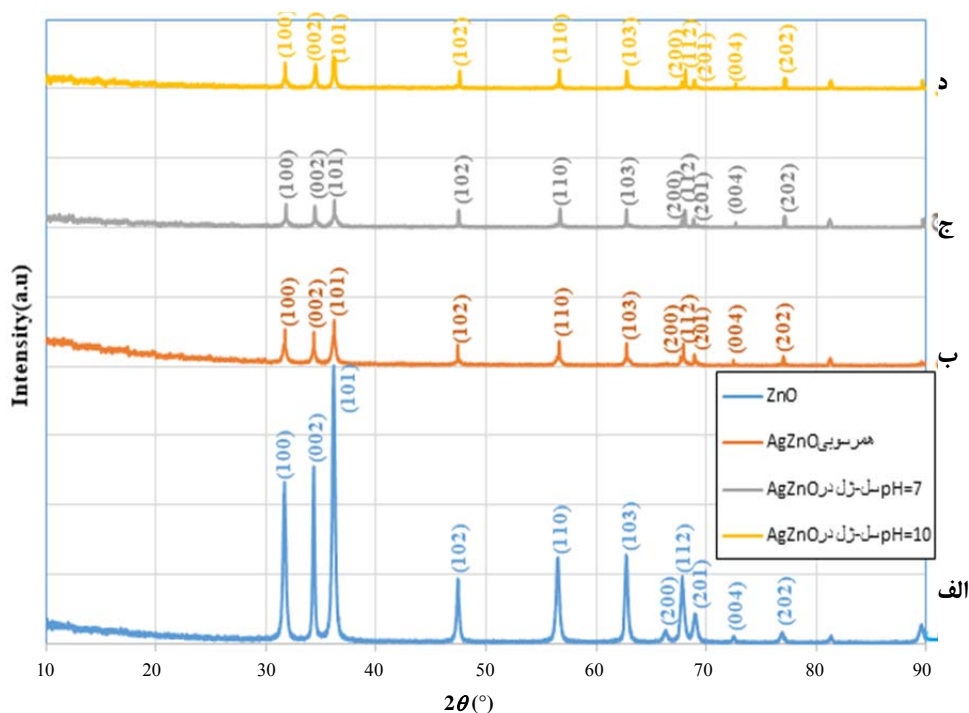
شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذرات روی اکسید سنتز شده (الف) و روی اکسید دوپه شده با ۵ درصد نقره با روش هم‌رسوبی (ب) و روش سل-ژل در pHهای ۷ (ج) و ۱۰ (د)

الگوها قله‌های بسیار شدید و تیزی را نشان می‌دهند که برپایه نشانک‌های معمول ZnO هستند و به خوبی با ساختار نوع ورتزیت شش ضلعی ZnO (کارت JCPDS شماره ۰۵۷۶-۷۵)

الگوهای پراش پرتو ایکس الگوهای XRD نانوذره‌های ZnO سنتز شده و نانوذره‌های ZnO دوپه شده با Ag در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همه

مشخص قله‌های پراش نشان می‌دهد که نمونه‌ها بسیار بلوری هستند [۴۴]. نقره تمایل به اشغال هردو موقعیت Zn (جانشینی و بینایی) را دارد. کاهش موقعیت قله زمانی مشاهده می‌شود که یک عنصر با شعاع یونی بزرگ‌تر از Zn^{2+} در محل‌های جانشینی شبکه بلوری ZnO جایگزین شود.

همخوانی دارند. هیچ قله‌ای که بیانگر ناخالصی در الگوها باشد، مشاهده نمی‌شود. افزون‌براین، شدت بالاتر و پهنای باریک‌تر قله‌های ZnO در الگو نشان می‌دهد که فراورده‌های به‌دست آمده تبلور خوبی دارند. تفاوت بین شعاع Ag^+ و Zn^{2+} حلالیت Ag^+ را در شبکه ZnO محدود می‌کند. گسترش خط تیز و



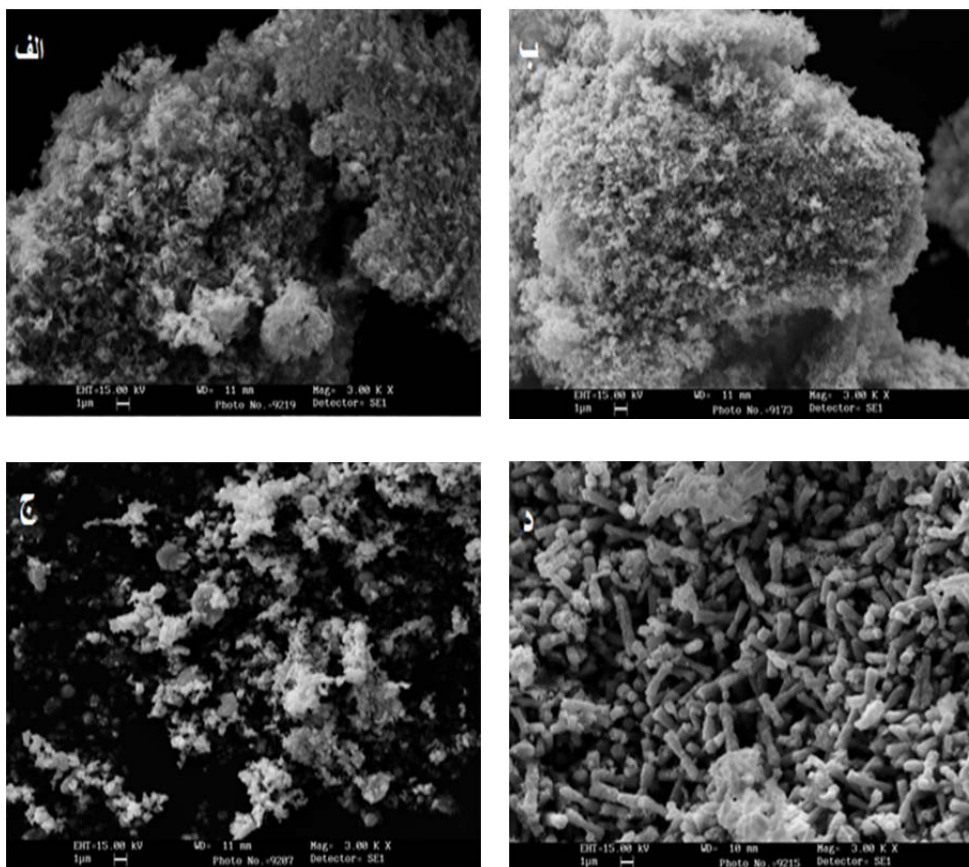
شکل ۲ الگوهای XRD برای نانوذرات روی اکسید (الف) و روی اکسیدهای دوپه‌شده با ۵ درصد نقره به روش هم‌رسوبی (ب) و به روش سل-ژل در pHهای ۷ (ج) و ۱۰ (د)

به تقریب مشابه هستند. تصویر SEM نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰، نانومیله‌هایی با ساختار بلوری را نشان می‌دهد که اندازه و شکل نامنظمی دارند. در روش سل-ژل ریخت نانوذره‌های Ag-ZnO به pH محلول پیش‌ساز بستگی دارد. تغییر از ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی مشاهده می‌شود که مقدار pH از ۷ به ۱۰ افزایش می‌یابد.

تصویرهای SEM

تصویرهای SEM نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO سنتز شده با دو روش هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت ۷ و ۱۰ در شکل ۳ (الف تا د) نشان داده شده‌اند. این تصویرها نانوذره‌های ZnO را به صورت خوشه‌های ذره‌های ریز نشان می‌دهند که با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۴۵ و ۱۰]. تصویرهای الف و ب به روشی مشخص می‌کند که نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه‌شده به روش هم‌رسوبی، تجمع یافته و

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...



شکل ۳ تصویرهای SEM نانوذره‌های ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (الف) و نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (ب) و با روش سل ژل در pHهای برابر با ۷ (ج) و ۱۰ (د)

پادباکتری بیشتری نشان می‌دهند که این را می‌توان به تفاوت‌های ساختاری در دیواره سلولی بیرونی بین باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی نسبت داد. جدول ۱ نتیجه‌های تاثیر نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده با نقره در برابر باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذره‌های ZnO خالص ویژگی پادباکتری دارند که با دوپه کردن آن با نقره این ویژگی افزایش می‌یابد. همچنین، نانوذره‌های روی اکسید در مقابل هر دو باکتری ویژگی پادباکتری دارند، ولی بر روی باکتری گرم

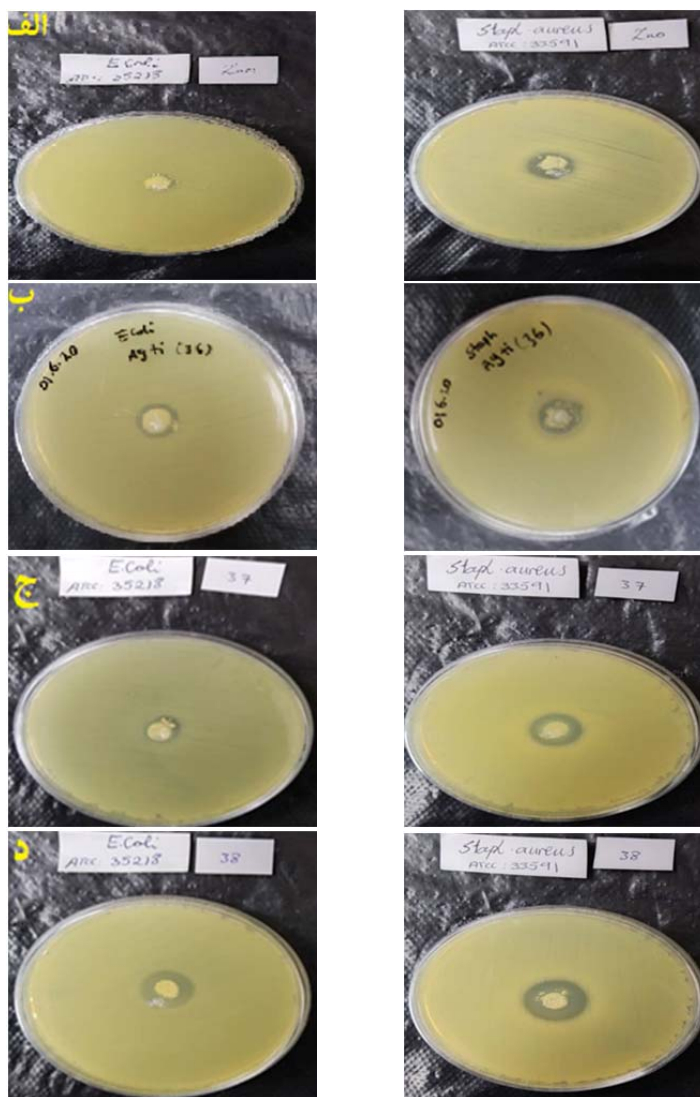
روش انتشار دیسکی

فعالیت‌های پاد باکتری Ag-ZnO در برابر باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی بررسی شدند (شکل ۴).

تمام صفحه‌های آگار از نظر بصری برای وجود رشد باکتری بررسی شدند، و قطر مناطق مهارى بر حسب سانتی‌متر اندازه گیری شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده در مقابل هر دو نوع باکتری از خود ویژگی پادباکتری نشان می‌دهند، ولی در مقابل باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس از خود ویژگی

افزون برآن، ویژگی پادباکتری نانوذره‌های Ag-ZnO تهیه‌شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰ بر روی هردو باکتری بیشتر از بقیه نانوذره‌ها روی است.

مثبت استافیلوکوکوس اورئوس نسبت به باکتری گرم منفی اشیریشیا کلی اثر بیشتری می‌گذارند.



شکل ۴ فعالیت پادباکتری و تعیین قطر منطقه مهار نانوذره‌های ZnO خالص (الف) و Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (ب) و با روش سل-ژل در pHهای برابر با ۷ (ج) و ۱۰ (د) بر روی باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیا کلی

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

جدول ۱ قطر منطقه مهار باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیا کلی با نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO سنتز شده با روش‌های هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت ۷ و ۱۰

قطر منطقه مهار (cm)		نوع نانوذره‌ها
استافیلوکوکوس اورئوس	اشیریشیا کلی	
۱٫۵	۱٫۱	ZnO خالص
۱٫۶	۱٫۵	Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی
۱٫۷	۱٫۲	Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH = ۷
۲٫۰	۱٫۸	Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH = ۱۰

بودند. هرچندکه ریخت سطح نمونه‌های ZnO دوپه نشده فشرده‌گی کمتری داشتند. اندازه و ریخت نانوذره‌های سنتز شده با روش سل-ژل می‌تواند با تغییر pH طراحی شود. تغییر از ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی مشاهده شد که pH از ۷ به ۱۰ افزایش می‌یابد. نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده در مقابل باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس از خود ویژگی پادباکتری بیشتری نسبت به باکتری‌های گرم منفی اشیریشیا کلی نشان دادند. ویژگی پادباکتری نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰ بر روی هر دو باکتری بیشتر از نانوذره‌های روی اکسید سنتز شده بود. ویژگی نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده با نقره به شدت به روش سنتز و شرایط در طول سنتز بستگی داشت و رشد این نانوذره‌ها به شدت تحت تاثیر شرایط خارجی مانند دمای واکنش، غلظت واکنش و مقدار pH محلول بود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مقایسه بین دو روش (هم‌رسوبی و سل-ژل) برای به دست آوردن نانوذره‌های Ag-ZnO گزارش شده است. به روشنی مشاهده شد که روش آماده‌سازی بر ویژگی‌های خاص نانوذره‌ها مانند ریخت، اندازه ذره‌ها و مساحت سطح ویژه تاثیر می‌گذارد. نتیجه‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس در هر دو روش نشان داد که در نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO ساختار ورتزیت شش ضلعی مشاهده می‌شود. بررسی گروه‌های عاملی موجود در نانوذره‌های Ag-ZnO با طیف FTIR نمونه‌ها تایید کرد که نقره به خوبی با نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها تغییرهای چشمگیری را در ریخت نانوذره‌ها به دست آمده نشان داد. ریخت نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده با روش هم‌رسوبی به تقریب مشابه

- [1] Esmailzadeh H, Sang Poor P, Khaksar R, Shahraz F. The effect of ZnO nanoparticles on the growth of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Food Technology & Nutrition*. 2014;11(3):21-28.
- [2] Sukumaran P, Poulouse EK. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*. 2012;2(1):2-10. doi: [org/10.1186/2228-5326-2-32](https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32).
- [3] Wan X, Wang T, Dong Y, He D. Development and application of TiO₂ nanoparticles coupled with silver halide. *Journal of Nanomaterials*. 2014;2014(29):5. doi: [org/10.1155/2014/908785](https://doi.org/10.1155/2014/908785).
- [4] Chen S, Guo Y, Chen S, Ge Z, Yang H, Tang J. Fabrication of Cu/TiO₂ nanocomposite: toward an enhanced antibacterial performance in absence of light. *Materials Letters*. 2012;83:154-157. doi: [org/10.1016/j.matlet.2012.06.007](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.007)
- [5] Vaseem M, Umar A, Hahn YB. ZnO nanoparticles: Growth, properties, and applications in Metal Oxide Nanostructures and their Applications. Edited by Umar A, Hahn Y-B. USA: American Scientific Publishers; 2010.
- [6] Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*. 2000;30:545-610. doi: [org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545)
- [7] Cermenati L, Dondi D, Fagnoni M, Albin A. Titanium dioxide photocatalysis of adamantane. *Tetrahedron*. 2003;59(34):6409-6414. doi: [org/10.1016/S0040-4020\(03\)01092-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)01092-5)
- [8] Kumar R, Rana D, Umar A, Sharma P, Chauhan S, Chauhan MS. Ag-doped ZnO nanoellipsoids: Potential scaffold for photocatalytic and sensing applications. *Talanta*. 2015;137:204-213. doi: [org/10.1016/j.talanta.2015.01.039](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.039)
- [9] H. Morkoç H, Ozgur U. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Germany: Wiley-VCH; 2009. doi: [org/10.1002/9783527623945](https://doi.org/10.1002/9783527623945)
- [10] Jayabharathi J, Karunakaran C, Kalaiarasi V, Ramanathan P. Nano ZnO, Cu-doped ZnO, and Ag-doped ZnO assisted generation of light from imidazole. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2014;295:1-10. doi: [org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.002)
- [11] Li WJ, Shi EW, Zhang WZ, Yin ZW. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth* 1999;203(1):186-196. doi: [org/10.1016/S0022-0248\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00076-7)
- [12] Sekiguchi T, Haga K, Inaba K. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. *Journal of Crystal Growth* 2002;214-215:68-71. doi: [org/10.1016/S0022-0248\(00\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00062-2).
- [13] Samadi M, Zirak M, Naseri A, Khorashadizade E, Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 2016;605:2-19. doi: [org/10.1016/j.tsf.2015.12.064](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064)
- [14] Yin Q, Qiao R, Tong G. Preparation and photocatalytic application of ion-doped ZnO functional nanomaterials. *Progress in Chemistry*. 2014;26 (10):1619-1632. doi: [10.7536/PC140452](https://doi.org/10.7536/PC140452)
- [15] Bechambi O, Chalbi M, Najjar W, Sayadi S. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. *Applied Surface Science* 2015;347:414-420. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2015.03.049](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.049)
- [16] Elango M, Deepa M, Subramanian R, Mohame Musthafa A. Synthesis, characterization of polyindole/Ag-ZnO nanocomposites and its antibacterial activity. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;696:391-401. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2016.11.258](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.258)

- [17] Hastir A, Kohli N, Singh RC. Ag doped ZnO nanowires as highly sensitive ethanol gas sensor. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(9):9476–94. doi: [org/10.1016/j.matpr.2017.06.207](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.207)
- [18] Jakob M, Levanon H, Kamat PV. Charge distribution between UV-Irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Letters* 2003;3(3):353–358. Doi: [org/10.1021/nl0340071](https://doi.org/10.1021/nl0340071)
- [19] Hasnidawani JN, Azlina HN, Norita H, Bonnia NN, Ratim S, Ali ES. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*. 2016;19:211–216. doi: [org/10.1016/j.proche.2016.03.095](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095)
- [20] Patella B, Moukri N, Regalbuto G, Cipollina C, Pace E, Vincenzo SD, Aiello G, O’Riordan A, Inguanta R. Electrochemical synthesis of zinc oxide nanostructures on flexible substrate and application as an electrochemical immunoglobulin-g immunosensor. *Materials*. 2022;15(3):713. doi: [org/10.3390/ma15030713](https://doi.org/10.3390/ma15030713)
- [21] Wu JJ, Liu S-C. Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(37):9546–9551. doi: [org/10.1021/jp025969j](https://doi.org/10.1021/jp025969j)
- [22] Yao BD, Chan YF, Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Applied Physics Letters*. 2002;81(4):757–759. doi: [org/10.1063/1.1495878](https://doi.org/10.1063/1.1495878)
- [23] Adam R-E, Pozina G, Willander M, Nur O. Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. 2018;32:11–18. doi: [org/10.1016/j.photonics.2018.08.005](https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005)
- [24] Goswami M, Adhikary NC, Bhattacharjee S. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Optik*. 2018;158:1006–15. doi: [org/10.1016/j.ijleo.2017.12.174](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.174)
- [25] Parra MR, Haque FZ. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(4):363–369. doi: [org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001...012020](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001...012020)
- [26] Raj KP, Sadayandi K. Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*. 2016;487:1–7. doi: [org/10.1016/j.physb.2016.01.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.020)
- [27] Hu Z, Oskam G, Penn RL, Pesika N, Searson PC. The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(14):3124–3130.
- [28] Meulenkamp EA. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *The Journal of Physical and Chemistry B*. 1998;102(29):5566–5572
- [29] Oskam G. Metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006;37:161–164. doi: [org/10.1007/s10971-005-6621-2](https://doi.org/10.1007/s10971-005-6621-2)
- [30] Li WJ, Shi EW, Fukuda T. Particle size of powders under hydrothermal conditions. *Crystal Research and Technology* 2003 October; 38(10):847–858. doi: [org/10.1002/crat.200310103](https://doi.org/10.1002/crat.200310103)
- [31] Sagar P, Shishodia P.K, Mehra R.M. Influence of pH value on the quality of sol–gel derived ZnO films. *Applied Surface Science*. 2007;253(12):5419–5424. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2006.12.026](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.026)
- [32] Alias SS, Ismail AB, Mohamad AA. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;499(2):231–237. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174)
- [33] Srithar A, Kannan JC, Senthil TS. Preparation and Characterization of Ag doped ZnO nanoparticles and its antibacterial applications. *Journal of Advances in*

- Chemistry. 2017;13(6):6273-6279. doi: [org/10.24297/jac.v13i6.5699](https://doi.org/10.24297/jac.v13i6.5699)
- [34] Khodashenas B. The influential factors on antibacterial behaviour of copper and silver nanoparticles. *Indian Chemical Engineer*. 2016;58(3):224-239. doi: [org/10.1080/00194506.2015.1026950](https://doi.org/10.1080/00194506.2015.1026950)
- [35] Choi O, Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental Science & Technology*. 2008;42(12):4583-4588. doi: [org/10.1021/es703238h](https://doi.org/10.1021/es703238h)
- [36] Carlson C, Hussain SM, Schrand AM, Braydich-Stolle LK, Hess KL, Jones RL, Schlager JJ. Unique cellular interaction of silver nanoparticles: Size-dependent generation of reactive oxygen species. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(43):13608-13619. doi: [org/10.1021/jp712087m](https://doi.org/10.1021/jp712087m)
- [37] Steward K. Gram positive vs gram negative. *Technology Networks: Immunology & Microbiology*. 2019 August.
- [38] Ambrozic G, Skapin S.D, Zigon M, Orel Z.C, The formation of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate in tert -butanol : A comparative mechanistic study with isomeric C₄ alcohols as the media. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(12):2497-2501. doi: [org/10.1016/j.materresbull.2011.08.018](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.018)
- [39] Salahuddin NA, Kemary MEI, Ibrahim EM. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: Effect of annealing temperature on particle size. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;5(4):82-88. doi: [10.5923/j.nn.20150504.02](https://doi.org/10.5923/j.nn.20150504.02)
- [40] Noei H, Qiu H, Wang Y, Loffler E, Woll C, Muhler M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;10(47):7092-7097. doi: [org/10.1039/b811029h](https://doi.org/10.1039/b811029h)
- [41] Usui H. Surfactant concentration dependence of structure and photocatalytic properties of zinc oxide rods prepared using chemical synthesis in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;336(2):667-674. doi: [org/10.1016/j.jcis.2009.04.060](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.060)
- [42] Wahab R, Ansari SG, Kim YS, Dar MA, Shin H-S. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;461(1):66-71. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2007.07.029](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.029)
- [43] Kayani ZN, Anwar M, Saddiqe Z, Riaz S, Naseem S. Biological and optical properties of sol-gel derived ZnO using different percentages of silver contents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018;171:383-390. doi: [org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.055](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.055)
- [44] Chauhan R, Kumar A, Chaudhary RP. Photocatalytic studies of silver doped ZnO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2012;63(3):546-553. doi: [org/10.1007/s10971-012-2818-3](https://doi.org/10.1007/s10971-012-2818-3)
- [45] Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(25):829-858. doi: [org/10.1088/0953-8984/16/25/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01).

Synthesis of silver-doped zinc dioxide nanoparticles by sol-gel and coprecipitation techniques and comparison of physico-chemical properties and antibacterial activities of them

M. Shabaninia¹, M. Khorasani^{2,*}, S. Baniyaghoob³

1. PhD Student of Inorganic Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. of Department of Polymer Engineering Color & Coatings Industry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

3. Assistant prof. of Inorganic Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, silver-doped zinc oxide nanoparticles were synthesized using sol-gel and coprecipitation methods and the antibacterial behavior of them was evaluated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) identified the functional groups of synthesized samples and confirmed that Ag was doped well into ZnO nanoparticles. X-ray diffraction (XRD) confirmed the hexagonal wurtzite structure for the nanoparticles synthesized by using both methods. Surface morphology, particle size and composition of Ag-ZnO nanoparticles were studied by scanning electron microscope (SEM). The SEM images showed the agglomerations of the particles synthesized by using both methods but in sol-gel method morphology of nanoparticles depended on pH of precursor. Morphology changes from irregular forms of sheet-shaped to rod-shaped nanoparticles was observed when pH increased from 7 to 10. Antibacterial behaviors of the synthesized nanoparticles against Escherichia coli (E. Coli) as a gram-negative bacteria and Staphylococcus aureus as a gram-positive bacteria were evaluated by disk diffusion test method, and it was observed that the antibacterial activity of ZnO improved by Ag doping. Our results showed that synthesized nanoparticles show more antibacterial activity against S. aureus than E. Coli.

Keywords: Silver-doped zinc dioxide nanoparticles, Sol-gel, Coprecipitation, Antibacterial activity.