

تأثیر شرایط سنتز بر مورفولوژی و اندازه ذرات نانو ساختارهای سیلیسی

اکبر الصاق^۱

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بهینه سازی شرایط عملی سنتز سل-ژل است. این بهینه سازی بمنظور سنتز ذراتی مناسب برای اهداف پزشکی و دارو رسانی رادیوایزوتوپ ها و بویژه لانتانیدهایی که اشعه‌ی بتا ساطع می کنند انجام شد. به همین منظور، در ابتدا ذرات سیلیکاتی با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند و ویژگی های فیزیکی آنها با استفاده از تصاویر SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. سپس اثر ایجاد تغییر در نسبت مولی واکنش دهنده ها شامل، اسید و پیش ماده سیلیکاتی بر ریخت شناسی و اندازه ذرات بررسی شد. هم چنین، تأثیر نوع اسید و پیش ماده سیلیکاتی مورد استفاده در واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت و محصولات حاصل از واکنش در حضور اسید های گوناگون و دو نوع پیش ماده سیلیکاتی مورد بررسی قرار گرفتند. زمان انجام واکنش به عنوان عاملی بسیار مهم در مرحله‌ی هضم محصولات که در تعیین اندازه ذرات و مقدار کلوخه شدن محصول نقشی مهم دارد، بررسی شد. در نهایت، شرایط بهینه برای ساخت نانو ساختارهای کروی سیلیکاتی با توزیع قطر یکسان پیشنهاد شد. در این شرایط بهینه، نانو ذراتی با قطر ۵۰ تا ۸۰ نانومتر بدست آمد. این نانو ذرات را می توان به عنوان سامانه‌های ره‌ایش کنترل شده دارو بکار برد.

واژه‌های کلیدی: نانو ساختار ها، سل-ژل، ریخت شناسی، میکروسکوپ الکترونی.

پیشگفتار

این شبکه، از ساختارهای پیش ساز یا اولیه آن‌ها تشکیل شده که نسبت به ساختار نهایی بسیار کوچک‌تر است [۹]. از ویژگی‌های مورد انتظار برای محصولات سنتز شده با این هدف دارا بودن پایداری فیزیکی و شیمیایی و هم چنین عدم تأثیر پذیری در مواجهه با پرتوهای پر قدرت آلفا و بتا و گاما است. بنابراین، مواد سنتز شده باید از جنس سیلیس خالص باشند و ابعاد نانویی داشته باشند تا بتوان از آن‌ها به عنوان سامانه های دارو رسان حاوی لاتنانیدهایی که اشعه بتا ساطع می‌کند، استفاده کرد [۱۰]. در این پژوهش روشی بهینه شده برای سنتز نانوذرات سیلیکای مزوپور با بازده بالا و اندازه ذرات کنترل شده بین ۵۰ تا ۸۰ نانومتر گزارش شده است که می‌تواند میزبانی بسیار مناسب برای کمپلکس‌های لاتنانیدها باشد [۱۱-۱۲].

مواد و روش‌ها

تترا اتیل اورتو سیلان با درصد خلوص ۹۸٪ (درصد جرمی) و اسید استیک گلاسیال و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده با خلوص P.a (Pure analysis) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در این پژوهش کلیه اسیدها به صورت غلیظ و مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. تصاویر تهیه شده از نمونه‌ها به وسیله دستگاه SEM مدل Philips.XL30 ساخت هلند انجام گرفت. همچنین، سانتریفیوژ مدل Hettich, Rotofix32 ساخت ژاپن جهت جداسازی محصول سنتز شده از محیط واکنش و دستگاه TEM مدل Philips, FEG.CM200 و XRD مدل Philips.PW3710 ساخت هلند و TGA مدل PL-STA1640 ساخت انگلستان برای شناسایی نانو مواد ساخته شده بکار گرفته شد. در این پژوهش از آب بدون یون تولید شده به وسیله دستگاه Milli-RO15 ساخت سوئیس موجود در سازمان انرژی اتمی ایران استفاده شد.

روش کار

سنتز نمونه های اولیه بر اساس روش سل-ژل نمونه‌های اولیه با مخلوط کردن اسید استیک گلاسیال، آب و تترا اتیل اورتو سیلان با مقادیر به ترتیب

در طی دهه‌ی گذشته، تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید بویژه مواد نانوساختار انجام گرفته است. اثبات شده است که ذرات نانومتری به دلیل اندازه کوچک و سطح ویژه بالایی که دارند، ویژگی‌های منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند؛ به گونه‌ی مشابه، مواد مزوپور به دلیل سطح داخلی زیاد و اندازه‌ی حفرات کوچک، کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. اگر ذرات نانومتری (نیمه هادی‌ها یا فلزات) داخل حفرات مواد متخلخل شوند، ماده جدیدی شکل خواهد گرفت که بی تردید برخی از ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات و ماده متخلخل را دارا خواهد بود [۱]. ساختارهای متخلخل در ابعاد نانومتری، ویژگی‌های نوری، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند که می‌توانند در محدوده‌ای گسترده از کاربردها، از فتونیک و الکترونیک گرفته تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به کار گرفته شوند. سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کم‌تر از میکرون مانند سیلیکا برای گسترش فناوری‌های پیشرفته بسیار مهم هستند [۲]. از زمان کشف سیلیکای متخلخل بیش‌تر توجه‌ها به عامل دار کردن آنها به دلیل سطح زیاد، توزیع یکنواخت اندازه حفرات و قابلیت تنظیم اندازه حفرات بین ۳۰-۱۵۰ nm معطوف شده است [۳]. سیلیکای مزوپور به عنوان کاتالیست و جاذب مورد توجه زیادی قرار گرفته است زیرا به دلیل دارا بودن ساختار حفره ای یکنواخت می‌تواند مولکول‌های نسبتاً بزرگی را که زئولیت نمی‌تواند در خود جای دهد را بپذیرد، هم چنین می‌توان از آن‌ها در تهیه نانو سیم‌های هادی و مغناطیسی استفاده کرد [۴]. روش سل-ژل امروزه به عنوان روشی بسیار مناسب و پر کاربرد برای تهیه انواع گوناگونی از مواد سرامیکی و غیر سرامیکی شناخته شده است. در مورد مواد سیلیسی، مشهورترین فرایند، شامل هیدرولیز دی اکسید سیلیکون، پلیمریزاسیون و کلوخه شدن است [۵]. ویژگی‌های محصولات بدست آمده کاملاً به شرایط سنتز آن‌ها وابسته است [۶]. مطالعات زیادی در مورد ارتباط بین شرایط تهیه و ویژگی‌های محصولات بدست آمده انجام شده است [۷]. آشکار است که ساختار فضایی این مواد در چند مرحله متوالی ایجاد می‌شود [۸].

نوع پیش ماده سیلیکاتی

دو واکنش موازی بر اساس روش سل-ژل و با افزودن به ترتیب، تترا اتیل اورتو سیلیکات و تترا متیل اورتو سیلیکات به واکنش انجام شد (جدول ۳). محصولات تشکیل شده بر اساس روش بیان شده در بالا از محیط واکنش خارج شدند و ریخت شناسی و اندازه‌ی ذرات آن‌ها به وسیله‌ی SEM مورد بررسی قرار گرفت.

تغییر نسبت مولی اسید

بمنظور مطالعه‌ی اثر تغییرات نسبت مولی اسید استیک در اندازه و ریخت شناسی ذرات، در هشت واکنش موازی نسبت‌های مولی ۲، ۴، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۱۷/۵ و ۲۰ از اسید استیک نسبت به تترا متیل اورتو سیلیکات که به ترتیب مقادیر ۲/۴، ۴/۷، ۹/۳۷، ۱۱/۷۲، ۱۴/۱، ۱۷/۶، ۲۰/۵ و ۲۳/۴ میلی لیتر از اسید بود، به محیط واکنش افزوده شد (جدول ۴). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج شدند و ریخت شناسی و اندازه ذرات آنها به وسیله‌ی SEM مورد بررسی قرار گرفت.

تغییر نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلیکات

بمنظور مطالعه اثر تغییرات نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلیکات در اندازه و ریخت شناسی ذرات، در پنج واکنش موازی، نسبت آب و اسید استیک ثابت در نظر گرفته شد و تترا اتیل اورتو سیلیکات با نسبت‌های مولی ۱، ۰/۹، ۰/۸، ۰/۶ و ۰/۴ نسبت به اسید که به ترتیب برابر با مقادیر ۴/۵، ۴، ۳/۶، ۲/۷ و ۱/۸ میلی لیتر از تترا اتیل اورتو سیلیکات بود، به محیط واکنش اضافه شد (جدول ۵). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج شدند و ریخت شناسی و اندازه ذرات آن‌ها به وسیله‌ی SEM مورد بررسی قرار گرفتند.

تغییر زمان انجام واکنش

پنج واکنش موازی با زمان‌های ماند ۳۰ دقیقه، ۶۰ دقیقه، ۶ ساعت، ۲۴ ساعت و یک هفته انجام شد و پس از سپری شدن زمان مورد نظر محصولات از محیط واکنش خارج شده و مورد بررسی قرار گرفتند (جدول ۶).

۱/۶، ۴/۵ و ۹ میلی لیتر بدست آمدند (جدول ۱). مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه به هم زده شد. سپس به مدت ۶ ساعت به نمونه زمان داده شد تا واکنش کامل شده و ژل تشکیل شده در ابتدای واکنش کامل گردد. پس از آن، محصول تشکیل شده به وسیله‌ی سانتریفیوژ با دور ۶۰۰ دور بر دقیقه از محیط واکنش خارج شد. سپس بمنظور حذف مواد اولیه واکنش نداده از سطح ذرات تشکیل شده، محصول ۴ مرتبه، هر بار با ۲۰ میلی لیتر اتانل شستشو و به وسیله‌ی سانتریفیوژ خارج شد [۱۳]. پس از آن نمونه‌ها به وسیله‌ی SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفتند (شکل های ۱ و ۲). شکل ۲ تصاویر TEM نمونه‌ها که اندازه تقریبی آنها حدود ۵۰ نانو متر است را نشان می‌دهد. این تصاویر اندازه‌ی ذرات را تایید می‌کنند. شکل ۳ منحنی های TGA نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. منحنی در ۱۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی را نشان می‌دهد که ممکن است مربوط به آب جذب شده به وسیله‌ی لایه‌ی سطحی ذرات باشد. روند از دست دادن آب لایه‌های درونی تا دمای ۳۰۰ درجه‌ی سلسیوس ادامه می‌یابد. پس از آن، نمونه در دو مرحله در دمای ۳۱۰ و ۴۲۷ درجه سلسیوس دچار کاهش وزن شدیدی می‌شود. افت وزن در مرحله‌ی نخست مربوط به تشکیل ساختار شبکه‌ای است که با از دست دادن سورفکتانت موجود در ساختار همراه است و افت دوم مربوط به چروکیدگی کامل ساختار است. طیف XRD نمونه سنتز شده در شکل ۴ آمده است که تایید کننده‌ی نانو متری بودن ذرات سنتز شده است. طیف ۱ مربوط به نمونه مرجع با اندازه‌ی تایید شده ۵۰ نانومتر [۱۴] و طیف ۲ مربوط به نمونه‌ی سنتز شده می‌باشد.

تغییر شرایط انجام واکنش

نوع اسید

سه واکنش موازی بر اساس روش سل-ژل و با افزودن به ترتیب اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک و اسید استیک گلاسیال به واکنش انجام شد (جدول ۲). محصولات تشکیل شده بر اساس روش بیان شده در بالا از محیط واکنش خارج شدند و ریخت شناسی و اندازه ذرات آن‌ها به وسیله‌ی SEM مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

بررسی تأثیر تغییر نوع اسید بر اندازه و ریخت شناسی ذرات

در نمونه‌های سنتز شده با اسید نیتریک (شکل ۵-الف) ذراتی بی شکل و بدون ساختارهای منظم بدست آمد. این به دلیل غلظت بسیار زیاد یون‌های موجود در محیط است که موجب افزایش قدرت یونی محلول می‌شود. در این شرایط هسته‌های اولیه به سرعت تشکیل می‌شوند و سپس افزایش قطر هسته‌ها به دلیل غلظت زیاد یون‌های موجود در محیط، با سرعت زیاد انجام می‌شود. به شکلی که ذرات، به یکدیگر می‌چسبند، لایه‌های خارجی آن‌ها در یکدیگر فرو می‌روند و کلوخه‌های بزرگی را بوجود می‌آورند که ذرات منفرد، در آن‌ها به هیچ وجه قابل مشاهده و تفکیک نیستند. در شکل ۵-ب ذرات ناشی از واکنش انجام شده در حضور اسید هیدروکلریک، مشاهده می‌شوند. در این شکل، ذرات به صورت مجزا قابل تشخیص هستند، اما باز به دلیل غلظت زیاد یون‌های موجود در محیط، لایه‌های بیرونی ذرات در حال تشکیل، در هم فرو می‌روند. اما در حضور اسید استیک که نسبت به دو اسید قبلی ثابت اسیدی کم‌تری دارد، غلظت کم‌تری از یون‌ها تولید می‌شود. در نتیجه، محصولات بدست آمده در حضور این اسید به صورت دانه‌های کروی و مجزا دیده می‌شوند. این ذرات ابعاد یکسان ندارند، اما این مشکل با کنترل سایر متغیرها قابل کنترل و رفع است (شکل ۶).

بررسی تغییر نوع پیش ماده سیلیکاتی

تغییر نسبت مولی اسید

به دلیل این‌که با تغییر نسبت مولی اسید، قدرت یونی محیط واکنش و در نتیجه، سرعت هیدرولیز تغییر می‌کند، اندازه و شکل ذرات نیز تغییر خواهند کرد. در قدرت‌های یونی پایین‌تر (نسبت‌های مولی پایین‌تر اسید) مرحله چگالش، پیشروی کم‌تری دارد و بنابراین، لایه‌ی یونی تشکیل شده در اطراف ذرات در این مرحله قطری کم‌تر دارد و در نتیجه ذرات، قطر کمتری خواهند داشت. همان گونه که در شکل‌های ۷ الف تا ج ناشی از تغییر نسبت مولی اسید استیک مشاهده می‌شود، همراه با افزایش

نسبت مولی اسید، سرعت هر دو واکنش هیدرولیز و چگالش افزایش می‌یابد. در نتیجه، در ابتدای واکنش، هسته‌زایی با سرعت بالایی شروع به پیشرفت می‌کند که حاصل آن بوجود آمدن هسته‌های بسیار زیاد اولیه است. کمی پس از شروع واکنش هیدرولیز، واکنش چگالش نیز به صورت رقابتی شروع می‌شود که نتیجه‌ی آن رشد ذرات و تشکیل لایه‌های یونی اولیه و ثانویه در اطراف آن‌هاست. در قدرت‌های یونی بالا عمل چگالش نمی‌تواند به گونه‌ی کامل پیشرفت کند که نتیجه‌ی آن تشکیل ذراتی با قطرهای متفاوت است. در این شرایط، هم چنین به هم چسبیدگی ذرات به وفور دیده می‌شود و معمولاً هسته‌های کوچک، در مرحله چگالش به ذرات بزرگ‌تر می‌چسبند. پس با افزایش نسبت مولی اسید، درصد کلوخه شدن ذرات تشکیل شده و هم چنین، تشکیل ذرات دو و چند هسته‌ای افزایش می‌یابد، اما در نسبت‌های مولی پایین اسید، دانه‌ها کروی و تقریباً یک اندازه‌اند (شکل‌های ۸ و ۹).

تغییر نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلیکات

در واکنش‌های انجام شده در حضور پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات با نسبت مولی کم‌تر از ۰/۸، محصول تشکیل شده بسیار کم بود که به دلیل کاهش هسته‌های اولیه تشکیل شده، می‌باشد. این کاهش به صورت مستقیم با کاهش نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلیکات به اسید استیک، ارتباط دارد. همان گونه که در شکل ۱۰-الف که نشان دهنده‌ی محصولات حاصل از نسبت مولی ۰/۸ تترا اتیل اورتو سیلیکات است، ملاحظه می‌شود، ذرات به صورت منفرد و مجزا تشکیل شده و اندازه‌ی یکسان دارند. در نسبت مولی ۰/۹ و ۱ نیز وضعیت به همین صورت است و ذرات مجزا با اندازه‌ی یکسان که کروی نیز هستند، تشکیل شدند. اندازه‌ی ذرات تشکیل شده در محصولات بدست آمده از هر سه نسبت، یکسان و میانگین آن برابر ۰/۸ میکرون است (شکل ۱۱).

تغییر زمان انجام واکنش

می‌دهند، ملاحظه می‌شود، ذرات گاهی به هم چسبیده و ذرات دو هسته‌ای یا سه هسته‌ای را تشکیل داده‌اند. علت این پدیده بالا بودن تجمع یون‌های موجود در محیط واکنش در اطراف ذرات تشکیل شده است که منجر به افزایش قطر ذرات و به هم چسبیدگی آن‌ها می‌شود. واکنش‌گرهای واکنش نداده موجود در محیط واکنش، پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع واکنش به عنوان بستری سیمانی عمل کرده و موجب حبس شدن ذرات در درون خود می‌شوند.

نتیجه‌گیری

در نمونه‌های سنتز شده با اسید نیتریک، ذرات کاملاً بی‌شکل و با ساختار نامنظم هستند. این به دلیل غلظت زیاد یون‌های موجود در محیط است. محصولات بدست آمده در این واکنش را نمی‌توان به عنوان سامانه‌های دارو رسان مورد استفاده قرار داد. بنابراین، با استفاده از اصلاح‌کننده‌های ساختاری مناسب می‌توان قدرت یونی محیط را تعدیل کرد و کنترل بیش‌تری بر اندازه و ریخت‌شناسی محصول تولید شده اعمال نمود. محصولات بدست آمده در واکنش با اسید هیدروکلریک شامل ذرات قابل تشخیص، اما با ریخت‌شناسی نامناسب و در مواردی شامل ذرات دو و چند هسته‌ای است. در این واکنش نیز می‌توان با استفاده از غلظت‌های گوناگون اصلاح‌کننده‌های ساختاری اندازه و ریخت‌شناسی ذرات تولید شده را کنترل نمود، اما در حضور اسید استیک که نسبت به دو اسید قبلی ثابت اسیدی کم‌تری دارد، غلظت کم‌تری از یون‌ها تولید می‌شود. در نتیجه، محصولات بدست آمده در حضور این اسید به صورت دانه‌های کروی و مجزا دیده می‌شوند. این ذرات ابعاد یکسان ندارند، ولی این مشکل با کنترل سایر متغیرها قابل پیشگیری و رفع است. در واکنش تغییر نوع پیش ماده سیلیکاتی، ذرات بدست آمده در واکنشی که از پیش ماده تترائیل اورتو سیلان استفاده شده بود، ذراتی کروی و با اندازه‌ی بین ۱ تا ۲ میکرون بدست آمد، اما هنگامی که از تترامیل اورتو سیلان به عنوان پیش ماده استفاده شد، محصولی بدست نیامد. در واکنش‌هایی که نسبت اسید استیک در آن‌ها متغیر بود، در نسبت‌های مولی ۱۰ تا ۲۰ (نسبت به

در شروع واکنش به این دلیل که هنوز هسته‌زایی کامل نشده است و ادامه دارد، ذرات دارای اندازه‌ی کوچک‌تر هستند، اما ریخت‌شناسی آن‌ها چندان جالب توجه نیست. هم‌چنین، پایداری ذرات، در اندازه‌های کوچک‌تر کم‌تر است، اما پس از گذشت چند ساعت از شروع واکنش هسته‌زایی کامل شده و تشکیل لایه‌های همراه در اطراف ذرات شروع و ادامه می‌یابد. در این مقطع زمانی در حالی که ذرات ریخت‌شناسی سطح بسیار مناسب‌تری دارند، ولی اندازه‌ی بزرگ‌تری دارند. بنابراین، بسته به اندازه‌ی دلخواه و این مسئله که آیا ریخت‌شناسی سطح در محصول تا چه حد اهمیت دارد می‌توان زمان انجام واکنش را به دلخواه تعیین کرد. همان‌گونه که در شکل ۱۲-الف که نشان دهنده‌ی گذشت ۳۰ دقیقه از شروع واکنش است، ملاحظه می‌شود، پس از گذشت این زمان، ذرات هسته‌زایی اولیه را انجام داده و شروع به رشد کرده‌اند، اما به دلیل کوتاه بودن زمان داده شده به آنها ذرات، اندازه‌هایی بسیار متفاوت دارند و از نظر شکل نیز بسیار متنوع هستند. در شکل ۱۲-ب که در آن ذرات پس از گذشت ۱ ساعت مورد بررسی قرار گرفته‌اند، مشاهده می‌شود که ذرات تقریباً کروی هستند، اما اندازه‌ها در این‌جا نیز بسیار متنوع است. در این مرحله، سرعت هسته‌زایی کم‌تر شده و فرایند غالب در این مرحله، رشد ذرات است. بنابراین، ذرات شروع به تشکیل لایه‌های ثانویه در اطراف خود می‌کنند، اما به دلیل این‌که هنوز فرایند چگالش کامل نشده است، برخی از ذرات سریع‌تر رشد کرده و بزرگ‌تر شده‌اند در حالی که بعضی دیگر تازه تشکیل هسته اولیه را به اتمام رسانده و وارد مرحله‌ی رشد شده‌اند که این امر منجر به عدم یکنواختی در اندازه‌ی ذرات شده است. پس از گذشت ۶ ساعت، همان‌گونه که در شکل ۱۲-ج ملاحظه می‌شود، ذرات همه یک شکل و کروی هستند و اندازه‌ی ذرات نیز بسیار به یک‌دیگر نزدیک است. در این مرحله هسته‌زایی متوقف شده است و همه‌ی ذرات، فرایند چگالش را به گونه‌ی کامل انجام داده و به اتمام رسانده‌اند. اما همان‌گونه که در شکل ۱۲-د که گذشت ۲۴ ساعت و شکل ۱۲-ه که گذشت ۱ هفته از شروع واکنش را نشان

قیمت تمام شده‌ی محصولات تولیدی شود. در واکنش‌هایی که در آن‌ها زمان ماند واکنش متغیر است، محصولات بدست آمده پس از گذشت ۳۰ دقیقه، اندازه‌های بسیار متفاوتی دارند و از نظر شکل نیز بسیار متنوع هستند. این ذرات کاستی‌های زیادی جهت استفاده به عنوان سامانه‌ی دارو رسان دارند که شامل اندازه‌ی نامناسب، کلونی‌های دو هسته‌ای و هم شکل نبودن آن‌هاست. در ذرات بدست آمده از واکنشی با زمان ماند ۱ ساعت، نیز اندازه‌ها متفاوت است و بین ۰/۵ تا ۳ میکرون متغیر است، اما ذرات شکل تقریباً کروی دارند. از این ذرات می‌توان در واکنش‌های کاتالیستی استفاده نمود. پس از گذشت ۶ ساعت ذرات همه یک شکل و کروی هستند و اندازه‌ی ذرات نیز بسیار به یکدیگر نزدیک است. اندازه‌ی آن‌ها بین ۰/۵ تا ۱ میکرون است و همه تک هسته‌ای هستند. اندازه‌ی این ذرات را می‌توان با استفاده از اصلاح‌کننده‌های ساختاری و کوپلیمرها به محدوده‌ی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر رسانید. محصول بدست آمده در این واکنش را می‌توان جهت بار گذاری داروهای رادیوتراپی مانند لانتانیدها بکار برد و در درمان سرطان کبد از آن‌ها استفاده نمود. هم‌چنین، می‌توان با عامل‌دار کردن و اتصال دارو به آن‌ها رهایش دارو در بدن را به وسیله آن‌ها کنترل کرد. نظیر این ذرات، سنتز نانو ذراتی در سال ۲۰۱۰ نیز گزارش و منتشر شده است [۱۵].

سیاسگزاری

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از راهنمایی‌ها و مساعدت استاد فرهیخته، جناب آقای دکتر محمد ربانی در سازمان انرژی اتمی ایران و دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، جناب آقای دکتر رضا مرنندی، در خصوص طرح پژوهشی یاد شده اعلام می‌دارم.

آب) به دلیل قدرت یونی بالای محیط، همراه با افزایش نسبت اسید، سرعت هر دو واکنش هیدرولیز و چگالش افزایش می‌یابد. در نتیجه، در ابتدای واکنش، هسته‌های با سرعت بالایی شروع به پیشرفت می‌کند که حاصل آن بوجود آمدن هسته‌های بسیار زیاد اولیه است. کمی پس از شروع واکنش هیدرولیز، واکنش چگالش نیز به صورت رقابتی شروع به واکنش می‌کند که نتیجه آن رشد ذرات و تشکیل لایه‌های یونی اولیه و ثانویه در اطراف آنهاست. در قدرت‌های یونی بالا عمل چگالش نمی‌تواند به گونه‌ی کامل پیشرفت کند که نتیجه‌ی آن تشکیل ذراتی با قطرهای متفاوت است. در این شرایط، هم‌چنین به هم چسبیدگی ذرات به وفور دیده می‌شود و معمولاً هسته‌های کوچک، در مرحله‌ی چگالش به ذرات بزرگ‌تر می‌چسبند. پس با افزایش نسبت مولی اسید، درصد کلوخه شدن ذرات تشکیل شده و هم‌چنین، تشکیل ذرات دو و چند هسته‌ای افزایش می‌یابد. در نسبت‌های مولی بالای اسید، پیشنهاد می‌شود از اصلاح‌کننده‌های ساختاری مناسب استفاده شود تا ریخت شناسی و اندازه ذرات قابل کنترل باشد، اما در نسبت‌های مولی پایین اسید، دانه‌ها کروی و تقریباً یک اندازه هستند. اندازه‌ی ذرات بدست آمده در این واکنش‌ها بین ۱ تا ۲ میکرون است. در واکنش‌های انجام شده در حضور پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلان با نسبت مولی کمتر از ۰/۸ نسبت به آب، محصول تشکیل شده بسیار کم بود. این به دلیل کاهش هسته‌های اولیه تشکیل شده است. این کاهش به صورت مستقیم با کاهش نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلیکات به اسید استیک، ارتباط دارد. همان‌گونه که در شکل ۷-الف که نشان دهنده‌ی محصولات حاصل از نسبت مولی ۰/۸ تترا اتیل اورتو سیلیکات است، ملاحظه می‌شود، ذرات به صورت منفرد و مجزا تشکیل شده و اندازه‌ی یکسان دارند. در نسبت مولی ۰/۹ و ۱ نیز وضعیت به همین صورت است و ذرات مجزا با اندازه‌ی یکسان که کروی نیز هستند، تشکیل شدند. اندازه ذرات تشکیل شده در محصولات بدست آمده از هر سه نسبت، یکسان و میانگین آن برابر ۰/۸ میکرون است. بنابراین، استفاده از نسبت مولی ۰/۸ برای تترا اتیل اورتو سیلان در سنتز صنعتی این ذرات، می‌تواند منجر به کاهش

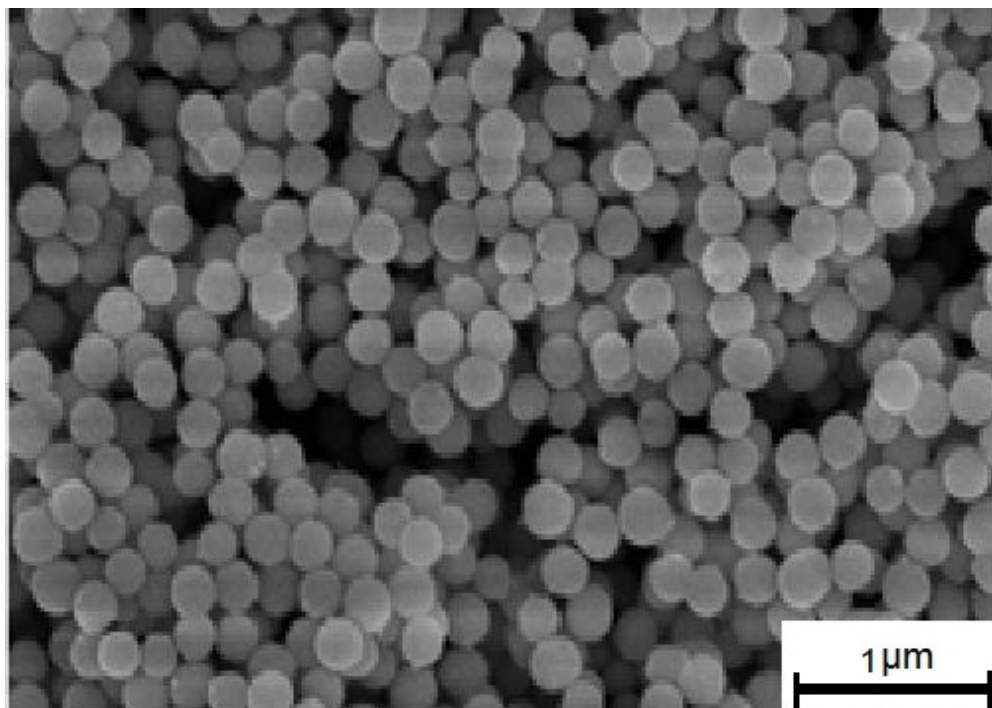
منابع

- 1- D, Edimar. R, Cláudio. N, Osvaldo. A, Serra and A.G.S, Prado, "Antenna Effect in Highly Luminescent Eu³⁺ Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica", Chem. Mater., Vol. 19 (22), pp. 5437-5442, 2007.
- 2- S.G, Weber and H, Marsmann, "From Nanosize Silica Spheres to Three-Dimensional Colloidal Crystals Siegmund Greulich-Weber and Heinrich Marsmann in Ordered Porous Nanostructures and Applications", Nanoscale Science and Technology Series, Kluwer Academic Plenum Publisher, New York, ed. R. Wehrspohn, pp. 350-351, 2005.
- 3- L, Zhang. D, Pornpattananangkul. C.M.J, Hu and C.M, Huang, "Development of Nanoparticles for Antimicrobial Drug Delivery", Current Medicinal Chemistry., Vol. 17, pp. 585-594, 2010.
- 4- J, António. A, Almeida and B.E, Souto, "Solid lipid nanoparticles as a drug delivery system for peptides and proteins", Advanced Drug Delivery Reviews., Vol. 59, pp. 478-490, 2007.
- 5- Y, Qiao. H, Chen. Y, Lin. Z, Cheng and J, Huang, "Photoluminescent Lanthanide-Doped Silica Nanotubes: Sol-Gel Transcription from Functional Template", J. Phys. Chem. C, Vol. 115 (15), pp. 7323-7330, 2011.
- 6- A, Pénard. T, Gacoin and J, Boilot, "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications", Acc. Chem. Res., Vol. 40 (9), pp. 895-902, 2007.
- 7- W, Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. ISBN 0121349705, 1990.
- 8- Q, He and J, Shi, "Mesoporous silica nanoparticle based nano drug delivery systems: synthesis, controlled drug release and delivery, pharmacokinetics and biocompatibility", J. Mater. Chem., Vol. 21, p. 5845, 2011.
- 9- M.G, Kong. M, Keidar and K, Ostrikov, "Plasmas meet nanoparticles where synergies can advance the frontier of medicine", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 44, pp.174-188, 2011.
- 10- K, Kurumada and H, Nakabayashi, "Tsuyoshi Murataki and Masataka Tanigaki. Structure and formation process of silica microparticles and monolithic gels prepared by the sol-gel method", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 139, Issue 2, pp. 163-170, 10 August 1998.
- 11- H, Hofmann. B, Steitz and A, Petri-Fink, "Nanotechnology in Medicine Nanoparticles/structures for drug and gene delivery and hyperthermia", European Cells and Materials., Vol. 13, p. 72, 2007.
- 12- N, Dalili Mansour. K, Zare and A, Elsagh, "Theoretical study of drug delivery ability of carbon nanotube", J of Physical and Theoretical Chemistry., Vol. 7 (1), pp.15-21, 2010.
- 13- A, Elsagh and M, Tahernejad, "Morphology and size of Silica Nano particles synthesized with different acids and optimize the synthesis conditions in the environment with pH less than 2", J of Nanomaterials., Vol. 3 (7), pp. 50-57, 2012.
- 14- H, Shibata. Y, Chiba. T, Kineri. M, Matsumoto and K, Nishioa, "The effect of heat treatment on the interplanar spacing of the mesostructure during the synthesis of mesoporous MCM-41 silica Colloids and Surfaces A: Physicochem", Eng. Aspects, 358, pp.1-5, 2010.
- 15- D, Zhang. X, Wang. Z, Qiao. D, Tang. Y, Liu and Q, Huo, "Synthesis and Characterization of Novel Lanthanide (III) Complexes-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles as Fluorescent Nanomaterials", J. Phys. Chem., Vol. 114, pp. 12505-12510, 2010.

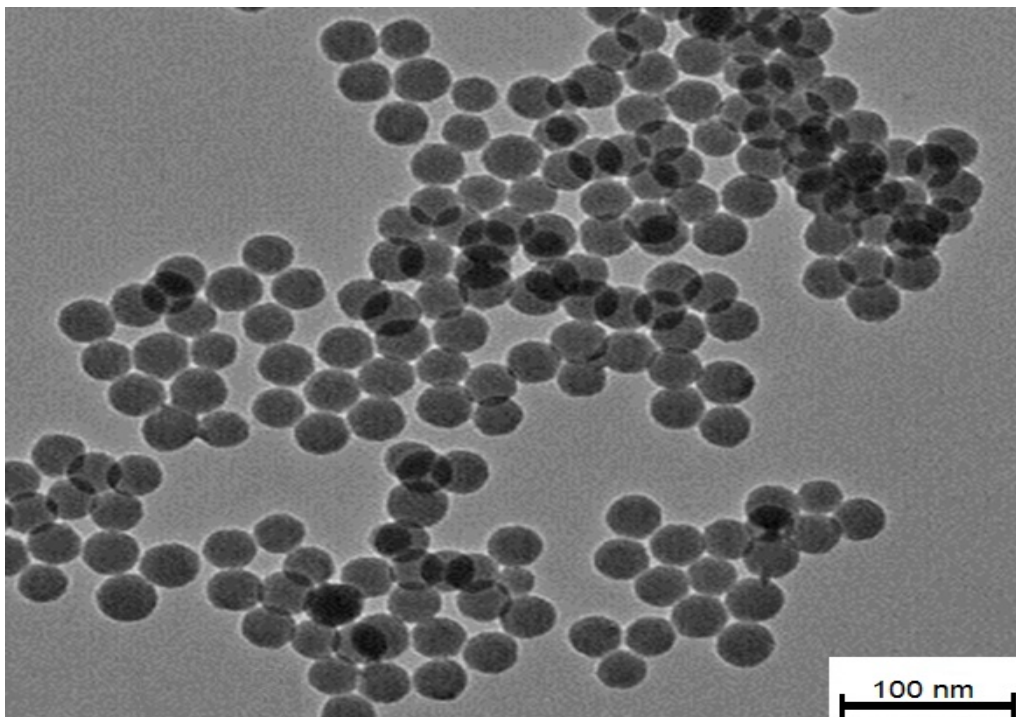
پیوست‌ها

جدول ۱- سنتز نمونه‌ها مطابق روش عمومی سل-ژل

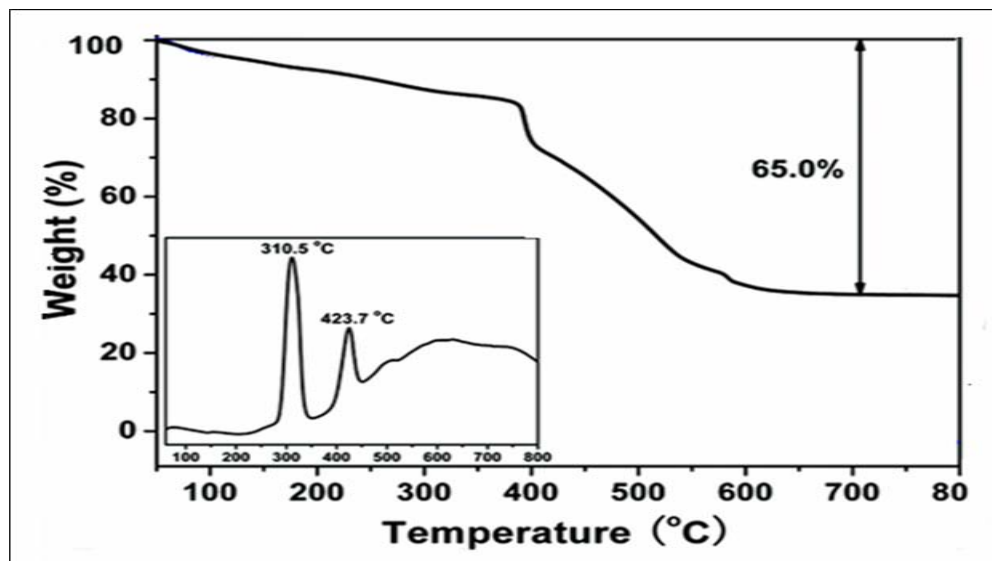
آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)	استیک اسید (میلی لیتر)
۱/۶	۴/۵	۹



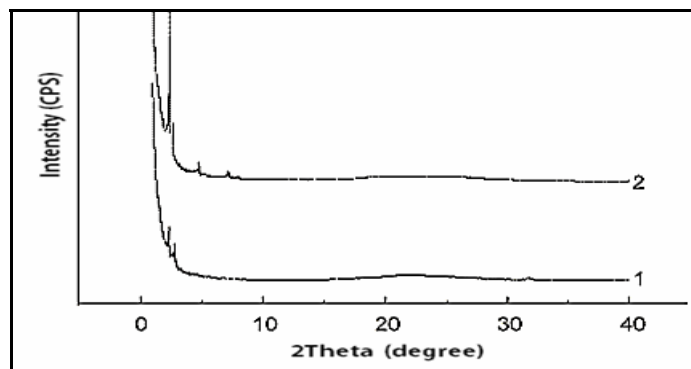
شکل ۱- تصویر SEM از نمونه سنتز شده با روش عمومی سل-ژل.



شکل ۲- تصویر TEM از نمونه های سنتز شده.



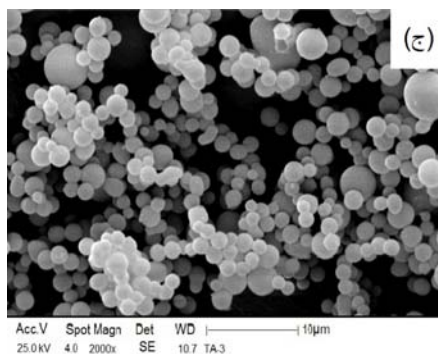
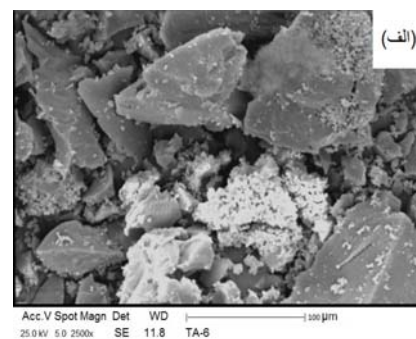
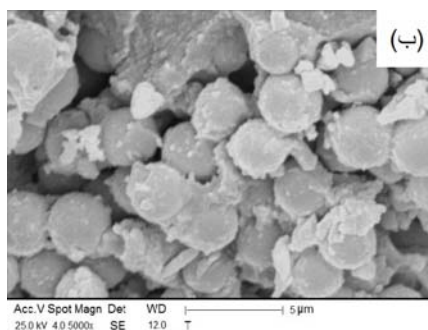
شکل ۳- منحنی های TGA نمونه سنتز شده.



شکل ۴- طیف XRD نمونه سنتز شده.

جدول ۲- تغییر نوع اسید در نمونه های سنتز شده با روش سل- ژل

اسید (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)	اسید (مرجع و غلیظ)
۹	۱/۶	۴/۵	اسید هیدروکلریک
۹	۱/۶	۴/۵	اسید نیتریک
۹	۱/۶	۴/۵	اسید استیک گلاسیال



شکل ۵- تصویر SEM از نمونه های سنتز شده با اسیدهای مختلف: (الف) اسید نیتریک، (ب) اسید هیدروکلریک، (ج) اسید استیک.

جدول ۳- تغییر نوع پیش ماده سیلیکاتی در واکنش سل- ژل

پیش ماده	پیش ماده (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	اسید استیک (میلی لیتر)
تترا متیل اورتو سیلیکات	۴/۵	۱/۶	۹
تترا اتیل اورتو سیلیکات	۴/۵	۱/۶	۹

جدول ۴- تغییر نسبت مولی اسید استیک در واکنش سل- ژل

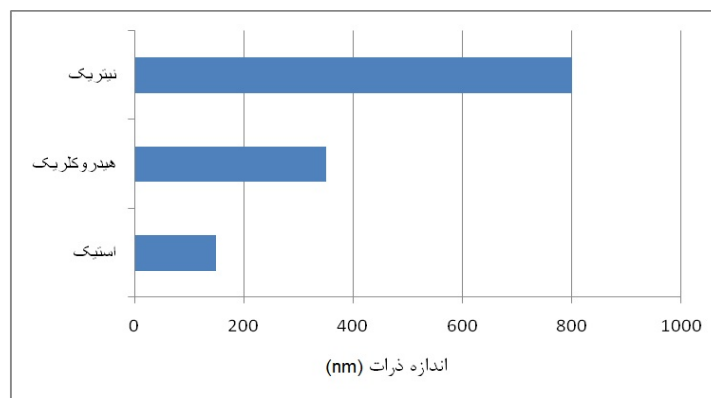
نسبت مولی اسید استیک	اسید استیک (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)
۲	۲/۴	۴/۵	۱/۶
۴	۴/۷	۴/۵	۱/۶
۸	۹/۳۷	۴/۵	۱/۶
۱۰	۱۱/۷۲	۴/۵	۱/۶
۱۲	۱۴/۱	۴/۵	۱/۶
۱۵	۱۷/۶	۴/۵	۱/۶
۱۷/۵	۲۰/۵	۴/۵	۱/۶
۲۰	۲۳/۴	۴/۵	۱/۶

جدول ۵- تغییر نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلان در واکنش سل- ژل

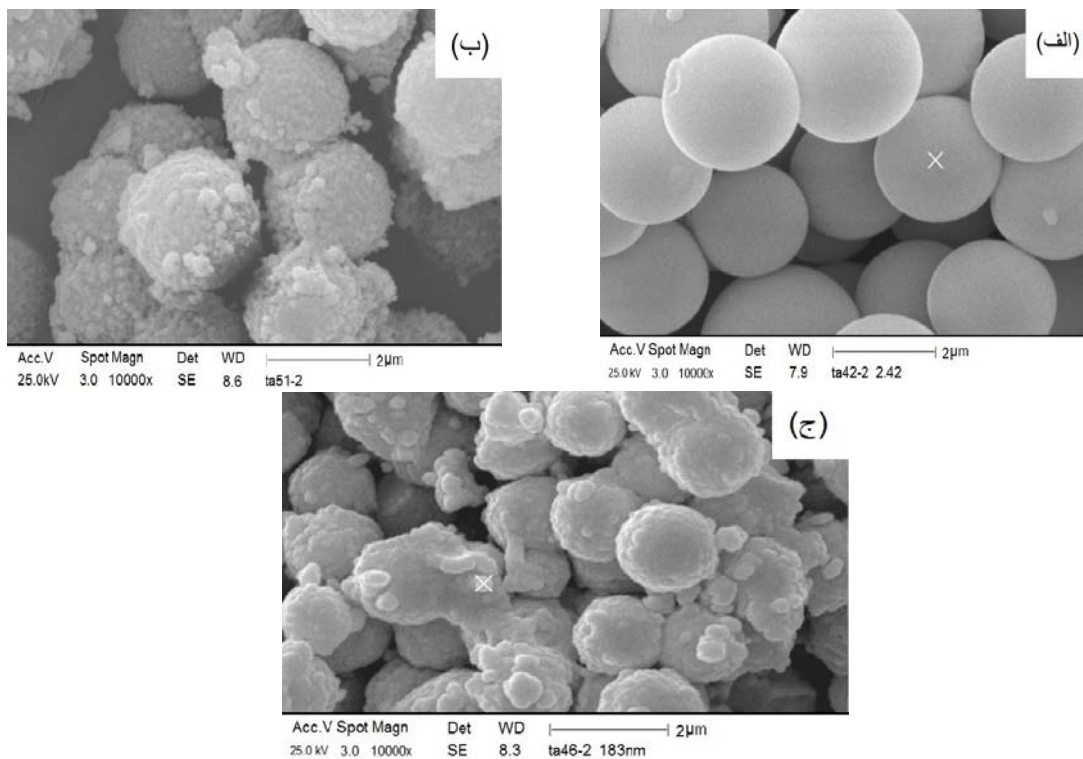
نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلان	تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)	اسید استیک (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)
۰/۴	۱/۸	۹	۱/۶
۰/۶	۲/۷	۹	۱/۶
۰/۸	۳/۶	۹	۱/۶
۰/۹	۴	۹	۱/۶
۱	۴/۵	۹	۱/۶

جدول ۶- تغییر زمان ماند واکنش سل- ژل

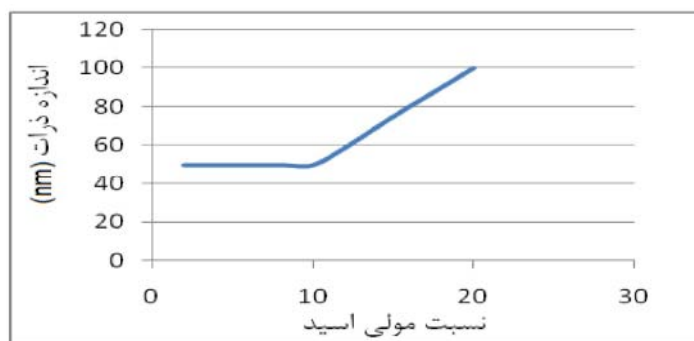
تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)	اسید استیک (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	زمان ماند واکنش (ساعت)
۴/۵	۹	۱/۶	۰/۵
۴/۵	۹	۱/۶	۱
۴/۵	۹	۱/۶	۶
۴/۵	۹	۱/۶	۲۴
۴/۵	۹	۱/۶	۱۶۸



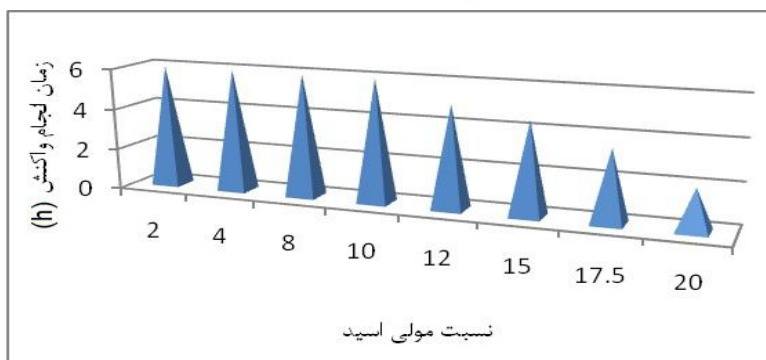
شکل ۶- ذرات سنتز شده در حضور اسید های گوناگون.



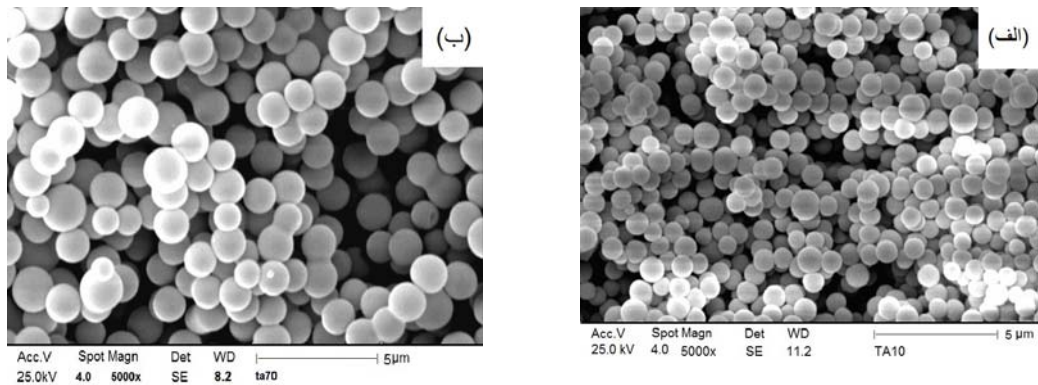
شکل ۷- اندازه ذرات در تصویر SEM از نمونه های سنتز شده با نسبت های مولی مختلف اسید استیک: الف) نسبت ۴، ب) نسبت ۱۰، ج) نسبت ۲۰.



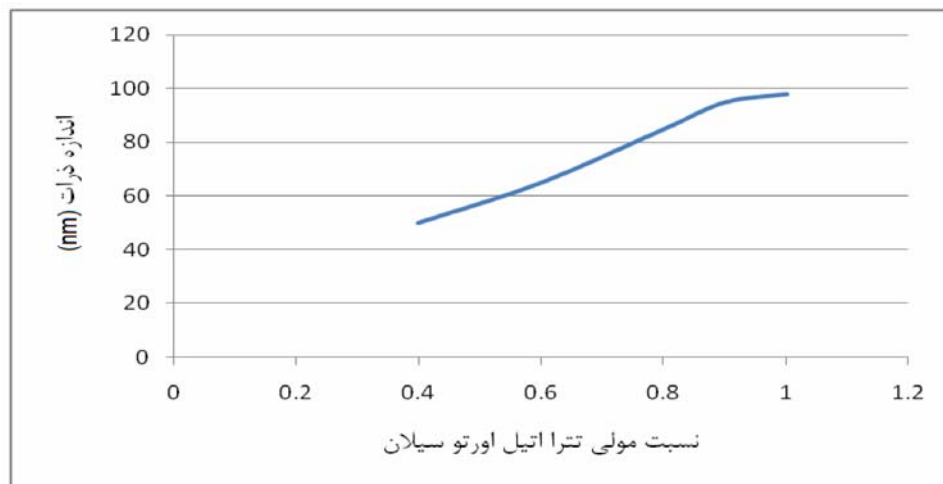
شکل ۸- تغییرات اندازه ذرات در نسبت های مولی مختلف اسید استیک.



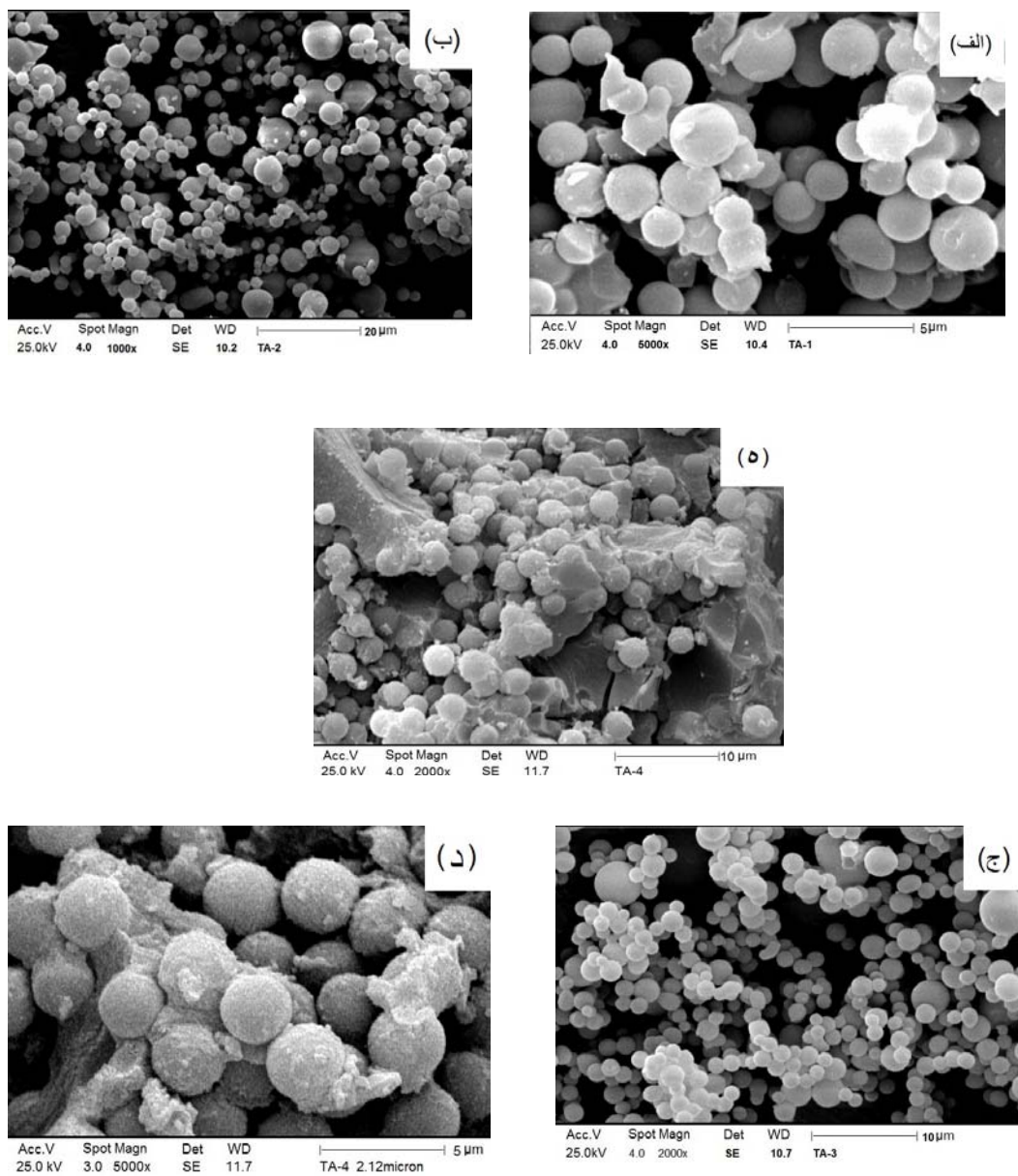
شکل ۹- رابطه بین نسبت مولی اسید استیک و زمان انجام واکنش به منظور سنتز نانو ذرات.



شکل ۱۰- تصویر SEM از نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف تترا اتیل اورتوسیلان: الف) ۰/۸، ب) ۰/۹.



شکل ۱۱- تغییر اندازه ذرات سنتز شده با تغییر نسبت مولی تترا اتیل اورتو سیلان در زمان ماند ۶ ساعت.



شکل ۱۲- تصویر SEM از نمونه های به دست آمده از واکنش هایی با زمان های ماند متفاوت: الف) ۳۰ دقیقه، ب) ۶۰ دقیقه، ج) ۶ ساعت، د) ۲۴ ساعت، ه) ۱ هفته.