

## Research Paper

# Characterization of Silica Nanoparticles and Nanocolloid Synthesized in Acidic and Alkaline Media

Elham Katouezadeh<sup>1</sup>, Maryam Rasouli<sup>1</sup>, Seyed Mojtaba Zebarjad<sup>1\*</sup>

1- Shiraz University, Shiraz, IRAN

**Received:** 2021/01/04

**Revised:**

**Accepted:** 2021/06/28

Use your device to scan and read  
the article online



DOI: [10.30495/JNM.2021.4678](https://doi.org/10.30495/JNM.2021.4678)

**Keywords:**

Silica Synthesis, Nanoparticles,  
Nanocolloid, Acidic, Alkaline

**Abstract**

Nanosilica is known as one of the most widely used components in various industries. In the current study, silica nanoparticle/colloid were synthesized in acidic and alkaline media using sodium silicate as a precursor. The effect of synthesis parameters on the morphology of the obtained nanoparticles and the rheological properties of silica colloid were studied. Microscopic observations revealed that size and morphology of the obtained silica nanoparticles can be changed by varying the ammonia to ethanol ratio, as well as the concentration of sodium silicate solution. The results revealed that the particles size is raised by increasing the ethanol to ammonia ratio and increasing the sodium silicate concentration leads to irregular and larger particles. In fact, at (EtOH/NH<sub>3</sub> :1 and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O:0.07) a stable colloidal silica containing silica nanoparticles with average diameter of 65nm could be achieved. Additionally, gelation time (t<sub>gel</sub>) of nanocolloid was measured using time sweep at constant frequencies of 0.1, 0.3 and 0.5 Hz. Applying the gelation point relations, the relaxation power ( $\Delta$ ) and fractal dimension (df) were measured as 0.22 and 2.39, respectively, indicating that the current system follows a non-stoichiometric equilibrium. Furthermore, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) test confirmed the formation of silica chemical bonding and the purity of the washed silica particles was increased from 84.18% to 87.33%, measured via X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)

**Citation:** Elham Katouezadeh, Maryam Rasouli, Seyed Mojtaba Zebarjad.

Characterization of Silica Nanoparticles and Nanocolloid Synthesized in Acidic and Alkaline Media. *Journal of New Materials*. 2021; 11 (43):56-69

**Corresponding author:** Seyed Mojtaba Zebarjad

**Address:** Shiraz University, Shiraz, IRAN

**Tell:**

**Email:** [mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir](mailto:mojtabazebarjad@shirazu.ac.ir)

## مقاله پژوهشی

## سنتز و بررسی خواص نانوذرات و نانوکلوئید سیلیکا در محیط قلیایی و اسیدی

الهام کتوئی زاده<sup>۱</sup>، مریم رسولی<sup>۱</sup>، سید مجتبی زبرجد<sup>۱\*</sup>

۱- مهندسی مواد دانشگاه شیراز

## چکیده

نانو سیلیکا به عنوان یکی از پرکاربردترین نانو مواد در صنایع مختلف شناخته شده است. در این پژوهش، با استفاده از پیش ماده سدیم سیلیکات نانوذرات و نانوکلوئید سیلیکا به ترتیب در محیط قلیایی و اسیدی سنتز می‌شوند. در ادامه تاثیر پارامترهای سنتز بر مورفولوژی ذرات حاصل در محیط قلیایی و خواص رئولوژیکی نانوکلوئید حاصل در محیط اسیدی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند. مشاهدات میکروسکوپی نشان داد که با تغییر در نسبت آمونیاک به اتانول و غلظت محلول سدیم سیلیکات می‌توان اندازه و مورفولوژی ذرات را تغییر داد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت اتانول به آمونیاک اندازه ذرات بزرگتر می‌شود و در مقابل، مورفولوژی ذرات با افزایش غلظت سدیم سیلیکات به صورت نامنظم درآمده و همچنین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. در واقع در شرایط (۱: EtOH/NH<sub>3</sub>) و (۰/۰۷ : Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) می‌توان به محلول کلوئیدی پایدار نانوذرات با اندازه ۶۵ نانومتر دست یافت. همچنین زمان ژل شدن (t<sub>gel</sub>) سیلیکاژل حاصل در شرایط اسیدی توسط آزمون روبش زمان در فرکانس‌های ثابت (۵ Hz، ۰/۳ و ۰/۱) مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روابط بررسی نقطه ژل شدن، مقادیر توان واهلش (Δ) برابر با ۰/۲۲ و بعد فراکتال (df) برابر با ۲/۳۹ اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهند، تعادل غیراستوکیومتری بر سیستم حاضر حاکم است. همچنین توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز آنالیز شیمیایی شناسایی ترکیب شیمیایی سیلیکا انجام شد و طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس نشان داد که شستشوی نانوذرات سیلیس سبب افزایش خلوص از ۸۴/۱۸٪ به ۸۷/۳۳٪ می‌گردد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

تاریخ داوری:

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۷

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید

DOI: [10.30495/JNM.2021.4678](https://doi.org/10.30495/JNM.2021.4678)

## واژه‌های کلیدی:

سنتز سیلیکا، نانوذرات، نانو کلوئید، قلیایی، اسیدی

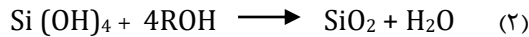
\* نویسنده مسئول: سید مجتبی زبرجد

نشانی: مهندسی مواد دانشگاه شیراز

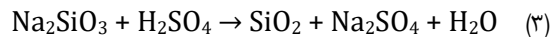
تلفن:

پست الکترونیکی: [mojtabazabarjad@shirazu.ac.ir](mailto:mojtabazabarjad@shirazu.ac.ir)

۱-مقدمه

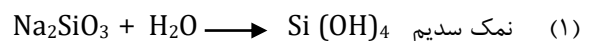


از آن جا که سدیم سیلیکات در مقایسه با تترااتوکسی سیلان از مزایای ویژه ای نظیر قیمت پایین تر و همچنین امکان تولید غلظت بالایی از نانوذرات یکنواخت برخوردار است [۸، ۹]. در کاربردهای صنعتی عموماً برای تولید نانوذرات و ژل سیلیکا از سدیم سیلیکات به عنوان پیش ماده در محیط قلیایی و اسیدی استفاده می شود [۱۰]. بنابراین بررسی محصولات واکنش های سدیم سیلیکات در محیط قلیایی و اسیدی بدون حضور عامل ساز و نمک به منظور تشکیل نانوذرات و ژل سیلیکا از اهمیت ویژه ای برخوردار است. واکنش شیمیایی اسید سولفوریک با سدیم سیلیکات در محلول آبی منجر به تشکیل دی اکسید سیلیس (SiO<sub>2</sub>) یا سیلیکا، سدیم سولفات (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و آب می گردد [۱۱]. معادله واکنش مذکور به صورت زیر است.

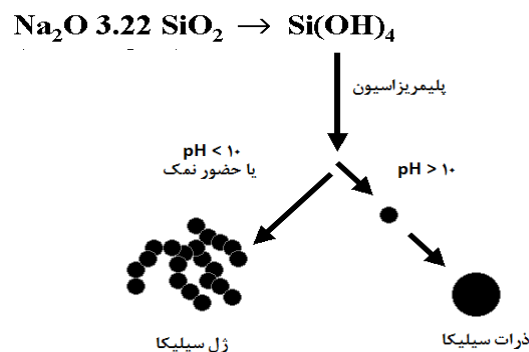


اما در محیط اسیدی، SiO<sub>2</sub> با آب واکنش داده و اشکال هیدراته سیلیس را تولید می کند که تمایل به پلیمری شدن و تشکیل ژل سیلیکا را دارند. بنابراین فرآیند ژل شدن به مقدار pH محلول بستگی دارد [۱۲]. شرایط تشکیل نانوذرات و ژل سیلیکا حاصل از واکنش سدیم سیلیکات در محیط قلیایی و اسیدی در شکل (۱) ارائه شده است [۱۳].

سیلیکا به دلیل برخورداری از خواص ویژه و سهولت فرایند تولید، دارای جایگاه برجسته ای در صنایع مختلف از جمله رنگ، داروسازی، صنایع الکترونیکی و سایر کاربردهای صنعتی نظیر عایق های حرارتی و حسگرهای رطوبتی می باشد [۱، ۲]. سنتز این ماده پر کاربرد توسط پیش ماده های غیرآلی مانند نیترات، کلراید، سولفید و یا توسط آلکوکسید-ها امکان پذیر است [۳]. از بین روش های مختلف سنتز سیلیکا، عموماً روش سل-ژل به دلیل امکان تولید نانوذرات در دمای پایین همراه با امکان کنترل مورفولوژی و اندازه نانوذرات سیلیکا به طور گسترده تری در کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته است [۴، ۵]. در روش سل-ژل که شامل دو مرحله اصلی هیدرولیز و کندانسیون می باشد، ابتدا یک آلکوکساید فلزی (Si(OR)<sub>4</sub>) نظیر تترا اتوکسی سیلان (TEOS) و یا یک نمک معدنی مثل سدیم سیلیکات (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) با آب واکنش می دهند و هیدرولیز می شوند. این واکنش در حضور یک اسید و یا یک باز که به عنوان کاتالیست عمل می کند، انجام می گیرد و تولید سیلانول را به دنبال دارد. سپس در مرحله کندانسیون، ذرات سیلانول به وجود آمده به هم می پیوندند و یک شبکه سه بعدی از SiO<sub>2</sub> را ایجاد می کنند [۶]. رابطه (۱) و (۲) به ترتیب مراحل هیدرولیز و کندانسیون برای تولید سیلیکا با استفاده از محلول سدیم سیلیکات را نشان می دهند [۷].



+



شکل (۱) سنتز نانوذرات و ژل سیلیکا حاصل از واکنش سدیم سیلیکات در محیط قلیایی و اسیدی [۱۳]

اولیه، دما، زمان پیر شدن و روش خشک کردن اشاره نمود [۱۴]. شبکه سه بعدی سیلیکا توسط اتصال عرضی مونومرها تشکیل می شود که ژل حاصل به صورت فاز میانی بین حالت جامد و مایع است [۱۵، ۱۶]. زمان ژل شدن (t<sub>gel</sub>) به عنوان زمانی تعریف می شود که در آن خوشه های

محصول واکنش سدیم سیلیکات بسته به شرایط به صورت نانوذرات رسوبی یا سیلیکاژل می باشد [۲]. به طور کلی فرایند سل-ژل تحت تاثیر شرایط آزمایش است که روی نرخ واکنش های هیدرولیز و کندانسیون اثر گذار است که از جمله این شرایط می توان به نوع و غلظت مواد

است. در گام نهایی این پژوهش سنتز ژل سیلیکا تحت شرایط اسیدی انجام شده و با بررسی خواص رئولوژیکی، زمان ژل شدن سیلیکا ژل حاصل در محیط اسیدی تعیین می‌گردد. همچنین علاوه بر زمان ژل شدن ( $t_{gel}$ )، خواص دیگری از جمله بعد فرکتالی ( $d_f$ )، زمان واهلش ( $\Delta$ ) و رفتار رئولوژیکی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

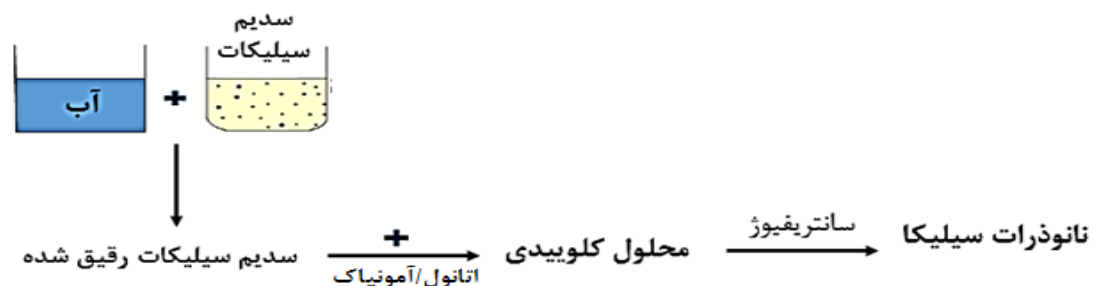
### روش انجام آزمایش

در این پژوهش سدیم سیلیکات با pH اولیه ۱۱/۵ به عنوان پیش ماده برای تولید نانوذرات سیلیکا مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از محلول آمونیاک ۳۳٪ و سولفوریک اسید ۹۸٪ جهت کنترل pH و اتانول ۹۰٪ به عنوان کاتالیزور واکنش استفاده گردید که از شرکت مرک تهیه شدند. جهت سنتز در محیط قلیایی، ابتدا آب دیونیزه و سدیم سیلیکات با نسبت های حجمی مختلف (۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۷ :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) مطابق با جدول (۱) با هم ترکیب شده و به مدت بیست دقیقه روی هم زن مغناطیسی تحت هم زدن پیوسته قرار گرفتند تا یک محلول رقیق همگن حاصل شود. محلول سدیم سیلیکات رقیق شده به صورت قطره قطره به مخلوط اتانول و آمونیاک با درصدهای حجمی مختلف (۳، ۱/۵، ۱ :  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$ ) افزوده شد. محلول حاصل به مدت دو ساعت در دمای اتاق تحت هم زدن پیوسته قرار گرفت تا یک محلول کلوییدی سفید رنگ ایجاد گردد که به منظور جداسازی نانوذرات سیلیکا از آن از سانتریفیوژ استفاده گردید. نانوذرات حاصل چندین مرتبه توسط سانتریفیوژ با آب دیونیزه شسته شده و نهایتاً به مدت ۲۴ ساعت درون آن با دمای ۶۰ درجه خشک شدند. شکل (۲) به طور شماتیک مراحل سنتز نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد.

اولیه تشکیل می‌شوند. فرایند ژل شدن توسط تعامل همزمان واکنش‌های هیدرولیز و کندانسیون صورت می‌پذیرد [۱۷]. فاکتورهای زیادی مانند دما، غلظت، فشار و pH بر فرایند ژل شدن و رسوب‌گذاری تاثیرگذار هستند [۱۸]. آنالیز رئولوژیکی چند فرکانسی به طور دقیقی زمان ژل شدن را تعیین می‌نماید [۱۹].

اغلب تحقیقاتی در زمینه سنتز نانوذرات سیلیکا انجام شده است بر سنتز ذرات در محیط اسیدی و با حضور نمک متمرکز شده‌اند [۲۰-۲۲]، در حالی که پژوهش‌های محدودی بر روی سنتز سیلیکا با استفاده از پیش ماده سدیم سیلیکات در محیط قلیایی و در حضور آمونیاک صورت گرفته است. از جمله پژوهش‌های انجام شده در زمینه مذکور می‌توان به تحقیق انجام شده توسط ذوالفقار و همکارانش [۹] اشاره کرد که در این پژوهش، مورفولوژی نانوذرات سیلیکای سنتز شده در محیط قلیایی با حضور اتانول و محلول آمونیا مورد ارزیابی قرار گرفته است.

در تحقیق حاضر نیز سنتز نانوذرات سیلیکا توسط پیش ماده سدیم سیلیکات تحت شرایط قلیایی در حضور محلول آمونیاک و همچنین در شرایط اسیدی توسط سولفوریک اسید بررسی شده است. سپس تأثیر نسبت‌های مختلف اتانول و آمونیاک و غلظت سدیم سیلیکات در مخلوط روی پایداری کلئید حاوی ذرات سیلیکا و همچنین مورفولوژی و اندازه ذرات سیلیکای حاصل بحث شده‌است. لازم به ذکر است که در این تحقیق بر خلاف پژوهش‌های قبلی نظیر تحقیق انجام شده توسط ذوالفقار و همکارانش [۹]، تأثیر نسبت های حجمی بزرگتر اتانول به آمونیاک (آمونیاک کمتر) در سنتز نانوذرات و کلئید سیلیکا و ذرات سیلیکا مورد ارزیابی قرار گرفته است تا محصولات حاصل به منظور کاربردهای صنعتی نیز به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشند. در ادامه به منظور مقایسه، سنتز نانوذرات سیلیکا تحت شرایط اسیدی نیز صورت گرفته و خواص شیمیایی آن با روش سنتز قلیایی مقایسه شده



شکل (۲) شماتیک مراحل سنتز نانوذرات سیلیکا

جدول (۱) شرایط سنتز نمونه‌های مختلف

شماره آزمایش	EtOH/NH <sub>3</sub> (%Vol)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O(%Vol)
محلول (۱)	۱	۰/۰۷
محلول (۲)	۱	۰/۱
محلول (۳)	۱	۰/۲
محلول (۴)	۱/۵	۰/۰۷
محلول (۵)	۱/۵	۰/۱
محلول (۶)	۱/۵	۰/۲
محلول (۷)	۳	۰/۰۷
محلول (۸)	۳	۰/۱
محلول (۹)	۳	۰/۲

image-J میانگین اندازه ذرات اندازه‌گیری شد. با استفاده از طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) درصد ترکیب شیمیایی مختلف موجود در نمونه‌های پودری نانوذرات سیلیکای سنتز شده قبل و بعد از شستشو مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین در این پژوهش به منظور حصول اطمینان از تشکیل ترکیب شیمیایی سیلیکا طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) توسط دستگاه Bruker-Tensor II روی پودرها انجام شد، طول موج پرتوی تاییده شده به نمونه پودر سیلیکا در این آزمون در محدوده  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$  قرار داشت. خواص روتولژیکی بلافاصله پس از آماده‌سازی محلول سیلیکا در شرایط اسیدی توسط رئومتر Anton Paar Rheometer MCR-302 صورت گرفت. مدول‌های الاستیک ( $G'$ ) و ویسکوز ( $G''$ ) توسط روبش زمان در فرکانس‌های ثابت  $0.5, 1, 3, 10$  و  $30 \text{ Hz}$  و کرنش  $0.3\%$  در دمای  $27^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری گردید.

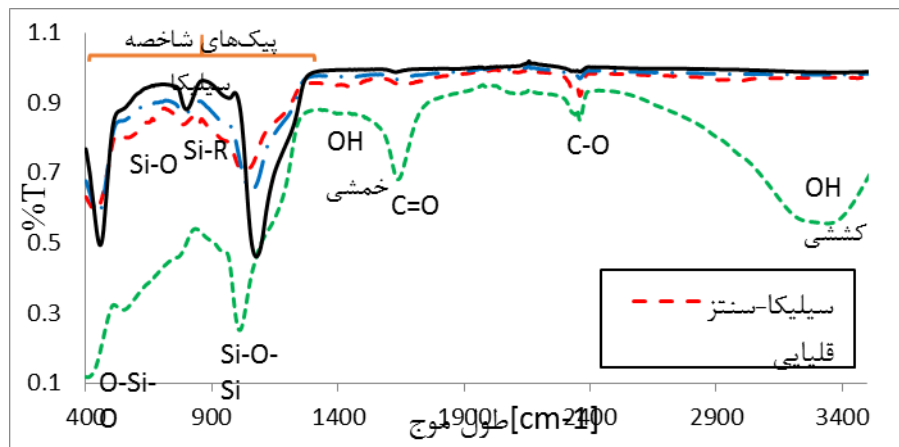
پیوندهای Si-O و Si-R می‌باشند. همچنین پیک مشاهده شده در طول موج حدود  $500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان پیوند O-Si-O می‌باشد [۲۴]. پیک‌های مشاهده شده در طول موج  $1600 \text{ cm}^{-1}$  و  $2900 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به نوسان C=O و C-O می‌باشند که عموماً به دلیل عدم ایجاد خلاء با دقت بسیار بالا ایجاد می‌شوند. همچنین پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های  $1500 \text{ cm}^{-1}$  و  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باندهای خمشی و کششی OH می‌باشند که این پیک‌ها بدلیل وجود آب در نمونه محلول کلوئیدی به طیف اضافه شده‌اند.

در ادامه جهت سنتز اسیدی، سدیم سیلیکات و سولفوریک اسید با سرعت یکسان با یکدیگر مخلوط شدند. ابتدا ۱ میلی‌لیتر سدیم سیلیکات به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی تحت هم زدن پیوسته قرار گرفت. سپس سولفوریک اسید (۱M) به صورت قطره قطره به محلول سدیم سیلیکات جهت دستیابی به  $\text{pH}=6$  اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط تحت هم-زدن پیوسته قرار داده شد.

مورفولوژی نانوذرات سیلیکا توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cambridge-S320 با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلو ولت مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل نارسا بودن نمونه‌ها، پیش از تصویر برداری یک لایه نازک از طلا توسط دستگاه پوشش‌دهی Sputtering-NSC مدل DSR1 روی نمونه‌ها پوشش داده شد. پس از تصویربرداری از نمونه‌ها، با استفاده از نرم افزار پردازش تصویر

## نتایج و بحث

شکل (۳) طیف حاصل از آزمون FTIR نمونه‌های سنتز شده، محلول سیلیکا و یک نمونه تجاری از نانوذرات سیلیکا را نشان می‌دهد. با مقایسه طیف مربوط به نمونه پودری سنتز شده با نمونه تجاری تطابق بسیار خوبی قابل مشاهده است. همچنین با بررسی مراجع و آنالیز پیک‌ها، مشاهده می‌شود پیک‌های شاخصه مربوط به سیلیکا در طول موج‌های  $500 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1500 \text{ cm}^{-1}$  رخ می‌دهد [۲۳]. پیک مشخصه مشاهده شده در طول موج حدود  $1090-1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان متقارن پیوند Si-O-Si و جفت پیک‌های  $700 \text{ cm}^{-1}$  و  $800 \text{ cm}^{-1}$  مربوطه به



شکل (۳) طیف FTIR مربوط به محلول، پودر و سیلیکای تجاری

اتانول به آمونیاک یا افزایش آمونیاک، به طور مداوم کاهش می‌یابد. در مقابل، مورفولوژی ذرات در شرایط افزایش غلظت سدیم سیلیکات به صورت نامنظم درآمده و همچنین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. این امر با پژوهش‌های ذوالفقار و همکاران در تطابق می‌باشد [۹]. در مطالعات سیستم سنتز سیلیکا توسط پیش‌ماده TEOS گزارش شده است که افزایش مقدار آمونیاک باعث افزایش سرعت هیدرولیز و میعان و در نتیجه تشکیل ذرات با اندازه بزرگتر می‌شود [۲۳، ۲۵، ۲۶]. این درحالی است که در سیستم ارائه شده در پژوهش حاضر شامل واکنش سدیم سیلیکات رقیق شده به همراه آمونیاک و اتانول در محیط قلیایی، تاثیر مثبت افزایش آمونیاک در اندازه ذرات مشاهده می‌شود. بدیهی است با ثابت نگه داشتن مقدار آمونیاک و افزایش مقدار اتانول در سیستم حلال، اندازه ذرات سیلیکا افزایش می‌یابد، زیرا افزایش مقدار اتانول در سیستم، سبب پایین آمدن pH محلول شده که خود سبب کاهش بار سطحی ذرات سیلانول اولیه شده و آگلومره شدن آن‌ها را به دنبال دارد.

رقیق‌سازی سدیم سیلیکات با آب باعث کاهش اندازه مجتمع‌های سیلیسی در حلال می‌شود. در واقع آب، سبب تفکیک نمک به یون-های سدیم و سیلیکات می‌شود که در فرایند رسوب‌گذاری کاهش اندازه ذرات در کلوئید را به دنبال دارد [۲۷]. افزایش اتانول و آمونیاک به سدیم سیلیکات رقیق شده منجر به تشکیل ترکیبات میانی  $\text{Si}(\text{OH})_4$  می‌گردد که به دنبال آن توسط فرایند کندانسینون،  $\text{Si-O-Si}$  تشکیل می‌شود [۲۵، ۲۸]. در pH بالا با افزایش آمونیاک، تجمع ذرات اولیه به دلیل افزایش دافعه الکترواستاتیکی کاهش می‌یابد، بنابراین ذرات سیلیس با اندازه کوچک‌تر تولید می‌شوند. در مقابل، در pH پایین‌تر با افزایش

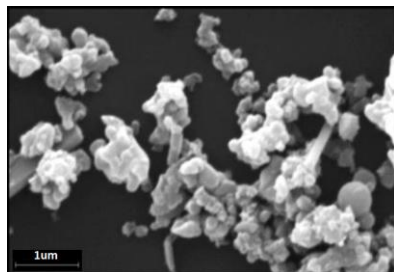
تصاویر (۴) الی (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نمونه‌های پودری ذرات سیلیکا سنتز شده در شرایط مختلف با نسبت‌های متفاوت (۳، ۱/۵، ۱ :  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$  و ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۷ :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت اتانول به آمونیاک اندازه ذرات بزرگتر می‌شود، به طوری که در شرایط ۰/۰۷ :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$  با افزایش نسبت  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$  از ۱ به ۳، اندازه ذرات از ۶۵ به ۳۹۰ نانومتر افزایش می‌یابد. این پدیده این گونه قابل توجیه است که کاهش نسبت اتانول به آمونیاک یا به عبارت دیگر افزایش میزان آمونیاک در محلول سبب بالا رفتن pH سیستم شده، و به تبع آن دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات سیلانول اولیه افزایش می‌یابد. بنابراین احتمال کمتری وجود دارد که با آگلومره شدن ذرات سیلانول اولیه، ذرات سیلیکای نهایی با اندازه بزرگتری ایجاد شوند. بنابراین غلظت آمونیاک تأثیر مثبتی بر کاهش اندازه نانوذرات سیلیکا دارد.

همچنین با افزایش غلظت محلول سدیم سیلیکات توسط افزایش نسبت سدیم سیلیکات به آب، اندازه ذرات افزایش و مورفولوژی نامنظم می‌گردد. در مقادیر ۱ :  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$ ، افزایش نسبت  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$  از ۰/۰۷ به ۰/۲ سبب افزایش اندازه ذرات از ۶۵ به ۱۳۰ نانومتر می‌گردد. در واقع می‌توان استنباط کرد که افزایش غلظت سدیم سیلیکات، افزایش نرخ واکنش هیدرولیز را به دنبال دارد که این پدیده سبب می‌شود ذرات سیلانول به وجود آمده ناشی از هیدرولیز بیشتر در کنار هم قرار گیرند و خوشه‌های اولیه بزرگتری ایجاد نمایند. بنابراین، بزرگ‌تر شدن مکان‌های اولیه جوانه زنی سبب می‌شود تا اندازه ذرات نهایی حاصل از سنتز بزرگ‌تر گردد.

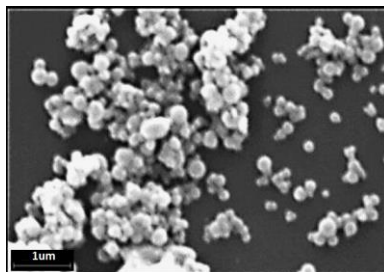
به طور کلی نتایج بررسی مطالعات میکروسکوپی مورفولوژی رسوب‌های سیلیکای ایجاد شده به طور شماتیک در شکل (۷) ارائه شده‌است. در حقیقت می‌توان مشاهده نمود که اندازه ذرات توزیع با کاهش نسبت

silica complexes

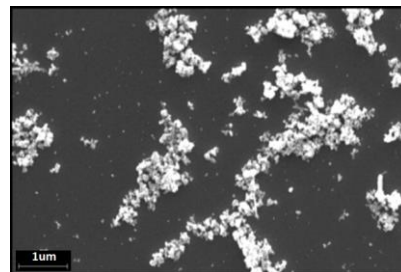
اتانول، دافعه الکترواستاتیک کاهش می‌یابد و ذرات اولیه به سرعت با اندازه بزرگ تشکیل می‌شوند [۲۹].



: ۳EtOH/NH<sub>3</sub>

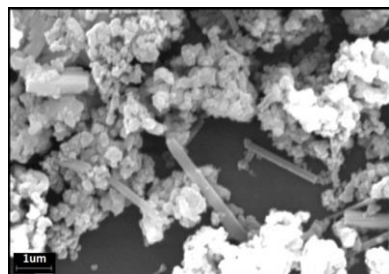


: ۱/۵ EtOH/NH<sub>3</sub>

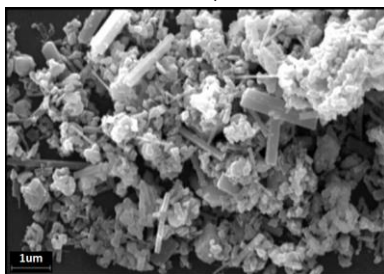


: ۱ EtOH/NH<sub>3</sub>

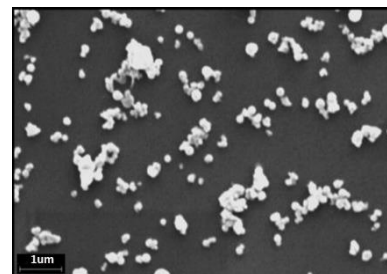
شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های پودری سنتز شده در شرایط ۰/۰۷ : Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O با افزایش نسبت EtOH/NH<sub>3</sub> از ۱ به ۳



: ۳EtOH/NH<sub>3</sub>

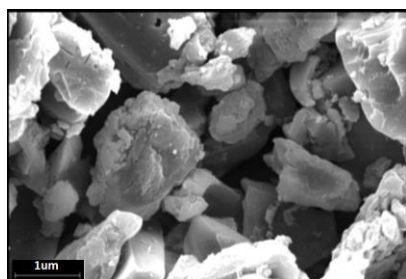


: ۱/۵ EtOH/NH<sub>3</sub>

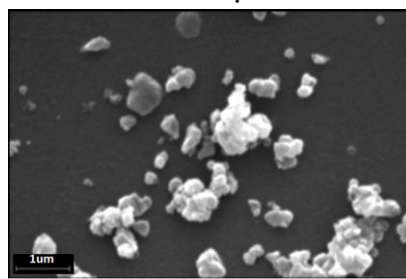


: ۱ EtOH/NH<sub>3</sub>

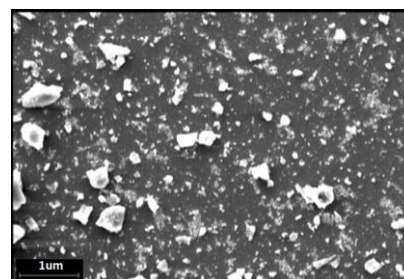
شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های پودری سنتز شده در شرایط ۰/۱ : Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O با افزایش نسبت EtOH/NH<sub>3</sub> از ۱ به ۳



: ۳EtOH/NH<sub>3</sub>

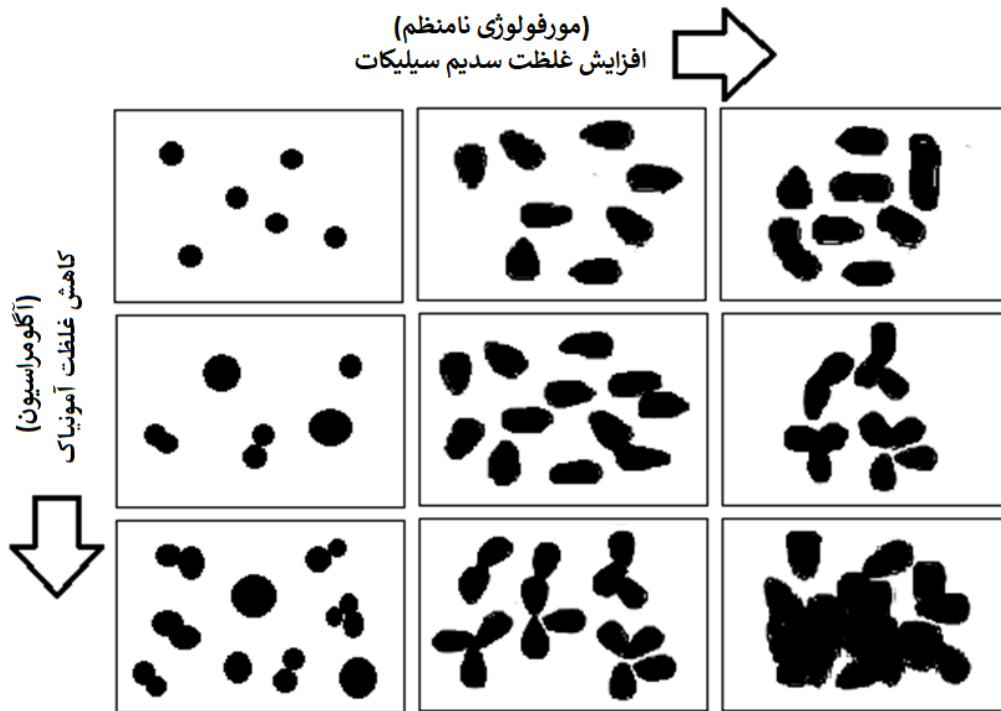


: ۱/۵ EtOH/NH<sub>3</sub>



: ۱ EtOH/NH<sub>3</sub>

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های پودری سنتز شده در شرایط ۰/۲ : Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O با افزایش نسبت EtOH/NH<sub>3</sub> از ۱ به ۳



شکل (۷) بررسی مورفولوژی رسوبات سیلیکای ایجاد شده با تغییر پارامترهای محلول اولیه

در جدول (۲) متوسط اندازه نانوذرات محاسبه شده از تصاویر میکروسکوپی و همچنین پایداری محلول‌های سنتز شده پس از یک ۲۴ ساعت ارائه شده‌اند. همانطور که شرح داده شد، رقیق‌سازی محلول سدیم سیلیکات و افزایش آمونیاک تأثیر مثبتی بر اندازه و مورفولوژی نانوذرات سیلیکا دارند. در حقیقت آگلومراسیون به واسطه اندازه کوچک ذرات رخ داده است و این یک تحلیل نسبی از اندازه ذرات است. در واقع اندازه گیری میانگین اندازه ذرات توسط تصاویر تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و با استفاده از نرم افزار پردازش تصویر image-J صورت پذیرفته است. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات مورفولوژی یکسانی ندارند و اشکال غیرکروی و میله ای در آن نیز وجود دارد و همچنین به شدت کلوخه‌ای هستند. همچنین بررسی دقیق نتایج نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذرات به ۶۵ و ۸۰ نانومتر می‌توان به کلئید پایدار دست یافت. در واقع عموماً پایداری محلول در شرایطی که نانوذرات اندازه کمتری دارند بیشتر می‌باشد، زیرا اندازه کوچک نانوذرات از ته نشینی آن‌ها جلوگیری می‌نماید.

جدول (۲) متوسط اندازه ذرات و پایداری محلول‌های سنتز شده پس از یک ۲۴ ساعت

شماره آزمایش	متوسط اندازه ذرات (nm)	پایداری محلول پس از ۲۴ ساعت
۱	۶۵	زیاد
۲	۲۸۵	زیاد
۳	۳۹۰	کم
۴	۸۰	زیاد
۵	۵۶۰	کم
۶	۶۱۰	کم
۷	۱۳۰	متوسط
۸	۷۳۰	متوسط
۹	۸۷۰	کم



از شستشو از ۸۴/۱۸ به ۸۷/۳۳٪ افزایش یافته است. افزایش حدود ۴٪ درصد سیلیکا به دلیل انحلال سدیم اکسید (Na<sub>2</sub>O٪) در آب است که سبب کاهش مقدار آن به میزان ۶۴/۴٪ می‌گردد.

درصد ترکیبات عنصری مختلف موجود در پودرهای سنتز شده قبل و بعد از شستشو توسط آزمون XRF اندازه‌گیری شدند که نتایج در جدول (۳) ارائه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود درصد سیلیکا (SiO<sub>2</sub>٪) پس

جدول (۳) نتایج حاصل از آزمون XRF

L.O.I	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
۱/۷۶٪	۱۴/۰۶٪	۸۴/۱۸٪

نانوپودر سیلیکا (روش سنتز قلیایی)

$$(G''(\omega) / G'(\omega))_{t=t_g} = \tan\left(\frac{\Delta\pi}{2}\right)$$

۴/۱۲٪	۸/۵۵٪	۸۷/۳۳٪	نانوپودر سیلیکا شسته شده (روش سنتز قلیایی)
-------	-------	--------	--

در نتیجه باتوجه به نسبت  $G''/G'$  در نقطه ژل شدن، توان واهلش ( $\Delta$ ) مطابق رابطه (۶) محاسبه می‌شود. در واقع طبق مدل کرامر [۳۵]، نقطه ژل شدن، نقطه‌ای است که در آن نسبت  $G''/G'$  مستقل از فرکانس می‌باشد. (۶)

فرآیندهای ژل شدن یا رسوب‌گذاری معمولاً شامل تشکیل سریع تعدادی از ذرات اولیه ناپایدار است که به سرعت به هم می‌پیوندند و برحسب شرایط شبکه ژل یا رسوب را تشکیل می‌دهند. به طور معمول ساختارهای تشکیل شده شامل شبکه‌های باز تصادفی با یک رابطه مقیاس‌گذاری می‌شوند که در آن بین اندازه و جرم آن‌ها رابطه برقرار می‌کند و با مفهوم فراکتال مشخص می‌شود [۳۶]. فاکتور بعد فراکتال ( $d_f$ ) تنها پارامتر ساده شده‌ای است که از طریق آن جرم خوشه‌ها به اندازه‌های خوشه‌ها مربوط می‌شود. با این حال، مقیاس‌بندی فراکتال مدل خوبی برای کلوخه‌های به اندازه کافی بزرگ است. در واقع، در فرآیند کلوخه‌ای شدن از ذرات اولیه آغاز می‌شود که سپس رشد می‌کنند و ساختار فراکتال کاملاً توسعه یافته را ایجاد می‌کنند [۳۷]. فضای سه بعدی، با استفاده از معادله خطی ناویر-استوک ارتباط بین توان واهلش ( $\Delta$ ) و بعد فراکتال ( $d_f$ ) محاسبه می‌شود که در رابطه (۷) ارائه شده‌است.

زمان ژل شدن با بررسی زمان انتقال سل-ژل توسط اندازه‌گیری برش نوسانی دامنه کوچک مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۳۰]. در روش تانگ [۳۱] محل تقاطع مدول‌های الاستیک ( $G'$ ) و ویسکوز ( $G''$ ) جهت تعیین زمان ژل شدن استفاده می‌شوند. وینتر و همکاران [۳۲] مدل واهلش توانی را جهت تعیین ناحیه انتقال سل-ژل ارائه نمودند که در رابطه (۴) ارائه شده است که در آن S فاکتور استحکام ژل و  $G(t)$  تابع تغییرات مدول می‌باشند. استحکام ژل به وزن مولکولی و انعطاف-پذیری زنجیره‌های مولکولی و همچنین چگالی اتصالات عرضی آن‌ها وابسته است. در شبکه‌هایی که از تعادل استوکیومتری تبعیت می‌کنند، مقدار توان واهلش ( $\Delta$ ) برابر با ۰/۵ است. در واقع در این سیستم‌ها، دو

$$G(t) = St^{-\Delta}, \quad 0 < \Delta < 1 \quad (4)$$

مونومر (به طور مثال A-A و B-B) طبق روابط استوکیومتری در تعادل می‌باشند. به بیان دیگر، نسبت واکنش گروه‌های واکنش‌گر ( $r = \frac{A}{B}$ ) مقداری برابر یا نزدیک به یک دارد [۳۳].

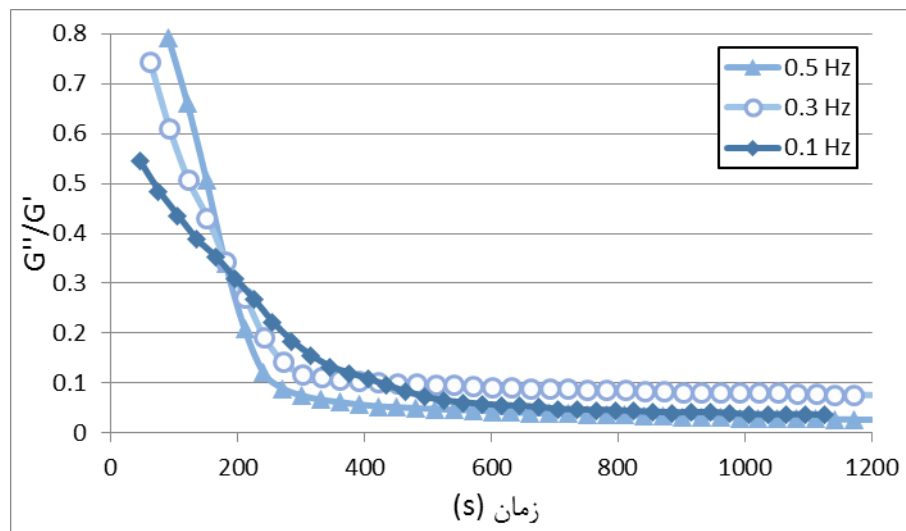
همچنین مدول‌های الاستیک ( $G'$ ) و ویسکوز ( $G''$ ) در نزدیکی نقطه انتقال سل-ژل به صورت تابعی از فرکانس مطابق رابطه (۵) قابل محاسبه است [۳۴].

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^\Delta, \quad \omega < 1/\lambda_0 \quad (5)$$

تعیین توان واهلش می‌گردد. نمودارهای تغییرات نسبت  $G''/G'$  به عنوان تابعی از زمان در فرکانس‌های مختلف (0.5، 0.3 و 0.1 Hz) در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. همانطور که قبلاً ذکر شد، تقاطع منحنی-های حاصل در فرکانس ثابت زمان ژل شدن را تعیین می‌کند که برابر با ۱۹۵ ثانیه می‌باشد.

$$d_f = \frac{5}{2} \left( \frac{2\Delta - 3}{\Delta - 3} \right) \quad (7)$$

در ادامه با استفاده از مدول‌های  $G'$  و  $G''$  به عنوان تابعی از زمان در فرکانس‌های مختلف می‌توان زمان ژل شدن و همچنین اطلاعات ساختاری را به دست آورد. علاوه بر این، کاهش نسبت  $G''/G'$  در  $t < t_{gel}$  به دلیل رفتار الاستیک ناشی از تشکیل خوشه‌ها باشد. در واقع در  $t = t_{gel}$  نسبت  $G''/G'$  وابسته به فرکانس نمی‌باشد که منجر به



شکل (۸) تغییرات نسبت  $G''/G'$  به عنوان تابعی از زمان در فرکانس‌های مختلف برای محلول حاصل از سنتز اسیدی در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد

کندانسیون تتراورتوسیلیکات با استفاده از تغییر کاتالیزور را مطالعه نمودند و بعد فراکتال همگرا به  $2/15$  را اندازه‌گیری نمودند. به همین ترتیب، پوتون و همکاران [۳۰] مقدار  $d_f$  برابر با ۲ را هنگام مطالعه خواص رئولوژیکی و فرآیند ژل شدن آلکوکسیدهای سیلیس گزارش کردند. نتیجه گرفته می‌شود که با وجود استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف جهت تشکیل ژل‌های سیلیس، بعد فراکتال گزارش شده در محدوده ۲-۲/۵ متغیر است. در حقیقت، مقایسه مقدر  $d_f$  اندازه‌گیری شده توسط رابطه آرنیوسی در تحقیق حاضر با داده‌های تجربی گزارش شده در تطابق خوبی می‌باشد.

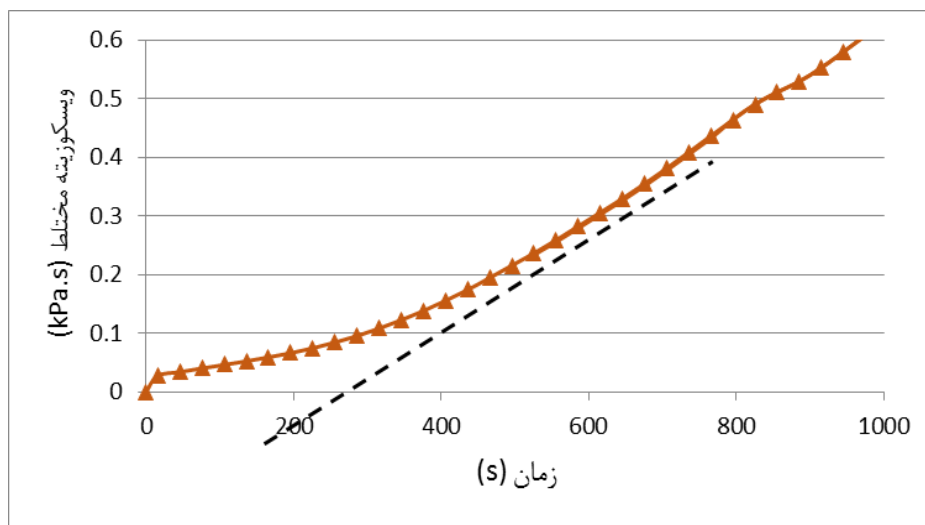
در پایان، بعد فراکتال ( $d_f$ ) مطابق معادله (۴) محاسبه شد. مقادیر اندازه‌گیری شده  $\Delta$  و  $d_f$  در جدول (۴) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که  $\Delta < \frac{1}{2}$  می‌باشد بنابراین سیستم سیلیکازل تعادل غیراستوکیومتری را دنبال می‌کند. در شرایطی که توان واهلش کوچک است، ژل حاصل عموماً صلب است [۳۸]. در واقع، اتصال عرضی ضعیف منجر به ایجاد ساختار دارای تراکم پایین می‌گردد، در این شرایط مقدار  $d_f$  کاهش و در نتیجه مقدار  $\Delta$  افزایش می‌یابد [۱۰]. نایر و همکاران [۳۹]، رشد محلول‌های پلیمری در شرایط هیدرولیز-

جدول (۴) مقادیر محاسبه شده توان واهلش ( $\Delta$ ) و بعد فراکتال ( $d_f$ )

بعد فراکتال ( $d_f$ )	توان واهلش ( $\Delta$ )	$G''/G'$ @ $t = t_{gel}$	$t_{gel}$ (s)
۲/۳۹	۰/۲۲	۰/۳۶	۱۹۵

$$|\eta^*| = \eta' + i\eta'' = \frac{1}{\omega} (G'^2 + G''^2)^{1/2} = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad (9)$$

به خوبی قابل درک است که وقتی فرآیند ژل شدن آغاز می‌شود، گرانیروی محلول به طور نمایی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، آزمایش های قبلی نشان دادند که محلول سیلیکا و خصوصیات سیلیکاژل به طور ناگهانی در نزدیکی نقطه ژل شدن تغییر می‌کنند [۴۲، ۴۳]. با بررسی جزئیات خواص رئولوژیکی، تغییرات ویسکوزیته به عنوان تابعی از زمان برای محلول آماده شده در pH=۶ و فرکانس ۰/۵ Hz در شکل (۹) گزارش شده است. مشاهده می‌شود که ویسکوزیته مختلط محلول در مرحله اولیه افزایش کمی دارد و سپس پس از یک دوره خاص، ویسکوزیته به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. توسط برون‌یابی ناحیه افزایشی خط روند منحنی ویسکوزیته در برابر منحنی زمان، تقاطع به دست آمده با محور افقی به عنوان نقطه ژل شدن (t<sub>gel</sub>) تعریف می‌شود و در حدود زمان ۲۰۰ ثانیه می‌باشد.



شکل (۹) تغییرات ویسکوزیته مختلط بر حسب زمان برای محلول حاصل از سنتر اسیدی در pH=۶ و فرکانس ۰/۵ Hz

### نتیجه گیری

سنتر نانوذرات سیلیکا توسط پیش ماده سدیم سیلیکات تحت شرایط قلبایی و اسیدی توسط دو ماده آمونیاک و سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با کاهش نسبت اتانول به آمونیاک و کاهش غلظت سدیم سیلیکات، اندازه نانوذرات سیلیکا کاهش می‌یابد. نتایج مطالعات نشان داد که با تغییر در نسبت آمونیاک و اتانول می‌توان نه تنها امکان کنترل اندازه ذرات وجود دارد بلکه می‌توان مورفولوژی ذرات را نیز تغییر داد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت اتانول به آمونیاک اندازه ذرات بزرگتر می‌شود و در مقابل، مورفولوژی ذرات با

همچنین ویسکوزیته مختلط ( $\eta^*$ ) را می‌توان با استفاده از مقادیر  $G'$  و  $G''$  توسط روابط (۸) و (۹) به دست آورد [۴۰]. مدول برشی مختلط ( $G^*$ ) شامل مقادیر حقیقی و موهومی مدول برشی است. علاوه بر این،  $\eta^*$  ویسکوزیته برشی مختلط را نشان می‌دهد که شامل قسمت حقیقی ( $\eta'$ ) و موهومی ( $\eta''$ ) می‌باشد. مشاهده می‌شود که مقادیر  $\eta^*$  به طور معکوس با فرکانس اعمال شده ( $\omega$ ) در ارتباط است. در واقع، در شرایط پخت یکسان، با افزایش  $\omega$ ، مقدار  $G''$  افزایش می‌یابد، در حالی که  $\eta''$  روند کاهشی دارد می‌یابد [۴۱]. بنابراین، طبق معادله (۹)، همانطور که در شکل (۹) نشان داده شد است، مقادیر ویسکوزیته مختلط (kPa.s) با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد.

$$|G^*| = G' + iG'' \quad (8)$$

افزایش غلظت سدیم سیلیکات به صورت نامنظم درآمده و همچنین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. در حقیقت افزایش اتانول و آمونیاک به سدیم سیلیکات رقیق شده منجر به تشکیل ترکیبات میانی  $Si(OH)_4$  می‌گردد که به دنبال آن توسط فرایند کندانسینون،  $Si-O-Si$  تشکیل می‌شود. در pH بالا با افزایش آمونیاک، تجمع ذرات اولیه به دلیل افزایش دافعه الکترواستاتیک کاهش می‌یابد، بنابراین ذرات سیلیس با اندازه کوچک‌تر تولید می‌شوند. در مقابل، در pH پایین‌تر با افزایش اتانول، دافعه الکترواستاتیک کاهش می‌یابد و ذرات اولیه به سرعت با اندازه بزرگ تشکیل می‌شوند. از طرفی، افزایش غلظت سدیم سیلیکات،

افزایش نرخ واکنش هیدرولیز را به دنبال دارد که این پدیده سبب می‌شود ذرات سیلانول به وجود آمده ناشی از هیدرولیز بیشتر در کنار هم قرار گیرند و خوشه‌های اولیه بزرگتری ایجاد نمایند. بنابراین، بزرگ‌تر شدن مکان‌های اولیه جوانه زنی سبب می‌شود تا اندازه ذرات نهایی حاصل از سنتز بزرگ‌تر گردد. در نهایت در شرایط (۱: EtOH/NH<sub>3</sub>) و (۰/۰۷: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) می‌توان به محلول کلوئیدی پایدار حاوی نانوذرات با اندازه ۶۵ نانومتر دست یافت. آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تشکیل شبکه سیلیس را تأیید کرد و توسط طیف

سنجی فلورسانس پرتو ایکس خلوص ذرات ۸۷/۳۳٪ اندازه‌گیری شد. همچنین زمان ژل شدن (t<sub>gel</sub>) سیلیکاژل حاصل در شرایط اسیدی توسط آزمون روبش زمان در فرکانس ثابت (۰/۵، ۰/۳، و ۰/۱) مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روابط بررسی نقطه ژل شدن، مقادیر توان واهلش (Δ) برابر با ۰/۲۲ و بعد فراکتال (d<sub>f</sub>) برابر با ۲/۳۹ اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهند، تعادل غیراستوکیومتری بر سیستم حاضر حاکم است.

## References

1. Qhobosheane, M., Qhobosheane, M., Santra, S., Zhang, P., & Tan, W., Biochemically functionalized silica nanoparticles. *Analyst*, 2001. 126(8): p. 1274-1278.
2. Rao, K.S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K., & Makino, K., A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 2005. 289(1): p. 125-131.
3. Tadros, T.F., *Basic Principles of Formulation Types*. Vol. 2. 2018: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
4. Ilyin, S. O., Arinina, M. P., Malkin, A. Y., & Kulichikhin, V. G., Sol-gel transition and rheological properties of silica nanoparticle dispersions. *Colloid Journal*, 2016. 78(5): p. 608-615.
5. Singh, L. P., Bhattacharyya, S. K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., & Ahalawat, S., Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in colloid and interface science*, 2014. 214: p. 17-37.
6. Rahman, I.A. and V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012. 2012.
7. Dabbaghian, M., Babalou, A. A., Hadi, P., & Jannatdoust, E., A parametric study of the synthesis of silica nanoparticles via sol-gel

precipitation method. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010. 6(2): p. 104-113.

8. Weichold, O., B. Tigges, M. Bertmer, & M. Möller, A comparative study on the dispersion stability of aminofunctionalised silica nanoparticles made from sodium silicate. *Journal of colloid and interface science*, 2008. 324(1-2): p. 105-109.

9. Zulfiqar, U., T. Subhani, and S.W. Husain, Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016. 77(3): p. 753-758.

۱۰. م. محمدی، ح. خرسند، "سنتز نانوسیلیکا به روش رسوب-گذاری با کاربرد عوامل فعال‌کننده سطحی"، *مجله مواد نوین*، جلد ۱، شماره ۳، ص ۷۴-۶۳، بهار ۱۳۹۰.

11. Musić, S., N. Filipović-Vinceković, and L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*, 2011. 28(1): p. 89-94.

12. Sarawade, P. B., J.K. Kim, A. Hilonga, & H.T. Kim, Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process. *Solid State Sciences*, 2010. 12(5): p. 911-918.

13. Iler, K.R., *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*, 1979.

14. Jafarzadeh, M., I. Rahman, and C. Sipaut, Synthesis of silica nanoparticles by modified sol-gel process: the effect of mixing modes of the reactants and drying techniques. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009. 50(3): p. 328-336.
15. Acosta, E.J., S.O. Gonzalez, and E.E. Simanek, Synthesis, characterization, and application of melamine-based dendrimers supported on silica gel. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005. 43(1): p. 168-177.
16. Milea, C., C. Bogatu, and A. Duta, The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, 2011. 4(1): p. 59.
17. Baumer, R.E. and M.J. Demkowicz, Glass transition by gelation in a phase separating binary alloy. *Physical review letters*, 2013. 110(14): p. 145502.
18. Perry, C.C., Silicification: the processes by which organisms capture and mineralize silica. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2003. 54(1): p. 291-327.
19. Dörr, D., U. Kuhn, and V. Altstädt, Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique. *Polymers*, 2020. 12(4): p. 855.
20. Isobe H, Utsumi S, Yamamoto K, Kanoh H, Kaneko K. Micropore to macropore structure-designed silicas with regulated condensation of silicic acid nanoparticles. *Langmuir*. 2005 Aug 16;21(17):8042-7.
21. Shi X, Xu S, Lin J, Feng S, Wang J. Synthesis of SiO<sub>2</sub>-polyacrylic acid hybrid hydrogel with high mechanical properties and salt tolerance using sodium silicate precursor through sol-gel process. *Materials Letters*. 2009 Feb 28;63(5):527-9.
22. Okabe A, Fukushima T, Ariga K, Niki M, Aida T. Tetrafluoroborate Salts as Site-Selective Promoters for Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Silica. *Journal of the American Chemical Society*. 2004 Jul 28;126(29):9013-6.
23. Wang, X. D., Shen, Z. X., Sang, T., Cheng, X. B., Li, M. F., Chen, L. Y., & Wang, Z. S., Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of colloid and interface science*, 2010. 341(1): p. 23-29.
24. Duran, A., Serna, C., Fornes, V., & Navarro, J. F., Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986. 82(1-3): p. 69-77.
25. Godoi, R. H. M., Fernandes, L., Jafelicci Jr, M., Marques, R. C., Varanda, L. C., & Davolos, M. R., Investigation of the systems silica and silica containing chromium in alcohol medium. *Journal of non-crystalline solids*, 1999. 247(1-3): p. 141-145.
26. Rahman, I., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R., & Chee, C. K., An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007. 294(1-3): p. 102-110.
27. Tognonvi, M.T., Massiot, D., Lecomte, A., Rossignol, S., & Bonnet, J. P., Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined <sup>29</sup>Si NMR and SAXS studies. *Journal of colloid and interface science*, 2010. 352(2): p. 309-315.
28. Zulfiqar, U., T. Subhani, and S.W. Husain, Towards tunable size of silica particles from rice husk. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015. 429: p. 61-69.
29. Wang, J., Sugawara-Narutaki, A., Fukao, M., Yokoi, T., Shimojima, A., & Okubo, T., Two-phase synthesis of monodisperse silica nanospheres with amines or ammonia catalyst and their controlled self-assembly.

- ACS applied materials & interfaces, 2011. 3(5): p. 1538-1544.
30. Ponton, A., S. Warlus, and P. Griesmar, Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides. *Journal of colloid and interface science*, 2002. 249(1): p. 209-216.
31. Tung, C.Y.M. and P.J. Dynes, Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982. 27(2): p. 569-574.
32. Winter, H.H., Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G'$ - $G''$  "crossover? *Polymer Engineering & Science*, 1987. 27: p. 1698-1702.
33. Du, C. and R.J. Hill, Linear viscoelasticity of weakly cross-linked hydrogels. *Journal of Rheology*, 2019. 63(1): p. 109-124.
34. Mason, T.G., Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation. *Rheologica acta*, 2000. 39(4): p. 371-378.
35. Nöbel, S., Hahn, C., Hitzmann, B., & Hinrichs, J., Rheological properties of microgel suspensions: Viscoelastic modelling of microstructural elements from casein micelles to fermented dairy products. *International Dairy Journal*, 2014. 39(1): p. 157-166.
36. Abdulrazzaq, O.A., Saini, V., Bourdo, S., Dervishi, E., & Biris, A. S., *Particulate Science and Technology: An International Journal*. Volume, 2010. 31: p. 427-442.
37. Lattuada, M., H. Wu, and M. Morbidelli, A simple model for the structure of fractal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. 268(1): p. 106-120.
38. Ishida, H. and T. Agag, *Handbook of benzoxazine resins*. 2011: Elsevier.
39. Nair, B.N., T. Okubo, and S.-i. Nakao, Structure and separation properties of silica membranes. *Membrane*, 2000. 25(2): p. 73-85.
40. Abedali, A.H., Predicting complex shear modulus using artificial neural networks. *Journal of Civil Engineering and Construction Technology*, 2015. 6(3): p. 15-26.
41. Park, S.J., M.K. Seo, and J.R. Lee, Relationship between viscoelastic properties and gelation in the epoxy/phenol-novolac blend system with N-benzylpyrazinium salt as a latent thermal catalyst. *Journal of applied polymer science*, 2001. 79(12): p. 2299-2308.
42. Kim, S.-Y., D.-G. Choi, and S.-M. Yang, Rheological analysis of the gelation behavior of tetraethylorthosilane/vinyltriethoxysilane hybrid solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002. 19(1): p. 190-196.
43. Quang, D.V., Kim, J. K., Park, J. K., Park, S. H., Elineema, G., Sarawade, P. B., & Kim, H. T., Effect of the gelation on the properties of precipitated silica powder produced by acidizing sodium silicate solution at the pilot scale. *Chemical engineering journal*, 2012. 209: p. 531-536.