

## مقاله پژوهشی

## ارزیابی ساختار و مشخصه‌یابی نانوسیلیکا آئروژل تهیه شده به روش سل-ژل

فاطمه میرجلیلی<sup>۱</sup>، صاحبعلی منافی<sup>۲\*</sup>، الهه رجبی<sup>۲</sup> و بهزاد فروتن<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۲- دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۳- گروه داروشناسی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایرانشهر

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۷/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۹

## چکیده

در این تحقیق، نانوسیلیکا آئروژل با استفاده از فرآیند سل-ژل تهیه گردید. بدین منظور از تترا اتیل اورتوسیلیکات به عنوان ماده اولیه استفاده شد و در ادامه از اسید کلریدریک و محلول آمونیاک به عنوان دو کاتالیزور در دو مرحله استفاده گردید. نتایج نشان داد که بهترین زمان ژلاسیون ۷ روز و بهترین زمان برای خشک کردن ژل ۱۲ h و دمای °C ۶۰ می‌باشد. با توجه به بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری نشان داده شد که نمونه بدست آمده استفاده از محلول ان هگزان و اتانول دارای ساختار مطلوب تری می‌باشد و به ابعاد تخلخلی ریزتری دست یافته است که نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی تولید سیلیکا آئروژل با تخلخل‌هایی در حد نانو را تایید نمود. نتایج XRD نشان داد که سیلیکا آئروژل تولیدی دارای ساختار آمورف می‌باشد. نتایج FTIR نشان داد پیک جذب در  $2980\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای خمشی  $\text{CH}_3$  می‌باشد. نتایج آنالیزهای حرارتی نشان داد که سیلیکا آئروژل تولیدی تا دمای °C ۳۵۰ پایدار بوده و در دماهای بالاتر از این دما خاصیت آبدوستی پیدا می‌کند. بنابراین با عملیات حرارتی نمونه سیلیکا آئروژل در دماهای بالاتر از این دما می‌توان به سیلیکا آئروژل آبدوست با ساختار مستحکم تر دست یافت.

واژه‌های کلیدی: نانوسیلیکا آئروژل، سل-ژل، میکروسکوپ نوری/الکترونی، آبدوست.

## ۱- مقدمه

دارا می‌باشند. در بین این ترکیبات، سیلیکا آئروژل‌ها با تخلخل بالا، مساحت سطحی قابل توجه، حجم منافذ، چگالی بسیار کم مشخص و با تعداد زیادی گروه سیلانول روی سطح پوشانده می‌شوند. سیلیکا آئروژل‌ها را می‌توان به موادی با پایین‌ترین چگالی نسبت به هر ماده شناخت. سیلیکا آئروژل‌ها مواد جامد متخلخلی هستند که خصوصیات منحصربفردی از خود نشان می‌دهند [۱]. این مواد در طول

امروزه کاربردهای دارویی حامل‌های میان متخلخل معدنی برای بهبود فرمولاسیون‌های حامل دارو توجه محققین را به خود جلب کرده است. آن‌ها مزایایی همچون ساختار منافذ باز، اندازه منافذ قابل تنظیم، شرایط ایجاد اصلاح سطح و پایداری تخلخل در طول pH فیزیولوژیکی و بدون تورم را

\* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a\_manafi@iaui-shahrood.ac.ir

پرشده با هوا می‌گردد که به آن آئروژل می‌گویند. آئروژل را می‌توان علاوه بر  $\text{SiO}_2$  از اکسیدهای دیگری نیز ساخت، از جمله اکسید تیتانیوم، آلومینیوم، زیرکونیم، اورانیوم و غیره؛ اما معروف‌ترین و پرکاربردترین آئروژل‌ها، سیلیکا آئروژل و کربن آئروژل هستند [۱۵].

نخستین آئروژل در سال ۱۹۳۱ میلادی شخصی به نام کیسلر با استفاده از محلول سیلیکات سدیم توانست از روش ژل تر تولید کند و سپس با قرار دادن آن در شرایط فوق بحرانی حلال داخل آن که الکل بود را خارج کرده و یک ماده شفاف با چگالی کم و منفذهای بسیار تولید نمود. در طول سه دهه بعد به دلیل نیاز به استفاده از تجهیزات گران‌قیمت جهت خروج حلال در شرایط فوق بحرانی میل به انجام تحقیقات روی آن بسیار کم شد [۱۶]. راثو و همکارانش یک نوع آئروژل با آبگریزی بالا و بسیار انعطاف‌پذیر را با پیش‌ران MTMS سنتز کردند [۱۷]. اخیراً بین و همکارانش با استفاده از ماده تقریباً ارزان‌قیمت پلی اتوکسی دی سیلوکسان صنعتی و همچنین پرفلوروآکلی سیلان به عنوان پیش‌ران نوع دیگری از آئروژل‌های آبگریز را سنتز کردند [۱۸]. الکوکی‌ها مواد گران‌قیمت و خطرناکی هستند که موجب جلوگیری از تجاری شدن آئروژل می‌گردند. این مواد علاوه بر اینکه گران‌قیمت‌اند موجب ایجاد خطرات جانی از جمله نایبایی (استفاده از TMOS) می‌گردند به همین خاطر در سال ۱۹۹۸، شوارتفگرو و همکارانش از محلول سیلیکات سدیم به عنوان منبع ارزان‌قیمت سیلیکا استفاده کردند [۱۹]. البته ابتدا کیسلر از این ماده استفاده کرده بود ولی با شرایط خشک کردن فوق بحرانی. امروزه بیشتر از سیلیکات سدیم در روش خشک کردن در فشار محیط استفاده می‌گردد.

اینارسراد و همکارانش خواص آئروژل‌های ساخته شده از انواع مختلفی از مواد پیش‌ران را بررسی کردند و دریافتند که استفاده از سیلیکات سدیم (آب شیشه) موجب ایجاد سفتی بیشتر و اندازه حفرات بزرگ‌تر می‌گردد که این امر موجب افزایش یکپارچگی سیلیکا آئروژل می‌گردد [۲۰]. اخیراً در تحقیقی جامع هوانگ و همکارانش بهترین نسبت مولی برای

دهه گذشته بطور گسترده‌ای در زمینه دارویی و پزشکی مانند داروسازی و مهندسی بافت استخوان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این ماده به دلیل داشتن اندازه ذرات یکسان با سطح زیاد، سهولت اصلاح خصوصیات شیمیایی سطحی، امکان عامل‌دار کردن سطح داخلی و خارجی آن بطور همزمان و حجم تخلخل زیاد می‌تواند داروها، پروتئین‌ها و بسیاری از مواد ژنتیکی را در بر گرفته و در محل موردنظر رها کنند [۲-۴]. پایداری حرارتی و شیمیایی این مواد در انتخاب آن‌ها به عنوان حامل مؤثر است. به علاوه این مواد این امکان را می‌دهند که گروه‌های عاملی متفاوت را بر روی آن‌ها قرار داده و به این طریق می‌توان گزینش‌پذیری و میزان جذب را افزایش داد [۵-۶]. آئروژل به عنوان یکی از محصولات روش سل-ژل یکی از جذاب‌ترین مواد جامد شناخته شده موجود در طبیعت است. این ماده پلیمری که سبک‌ترین ماده جامد شناخته شده جهان است، بسیار شفاف است و به آن "دود منجمد شده" نیز می‌گویند که به خاطر ظاهر ابرگونه و آبی‌رنگ آن است [۷]. آئروژل یک ماده متخلخل ویژه‌ای است که تخلخل‌های آن طبق تقسیم‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه ذرات سیلیکا آئروژل‌ها را در دسته مزوپوروس (قطر میان ۲ تا ۵۰ nm) قرار می‌دهد. ذرات تشکیل دهنده این ماده در ابعاد نانومتری هستند که در یک ساختار سه بعدی باهم پیوند دارند [۸-۱۰].

جهت ساخت آئروژل از فرآیند سل-ژل، ترکیبات آلی یا معدنی سیلیس‌دار در واکنش‌های شیمیایی هیدرولیز و پلیمریزاسیون شرکت می‌کنند و تشکیل ژل  $\text{SiO}_2$  (سیلیکا) می‌کنند. این مخلوط در ابتدای واکنش به صورت مایع است و در حین پیش رفتن واکنش پلیمریزاسیون ویسکوزتر می‌گردد. هنگامی که واکنش به پایان می‌رسد، محلول سیالیت خود را از دست می‌دهد و کم‌کم تبدیل به یک ژل یکپارچه می‌گردد. این ژل متشکل است از یک شبکه سه‌بعدی از  $\text{SiO}_2$  که از مایع پر شده است [۱۱-۱۴].

پس از طی یک فرآیند خشک کردن ویژه، مایع از شبکه ژل خارج شده و شبکه تبدیل به یک ساختار سه‌بعدی  $\text{SiO}_2$

بررسی زمان، دما، نسبت مولی و کاتالیزورهای متفاوت به بهینه ترین شرایط جهت تولید سیلیکا آئروژل دست پیدا کرد.

## ۲- فعالیت های تجربی

مواد اولیه ای که در این پژوهش جهت تولید سیلیکا آئروژل انتخاب و استفاده شد به شرح زیر می باشد:

- ماده اولیه برای تهیه ژل سیلیکا، تترا اتیل اورتوسیلیکات ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) است که از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. از محلول اسید کلریدریک (HCl، مرک، ۹۸٪) به عنوان کاتالیزور اسیدی و محلول آمونیاک ( $NH_4OH$  یک مولار به عنوان کاتالیزور بازی استفاده شد. حلال ها مورد استفاده شامل اتانول ( $C_2H_5OH$ , Ethanol absolute) و هگزان نرمال (N-Hexan,  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ ) با خلوص ۱۰۰٪ (مرک آلمان) می باشند که در مرحله تعویض حلال استفاده شدند. همچنین از عامل اصلاح سطح تترا متیل کلرو سیلانز (مرک آلمان) استفاده گردید. تهیه آئروژل شامل تهیه، ۱- سل و ژلاسیون، ۲- پیرسازی ژل، ۳- تعویض حلال و ۴- اصلاح سطح، ۵- خشک کردن و ۶- تهیه سل و ژلاسیون می باشد [۲۱]. فرآیندهای سل-ژل دو مرحله ای (اسیدی-بازی) در این تحقیق مورد پژوهش مورد استفاده قرار گرفت که جهت سنتز ژل تر از تترا اتیل اورتوسیلیکات استفاده شده است. برای تهیه محلول سل از TEOS به عنوان ماده پیش ران جهت دستیابی به سیلیکا آئروژل هیدروفیلک استفاده شد. به نحوی که در ابتدا مواد اولیه تترا اتیل اورتوسیلیکات، اتانول و آب مقطر را به نسبت مولی ۱:۳:۱ با هم مخلوط و پس از آن کاتالیزور اسیدی که در این کار از اسید کلریدریک استفاده شد را به نسبت مولی ۰/۰۰۰۰۷ به محلول اولیه اضافه گردید. نسبت مولی که در این مرحله مورد استفاده قرار می گیرد عبارت است:

Ethanol: 0.002,  $H_2O$ : 10,  $NH_3OH$ : 2.6 mol

سپس محلول بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای محیط

$Na_2O/SiO_2$  را ۳/۳:۱ و بهترین درصد وزنی  $SiO_2$  در محلول سیلیکات سدیم را بین ۸-۴٪ گزارش کرده اند [۲۱]. مکنون در سال ۲۰۲۱ آئروژل را تهیه کرد و پیشرفت کاربرد آن در پوشش ها مورد بررسی قرار داد این بررسی به الهام بخشیدن دانشمندان و مهندسان به سمت مواد و فناوری های جدید آئروژل برای تقویت ساخت صنعتی مواد پیشرفته انعطاف پذیر کمک می کند [۲۲].

سیلیکا آئروژل به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت های دندان بوسیله امین اراغیا و همکارانش بوسیله روش سل-ژل تهیه گردید و بوسیله سیالون ها اصلاح سطحی شدند. مشاهده گردید اصلاح آئروژل ها هم ویژگی های شکست و هم ترشوندگی کامپوزیت ها را بهبود می بخشد. خصوصیات آئروژل های سنتز شده، درصد تخلخل ۷۷ درصد نشان داد، ارزیابی های مدول شکست و تجزیه و تحلیل فراکتوگرافی نشان داد که ساختار مزوپور پرکننده ها عمدتاً بر قدرت چسبندگی ماتریس پرکننده در همان محتوای پرکننده غالب است [۲۳]. آئروژل به عنوان عایق های حرارتی در دماهای بالا بوسیله فدیوخین و همکارانش در سال ۲۰۲۲ تهیه کردند نتایج نشان می دهد که آئروژل تولیدی دارای تمام ویژگی های ترموفیزیکی بهتری از فیبر بازالت می باشد که در حال حاضر بیشترین تولید صنعتی را دارا می باشد [۲۴]. فناوری تولید آئروژل ها بر پایه فرآیند شیمیایی بخودی خود نوظهور نیست و آنچه از اهمیت به سزایی برخوردار است، بهینه سازی فرآیند تولید سیلیکا آئروژل و توانایی تولید محصولات جدید از طریق روش های آسان و ارزان از جمله حامل های دارویی است. تلاش های بسیاری در جهت بهبود فرآیند تولید سیلیکا آئروژل به روش سل-ژل و یافتن راه حلی در جهت کاهش هزینه های تولید آن ارائه شده است، اما فاکتور مهم سنتز سیلیکا آئروژل به این روش، دانسیته مناسب، زمان ژلاسیون (زمان ژله ای شدن) و روش خشک کردن در محیط است که در طی این کار سعی می شود با استفاده از منابع اطلاعاتی موجود و همچنین با انجام آزمایش های متفاوت به بازه ای از اطلاعات دست یافت که با تغییر و

تخلخل آن پایین است و کاربردهای آن متفاوت از آئروژل است [۲۲-۲۰]. لذا چون هدف در پژوهش حاضر خشک کردن ژل در شرایط محیط بود بایستی بتوان از فشار موئینگی به طریقی پرهیز کرد تا به آئروژل نهایی دست یافت. به همین خاطر قبل از عملیات خشک کردن عملیات تعویض حلال اصلاح سطح بر ژل تر اعمال گردید. مطالعات نشان داده است که تعویض حلال نقش اساسی در ساختار نهایی دارد لذا سعی شد تا با تغییر متغیر، چندین پروسه برای تغییر حلال بررسی و با توجه به نتایج بهترین روند انتخاب گردد. بطور کلی سه سیکل هشت ساعته در نظر گرفته می شود و نمونه های تولیدی به ۵ دسته تقسیم می شوند (جدول ۱).

جدول ۱: پروسه های انتخابی برای تعویض حلال.

شماره نمونه	سیکل اول	سیکل دوم	سیکل سوم
۱	Ethanol: N-Hexan ۲:۱	Ethanol: N-Hexan ۱:۲	N-Hexan ٪۱۰۰
۲	Ethanol: N-Hexan ۲:۱	Ethanol: N-Hexan ۱:۲	N-Hexan ٪۱۰۰
۳	Ethanol: N-Hexan ۲:۱	Ethanol: N-Hexan ۱:۲	N-Hexan ٪۱۰۰
۴	Ethanol:N- Hexan ۲:۱	Ethanol:N- Hexan ۱:۲	N-Hexan ٪۱۰۰
۵	Ethanol: H <sub>2</sub> O ۲:۱	Ethanol: H <sub>2</sub> O ۱:۲	Ethanol ٪۱۰۰

در مرحله خشک کردن، حلال درون منافذ ژل از آن خارج می گردد. جهت جلوگیری از تخریب ساختار ژل، این مرحله از فرآیند در شرایط متفاوت و ویژه ای انجام می گیرد تا تنش موئینگی که مهمترین عامل تخریب شبکه است به حداقل برسد یا بطور کلی حذف گردد. در این پژوهش، خشک کردن در فشار محیط انجام شد، گرچه انتظار بدست آوردن سیلیکا آئروژل منعطف و یکپارچه را نبایستی داشت اما جهت کاربرد سیلیکا آئروژل موردنظر در حامل های دارویی، خواص مورد انتظار را به ما می دهد. برای خشک کردن نمونه ها

با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه هم زده شود. سعی گردید که درجه حرارت در طول مدت زمان مشخص کنترل شده و ثابت نگه داشته شود در نهایت pH محلول اندازه گیری و برابر ۴/۷ تنظیم گردید. در مرحله بعد کاتالیزور دوم یا محلول آمونیاک موردنظر اضافه گردید که برای این منظور و دست یافتن به محلول، در ابتدا بایستی مواد موردنظر را به نسبت مولی زیر باهم مخلوط کرده و به محلول اولیه اضافه گردید.

TEOS: 1, Ethanol: 3, H<sub>2</sub>O:1, HCl: 0.00007 mol

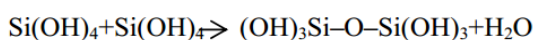
پس از اضافه کردن محلول فوق به محلول اولیه، محلول حاصل در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه بهم زده شد تا محلول نهایی بدست آید. پس از تهیه ژل آن را در محلول مادر پیر می کنند. تحقیقات نشان داده است که فرآیند پیرسازی موجب افزایش استحکام ژل می گردد و به موجب آن در مرحله خشک کردن انقباض یا آب رفتگی ژل به کمترین حد خود می رسد. این عمل موجب افزایش استحکام و بهبود خواص مکانیکی ژل می گردد. پس از انتقال محلول به قالب های موردنظر، زمان کافی جهت پیرسازی داده می شود که با توجه به مطالعات انجام شده این زمان در هر بررسی و با توجه به میزان مواد اولیه و نوع آن متفاوت می باشد از طرفی هرچه زمان پیرسازی بهتر انتخاب گردد ساختار آئروژل نهایی مطلوب تر خواهد بود [۲۲]. زمان پیرسازی برای ژل تولیدی در این پژوهش ۷ روز در نظر گرفته شد. علاوه بر این دمای پیرسازی نیز دمای محیط در نظر گرفته شد. پس از عملیات پیرسازی ژل تر دارای حفراتی پر از آب است. اگر ژل را در این حالت در شرایط فشار محیط خشک گردد، فشار بسیار زیاد موئینگی آب درون حفرات ژل که اندازه آن ها بسیار کوچک است موجب تخریب اسکلت ژل شده و انقباض ژل بسیار بالا بوده و عملاً تخلخل ها به حدی نمی رسد که بتوان ماده نهایی را آئروژل با خواص توضیح داده شده نامید. به چنین ماده ای زیروژل می گویند که بسیار متراکم تر از آئروژل بوده و درصد

گرفتند. بررسی‌های فازی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) مدل ۷۰۰۰ کشور ژاپن جهت تعیین کاهش کریستالیزه شدن یا تعیین حالت آمورف یا بی‌شکل فرمولاسیون جدید مورد استفاده قرار گرفته است. ایجاد حالت آمورف را می‌توان با تغییر در زاویه تفرق و یا گسترش و تقسیمات بعدی در پیک‌ها می‌توان فهمید. بر روی نمونه‌های آتروژل سنتز شده طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Spectrum ۱۰۰ آمریکا انجام گرفت. آنالیز حرارتی نمونه‌ها بوسیله آنالیز حرارتی همزمان (STA, Netzsch, Germany) از روش‌های بسیار پرکاربرد است. تلفیقی از گرماسنج تفاضلی یا DTA و آنالیز توزین حرارتی یا TGA را فراهم می‌آورد.

دستگاه توزین حرارتی TGA بطور مجزا، دارای یک ترازوی الکترونیکی حساس است که تغییرات وزن نمونه را برحسب تغییر جریان الکتریکی، در یک سیم پیچ اندازه‌گیری می‌کند. در آنالیز DTA، ماده تحت مطالعه و یک نمونه شاهد بی‌اثر باید تحت چرخه‌های حرارتی یکسان (یعنی همان برنامه سرمایش یا گرمایش) قرار گیرند. در این حین هرگونه اختلاف دما بین نمونه مورد آزمون و نمونه شاهد ثبت می‌گردد و در نهایت نمودار این اختلاف دمایی بر حسب زمان رسم می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، از ماده پیش‌ران تترا اتیل اورتوسیلیکات به عنوان ماده اولیه جهت تولید سیلیکا آتروژل استفاده شده و از روش تولید دو مرحله‌ای با حضور اسید کلریدریک در مرحله اول و محلول آمونیاک در مرحله دوم استفاده شد که فرمول انجام واکنش موردنظر به شکل زیر می‌باشد.



پس از انجام واکنش‌های فوق و فرآیند پلیمریزاسیون، تشکیل

به این روش در ابتدا نمونه‌ها را پس از خارج کردن از محلول بهبود دهنده سطح، درون آون با درجه حرارت  $60^\circ\text{C}$  قرار می‌گیرند. برای بررسی اثر زمان خشک کردن بر ساختار نهایی دو زمان ۱۲ و ۲۴ h جهت نگه داشتن نمونه درون آون انتخاب شد و نمونه‌ها پس از طی مدت زمان مشخص در آون، به کوره در دمای  $400^\circ\text{C}$  برای مدت زمان ۱ h ساعت منتقل شدند و پس از خارج کردن از کوره در شرایط محیط به آرامی سرد شدند (جدول ۲).

جدول ۲: پروسه‌های انتخابی برای تهیه نمونه‌های آتروژل و پخت در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۱ h.

شماره نمونه	زمان پیرسازی (روز)	تمویض محلول	اصلاح سطح	خشک کردن
۱	۷	Ethanol: N-Hexan	Ethanol: TMCS	$60^\circ\text{C}$ ۱۲ h
۲	۷	Ethanol: N-Hexan	Ethanol: TMCS	$60^\circ\text{C}$ ۲۴ h
۳	۷	Ethanol: N-Hexan	Ethanol: TMCS	$60^\circ\text{C}$ ۱۲ h
۴	۷	Ethanol: H <sub>2</sub> O	Ethanol: TMCS	$60^\circ\text{C}$ ۱۲ h
۵	۷	Ethanol: H <sub>2</sub> O	Ethanol: TMCS	$60^\circ\text{C}$ ۲۴ h

دانشیته بالک نمونه‌ها با آزمون ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای بدست آوردن درصد تخلخل و حجم حفرات از روابط زیر استفاده شد.

$$(1) \quad \text{درصد تخلخل} = [1 - \rho_b / \rho_{\text{SiO}_2}] \times 100$$

$$(2) \quad \text{حجم حفرات} = [1/\rho_b - 1/\rho_{\text{SiO}_2}]$$

که در این روابط  $\rho_b$ ،  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.19 \text{ g/cm}^3$  دانسیته بالک می‌باشد. نمونه‌های آتروژل ساخته شده پس از عملیات خشک کردن توسط میکروسکوپ نوری زایس آلمان مورد مطالعه قرار گرفتند. نمونه‌های آتروژل ساخته شده پس از عملیات خشک کردن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل EVO برند زایس آلمان مورد مطالعه قرار

آن‌ها متفاوت است، مشاهده می‌شود که در شکل ۱a ذرات

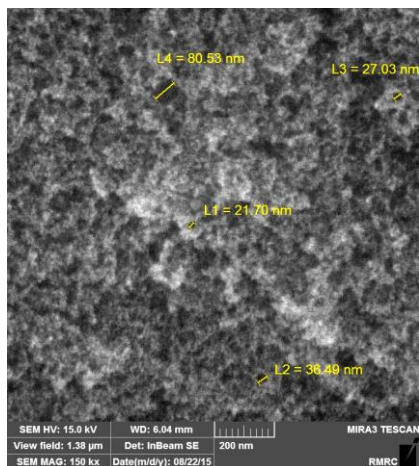
جدول ۳: خواص سیلیکا آتروژل تولیدی.

به صورت ابر جامد و سفید رنگ	شکل ظاهری
۰/۰۰۱-۰/۰۲۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب	دانسیته
۸۷-۹۱	درصد تخلخل
۴/۳-۳/۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم	حجم حفرات
۲۱-۳۶ نانومتر	اندازه متوسط حفرات

ریزدانه‌تر و تخلخل میان آن‌ها بیشتر است این در حالی است که در تصویر ۱c ذرات درشت‌تر و میزان تخلخل میان ذرات نسبت به شکل قبل کمتر می‌باشد (جدول ۳). این امر می‌تواند به دلیل تبخیر سریع آب از ساختار ژل در فرآیند خشک کردن باشد که انرژی زیادی آزاد کرده و این انرژی سبب ایجاد پیوند سطحی بین ذرات شده و ذرات درشت‌تر و میزان تخلخل‌ها تا حدی کاهش یافته است. بدیهی است که این امر در شکل ۱b,d نیز قابل مشاهده می‌باشد. با مقایسه شکل‌های (a,b) ۱ باهم و مقایسه شکل‌های (c,d) ۱ که در طی پروسه زمان خشک شدن متفاوت است مشاهده می‌شود که زمان ۱۲ ساعت ساختار ریزتری را به ما می‌دهد. گرچه تفاوت بسیار فاحشی دیده نمی‌شود و می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد اما از نظر رنگ و ظاهر نمونه تولیدی در بازه ۱۲h دارای ویژگی‌های بهتری نسبت به بازه زمانی ۲۴h می‌باشد. تصویر SEM از سیلیکا آتروژل تولیدی با استفاده از محلول آن هگزان و اتانول بعد از ۱۲h زمان خشک شدن در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به روند فوق و با توجه به بررسی تصاویر SEM نمونه دارای ساختار متخلخل و اسفنجی می‌باشد و می‌توان به ابعاد تخلخلی در حد نانو بتوان دست یافت که در شکل ۲ نشان داده شده است.

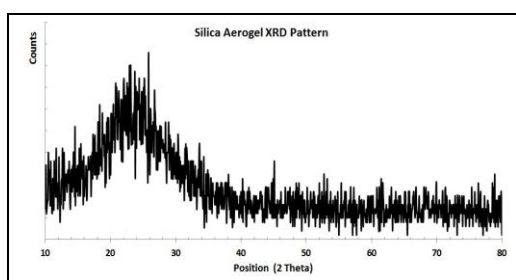
ساختار ژل و در نهایت خشک کردن در فشار محیط و در دمای پایین به سیلیکا آتروژل مورد هدف دست یافته شد.

در روند تولید این ماده دو فاکتور متغیر محلول تعویض حلال درون ساختار ژل و مدت زمان خشک کردن نمونه درون آون در نظر گرفته شد. برای بررسی اثر مدت زمان بر ساختار نهایی سیلیکا دو زمان ۱۲ و ۲۴h در نظر گرفته شد. از مقایسه نمونه‌های بدست آمده از فرآیند فوق به این نتیجه دست یافته شد که شکل ظاهری نمونه‌های تولیدی بسیار شبیه هم و اختلاف ناچیزی در ابعاد مشاهده می‌گردد؛ اما نکته قابل توجه اختلاف رنگ میان برخی از نمونه‌ها است. نمونه‌هایی که تعویض حلال در آن‌ها بوسیله آب و اتانول انجام گرفته سفیدتر بوده و ساختار متراکم‌تری را دارا هستند این در حالی است که نمونه‌هایی که در محلول آن هگزان و الکل تغییر حلال داده‌اند شبیه به ابر جامدی هستند که نسبت به نمونه‌های قبلی دارای شفافیت بیشتری می‌باشند. می‌توان متراکم بودن ساختار دسته اول از نمونه‌ها را به پیوند سطحی میان ذرات در حین خروج آب در ساختار دانست. علاوه بر این که ژل در حین خشک کردن در فشار محیط دچار انقباض خواهد شد در واقع فشار مویینگی در حین خشک شدن سبب به هم ریختن ساختار ژل و در نتیجه کاهش تخلخل‌ها می‌گردد به همین دلیل دانسیته این گروه از نمونه‌ها نسبت به گروه دوم کمی بیشتر است. از طرف دیگر با مقایسه نمونه‌هایی که در دو بازه زمانی متفاوت در آون قرار داشتند مشاهده می‌کنیم که نمونه‌هایی که مدت زمان ۱۲ ساعت برای خشک کردن در دمای ۶۰ °C قرار گرفتند دارای ساختار بهتری نسبت به نمونه‌های ۲۴ ساعت می‌باشند. بطور کلی با توجه به دانسیته و ساختار ظاهری بهترین سیکل زمانی است که از محلول آن هگزان و اتانول جهت تعویض حلال و مدت زمان ۱۲ ساعت جهت خشک کردن استفاده گردد. با مقایسه شکل‌های ۱ که در طی پروسه تولید آن‌ها محلول تعویض حلال برای



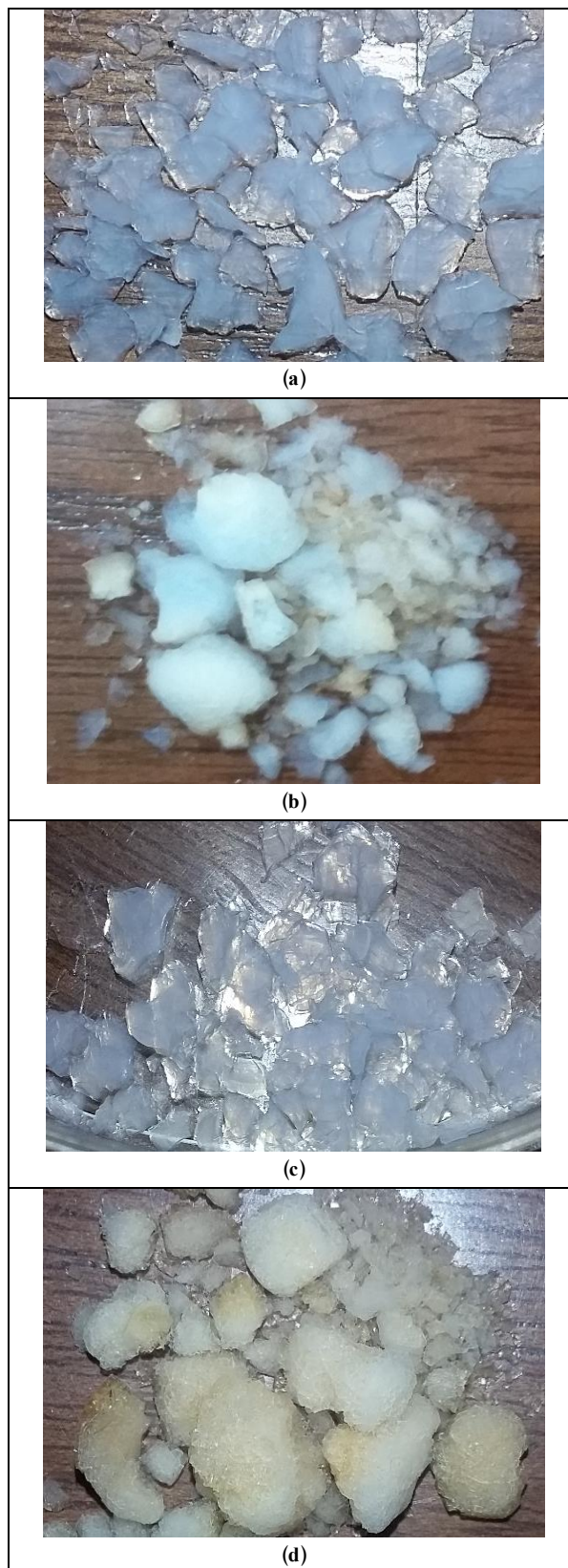
شکل ۲: تصویر SEM از سیلیکا آئروژل تولیدی.

همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات بسیار ریزدانه با تخلخل‌های منظم بین آن‌ها مشاهده می‌شود. این امر به دلیل تبخیر آب از ساختار ژل در فرآیند خشک کردن می‌باشد. همچنین اندازه نانوذرات در محدوده ۸۰-۲۰ nm می‌باشند. با توجه به دانسیته محاسبه شده و همچنین آنالیز تصاویر نوری نمونه‌های سیلیکا آئروژل تولیدی به این نتیجه دست یافته می‌شود که نمونه با پروسه تعویض حلال با آن هگزان و آب و همچنین مدت زمان خشک کردن ۱۲ ساعت بهترین نمونه در بین نمونه‌های تولیدی می‌باشد و آزمایش پراش اشعه ایکس بر روی این نمونه انجام شده است.



شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس سیلیکا آئروژل.

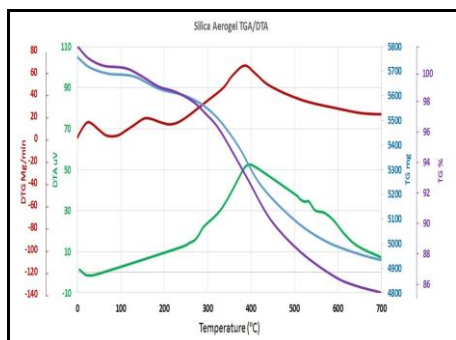
به دلیل اینکه سیلیکا آئروژل تولیدی دارای ساختار بی‌شکل یا آمورف می‌باشد و دارای ساختار کریستالی نیست لذا پیک‌های بلندی که نشان از ساختار کریستالی خاصی داشته باشد در این الگو قابل مشاهده نبوده و تنها یک پیک که به تپه آمورفی مشهور است در گستره ۳۰-۲۰ درجه قابل



شکل ۱: (a) نمونه سیلیکا آئروژل با محلول تعویض حلال ان هگزان و اتانول، (b) محلول تعویض حلال آب+اتانول، (c) زمان خشک کردن ۱۲ h و (d) زمان خشک کردن ۲۴ h.



شکل ۵ نمودار آنالیز حرارتی افتراقی و توزین حرارتی برای سیلیکا آتروژل تولیدی در محدوده دمای محیط تا  $700^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.

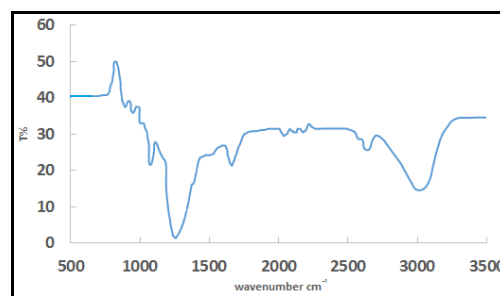


شکل ۵: نمودار آنالیز STA و توزین حرارتی سیلیکا آتروژل.

با توجه به منحنی‌های نشان داده شده در شکل فوق در ابتدا و تا دمای  $100^{\circ}\text{C}$  نزول منحنی و در نتیجه کاهش وزن مشاهده می‌گردد که این امر ناشی از تبخیر آبی است که در نمونه یا به دلیل پیوندهای مولکول‌های آب با سطح خارجی نمونه وجود داشته‌اند. مرحله دوم کاهش وزن در  $350^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد که مربوط به آبرگیری و تخریب این خاصیت در سیلیکا آتروژل است. در واقع در دماهای بالاتر از این دما، اکسید شدن گروه‌های اتیل که در واقع سبب آبرگیری شدن سیلیکا آتروژل بودند رخ داده است. با توجه به آنالیز حرارتی افتراقی پیک گرم‌زایی در این دما مشاهده می‌گردد. بطور کلی می‌توان گفت که سیلیکا آتروژل تولیدی تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  پایدار بوده و در دماهای بالاتر از این دما خاصیت آبدوستی پیدا می‌کند. پس با عملیات حرارتی نمونه سیلیکا آتروژل در دماهای بالاتر از این دما می‌توان به سیلیکا آتروژل آبدوست با ساختار مستحکم‌تر دست یافت [۲۶].

چندین مطالعه حامل‌های سیلیکا آتروژل در سیستم‌های دارورسانی را ارائه کرده‌اند. با توجه به نقش حاملی که دارو در آن تعبیه شده بهبود انحلال دارو (برای داروهای کم محلول در آب) و کنترل رهایش دارو، نانساختار سیلیکا آتروژل شرایط ذاتی خوبی برای در نظر گرفتن به عنوان حامل‌های دارورسانی دارد. در این زمینه اصلاح سطح

مشاهده است (شکل ۳). از مقایسه الگوی بدست آمده با الگوهای دیگر سیلیکا آتروژل تولیدی در فشار محیط دریافت می‌شود که میزان آمورف بودن نمونه تولیدی در حد مطلوبی می‌باشد. نتایج این تحقیق با نتایج الگوی پراش اشعه ایکس شوشتری و همکاران که در ناحیه  $25-20^{\circ}$  درجه یک پیک پهن مشاهده نمودند همخوانی کامل دارد [۲۵]. نتیجه آزمون طیف‌سنجی برای نمونه سیلیکا آتروژل در شکل ۴ آورده شده است. با بررسی این الگو مشاهده می‌گردد که پیک جذبی در  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای گروه هیدروکسیل می‌باشد. پیک‌های پهن مشاهده شده در  $470$ ،  $1385$ ،  $1100$  و  $1650\text{ cm}^{-1}$  بر را به پیوندهای خمشی O-Si-O و Si-O-Si و پیوندهای خمشی Si-H<sub>2</sub>O و Si-O-Si نسبت داد (شکل ۴).



شکل ۴: الگوی آنالیز طیف‌سنجی FTIR سیلیکا آتروژل.

علاوه بر این پیک جذبی در  $2980$  بر سانتی‌متر مربوط به پیوندهای خمشی CH<sub>3</sub> و پیک در  $868$  بر سانتی‌متر، نشان‌دهنده پیوندهای Si با CH<sub>3</sub> که می‌توان آن‌ها را به اصلاح سطحی ژل نسبت داد. یعقوب زلده و همکارانش بررسی‌هایی تهیه سیلیکا آتروژل با قیمت مناسب با استفاده از ماده اصلاح‌کننده تری‌متیل‌کلروسیلان انجام دادند. که وجود پیک‌ها در  $1260$  و  $2960$  بر سانتی‌متر مربوط به گروه‌های متیل را در سطح آتروژل می‌باشد را تایید کرد. از نتایج اصل از FTIR می‌توان نتیجه گرفت که در اصلاح سطحی نمونه، گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های متیل جایگزین می‌شود که گروه‌های متیل باعث آبرگیری نمونه می‌شوند [۲۶].



ساختار ریزتری را به ما می‌دهد و از نظر رنگ و ظاهر نمونه تولیدی در بازه ۱۲ h ساعت دارای ویژگی‌های بهتری نسبت به بازه زمانی ۲۴ ساعته می‌باشد. با توجه به روند فوق و با توجه به بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه سیلیکا آئروژل تولیدی با استفاده از محلول ان هگزان و اتانول بعد از ۱۲ h زمان خشک شدن به ابعاد تخلخلی در حد نانو بتوان دست یافت. با توجه به آنالیز FTIR انجام شده بر روی نمونه و مشخص شدن انواع پیوند در نمونه تولیدی می‌توان بدین امر دست یافت که فرآیند اصلاح سطح نیز به درستی انجام گرفته است. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد که سیلیکا آئروژل تولیدی تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  پایدار است و در دماهای بالاتر از این دما خاصیت آبدوستی پیدا می‌کند.

## مراجع

- [1] P. Rakesh, P. Nirvas, A. Purohit, M. Suthar, *International Journal of Chem Tech Research*, **1**, 2009, 1052.
- [2] S. Brinker, C.J. Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
- [3] S. Sakka, Handbook of Sol-gel Science and Technology, Chapter 1, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [4] V.A. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, 2006, 279.
- [5] P.B. Wagh, R. Begag, G.M. Pajonk, D. Haranath, *Materials Chemistry and Physics Journal*, **57**, 1999, 214.
- [6] L.A. Colon, Y. Guo, A. Fermier, *Journal of Analytical Chemistry*, **68**, 1996, 2753.
- [7] H. Ma, X. Zheng, X. Luo, Y. Yi, *Materials*, **11**, 2018, 214.
- [8] M.I. Vlasenkova, E.S. Dolinina, *Pharmaceutical Development and Technology*, **24**, 2019, 243.
- [9] X. Zhang, Z. Chen, J. Zhang, X. Ye, S. Cui, *Chemical Physics Letters*, **762**, 2021, 138127.
- [10] Z. Halim, M. Azizi, M. Yajid, H. Hamdan, *Silicon Journal*, **13**, 2021, 251.
- [11] V.V. Ganbavle, A.S. Kalekar, N. Harale, S. Patil, S. Dher, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **97**, 2021, 5.
- [12] J.L. Gurav, I.K. Jung, H.H. Park, E.S. Kang, D.Y. Nadargi, *Journal of Nanomaterials*, **2010**, 2010, 1.
- [13] Z. Shanyu, Z. Matthias, M. Koebel, W.J. Malfait, *Materials and Design Journal*, **193**, 2020, 108833.
- [14] K. Lee, D.B. Mahadik, V.G. Parale, H. Ho Park, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **57**, 2020, 1.
- [15] M.V. Khedkar, S.A. Jadhav, S.B. Somvanshi, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, *SN Applied Sciences*, **2**, 2020, 696.
- [16] S. Sert Çok, N. Gizli, *Ceramics International*, **46**, 2020, 27789.
- [17] V. Rao, E. Nilsen, M.A. Einarsrud, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **296**, 2001, 165.
- [18] Z. Bin, S. Jun, W. Yuehua, W. Guangming, N. Xingyuan, *Materials Science and Engineering C*, **27**, 2007, 1291.
- [19] M. Schmidt, F. Schwertfeger, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **225**, 1998, 364.
- [20] M. Einarsrud, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **225**, 1998, 1.

می‌تواند نقش مهمی را ایفا کند. سطح سیلیکا آئروژل به مقدار زیادی با گروه‌های سیلانول آزاد پوشانده شده است، که هیچ‌گزینه‌پذیری و میل ترکیبی عالی با گروه‌های عاملی مختلف در مولکول‌های دارو ندارند، بنابراین پیدا کردن راه‌حلی جهت موثر کردن گروه عاملی دارو مفید به نظر می‌رسد. اصلاح سیلیکا آئروژل برای کتوپروپن و ایوپروپن انجام شده است. تداخلات گروه عاملی با گروه‌های کربوکسیلیک اسید در کتوپروپن، ظرفیت بارگیری دارو را افزایش داده است. اصلاح کربوکسیلیک ماده سیلیکای میان متخلخل به دلیل فعالیت آن و امکان جذب کنترل شده و آزادسازی داروها با گروه‌های آمینی آزاد، توجه زیادی را در کاربردهای دارویی پیدا کرده است. داروی ضد التهاب سله کوکسیب، یک مهارکننده انتخابی سیکلواکسیژناز-۲ است که برای درمان درد، آرتروز و پولیپ‌های روده بزرگ استفاده می‌شود از زمانی که ارتباط بین این آنزیم و پیشرفت سرطان منتشر شد، سله کوکسیب به عنوان یک داروی پیشگام برای شیمی درمانی سرطان در نظر گرفته شد با این حال، سله کوکسیب حلالیت آب بسیار ضعیفی دارد ( $0.2 \pm 6/2$  میکروگرم در میلی‌لیتر)، که در هنگام تجویز خوراکی بر جذب آن تأثیر می‌گذارد. لذا می‌تواند کاندیدای خوبی برای بارگذاری روی سیلیکا آئروژل باشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

ساختار سیلیکا آئروژل مطلوب روندی است که در آن از TEOS به عنوان ماده پیش‌ران و اسید کلریدریک و محلول آمونیاک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. علاوه بر این بهترین زمان ژلاسیون ۷ روز و بهترین زمان برای خشک کردن ژل ۱۲ h و دمای  $60^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. نتایج نشان داد که استفاده از محلول ان هگزان و اتانول در نتیجه ساختار مطلوب‌تری را می‌دهد و زمان مناسب سیکل ۱۲ h می‌باشد. با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود که زمان ۱۲ ساعت

- [24] A.V. Fedyukhin, K.V. Strogonov, O.V. Soloveva, S.A. Solovev, I.G. Akhmetova, U. Berardi, M.D. Zaitsev, D.V. Grigorev, *Energies*, **15**, 2022, 7792.
- [25] M.Z. Shoushtari, N. Navazesh, *Iranian Journal of Physics Research*, **21**, 2021, 111.
- [26] A.R. Yaqubzadeh, A. Ahmadpour, T. Rohani-Bastami, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **447**, 2016, 307.
- [21] S. Hwang, H. Jung, S. Hyun, Y. Ahn, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **41**, 2007, 139.
- [22] B. Telay Mekonnen, W. Ding, H. Liu, S. Guo, X. Pang, Z. Ding, M. Seid, *Journal of Leather Science and Engineering*, **3**, 2021, 820.
- [23] A.I. Aminoroaya, R. Bagheri, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **125**, 2022, 104947.