

بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سیلیسی سنتز شده با اسیدهای مختلف و بهینه‌سازی شرایط سنتز در محیط با pH کمتر از ۲

اکبر الصاق^{۱*} و مهدی طاهرنژاد^۲

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، گروه شیمی، تهران، ایران
۲- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۱/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۳/۱۴

چکیده

در این تحقیق، نانوساختارهای سیلیسی با استفاده از روش سل-ژل سنتز و شناسایی شدند. واکنش در حضور اسیدهای مختلف، انجام شد و مورفولوژی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. سپس pH محیط به شدت اسیدی شد و محیط به pH کمتر از ۲ رسید و ساختارها مجدداً سنتز شدند و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار گرفت. آنگاه به منظور بهینه‌سازی شرایط سنتز و بهبود مورفولوژی و اندازه ذرات، اصلاح کننده‌های ساختاری مانند نیترات لانتان ۶ آبه به محیط اسیدی اضافه شد و سنتز و شناسایی تکرار شد. در این شرایط، مورفولوژی ذرات بهبود یافت و اندازه ذرات نیز کاهش قابل ملاحظه‌ای یافت.

واژه‌های کلیدی: نانوساختارها، سل-ژل، مورفولوژی، اصلاح کننده ساختاری.

۱- مقدمه

به فرد نانوذرات و ماده متخلخل را دارا خواهد بود [۱]. ساختارهای متخلخل در ابعاد نانومتری، خواص نوری، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند که می‌توانند در محدوده وسیعی از کاربردها از فتونیک و الکترونیک گرفته تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به کار گرفته شوند [۲]. سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کمتر از میکرون مانند سیلیکا برای گسترش تکنولوژی‌های پیشرفته بسیار مهم هستند [۳]. از زمان کشف سیلیکای متخلخل بیشتر توجه‌ها بر روی عامل‌دار کردن آنها به دلیل مساحت سطح زیاد، توزیع یکنواخت اندازه حفرات و قابلیت تنظیم اندازه حفرات بین

در طی دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید به ویژه مواد نانوساختار انجام شده است. ذرات نانومتری به دلیل اندازه کوچک و مساحت سطح ویژه بالایی که دارند، خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. به طور مشابه، مواد مزوپور به دلیل مساحت سطح داخلی زیاد و اندازه حفرات کوچک، کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. اگر ذرات نانومتری (نیمه هادی‌ها یا فلزات) داخل حفرات مواد متخلخل شوند، ماده جدیدی شکل خواهد گرفت که بدون شک برخی از خواص منحصر

*عهده‌دار مکاتبات: اکبر الصاق

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۲۲۲۲۲۶۳، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۲۲۲۵۱۲، پست الکترونیکی: a_elsagh@iau-tnb.ac.ir

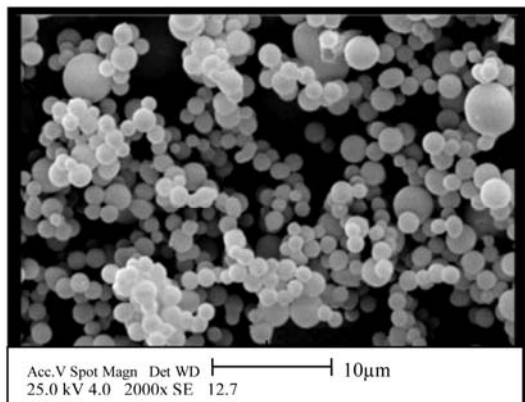
گرفته شد. در این تحقیق از آب بدون یون تولید شده توسط دستگاه Milli-RO15 ساخت سوئیس موجود در سازمان انرژی اتمی ایران استفاده شد.

۲-۲- نمونه‌های اولیه مطابق روش سل-ژل

نمونه‌های اولیه با مخلوط کردن اسید استیک گلاسیال، آب و تترا اتیل اورتو سیلان با مقادیر به ترتیب ۹، ۱/۶ و ۴/۵ میلی‌لیتر به دست 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 توسط سانتریفیوژ از محیط واکنش خارج شد. سپس به منظور حذف مواد اولیه واکنش نداده از سطح ذرات تشکیل شده، محصول ۴ مرتبه با ۲۰ میلی‌لیتر اتانل شستشو و توسط سانتریفیوژ خارج شد [۱۴]. پس از آن نمونه‌ها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱).

جدول ۱: شرایط اولیه سنتز نانوساختارها.

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



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

۲-۳- تغییر شرایط انجام واکنش

۲-۳-۱- نوع اسید

سه واکنش موازی مطابق روش سل-ژل و با افزودن به ترتیب اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک و اسید استیک گلاسیال به واکنش انجام شد (جدول ۲). محصولات

nm ۳۰-۱/۵ معطوف شده است [۴]. سیلیکای مزوپور به عنوان کاتالیست و جاذب مورد توجه زیادی قرار گرفته است زیرا به دلیل دارا بودن ساختار حفره‌ای یکنواخت قادر است مولکول‌های نسبتاً بزرگی را که ژئولیت‌ها نمی‌توانند در خود جای دهند را بپذیرد، همچنین می‌تواند از آنها در تهیه نانوسیم‌های هادی و مغناطیسی استفاده کرد [۵]. روش سل-ژل امروزه به عنوان روشی بسیار مناسب و پرکاربرد برای تهیه انواع مختلفی از مواد سرامیکی و غیرسرامیکی شناخته شده است. در مورد مواد سیلیسی، مشهورترین فرآیند، شامل هیدرولیز دی‌اکسید سیلیکون و پلیمریزاسیون و کلوخه شدن است [۶]. ویژگی‌های محصولات بدست آمده کاملاً به شرایط سنتز آنها وابسته است [۷]. مطالعات زیادی در مورد ارتباط بین شرایط تهیه و ویژگی‌های محصولات به دست آمده انجام شده است [۸،۹]. این آشکار است که ساختار فضایی این مواد در چند مرحله متوالی ایجاد می‌شود [۱۰].

این شبکه از ساختارهای پیش‌ساز یا اولیه آنها تشکیل شده که نسبت به ساختار نهایی بسیار کوچکتر است [۱۱،۱۲]. سنتز ذرات سیلیکای کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر با بازده بالا دشوار است [۱۳]. هدف از انجام این تحقیق ارائه روشی مناسب و بهینه برای سنتز نانوذرات سیلیکای مزوپور با بازده بالا و اندازه ذرات کنترل شده بین ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است که می‌تواند میزبان خوبی برای کمپلکس‌های لاتنانیدها باشد [۱۴].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

نیترات لانتانیموم ۶ آب‌ه با درجه خلوص بالا (Pure Analysis, p.a.) از شرکت سیگما تهیه شد. در این تحقیق تمام اسیدها به صورت غلیظ و مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. تترا اتیل اورتو سیلان با درصد خلوص ۹۸٪ و اسید استیک گلاسیال و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. تصاویر تهیه شده از نمونه‌ها توسط دستگاه SEM مدل Philips, XL30 ساخت ژاپن انجام شد. همچنین سانتریفیوژ مدل Hettich, Rotofix32 ساخت ژاپن جهت جداسازی محصول سنتز شده از محیط واکنش به کار

شد (جدول ۴). محصولات تشکیل شده مطابق روش از محیط واکنش خارج شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت.

تشکیل شده مطابق روش بیان شده در بالا از محیط واکنش خارج شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۴: افزودن مقادیر متفاوت لانتانیم نیترا به واکنش سل-ژل.

لانتانیم نیترا (گرم)	لانتانیم نیترا (نسبت مولی)	اسید (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتوسیلان (میلی لیتر)
۰/۰۳	۰/۰۱	۹	۱/۶	۴/۵
۰/۳	۰/۱	۹	۱/۶	۴/۵

جدول ۲: تغییر نوع اسید در نمونه‌های سنتز شده با روش سل-ژل.

نوع اسید	تترا اتیل اورتوسیلان (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	اسید (میلی لیتر)
اسید هیدروکلریک	۴/۵	۱/۶	۹
اسید نیتریک	۴/۵	۱/۶	۹
اسید استیک گلاسیال	۴/۵	۱/۶	۹

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر تغییر نوع اسید در مورفولوژی ذرات

در نمونه‌های سنتز شده با اسید نیتریک ذراتی بی شکل و بدون ساختارهای منظم به دست آمد (شکل ۲-الف). 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 و لایه‌های خارجی آنها در یکدیگر فرو می‌روند و کلوخه‌های بزرگی را به وجود می‌آورند که ذرات منفرد، در آنها به هیچ وجه قابل مشاهده و تفکیک نیستند. در شکل ۲-ب ذرات حاصل از واکنش انجام شده در حضور اسید هیدروکلریک مشاهده می‌شوند. در این شکل، ذرات به صورت مجزا قابل تشخیص هستند، اما به دلیل غلظت زیاد یون‌های موجود در محیط، لایه‌های بیرونی ذرات در حال تشکیل در هم فرو می‌روند. اسید هیدروکلریک در مقایسه با اسید نیتریک قدرت یونی کمتری دارد و بنابراین غلظت یون‌ها در حضور این اسید در مقایسه با اسید نیتریک، کمتر است. این موجب کاهش سرعت و دامنه فرآیند رشد هسته‌ها می‌گردد که خود منجر به فرو رفتگی کمتر ذرات محصول در یکدیگر می‌شود. 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.

۳-۲- تغییر نسبت اسید

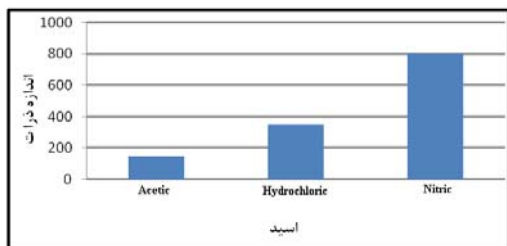
به منظور مطالعه اثر تغییرات نسبت اسید در اندازه و مورفولوژی ذرات، در هشت واکنش موازی نسبت‌های ۲، ۴، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۱۷/۵ و ۲۰ از اسید استیک نسبت به تترا اتیل اورتوسیلان که به ترتیب مقادیر ۲/۴، ۴/۷، ۹/۳۷، ۱۱/۷۲، ۱۴/۱، ۱۷/۶، ۲۰/۵ و ۲۳/۴ میلی لیتر از اسید بود، به محیط واکنش اضافه شد (جدول ۳). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳: تغییر نسبت اسید در واکنش سل-ژل.

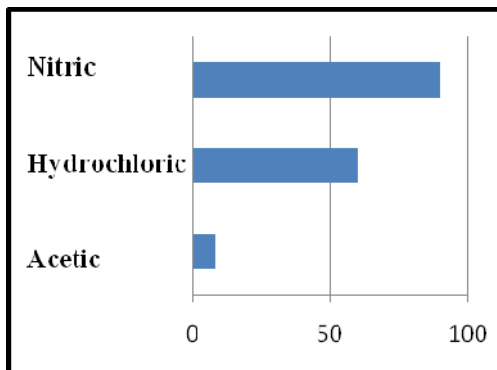
نسبت اسید	اسید (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتوسیلان (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)
۲	۲/۴	۴/۵	۱/۶
۴	۴/۷	۴/۵	۱/۶
۸	۹/۳۷	۴/۵	۱/۶
۱۰	۱۱/۷۲	۴/۵	۱/۶
۱۲	۱۴/۱	۴/۵	۱/۶
۱۵	۱۷/۶	۴/۵	۱/۶
۱۷/۵	۲۰/۵	۴/۵	۱/۶
۲۰	۲۳/۴	۴/۵	۱/۶

۳-۳- افزودن غلظت‌های متفاوت نیترا لانتان

دو واکنش موازی مطابق روش سل-ژل و با افزودن نسبت‌های مولی به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۱ از نیترو بنزن نسبت به تترا اتیل اورتوسیلیکات به ظروف واکنش ۱ و ۲ انجام



شکل ۳: اندازه ذرات سنتز شده در حضور اسیدهای مختلف.

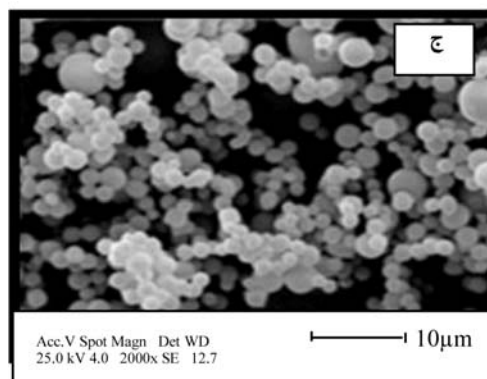
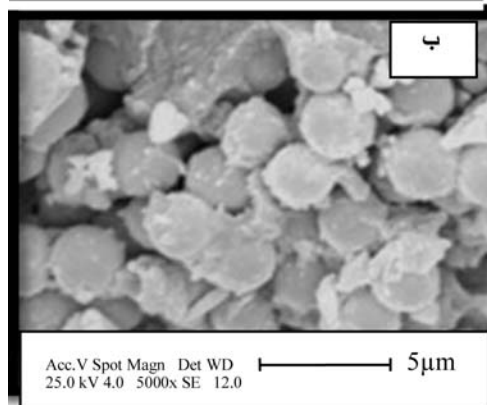
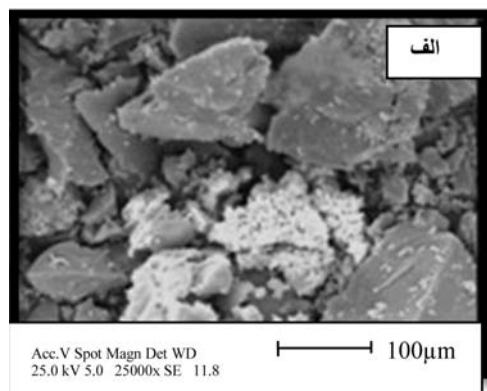


شکل ۴: درصد کلوخه شدن در حضور اسیدهای مختلف.

۳-۲- بررسی تغییر نسبت اسید

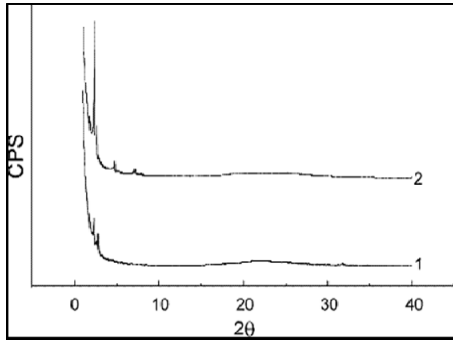
به دلیل اینکه با تغییر نسبت اسید، قدرت یونی محیط واکنش و در نتیجه سرعت هیدرولیز تغییر می‌کند، اندازه ذرات و شکل ذرات نیز تغییر خواهند کرد. در قدرت‌های یونی پایین‌تر (نسبت‌های پایین‌تر اسید) مرحله چگالش پیشروی کمتری دارد و بنابراین لایه یونی تشکیل شده در اطراف ذرات در این مرحله قطر کمتری دارد و در نتیجه ذرات قطر کمتری خواهند داشت. همان گونه که در شکل ۵ (الف تا ج) حاصل از تغییر نسبت اسید استیک مشاهده می‌شود، همراه با افزایش نسبت 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 به واکنش می‌کند که نتیجه آن رشد ذرات و تشکیل لایه‌های یونی اولیه و ثانویه در اطراف آنها است. در قدرت‌های یونی بالا عمل چگالش نمی‌تواند به طور کامل پیشرفت کند که نتیجه آن تشکیل ذراتی با قطرهای متفاوت است. طیف XRD نمونه سنتز شده در حضور اسید استیک گلاسیال

شکل ۲-ج به وضوح گویای این مطلب است. این ذرات ابعاد یکسان ندارند، اما این مشکل با رصد سایر متغیرها قابل کنترل و رفع است. همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، اندازه ذرات سنتز شده در حضور استیک اسید، هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید به ترتیب افزایش می‌یابد. میزان کلوخه شدن ذرات نیز در حضور این اسیدها به همین ترتیب افزایش می‌یابد که در شکل ۴ نشان داده شده است.



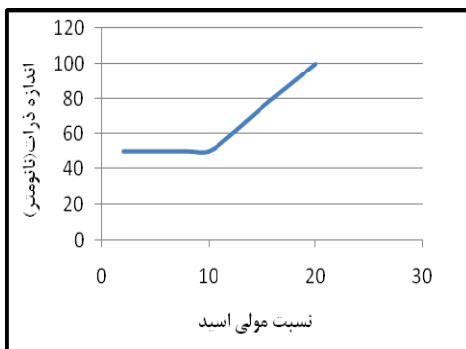
شکل ۲: نمونه‌های سنتز شده با اسیدهای مختلف

(الف) نیتریک اسید، (ب) هیدروکلریک اسید و (ج) استیک اسید.

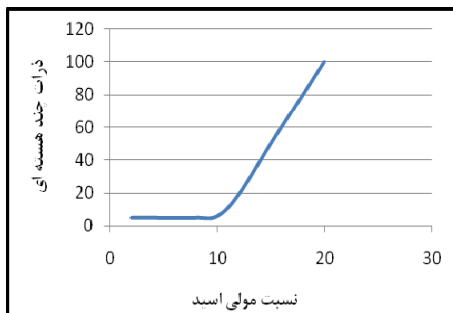


شکل ۶: طیف XRD نمونه سنتز شده در حضور اسید استیک گلاسیال با نسبت ۱۰.

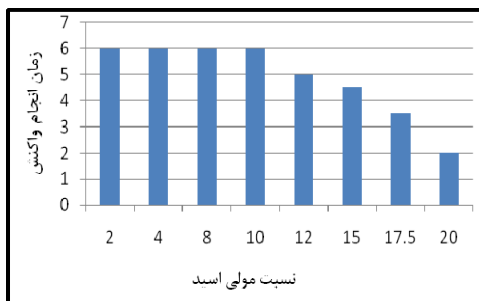
با نسبت ۱۰ در شکل ۶ آمده است که تایید کننده نانومتری بودن ذرات سنتز شده است. همچنین میانگین اندازه ذرات، با افزایش نسبت اسید، افزایش می‌یابد (شکل ۷). در این شرایط، همچنین به هم چسبندگی ذرات به وفور دیده می‌شود و معمولاً هسته‌های کوچک، در مرحله چگالش به ذرات بزرگ‌تر می‌چسبند (شکل ۸). پس با افزایش نسبت اسید، درصد کلوخه شدن ذرات تشکیل شده و همچنین تشکیل ذرات دو و چند هسته‌ای افزایش می‌یابد (شکل ۹). اما در نسبت‌های پایین اسید دانه‌ها کروی و تقریباً یک اندازه هستند.



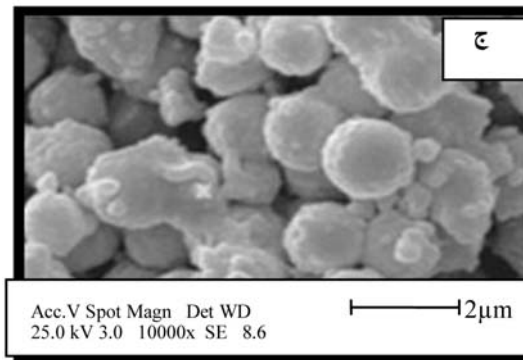
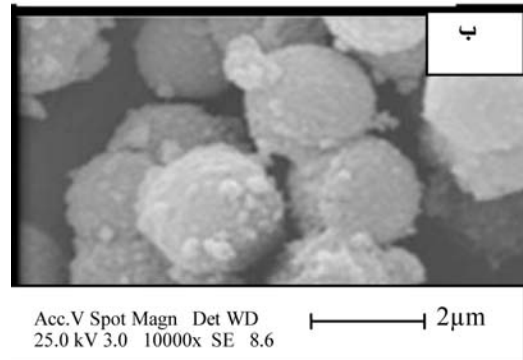
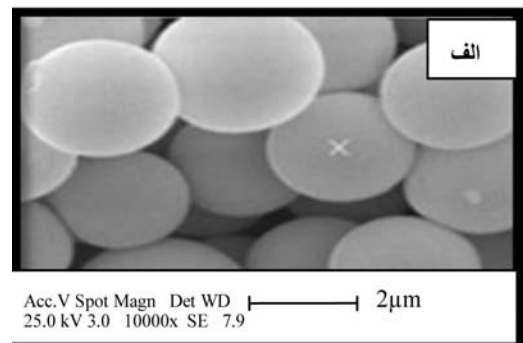
شکل ۷: تغییرات اندازه ذرات در نسبت‌های مولی مختلف اسید استیک.



شکل ۸: رابطه بین نسبت مولی اسید و ذرات دو و چند هسته‌ای.



شکل ۹: رابطه بین نسبت مولی اسید و زمان انجام واکنش.



شکل ۵: نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف اسید (الف) نسبت ۴، (ب) نسبت ۱۰ و (ج) نسبت ۲۰.

میانگین اندازه ذرات استخراج شده در این مرحله ۳۵۰ نانومتر است. پس از گذشت ۱ ساعت، میانگین ذرات سنتز شده ۹۰ نانومتر است.

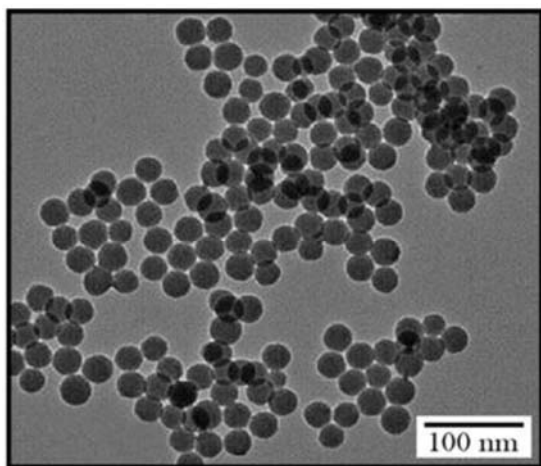
این ذرات به ندرت تک هسته‌ای بودند و معمولاً به صورت کلوخه‌های دو، سه و چهار هسته‌ای مشاهده می‌شدند. پس از گذشت ۶ ساعت و با فرض کامل شدن واکنش، می‌توان ذراتی را مشاهده نمود که گرچه مانند دانه‌های زنجیر کاملاً مجزا و قابل تشخیص هستند، اما احتمالاً به دلیل زیاد بودن غلظت یونی محیط، کاملاً به یکدیگر چسبیده و کلونی‌هایی را تشکیل داده‌اند.

شکل ۱۱ تصویر الکترونی TEM ذرات استخراج شده در این مرحله را نشان می‌دهد. این شکل، وجود کلوخه‌های ذرات را تایید می‌کند. همان گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود تعداد ذرات دو و چند هسته‌ای با افزایش زمان ماند، افزایش می‌یابد.

جدول ۵: زمان‌های ماند متفاوت در واکنش

سل-زل و در حضور لانتانیم نیترات.

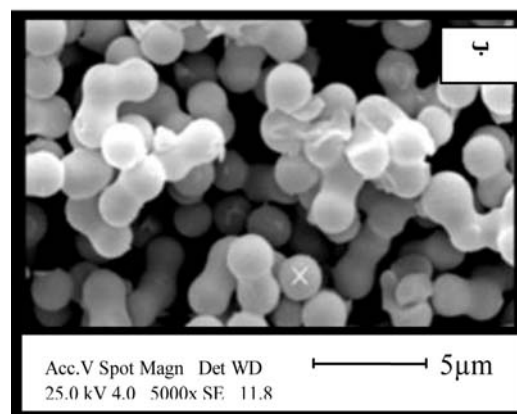
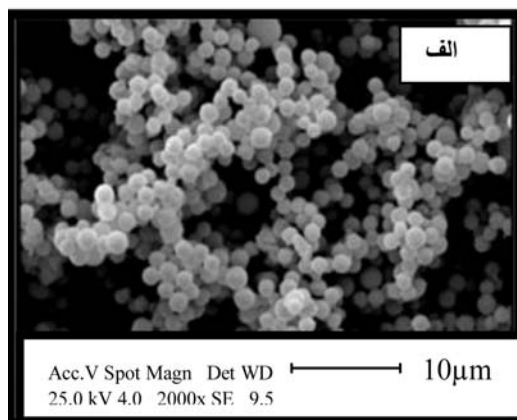
زمان ماند (دقیقه)	نسبت مولی لانتانیم نیترات	اسید (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلان (میلی لیتر)
۱۵	۰/۰۱	۹	۱/۶	۴/۵
۳۰	۰/۰۲	۹	۱/۶	۴/۵
۶۰	۰/۱	۹	۱/۶	۴/۵



شکل ۱۱: تصویر TEM از محصولات بدست آمده در حضور نیترات لانتان به مدت ۶ ساعت.

۳-۳- افزودن مقادیر جزئی نیترات لانتان به عنوان اصلاح کننده ساختاری

استفاده از ترکیبات لانتانیدها به عنوان اصلاح کننده ساختاری در واکنش‌ها متداول است. وجود این مواد می‌تواند فرآیندهای هسته‌زایی و هیدرولیز را تحت تاثیر قرار دهد. در این تحقیق نیترات لانتان با نسبت مولی ۰/۰۱ نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات به مخلوط مواد اولیه افزوده شد و محصولات واکنش در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰ دقیقه و ۶ ساعت پس از شروع واکنش، استخراج شدند. همان طور که در شکل ۱۰-الف ملاحظه می‌شود، افزایش نمک نیترات لانتان به محیط، سرعت هیدرولیز را بالا برده است، طوری که پس از گذشت تنها ۳۰ دقیقه از شروع واکنش، ذرات تقریباً یک اندازه و یک شکل هستند (شکل ۱۰-ب) که این نشان دهنده این واقعیت است که هیدرولیز تا حد زیادی پیشرفت کرده است.

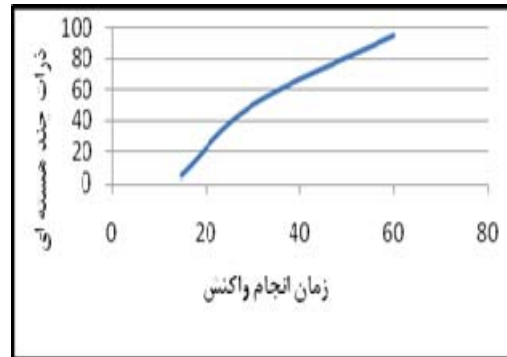


شکل ۱۰: محصولات بدست آمده از افزودن نیترات لانتان (الف) ۱۵ دقیقه و (ب) ۳۰ دقیقه.

واکنش هیدرولیز، واکنشگر چگالش نیز به صورت رقابتی شروع به انجام می‌کند که نتیجه آن رشد ذرات و تشکیل لایه‌های یونی اولیه و ثانویه در اطراف آنها است. در قدرت-های یونی بالا عمل چگالش نمی‌تواند به طور کامل پیشرفت کند که نتیجه آن تشکیل ذراتی با قطرهای متفاوت است. در این شرایط، همچنین به هم چسبیدگی ذرات به وفور دیده می‌شود و معمولاً هسته‌های کوچک، در مرحله چگالش به ذرات بزرگ‌تر می‌چسبند. پس با افزایش نسبت اسید، درصد کلوخه شدن ذرات تشکیل شده و همچنین تشکیل ذرات دو و چند هسته‌ای افزایش می‌یابد. در نسبت‌های زیاد اسید، پیشنهاد می‌شود از اصلاح کننده‌های ساختاری مناسب استفاده شود تا مورفولوژی و اندازه ذرات، قابل کنترل باشد. اما در نسبت‌های پایین اسید دانه‌ها، کروی و تقریباً یک اندازه هستند. اندازه ذرات بدست آمده در این واکنش‌ها بین ۱ تا ۲ میکرون است. استفاده از نیترات لانتان به عنوان اصلاح کننده ساختاری موجب افزایش سرعت هیدرولیز می‌شود. واکنش کلی با استفاده از این اصلاح کننده، تسریع می‌شود و پس از حدود ۱ ساعت واکنش کامل می‌گردد. پس از آن کلوخه شدن ذرات آغاز می‌گردد. بنابراین جهت بدست آوردن ذرات کروی و همسان با اندازه مناسب، لازم است واکنش پس از گذشت ۱ ساعت متوقف گردد. میانگین اندازه ذرات، پس از ۳۰ دقیقه برابر ۳۵۰ نانومتر و پس از ۶۰ دقیقه ۹۰ نانومتر است. ذرات بدست آمده با این روش دارای اندازه مناسب می‌باشند. عیب بزرگ این روش، سرعت بالای هسته‌زایی و افزایش احتمال کلوخه شدن و به هم چسبیدن ذرات، در زمان ماند ۶ ساعت است. پیشنهاد می‌شود با کنترل دقیق مقدار مواد اولیه، بتوان از کلوخه شدن ذرات، جلوگیری کرد.

سپاسگزاری

بدینوسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از راهنمایی‌ها و مساعدت محمد ربانی در سازمان انرژی اتمی ایران و دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و رضا مرنندی معاون پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال در خصوص طرح پژوهشی فوق اعلام می‌داریم.



شکل ۱۲: رابطه زمان ماند واکنش و تعداد ذرات دو و چند هسته‌ای.

۴- نتیجه‌گیری

در نمونه‌های سنتز شده با اسید نیتریک ذرات کاملاً بی‌شکل و بدون ساختارهای منظم هستند. این به دلیل غلظت زیاد یون‌های موجود در محیط است. محصولات بدست آمده در این واکنش را نمی‌توان به عنوان سیستم‌های دارو رسان مورد استفاده قرار داد. با استفاده از اصلاح کننده‌های ساختاری مناسب می‌توان قدرت یونی محیط را تعدیل کرد و کنترل بهتری بر روی اندازه و مورفولوژی محصول تولید شده اعمال نمود. محصولات بدست آمده در واکنش با هیدروکلریک اسید شامل ذرات قابل تشخیص، اما با مورفولوژی نامناسب و در مواردی شامل ذرات دو و چند هسته‌ای است. در این واکنش نیز می‌توان با استفاده از غلظت‌های مختلف اصلاح کننده‌های ساختاری اندازه و مورفولوژی 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. اما این مشکل با کنترل سایر متغیرها قابل کنترل و رفع است.

در واکنش‌هایی که نسبت اسید استیک در آنها متغیر است در نسبت‌های ۱۰ تا ۲۰ (نسبت به 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، هسته‌زایی با سرعت بالایی شروع به پیشرفت می‌کند که حاصل آن بوجود آمدن هسته‌های بسیار زیاد اولیه است. کمی پس از شروع

مراجع

- [8] H. Hofmann, B. Steitz, *European cells and Materials*, **13**, 2007, 72.
- [9] W. Scherer, "Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, ISBN 0121349705, 1990.
- [10] A. Meijerink, R. Wegh, P. Vergeer, T. Vlucht, *Optical Materials*, **28**, 2006, 575.
- [11] V.F. Yu, Borchert, V.A. Sadykov, G.M. Alikina, A.I. Lukashovich, E.M. Moroz, D.I. Kochubey, *Solid State Ionics*, **177**, 2006, 2533.
- [12] Y. Qiao, H. Chen, Y. Lin, Z. Yang, X. Cheng, J. Huang, *Journal. Phys. Chem. C*, **115**, 2011, 7323.
- [13] K. Kurumada, H. Nakabayashi, T. Murataki, M. 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*, 1998.
- [14] C.E. Moran, G.D. Hale, N.J. Halas, "Synthesis and Preparation of Silica Nanoparticles", with Rare Earth Dopants Langmuir, 2001.
- [1] D. Edimar, R.C. Neri, A.S. Osvaldo, G.S. Alexandre Prado, *Chem. Mater.*, **19**, 2007, 5437.
- [2] N. Dalili, Mansour, K. Zare, A. Elsagh, *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, **7**, 2010, 15.
- [3] M.G. Kong, M. Keidar, K. Ostrikov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 2011, 174.
- [4] D. Zhang, X. Wang, Z. Qiao, D. Tang, Y. Liu, Q. Huo, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2010, 12505.
- [5] K. Ikeue, T. Tanaka, N. Miyoshi, M. Machida, *Solid State Sciences*, **10**, 2008, 1584.
- [6] G. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, ISBN 0121349705, 1990.
- [7] A. Penard, T. Gacoin, J. Boilot, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 2007, 895.