

سنتز و مشخصه یابی خواص نانوذرات مزومتخلخل سیلیکاتی توخالی با استفاده از قالب پلی استایرن

ابوالحسن نجفی^{۱*}، مهدی خوئینی^۱، مصطفی امانی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، مرکزی، ساوه، ایران

۲- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، مرکزی، ساوه، ایران

*مسئول مکاتبات: ab_najafi@iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵)

چکیده: در این پژوهش سنتز نانو ذرات سیلیکاتی مزومتخلخل توخالی با استفاده از پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در حضور قالب پلی استایرن مورد بررسی قرار گرفت، فرآیند در یک محیط شیمیایی بر پایه الکلی با کنترل pH و افزودن فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) در غلظت مناسب انجام گردید. برای ارزیابی سازوکار سنتز ذرات سیلیکاتی مزومتخلخل توخالی از روش های آنالیز FTIR، DTA/TG، BET، DLS، XRD، SEM و TEM استفاده شد. نتایج آنالیز پیوندی FTIR نشان داد که ذرات پیش سازنده TEOS در حین فرآیند سنتز با مواد فعال کننده CTAB پیوندهای سطحی برقرار کرده و همین طور وجود پیوندهای Si-O-Si محدوده ($1000-1300 \text{ cm}^{-1}$) نشان دهنده تشکیل زنجیره های سیلیکاتی بر روی قالب های پلی استایرن می باشد. مطالعات آنالیز حرارتی DTA/TG نشان داد ذرات سیلیکاتی را می توان در دمای ۳۸۰ درجه سانتیگراد سنتز کرد. آنالیز BET نشان داد سطح ویژه ی این ذرات برابر با $1180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ می باشند. نتایج پراش-سنجی اشعه ایکس نشان داد که، محصول بدست آمده سیلیکای آمورف می باشد و فازهای ناخواسته در این سیستم تشکیل نشده است. منحنی توزیع DLS نشان داد که ذرات سنتز شده دارای ابعادی در محدوده اندازه ۱ الی ۱۰ نانومتر بوده و توزیع اندازه ذرات در محدوده ی باریکی می باشد. تصاویر SEM مویذ کروی بودن نانوذرات با اندازه متوسط ۲۵-۳۰ نانومتر می باشد. در نهایت تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که ذرات سیلیکاتی سنتز شده توخالی بوده به طوری که قطر محفظه توخالی و قطر کل آن به ترتیب در حدود ۳۰ و ۸۰ نانومتر می باشد.

واژه های کلیدی:

نانو ذرات مزومتخلخل سیلیکاتی، پیش ماده TEOS، سورفکتانت، مایسل CTAB، قالب پلی استایرن.

۱- مقدمه

رسوب دهی شیمیایی، تجزیه شیمیایی بخار، سل-ژل و ... بدست می آیند [۱-۲]. یکی از ویژگی های مهم روشهای سنتز شیمیایی، تشکیل ذرات پایدار داخل سوسپانسیون و عدم آگلومره شدن آنهاست [۳]. زیرا در اثر آگلومره شدن، اندازه ذرات داخل سوسپانسیون افزایش یافته و این امر باعث ناپایداری سیستم شده و در نهایت منجر به رسوب ذرات داخل سیستم می شود [۴]. برای

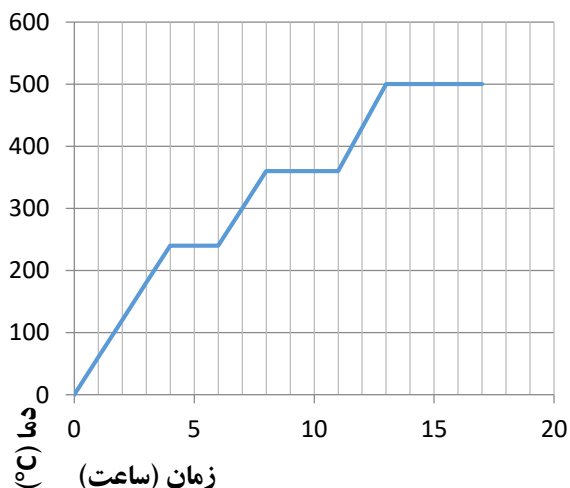
مطالعات وسیعی در مورد سنتز نانوذرات اکسیدی با خواص کنترل شده و مهندسی انجام شده است. که در این بین، نانو ذرات سیلیکاتی به علت خواص بسیار مهم و متنوعی نظیر پایداری شیمیایی بالا، استحکام بالا، خواص بایواکتیویته و ساختار کنترل شده (اندازه و شکل مناسب) که دارند، از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. این ذرات از طریق روشهای مختلفی مانند

دست‌یابی به انواع مزوساختارها (نامنظم، هگزاگونال، مکعبی و لایه‌ای)، مورفولوژی‌ها (کروی، کرات توخالی، فیبرها، لوله‌ها، بلورها و بسیاری ساختارهای پوست‌پیزی) و ابعاد (نانومتر تا سانتی‌متر) با کنترل شرایط واکنش (دمای واکنش، مقدار pH، غلظت سورفکتانت‌ها، منبع سیلیکا و...) به کار روند [۱۸]. بر اساس این تحقیقات، نانو کامپوزیت‌های سیلیکا سورفکتانت مزوساختار بر اثر میان‌کنش‌های اجزای آلی و غیر آلی، به صورت ناگهانی چینی می‌یابند [۱۹]. علاوه بر شرایط ترمودینامیکی چینی سیلیکا سورفکتانت، مورفولوژی و ابعاد مواد حاصل وابسته به سینتیک شیمی سل-ژل مانند: (دمای واکنش، مقدار آب، میزان pH محلول واکنش) نیز می‌باشد [۱۴-۱۵]. با کنترل دقیق خود چینی و نرخ تشکیل رسوبات سیلیکا، امکان تولید سیلیکای مزومتخلخل با اندازه، مزوساختار و مورفولوژی منحصر به فرد امکان پذیر می‌گردد [۱۵-۱۶]. ایجاد ناگهانی تعداد زیادی جوانه و سپس رشد آن‌ها می‌تواند منجر به ایجاد نانوذراتی یکنواخت گردد [۲۰]. حالت مطلوب آن است که دو مرحله‌ی جوانه‌زنی و رشد کاملاً از یکدیگر جدا گردند، چرا که انجام چند باره‌ی جوانه‌زنی می‌تواند به توزیع گسترده‌ای از اندازه ذرات بیانجامد [۱۲]. علاوه بر رشد، تجمع نانوذرات نیز بر توزیع نهایی اندازه ذرات تأثیر گذار است و در نتیجه به کارگیری شیوه‌های جلوگیری از تجمع ذرات برای دست‌یابی به یک سوسپانسیون پایدار از نانوذرات مزومتخلخل سیلیکا مهم است [۱۵]. عوامل گوناگونی از جمله نرخ تشکیل رسوبات سیلیکا، سینتیک چینی و بنابراین نرخ جوانه‌زنی و رشد بر میان‌کنش‌های سیلیکا سورفکتانت تأثیر گذارند. همه‌ی این‌ها به وجود انبوهی از روش‌های سنتز برای ساخت نانوذرات مزومتخلخل سیلیکا انجامیده است [۱۶].

در این تحقیق از یک روش ساده جهت سنتز ذرات سیلیکای کروی توخالی با اندازه‌ی قطر متوسط ۲۵ نانومتر با توزیع باریک استفاده خواهد شد. روش مذکور یک نوع روش اصلاح شده و بهبود یافته در زمینه سنتز نانوذرات مزومتخلخل سیلیکایی توخالی نسبت به تحقیقات قبلی می‌باشد. برای این منظور از CTAB، بعنوان یک عامل پراکنده ساز در مرحله‌ی شیمیایی تهیه

جلوگیری از پدیده آگلومره شدن احتیاج به اضافه کردن مواد کمکی جهت پایدار کردن ذرات داخل سوسپانسیون لازم و ضروری است [۵-۶]. بدین منظور در تحقیق حاضر از ماده کمکی فعال کننده سطحی CTAB جهت جلوگیری از توده‌ای شدن ذرات استفاده شده است [۷-۸]. از ابتدای سال ۱۹۹۰ میلادی تحقیقات بنیادی متعددی بر روی نانوذرات مزومتخلخل سیلیکاتی صورت گرفته است [۹]. نتایج این تحقیقات منجر به تولید محصولاتی با خواص بهینه و منحصر به فردی نظیر توزیع یکنواخت و چیدمان منظم حفرات و اتصال مناسب به ذرات دیگر شد [۱۰-۱۱]. یکی از اهداف مهم سنتز نانو ذرات سیلیکاتی رسیدن به خواصی نظیر توزیع یکنواخت و ساختار کنترل شده می‌باشد که کاربردهای مهمی در صنایع داروسازی، ساخت کاتالیزورها، حسگرها و کروماتوگرافی دارد [۱۲-۱۳]. بدین منظور آقای ژانگ و لین و همکارانشان، نانوذرات سیلیکاتی مزومتخلخل را با استفاده از یک ترکیب مشخص و تغییر pH سنتز کردند. در تحقیقات مذکور جوانه‌های اولیه‌ی سیلیکاتی در $pH \approx 2$ تشکیل شدند بدون اینکه رسوبی ایجاد شود. با افزایش pH (در محدوده ۶ الی ۹)، میزان تراکم ذرات افزایش یافته و تقابل الکترواستاتیکی ذرات منجر به رشد سریع جوانه‌های حاوی فعال کننده سطحی می‌شود [۶، ۱۱]. گلستانی فرد و همکاران با استفاده از فعال کننده سطحی APC و با تغییر نسبت TEOS-سرفکتانت ذرات مزومتخلخل سیلیکاتی با توزیع باریک را سنتز کردند [۱۴]. آقای سینگ و همکارانش با کنترل pH واکنش، سرعت جوانه زنی و رشد ذرات مزومتخلخل سیلیکایی را بررسی کردند که این امر منجر به تولید ذرات با مورفولوژی کروی گردید [۱۵]. از زمان کشف سیلیکای مزومتخلخل سنتز شده با استفاده از قالب‌های سورفکتانت کاتیونی، روش‌های قالبگیری به صورت گسترده برای تهیه سیلیکای مزومتخلخل با سطح ویژه بالا، اندازه تخلخل قابل تنظیم، حجم تخلخل بالا و مورفولوژی مطلوب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶-۱۷]. به دلیل وجود تنوع در مزوفازهای کریستال مایع حاصل از چیدمان سورفکتانت‌ها، سیلیکای مزومتخلخل با استفاده از قالب‌گیری سورفکتانتی می‌تواند برای

گردید. به منظور کنترل pH کاتالیزور آمونیا (NH_4OH) به محلول فوق اضافه شد. پس از آن که اجزای محلول به منظور یکنواخت شدن ترکیب به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه توسط همزن مغناطیسی مخلوط شدند، سورفکتانت کاتیونی CTAB با فرمول شیمیایی $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ به محلول افزوده شد. محلول واکنش به مدت ۳۰ دقیقه برای تشکیل کامل مایسل ها به هم زده شد. سپس، محلول به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، تا واکنش های هیدرولیز و تراکم TEOS به صورت کامل صورت گیرند. سپس نمونه به صورت ساکن و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. ذرات به دست آمده، توسط دستگاه سانتیفریوژ از محلول خارج شده و با مخلوطی از آب دی-یونیزه و اتانول شستشو شد. برای حصول اطمینان از خروج کامل حلال های آلی، مراحل شستشو و جداسازی ۲ بار دیگر تکرار شد [۲۱]. لازم به ذکر است که، در نمونه هایی که در سنتز آن ها از آمونیا برای ایجاد محیط قلیایی استفاده شده بود، رسوبات با استفاده از سانتیفریوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به راحتی از حلال ها جدا شدند. رسوبات حاصل از مراحل شستشو در خشک کن با دمای 70°C ، در اتمسفر هوا و به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. برای خروج قالب های آلی، نمونه ها با استفاده از رژیم حرارتی نشان داده شده در شکل (۲) کلسینه شدند.



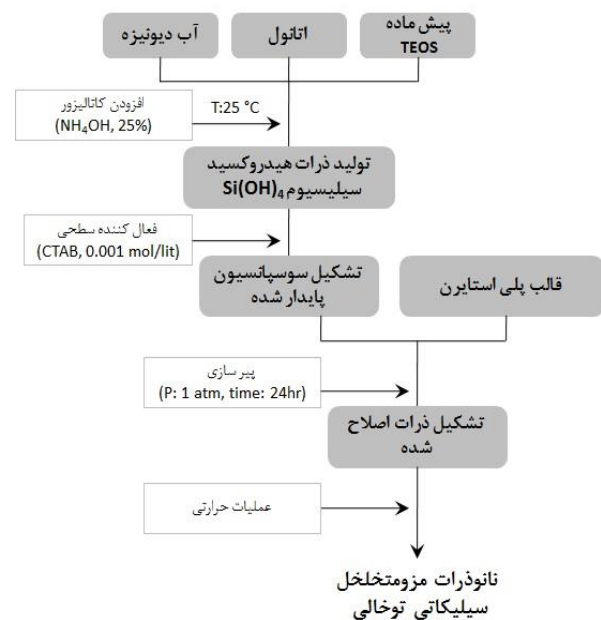
شکل (۲): رژیم حرارتی استفاده شده در کلسیناسیون نانوذرات سیلیکاتی مزومتخلخل توخالی

سوسپانسیون استفاده خواهد شد که این امر باعث جلوگیری از آگلومره شدن ذرات شده و در نهایت در اثر اعمال حرارت و حذف CTAB، ذرات مزومتخلخل سیلیکاتی سنتز میگردد. لازم به ذکر است که انتظار می رود با استفاده از این روش ذرات توخالی با تخلخل های منظم بدست خواهد آمد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS، سیگما آلد ریچ)، آمونیا (NH_4OH ، کمپانی مرک)، اتانول (کمپانی مرک)، ستیل تری-متیل آمونیم برمید (CTAB، کمپانی مرک) و آب دیونیزه در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. قالب پلیمری مورد استفاده در این تحقیق از نوع پلی استایرن می باشد. CTAB مصرفی به عنوان عامل سورفکتانت با وزن مولکولی حدود محدوده $300 - \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ۲۸۸ می باشد. شکل (۱) مراحل انجام کار را نشان می دهد.



شکل (۱): مراحل انجام سنتز نانوذرات مزومتخلخل سیلیکاتی توخالی

همان طور که در فلورچارت بالا مشاهده می شود، ابتدا محلولی از پیش ماده سیلیکاتی TEOS به همراه آب دی یونیزه و اتانول تهیه

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

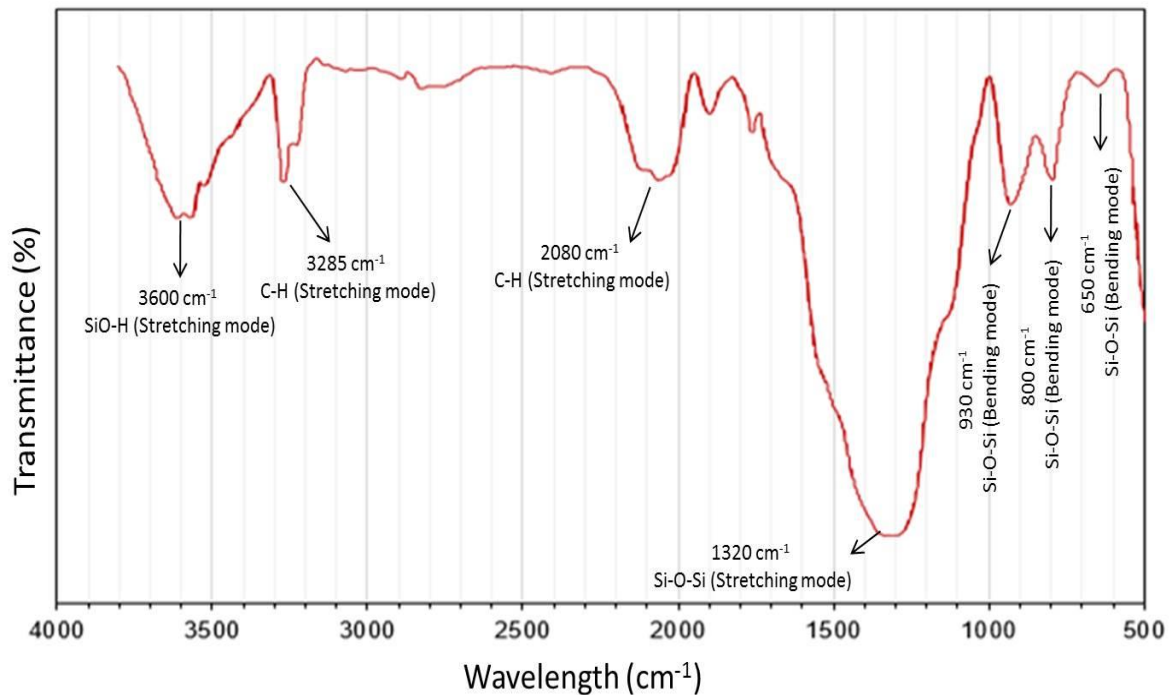
جهت تعیین میانگین اندازه ذرات، از روش تفرق دینامیک لیزر DLS استفاده شد. بدین منظور از دستگاه کمپانی Particulate Systems، مدل NanoPlus، استفاده شد. جهت انجام آنالیز حرارتی DTA/TG بر روی نمونه‌ها از دستگاه کالری‌متر کمپانی Netzsch استفاده شد. نمونه‌ها در محفظه مورد نظر قرار گرفتند و آنالیز مورد نظر تحت اتمسفر هوا و با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. جهت انجام آنالیز فازی در این پروژه از دستگاه XRD ساخت شرکت Siemens محصول کشور آلمان، مدل D-۵۰۰ استفاده شد. لامپ مولد اشعه ایکس در این دستگاه از یک رشته سیم تنگستن به عنوان کاتد و یک صفحه فلزی به عنوان آنود که معمولاً از جنس مس می‌باشد و توسط آب خنک می‌گردد، تشکیل شده است که تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵۰mA کار می‌کند. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس Cu-k با طول موج ۱/۵۴۰۴ آنگسترم استفاده شد. همچنین جهت تخلخل سنجی نمونه‌های تهیه شده به روش حذف حرارتی، ایزوترم‌های مربوط به تخلخل سنجی با استفاده از گاز نیتروژن و مطابق با مدل BET تهیه شده، و برای کسب اطمینان از تشکیل تخلخل‌های مزو و ماکرو در محصولات تهیه شده، توزیع اندازه تخلخل‌ها بر اساس مدل BJH مورد بررسی قرار گرفته است. جهت تهیه طیف‌های FTIR، از دستگاه کمپانی Perkinelmer مدل ۱۰۰ Spectrum استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها با استفاده از ترکیب KBr بصورت قرص‌های فشرده در آمدند و سپس در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ تحت آنالیز قرار گرفتند.

در نهایت جهت بررسی مورفولوژی و ویژگی‌های ظاهری نمونه‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. بدین منظور هر یک از نمونه‌ها ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه در محلول استون تحت امواج التراسونیک قرار گرفتند، و سپس یک قطره از آن بر روی زیر پایه فلزی ریخته شد و اجازه داده شد تا خشک شود. سپس با دستگاه پوشش‌نشانی، یک لایه پوشش طلا بر روی نمونه قرار داده شد تا از پدیده شارژ الکترونی در حین تصویربرداری استفاده شود. برای این منظور از دستگاه میکروسکوپ

الکترونی روبشی، مدل S-4160 کمپانی HITACHI با ولتاژ کاری ۳۰ کیلو ولت، استفاده گردید. جهت تصویربرداری از نمونه‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل ۳۰ CM کمپانی Philips در ولتاژ کاری ۱۰۰ کیلو ولت استفاده شد. هم‌چنین جهت تهیه نمونه ابتدا مقدار معینی از محلول حاوی نانو ذرات سنتز شده به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس یک قطره از آن بر روی زیر پایه مخصوص دستگاه از جنس مس ریخته شد و اجازه داده شد تا حلال از روی زیر پایه خارج شود.

۳- نتایج و بحث

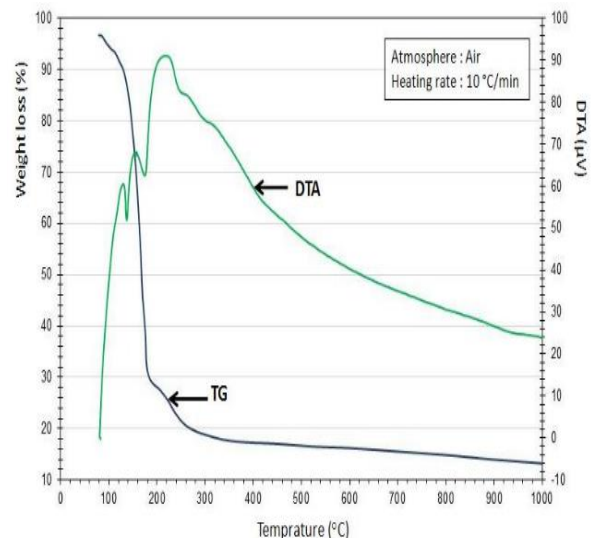
به منظور مطالعات پیوندی پودر سنتز شده قبل از عملیات حرارتی از طیف FTIR استفاده گردید. شکل (۳) به بررسی آنالیز پیوندهای موجود در نمونه سیلیکاتی قبل از عملیات حرارتی پرداخته است. همان‌طور که مشخص است چندین پیک در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد. پیک پهن در محدوده 3600 cm^{-1} در این طیف به جذب کششی گروه‌های OH ناشی از آب آزاد و یا گروه‌های جزئی هیدروکسیلی مربوط است. هم‌چنین حضور پیک‌های اصلی مربوط به ارتعاشات باندهای Si-O-Si که در محدوده‌های 650 cm^{-1} ، 800 cm^{-1} و 930 cm^{-1} قرار گرفته‌اند، به خوبی در این طیف قابل مشاهده است.



شکل (۳): طیف FTIR نمونه سیلیکاتی سنتز شده قبل از عملیات حرارتی

این آنالیز، درک صحیح از رفتار ماده اولیه سیلیکاتی با افزایش دما را نشان می‌دهد و نقش بسیار مهمی در تعیین دمای بهینه جهت حذف حرارتی سورفکتانت CTAB را دارد. همچنین اطلاعات مربوط به گرمازا و یا گرماگیر بودن در فرآیند حذف این سورفکتانت‌ها کمک می‌کند، تا دقت لازم در حین عملیات حرارتی انجام شود. همان طور که مشاهده می‌شود ابتدا یک پیک گرماگیر در محدوده دمایی ۲۰۰ و ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده است بطوریکه در محدوده دمایی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به خروج آب ساختاری فاز Si(OH)_x نسبت داده می‌شود. همچنین یک پیک گرماگیر دیگر در محدوده ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه شاخه آلی CTAB و انرژی گرمایی لازم جهت فرآیند تجزیه و خروج از سیستم مربوط می‌باشد. با بررسی منحنی TG این نمونه، می‌توان گفت که کل فرآیند تجزیه و خروج سورفکتانت CTAB تا محدوده دمایی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد خاتمه می‌یابد و محدوده دمایی ۲۰۰ الی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با حداکثر خروج سورفکتانت مواجه است. این نتیجه نشان می‌دهد

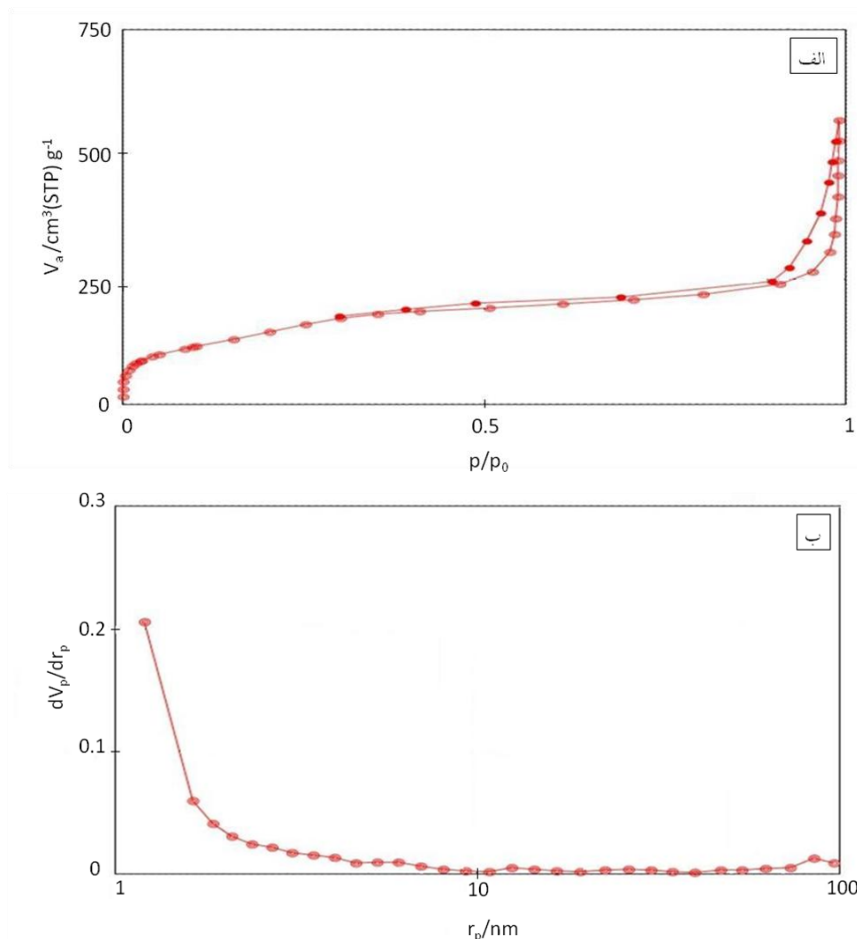
در شکل (۴) آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به نمونه سیلیکاتی حاوی پیش سازنده آلی در حضور فعال کننده سطحی CTAB آورده شده است.



شکل (۴): منحنی DTA/TG مربوط به نمونه سیلیکایی حاوی پیش سازنده آلی در محدوده دمایی تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه بر دقیقه

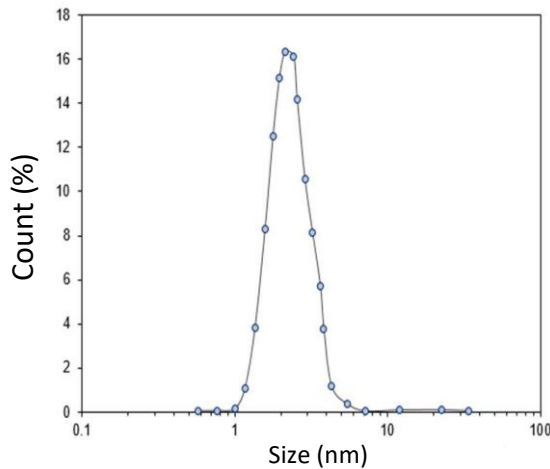
ناشی از یکنواختی در اندازه‌ی حفرات مزو باشد. هم‌چنین طبق دستاوردهای مربوط به مدل BET سطح ویژه‌ی این ذرات سیلیکایی مزومتخلخل سنتز شده برابر با $1180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ می‌باشند، که این رقم در مقایسه با منابع مطالعاتی موجود قابل قبول می‌باشد. اگرچه برای بررسی دقیق‌تر حفرات موجود در ذرات سیلیکا و نیز کسب اطمینان از تشکیل تخلخل‌های مزو و ماکرو در محصولات تهیه شده، توزیع اندازه‌ی تخلخل‌ها بر اساس مدل BJH مطابق شکل (۵-ب) مورد بررسی قرار گرفته است. این نمودار حاکی از تمرکز اندازه‌ی حفرات در ابعاد $2/6$ نانومتر یعنی در گستره‌ی مزو است. استفاده از عامل مایسل ساز CTAB و به دنبال آن حذف این مواد در اثر عملیات حرارتی باعث ایجاد حفراتی در اندازه‌ی مطلوب (۲ الی ۵۰ نانومتر) می‌شود.

که در فرآیند حذف سورفکتانت به روش حرارتی می‌بایست پروفایل عملیات حرارتی را به گونه‌ای طراحی نمود که در این محدوده با حداقل سرعت خروج مواد آلی مواجه شد تا گروه‌های آلی تجزیه شده در حین خروج تخریب ساختاری نشده و عیوب ساختاری ایجاد نکنند. شکل (۵-الف) نمودار ایزوترم مربوط به جذب و واجذب گاز نیتروژن درون حفرات نمونه‌ی سیلیکاتی تهیه شده را نشان می‌دهد، که بر این اساس با توجه به اینکه در تصویر حلقه‌ی هیستریزس تشکیل شده است می‌توان ادعا کرد که، ذرات سیلیکاتی تهیه شده دارای حفرات مزو هستند. با توجه به شکل منحنی حاصله و وجود حلقه‌ی هیستریزس این ایزوترم نوع IV می‌باشد. شاخه‌های جذب و واجذب مربوط به این نمونه نسبتاً افقی بوده و تقریباً با هم موازی هستند، که این مساله می‌تواند



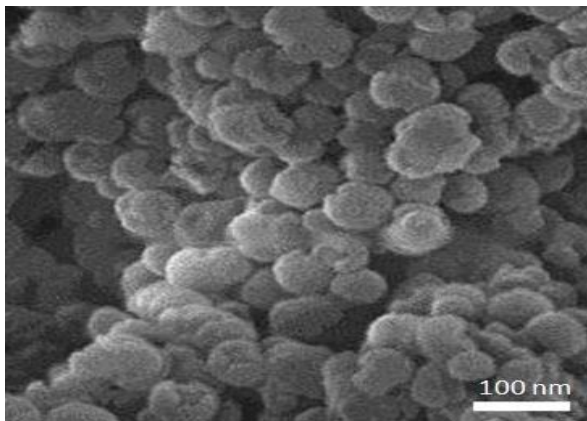
شکل (۵): تخلخل سنجی نمونه‌های مزومتخلخل سیلیکایی به روش جذب و واجذب گاز نیتروژن: (الف): ایزوترم جذب و واجذب و (ب): توزیع اندازه حفرات بر اساس مدل

BJH



شکل (۷): نمودار توزیع اندازه ی ذرات مزومتخلخل سنتز شده در حضور CTAB با غلظت ۰/۰۰۱ مولار

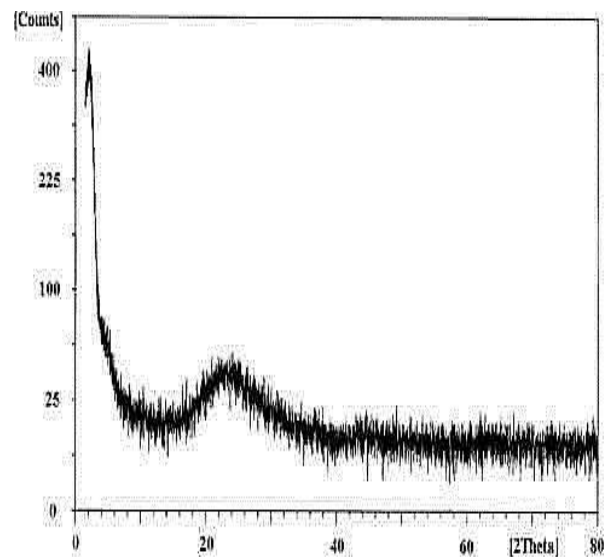
در شکل (۸) تصویر SEM از ذرات سیلیکای مزومتخلخل سنتز شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در حضور CTAB با غلظت ۰/۰۰۱ مولار نشان داده شده است.



شکل (۸): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات سیلیکاتی مزومتخلخل سنتز شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در حضور CTAB با غلظت ۰/۰۰۱ مولار

بر این اساس، در شکل فوق، نانوذرات سنتز شده با کمک CTAB مشاهده می شود که مورفولوژی کروی نانوذرات با اندازه متوسط ۲۵-۳۰ نانومتر در آن مشخص است. به منظور بررسی نهایی نمونه-های نانوذرات متخلخل توخالی سیلیکایی بهینه سنتز شده، از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد.

در شکل (۶) نتایج مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده مشاهده می شود. همان گونه که در این طیف مشخص است ماده سنتز شده از نظر ساختار کریستالی در طبقه مواد آمورف طبقه بندی می شود و فقط یک پیک پهن در محدوده زاویه پراش بین ۲۰-۳۰ درجه مشاهده می شود که به پیک فاز کریستالین کوارتز نسبت داده می شود. پهنای زیاد این پیک و شدت پایین آن موید نانومتری بودن اندازه کریستالیت های این ساختار و ماهیت آمورف فاز تشکیل شده دارد. هم چنین هیچ پیک دیگری در این محدوده مشاهده نمی شود، که این امر بخوبی خلوص بالای نمونه سنتز شده و عدم تشکیل فازهای ناخواسته را در حین فرآیند اثبات می کند.



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مزومتخلخل سیلیکاتی تهیه شده با استفاده از سورفکتانت CTAB

نتایج بدست آمده DLS در شکل (۷) نشان می دهد که ذرات سنتز شده دارای ابعادی در محدوده اندازه ۱ الی ۱۰ نانومتر بوده و میانگین اندازه این ذرات در محدوده ۲/۵ نانومتر قرار دارد. هم-چنین توزیع اندازه ذرات باریک بوده و می توان انتظار داشت که با استفاده از آن ها تخلخل های یکنواختی در سیستم ایجاد شود.

تشکیل نشده است.

۳- نتایج تخلخل سنجی نشان داد که، نمونه تهیه شده دارای سطح ویژه‌ای در حدود $118 \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ است که در محدوده اندازه تخلخل مزو تشکیل شده است.

۴- نتایج DLS نشان داد اندازه ذرات مزو متخلخل سیلیکاتی سنتز شده در حضور سورفکتانت CTAB در محدوده اندازه زیر ۱۰ نانومتر با توزیع یکنواخت باریک می باشد.

۵- نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که، نمونه‌های تهیه شده تحت این شرایط از حداقل عیوب ساختاری برخوردار می‌باشند و مورفولوژی آن‌ها بطور یکنواخت کروی است.

۶- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه بهینه نشان داد که، در شرایط استفاده شده و در سیستم PS/CTAB/TEOS می‌توان نانوذرات متخلخل توخالی سیلیکاتی را با مورفولوژی یکنواخت سنتز نمود. تصاویر تهیه شده از این نمونه بخوبی محفظه توخالی درونی و حضور تخلخل‌های با محدوده اندازه مزو در جداره این ذرات را مشخص نمود.

۵- مراجع

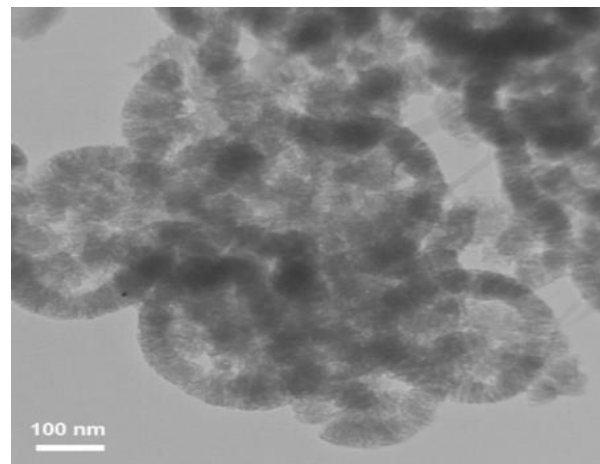
[۱] ن. احسانی، ح. رضایی، ف. گلستانی فرد و ا. نجفی، "ایران، سنتز و بررسی خواص پودر نانومتری سیلیکون کارباید به روش سل ژل"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۵، شماره ۳، صفحه ۱۱-۱۷، پاییز ۱۳۹۰.

[2] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, & et al., "The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications", Chem. Rev., Vol. 113, No. 8, pp. 6592-6620, 2013.

[3] W. Li, F. Wang, S. Feng, J. Wang, Z. Sun, B. Li, Y. Li, J. Yang, A. A. Elzatahry, Y. Xia & D. Zhao, "Sol-gel design strategy for ultra-dispersed TiO_2 nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries", J. Am. Chem. Soc., Vol. 135 pp. 18300-18303, 2013.

[4] B. Li, Y. Song, C. Zhang & J. Yu, "Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide

تصویر منتخب TEM تهیه شده از نمونه بهینه نشان می دهد که در بررسی‌های صورت گرفته بر روی این نانوذرات متخلخل توخالی سیلیکاتی، مورفولوژی این نانوذرات کروی بوده و همچنین توخالی بودن آن‌ها بخوبی قابل ملاحظه است. شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات سیلیکاتی مزو متخلخل سنتز شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در حضور CTAB با غلظت ۰/۰۰۱ مولار را نشان می دهد.



شکل (۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه‌های نانوذرات متخلخل توخالی سیلیکاتی

همان طور که مشاهده می شود توزیع اندازه این نانوذرات در یک محدوده باریک قرار دارد که این امر موید کنترلی بودن واکنش در طول فرآیند سنتز است. مورفولوژی این ذرات نشان می دهد که قطر محفظه توخالی و قطر کلی آنها به ترتیب در حدود ۳۰ و ۸۰ نانومتر است.

۴- نتیجه گیری

۱- بررسی روش‌های حذف ترکیبات آلی نشان داد که با در نظر گرفتن عملیات حرارتی مناسب می‌توان با حفظ ساختار و ویژگی‌های مربوط به نانومواد متخلخل ساختار مزو متخلخل سیلیکاتی توخالی سنتز نمود.

۲- پراش سنجی اشعه ایکس نشان داد که، محصول بدست آمده سیلیکاتی آمورف می‌باشد، و هیچ فاز ناخواسته‌ای در این سیستم

- [13] E. Yu. Stovpiaga, S. A. Grudinkin, D. A. Kurdyukov, Yu. A. Kukushkina, A. V. Nashchekin, V. V. Sokolov, D. R. Yakovlev & V. G. Golubev, "Monodisperse spherical meso-macroporous silica particles: Synthesis and adsorption of biological macromolecules", *Journal of Physics of the Solid State*, Vol. 58, No. 11, pp. 2339–2344, 2016.
- [14] Najafi, F. Golestani Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method", *Powder Technology*, Vol. 219, pp. 202–210, 2012.
- [15] B. P. Singh, J. Jena, L. Besra & S. B. hattacharjee, "Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions", *Journal of Nanoparticles Research*, Vol. 9, No. 5, pp. 797–806, 2007.
- [۱۶] ف. باورسی ها، م. منتظری پور، م. رجیبی، س. غلامی و ن. مظفری، "سنتر و مشخصه یابی پودر کامپوزیتی $TiO_2/SiO_2/SrFe_{12}O_{19}$ با نانوساختار هسته/پوسته/پوسته"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۳، صفحه ۱۳۷–۱۴۸، پاییز ۱۳۹۷.
- [17] H. Song & L. Zheng, "Nanocomposite films based on cellulose reinforced with nano-SiO₂: microstructure, hydrophilicity, thermal stability, and mechanical properties", *Cellulose*, Vol. 20, No. 4, pp. 1737–1746, 2013.
- [18] P. M. Morea, S. B. Umbarkara & M. K. Dongarec, "Template-free sol-gel synthesis of high surface area mesoporous silica based catalysts for esterification of di-carboxylic acids", *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 19, No. 10, pp. 1247–1253, 2016.
- [19] L. Kopanja, D. Žunić, B. Lončar, S. Gyergyek & M. Tadić, "Quantifying shapes of nanoparticles using modified circularity and ellipticity measures", *Measurement*, Vol. 92, pp. 252–263, 2016.
- [20] S. Zhang, L. Wen, J. Yang, J. Zeng, Q. Sun, Z. Li, D. Zhao & S. Dou, "Facile Fabrication of Dendritic Mesoporous SiO₂-CdTe-SiO₂ Fluorescent Nanoparticles for Bioimaging", *Particle and particle systems characteristics*, Vol. 33, No. 5, pp. 261–270, 2016.
- [۲۱] س. نقیبی، ا. جمشیدی، م. برزگر و س. رمضانی، "بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سل ژل (بهینه سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری ناگوجی)"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۶، شماره ۴، صفحه ۷۹–۸۹، پاییز ۱۳۹۱.
- crystal whiskers by sol-gel process and carbothermal reduction", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 12613–12616, 2014.
- [5] Y. Shi, H. Li & L. Li, "Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, pp. 2744–2756, 2015.
- [6] X. Zhuang, Y. Mai, D. Wu, F. Zhang & X. Feng, "Two-dimensional soft Nano materials: a fascinating" *World of Materials*, Vol. 27, pp. 403–427, 2015.
- [7] Maziz, C. Plesse, C. Soyer, E. Cattan & F. Vidal, "Top-down approach for the direct synthesis, patterning, and operation of artificial micro muscles on flexible substrates", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, Vol. 8, No. 3, pp. 1559–1564, 2016.
- [8] Y. Deng, C. Wang, J. Hu, W. Yang & S. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 262, No. 1–3, pp. 87–93, 2005.
- [9] M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe & A. Kochi, "A large-size silica glass produced by a new sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, No. 1–3, pp. 479–482, 1988.
- [10] J. Li, T. Zhao, F. Li, B. Zong, Z. Du & J. Zeng, "A comparative study on the synthesis mechanism and microstructural development of hierarchical porous mullite monoliths obtained by the sol-gel process with three different silicon sources", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 4, pp. 4806–4818, 2016.
- [11] M. Tang, X. Lin, M. Li, J. Li & S. Yin, "Construction of amperometric glucose biosensor based on in-situ fabricated hierarchical meso-macroporous SiO₂ modified Au film electrodes", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 31, No. 4, pp. 736–742, 2016.
- [12] H. Jeon, Chang S. Lee, R. Patel & J. H. Kim, "Well-organized meso-macroporous TiO₂/SiO₂ film derived from amphiphilic rubbery comb copolymer", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, No. 14, pp. 7767–7775, 2015.

Synthesis and characterization of hollow mesoporous Silica nanocomposites via polystyrene template

Abolhassan Najafi^{1,*}, Mahdi Khoeini¹, Mostafa Amani²

1- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Markazi, Saveh, Iran

2- MSc Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Markazi, Saveh, Iran

*Corresponding Author: ab_najafi@iust.ac.ir

Abstract

In this study, the synthesis of hollow mesoporous silicate particles was studied using TEOS precursor in the presence of a polystyrene template and CTAB surfactant micelles. The process was carried out in based on alcoholic system with pH control and adding CTAB surface activator at a suitable concentration. The results of the FTIR analysis showed that the pre-forming particles of TEOS formed surface boundaries during the synthesis process with CTAB surfactant agents. Also the presence of Si-O-Si bonds (range from 600 to 1320 cm^{-1}) indicates the formation of silicate chains on polystyrene molds. Thermal analysis studies showed that using appropriate heat treatment and precise control, all organic compounds can be removed from the system and synthesized hollow mesoporous silica particle with the least structural defects at 380°C. The BET analysis showed that the specific surface of these synthesized mesoporous silicate particles is 1180 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. X-ray diffraction results showed that the product obtained was amorphous silica and impurity phases are not formed in this system. The DLS analysis showed that the synthesized particles had dimensions ranging in size from 1 to 10 nm and the distribution of particle size is in a narrow range. SEM images confirm the sphericity of nanoparticles with a mean size of 25-30 nm. Finally, the transmitted electron microscope images showed that the synthesized silicate particles were hollow, so that the diameter of the hollow cavity and its entire total diameter are about 30 and 80 nm, respectively.

Keywords:

Hollow Mesoporous Silicate Particles, Teos Precursor, Surfactant, Ctab Micelles, Polystyrene Template.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Abolhassan Najafi, Mahdi Khoeini, Mostafa Amani, Synthesis and characterization of hollow mesoporous Silica nanocomposites via polystyrene template, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(4), 83-92.