

کاربرد اصلاح کننده‌های ساختاری و امواج اولتراسونیک در نانو ساختارهای سیلیسی: سنتز و شناسایی

اکبر الصاق^{*۱}

۱. گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال

(دریافت مقاله: ۹۰/۶/۱۳ - دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۲/۱۲)

چکیده -

SEM

TGA TEM SEM

SBF

ICP

ICP

واژگان کلیدی :

*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: omide45@yahoo.com

Synthesis, characterization and optimization of silica nanostructures using structure modifiers and ultrasonic waves

A. Elsagh¹

1. Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

Abstract: *In recent years, use of Sol-gel procedure for laboratory and industrial synthesis of Nanostructures and especially silica Nano-particles has increased. In this research, silica particles were synthesized by Sol-gel procedure and their physical properties were studied by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). Effect of structural modifiers on the morphology and diameter of Nano-particles was investigated. In addition, the reaction was carried out in the presence of ultrasonic waves in periods of 10, 30 and 60 minutes and the effect of these waves on different stages of reaction was studied by means of SEM. Finally, in this research, spherical particles of 50 to 80 nanometer sizes were synthesized and characterized. They can be very useful hosts for lanthanide complexes that can be used in drug delivery systems, radiotherapy, photoluminescence applications and manufacturing of special lasers. Also, different amounts of Lanthanum Nitrate hexahydrate were added to the mixture during the creation of Nano-particles. Then, Simulated Body Fluid (SBF) was produced for the study of ability of the Nanostructures in regulated delivery of drugs such as Lanthanides, and releasing of Lanthanides in 10 minute periods for 80 h was studied. Lanthanide concentration in SBF was also studied by means of Inductively Coupled Plasma (ICP). According to the results of ICP, loaded Lanthanide was not released from the silica network. Loaded Lanthanides in the mesopores can be used in radiation, especially in cases of liver cancer.*

Keywords: *Silica, Modifier, Sol-gel, Morphology, Ultrasonic waves.*

۱- مقدمه

زمان کشف سیلیکای متخلخل بیشتر مطالعات بر روی عامل‌دار کردن آنها به دلیل مساحت سطح زیاد، توزیع یکنواخت اندازه حفرات و قابلیت تنظیم اندازه حفرات بین ۳۰-۱/۵ nm معطوف شده است [۴]. سیلیکای مزوپور به‌عنوان کاتالیست و جاذب مورد توجه زیادی قرار گرفته است زیرا به دلیل دارا بودن ساختار حفره‌ای یکنواخت قادر است مولکول‌های نسبتاً بزرگی را که زئولیت نمی‌تواند در خود جای دهد را بپذیرد، همچنین می‌توان از آنها در تهیه نانو سیم‌های هادی و مغناطیسی استفاده کرد [۵]. روش سل-ژل امروزه به‌عنوان روشی بسیار مناسب و پر کاربرد برای تهیه انواع مختلفی از مواد سرامیکی و غیرسرامیکی شناخته شده است. مشهورترین فرایند، شامل هیدرولیز دی‌اکسید سیلیکون و پلیمریزاسیون و کلوخه شدن است [۶]. ویژگی‌های محصولات به‌دست آمده کاملاً به شرایط سنتز آنها وابسته است [۷]. مطالعات زیادی در مورد ارتباط بین شرایط تهیه و ویژگی‌های محصولات به‌دست آمده انجام شده است. این آشکار است که ساختار فضایی این مواد در چند

در طی دهه گذشته، تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید به‌ویژه مواد نانو ساختار انجام شده است. ذرات نانومتری به دلیل اندازه کوچک و مساحت سطح ویژه بالایی که دارند خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. به‌طور مشابه، مواد مزوپور به دلیل مساحت سطح داخلی زیاد و اندازه حفرات کوچک، کاربردهای زیادی پیدا کرده اند [۱]. اگر ذرات نانومتری (نیمه هادی‌ها یا فلزات) داخل حفرات مواد متخلخل شوند، ماده جدیدی شکل خواهد گرفت که بدون شک برخی از خواص منحصر به فرد نانوذرات و ماده متخلخل را دارا خواهد بود [۲]. 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 تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به‌کار گرفته شوند. سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کمتر از میکرون مانند سیلیکا برای گسترش تکنولوژی‌های پیشرفته بسیار مهم هستند [۳]. از

مرحله متوالی ایجاد می‌شود. این شبکه از ساختارهای پیش‌ساز یا اولیه آنها تشکیل شده که نسبت به ساختار نهایی بسیار کوچک‌تر است [۸ و ۹]. حفره‌های موجود در مزوپورها بسته به اندازه آنها می‌تواند به‌عنوان بستری برای انواع مختلفی از اتم‌ها یا ملکول‌های کوچک و بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. بارگذاری ملکول در حفره‌های مزوپور و رساندن دارو به بافت سلولی هدف، موجب افزایش کارایی دارو و کاهش دوز مصرف آن می‌شود [۱۰]. امروزه بررسی رهایش کنترل شده داروهای بارگذاری شده در ذرات، کاربردهای بسیاری در علم پزشکی پیدا کرده است [۱۱]. این کاربردها شامل محدوده وسیعی از داروهای روزمره تا داروهای درمان سرطان توسط رادیوتراپی است. این کاربردها شامل دارورسانی و کنترل رهایش دارو می‌باشد. کنترل رهایش دارو به دلیل مزیت‌های فراوانی که دارد، موارد استفاده بسیاری پیدا کرده است [۱۲]. رهایش این داروها در مایع شبیه‌سازی شده بدن که یک بافر با شرایط خاص است، بررسی می‌شود.

توانایی سیستم‌های کنترل دارورسانی در تنظیم رهایش دارو مزایای بسیاری برای بیماران و مراکز پزشکی و درمانی دارد. از جمله این مزایا، کمتر شدن تعداد دفعات تزریق یا تجویز دارو که منجر به کمتر شدن تعداد دفعات مراجعه به مراکز درمانی می‌شود و همچنین به کمتر شدن هزینه تجویز دارو، افزایش کارایی و میزان جذب دارو و کمتر شدن هدررفت دارو و غیره می‌توان اشاره نمود. نوع دیگری از دارورسانی ورود ماده دارویی به بافت هدف بدون رهایش آن در بدن است. این روش در مورد داروهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که رهایش آنها در بدن باعث ایجاد مسمومیت می‌شود. اما خواص دارویی آنها به‌عنوان مثال تشعشعات رادیو اکتیو برخی از آنها برای درمان برخی بیماری‌ها مانند انواع سرطانها، ضروری است. امروزه داروهای بسیاری برای پرتو درمانی بیماران سرطانی مورد استفاده قرار می‌گیرند که برخی از آنها شامل P^{32} , Sm^{153} , I^{131} و Cu^{64} است. همچنین تعدادی از لانتانومیدها مانند ساماریوم و هولمیوم به دلیل داشتن میزان و مدت تشعشع و نیمه عمر مناسب و مطابق نیازهای پرتو درمانگر، موارد استفاده زیادی

پیدا کرده اند [۱۳]. در مورد درمان سرطان با استفاده از اشعه بتا یا گاما سیستم دارورسان، نقش مهمتری بر عهده دارد. این سیستم بایستی چشمه تولیدکننده اشعه را در خود محصور کند و اجازه خروج این ذرات را که مناسبترین آنها، لانتانومیدها هستند را ندهند. زیرا وجود مقادیر کم این مواد در بدن، خود باعث ایجاد مسمومیت‌های حاد در بیماران دریافت‌کننده دارو می‌شود. از سوی دیگر حامل‌های این داروها بایستی از نظر شیمیایی و گرمایی بی‌اثر و پایدار بوده و تحت تأثیر تشعشعات قرار نگیرند. بنابراین در این تحقیق برای سنتز حامل‌های سیلیکاتی که پایداری فیزیکی و شیمیایی بالایی دارند و از سوی دیگر به دلیل مساحت سطح بالا و قابلیت کنترل اندازه ذرات و اندازه حفره‌ها امکان تغییر آنها به سهولت وجود دارد، تلاش شد و سپس به بارگذاری نیترات لانتانومیوم که شباهت‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی با سایر لانتانومیدها از جمله ساماریوم و هولمیوم دارد، پرداخته شد. آنگاه رهایش آنها در بافر شبیه‌سازی شده بدن (SBF)^۱ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

نیترات لانتانوم ۶ آبه با درجه خلوص P.a^۲ از شرکت سیگما آلمان تهیه شد. تترا اتیل اورتوسیلان با درصد خلوص ۹۸٪ و اسید استیک گلاسیال و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده با خلوص P.a نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای سنتز نمونه‌ها از دستگاه حمام اولتراسونیک Soltec مدل Plus.1440 ساخت ایتالیا استفاده شد. تصاویر تهیه شده از نمونه‌ها توسط دستگاه (SEM)^۳ مدل Philips.XL.30 ساخت هلند انجام شد. همچنین سانتریفیوژ مدل Hettich.Rotofix.32 ساخت ژاپن برای جداسازی محصول سنتز شده از محیط واکنش، (TEM)^۴ مدل Philips.FEG.CM.20 ساخت هلند و (TGA)^۵ مدل PL.STA.1640 ساخت انگلستان برای شناسایی نانو مواد ساخته شده به کار گرفته شد. مقدار لانتانومید رها شده از نانو ذرات توسط (ICP)^۶ مدل Perkin.Elmer.DV.2100 ساخت

انگلستان بررسی شد. در این تحقیق از آب بدون یون تولید شده توسط دستگاه Milli.RO.15 ساخت سوئیس موجود در سازمان انرژی اتمی ایران استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز نمونه‌های اولیه مطابق روش سل-ژل

نمونه‌های اولیه با مخلوط کردن اسید استیک، آب و تترا اتیل اورتو سیلان با مقادیر به ترتیب ۹، ۱/۶ و ۴/۵ میلی لیتر 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 شود. پس از آن، محصول تشکیل شده توسط سانتریفیوژ با دور ۶۰۰ دور بر دقیقه از محیط واکنش خارج شد. سپس به منظور حذف مواد اولیه واکنش نداده از سطح ذرات تشکیل شده، محصول ۴ مرتبه با ۲۰ میلی لیتر اتانل شستشو و توسط سانتریفیوژ خارج شد [۱۴]. پس از آن نمونه‌ها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفتند، شکل (۱).

۲-۲-۲- افزودن اصلاح کننده‌های ساختاری

۲-۲-۲-۱- کربنات سدیم

چهار واکنش موازی مطابق روش سل-ژل و با افزودن مقادیر به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ گرم از کربنات سدیم به ظروف واکنش ۱، ۲، ۳ و ۴ انجام شد، جدول (۲). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۲) مشاهده می‌شود.

۲-۲-۲-۲- اتیلن گلیکول

سه واکنش موازی مطابق روش سل-ژل و با افزودن نسبت‌های مولی به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ از اتیلن گلیکول نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات به ظروف واکنش انجام شد، جدول (۳). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج

شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت، شکل (۳).

۲-۲-۳- نیترو بنزن

سه واکنش موازی مطابق روش سل-ژل و با افزودن نسبت‌های مولی به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ از نیترو بنزن نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات به ظروف واکنش انجام شد، جدول (۴). محصولات تشکیل شده از محیط واکنش خارج شدند و مورفولوژی و اندازه ذرات آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۴) می‌توان نتایج حاصل از افزودن مقادیر یکسان اتیلن گلیکول و نیترو بنزن به محیط واکنش را مشاهده نموده و همچنین تأثیر آنها را با یکدیگر مقایسه نمود.

۲-۳- تهیه مایع شبیه‌سازی شده بدن (SBF)

مایع شبیه‌سازی شده بدن حاوی یونهای معدنی با غلظتهایی مشابه غلظت آنها در پلاسمای خون انسان است. pH در SBF و در دمای ۳۶/۵ درجه سانتیگراد برابر ۷/۲۵ در نظر گرفته می‌شود [۱۵ و ۱۶].

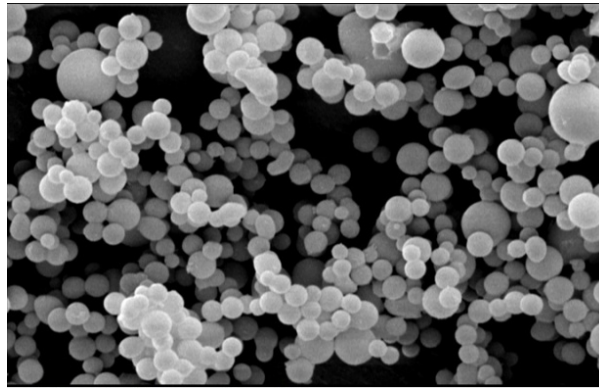
۲-۴- بارگذاری نیترات لانتانوم در نمونه‌ها

۲-۴-۱- افزودن مقادیر متفاوت نمک نیترات لانتانوم به نمونه سنتز شده اولیه برای بررسی مقدار بارگذاری لانتانوم در آنها

نمک نیترات لانتانوم ۶ آبه با نسبت‌های مولی ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ نسبت به تترا اتیل اورتوسیلیکات که به ترتیب شامل مقادیر ۰/۱۸، ۰/۳۵ و ۰/۹ گرم از نیترات لانتانوم است در ۱/۶ میلی لیتر آب حل شدند و سپس ۹ میلی لیتر اسیداستیک به هر کدام از آنها اضافه شد و ضمن به هم زدن این مخلوط، ۴/۵ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات به هر کدام از ظروف اضافه گردید، جدول (۵). مخلوطها ۳۰ ثانیه به هم زده شدند و پس از ۶ ساعت محصولات واکنشها استخراج، شستشو و سپس خشک

جدول ۱- سنتز نمونه‌ها مطابق روش عمومی سل-ژل

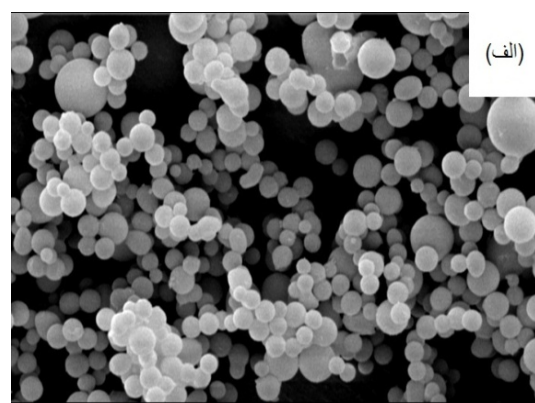
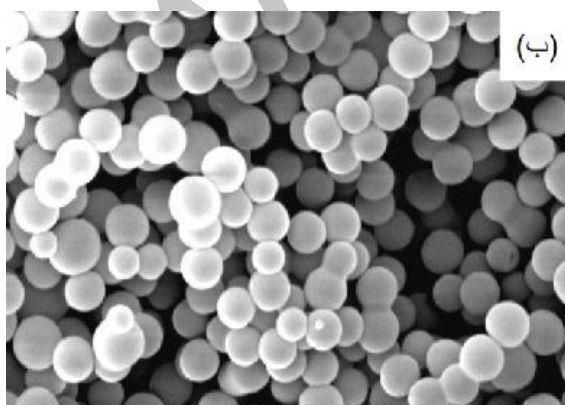
آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتوسیلان (میلی لیتر)	استیک اسید (میلی لیتر)
۱/۶	۴/۵	۹



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

جدول ۲- افزودن مقادیر متفاوت کربنات سدیم به محیط واکنش

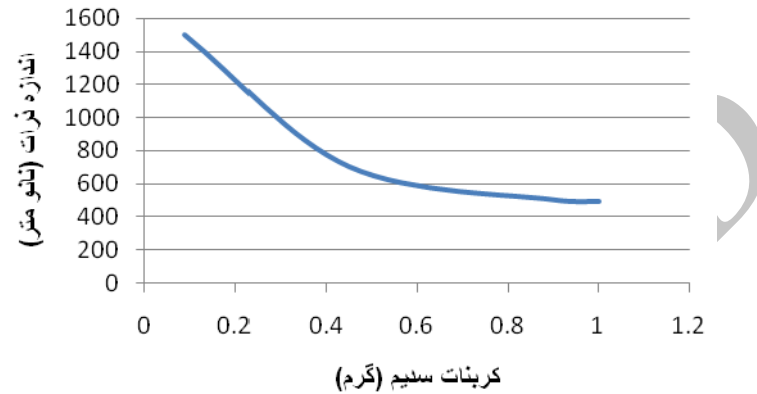
کربنات سدیم (گرم)	آب بدون یون (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتوسیلیکات (میلی لیتر)	اسید استیک (میلی لیتر)
۰/۰۱	۱/۶	۴/۵	۹
۰/۰۵	۱/۶	۴/۵	۹
۰/۱	۱/۶	۴/۵	۹
۰/۲	۱/۶	۴/۵	۹



شکل ۲- نمونه سنتز شده با (الف) ۰/۰۹ گرم و (ب) ۰/۹ گرم کربنات سدیم

جدول ۳- افزودن مقادیر متفاوت اتیلن گلیکول به محیط واکنش

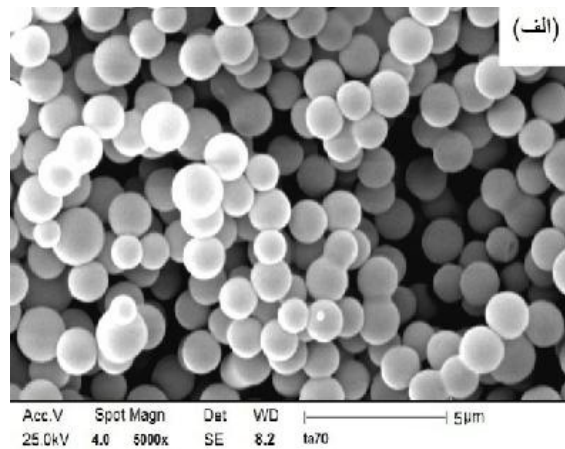
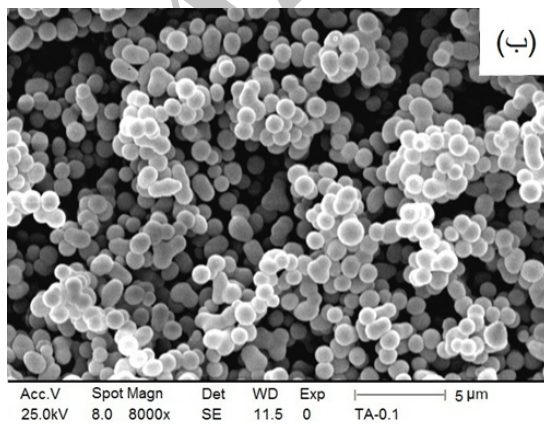
اسید استیک (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلیکات (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	اتیلن گلیکول (گرم)
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۰۱
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۰۵
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۱



شکل ۳- نمودار تأثیر افزودن مقادیر مختلف کربنات سدیم بر اندازه و همسانی ذرات

جدول ۴- افزودن مقادیر متفاوت نیترو بنزن به محیط واکنش

اسید استیک (میلی لیتر)	تترا اتیل اورتو سیلیکات (میلی لیتر)	آب بدون یون (میلی لیتر)	نیترو بنزن (گرم)
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۰۱
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۰۵
۹	۴/۵	۱/۶	۰/۱



شکل ۴- نمونه سنتز شده با نسبت (الف) ۰/۱ مولی اتیلن گلیکول و (ب) ۰/۰۱ مولی نیترو بنزن

جدول ۵- بررسی مقدار بارگذاری لانتانیوم در حضور غلظت‌های مختلف از نیترات لانتانیوم ۶ آبه

اسید	زمان ماند (ساعت)	نیترات لانتانیوم ۶ آبه (گرم)
اسید استیک	۶	۰/۱۸
اسید استیک	۶	۰/۳۵
اسید استیک	۶	۰/۹

۲-۵- بررسی رهائش لانتانیوم بارگذاری شده در داخل

نمونه‌های سنتز شده

به دلیل اینکه عدم رهائش لانتانیوم‌های بارگذاری شده در داخل نمونه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، نمونه‌ها باید از نظر رهائش لانتانیوم مورد بررسی قرار گیرند. از آنجا که نیمه عمر رادیو ایزوتوپ‌های ^{166}Ho و ^{188}Re به ترتیب برابر ۱۷ و ۲۶/۸ ساعت است [۴]، بنابراین با ملاک قرار دادن ^{188}Re که نیمه عمر بیشتری دارد، پس از گذشت ۸۰ ساعت، تنها ۱۲٪ از رادیوایزوتوپ بارگذاری شده باقی می‌ماند و ۸۸٪ آن در اثر واپاشی از بین می‌رود. بنابراین برای تعیین میزان رهائش احتمالی لانتانیوم، ۰/۵ گرم از یک نمونه که بیشترین مقدار لانتانیوم در آن بارگذاری شده بود در آب ریخته شد و به مدت ۸۰ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد به هم زده شد. در زمانهای ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت، نمونه‌هایی از این مخلوط برداشته شد و مقدار لانتانیوم موجود در آن با ICP اندازه‌گیری شد.

۳- بحث و نتیجه

۳-۱- بررسی نمونه‌های ساخته شده با روش عمومی

سل - ژل

تصاویر SEM این نمونه‌ها نشان می‌دهد، شکل (۱) که اندازه ذرات سنتز شده تفاوت بسیاری دارد و از ۵۰۰ نانو متر تا چند میکرون متغیر است.

شدند. در نمونه‌هایی که ۰/۳۵ و ۰/۹ گرم لانتانیوم در آنها وجود داشت، محصولی تشکیل نشد. برای رفع این مشکل، مقدار آب اضافه شده به محیط واکنش، نصف مقدار اولیه در نظر گرفته شده و سنتزها تکرار شد. با انجام این اصلاح، واکنش منجر به تشکیل محصول شد. سپس مقدار لانتانیوم بارگذاری شده بر روی نمونه‌ها به وسیله دستگاه ICP اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۲- افزودن مقادیر یکسان نمک نیترات لانتانیوم به

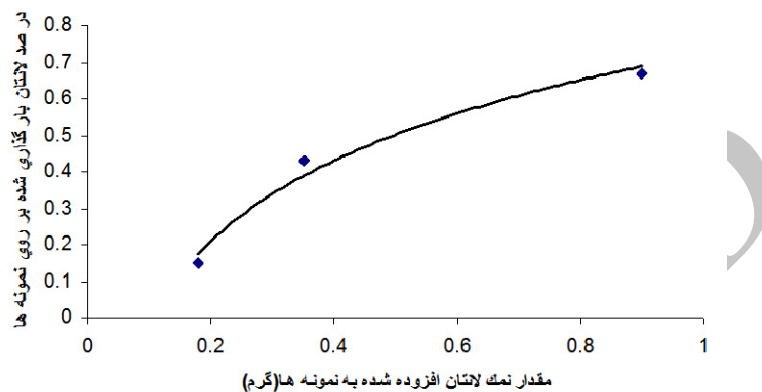
نمونه‌های سنتز شده به کمک امواج اولتراسونیک در بازه‌های

زمانی متفاوت

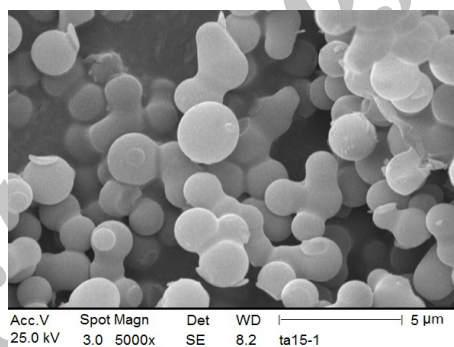
به منظور بررسی تأثیر امواج اولتراسونیک بر میزان بارگذاری لانتانیوم‌ها، واکنشهایی با استفاده از ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ مولی نمک نیترات لانتانیوم که شامل مقادیر ۰/۱۸، ۰/۳۵ و ۰/۹ گرم از این نمک بود، در حضور این امواج انجام شد. محصولات واکنش‌ها پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع واکنش در حضور امواج جداسازی و شستشو شدند، جدول (۶). واکنش‌ها در شرایطی مشابه قبل انجام شدند. تأثیر وجود این نمک بر روی اندازه ذرات و همچنین میزان لانتانیوم بارگذاری شده بر روی ذرات با غلظت‌های مختلف از نیترات لانتانیوم بررسی شد و همچنین درصد بارگذاری، با مقادیر بارگذاری شده بر روی نمونه‌های معمولی (بدون استفاده از امواج اولتراسونیک) مقایسه شد شکل‌های (۴) تا (۷). به منظور اطمینان از وجود نیترات لانتانیوم در نمونه‌ها، فلورسانس نمونه‌های سنتز شده به کمک نیترات لانتانیوم با فلورسانس اکسید لانتانیوم خالص مقایسه شد، شکل (۸).

جدول ۶- اثر امواج اولتراسونیک بر اندازه و شکل ذرات و میزان بارگذاری لاتانیوم در نمونه‌ها

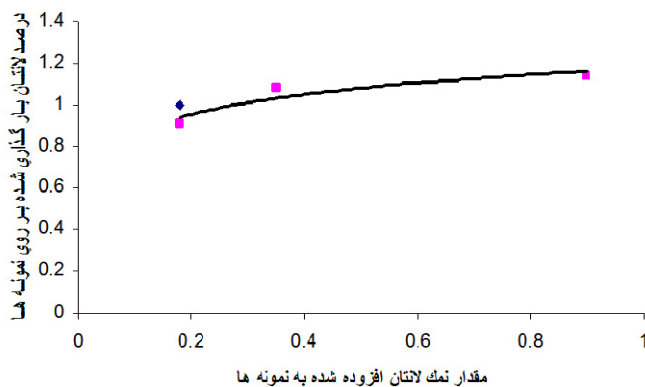
اسید	نیترات لاتانیوم (گرم)	امواج اولتراسونیک (دقیقه)
اسید استیک	۰/۱۸	۱۰
اسید استیک	۰/۳۵	۳۰
اسید استیک	۰/۹	۶۰



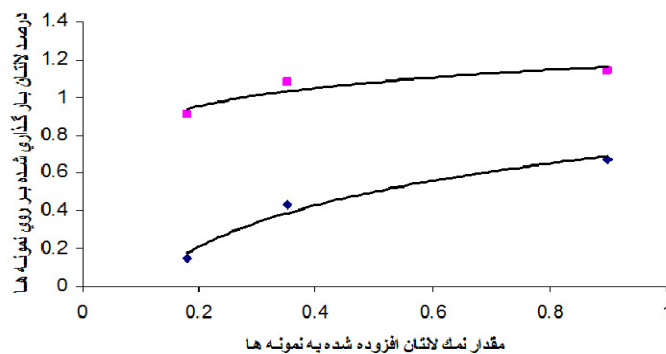
شکل ۵- رابطه مقدار نمک اضافه شده به محیط واکنش با درصد وزنی نمک بارگذاری شده بر روی نمونه‌های سنتز شده



شکل ۶- نمونه سنتز شده به همراه ۰/۱۸ گرم لاتانیوم و ۳۰ دقیقه امواج اولتراسونیک



شکل ۷- نمودار میزان بارگذاری لاتانیوم در نمونه‌ها با استفاده از امواج اولتراسونیک



شکل ۸- نمودار مقایسه لانتانیم بارگذاری شده بر روی نمونه‌های معمولی با نمونه‌هایی که در مجاورت اولتراسونیک قرار داشته‌اند

۲-۳- تأثیر افزودن کربنات سدیم

از آنجا که هیدرولیز و هضم دو مرحله کلیدی واکنش را تشکیل می‌دهند و در مرحله هضم قطر لایه یونی همراه تشکیل شده بر روی ذرات، ارتباط مستقیم با نوع و میزان یونهای موجود در محیط واکنش دارد، از این رو وجود موادی که توانایی اصلاح و کنترل قدرت یونی و غلظت یونهای موجود در محیط را دارا باشند می‌تواند در اندازه و شکل ذرات تشکیل شده تأثیر مستقیم داشته باشد. به عنوان مثال می‌توان از کربنات سدیم، پتاسیم یا کلسیم استفاده کرد. در این تحقیق از کربنات سدیم به عنوان اصلاح‌کننده استفاده شد به این صورت که مقادیر جزئی از این ماده با نسبتهای ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات، که به ترتیب برابر با مقادیر ۰/۰۹، ۰/۴۵ و ۰/۹ گرم در ۱/۶ میلی‌لیتر آب مورد نیاز برای واکنش حل شده و سپس ادامه واکنش به صورت عادی انجام شد. با افزایش این اصلاح‌کننده‌ها، مورفولوژی ذرات به مقدار بسیار زیادی اصلاح شد و ذراتی با اندازه‌های یکسان به دست آمد اما این ذرات دارای قطر بالای ۵۰۰ نانومتر بودند، شکل (۳). هم چنین مقدار محصول به دست آمده در این شرایط بسیار کم بود. این روند را می‌توان این گونه توجیه کرد که وجود این اصلاح‌کننده‌ها در محیط واکنش موجب کاهش شدید سرعت هیدرولیز شد که این تأثیر موجب کاهش سرعت هسته‌زایی می‌شود. اما سرعت فرایند تراکم بسیار بیشتر از هیدرولیز بود. در نتیجه ذرات تشکیل شده در این روش دارای تعداد کمتر اما مورفولوژی بهتر و اندازه بزرگ‌تر بودند.

۳-۳- افزودن اتیلن گلیکول و نیترو بنزن

این دو ماده به دلیل داشتن گروه‌های انتهایی الکترون دوست، می‌توانند باعث جذب یونهای مثبت موجود در محیط واکنش شده و غلظت یونهای مثبت فعال موجود در محیط و در نتیجه، سرعت انجام واکنش و همچنین میزان پیشرفت آن را تحت تأثیر قرار دهند. سرعت انجام واکنش و میزان پیشرفت آن در فرایند سل-ژل تأثیر مستقیم بر اندازه و شکل نانو ذرات تشکیل شده و همچنین میزان به هم چسبیدگی و کلوخه شدن آنان دارد. در این تحقیق اتیلن گلیکول و نیترو بنزن با نسبتهای ۰/۱ و ۰/۰۱ مولی نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات به مخلوط مواد اولیه افزوده شدند و واکنش انجام شد. محصولات واکنش پس از خارج شدن از محیط واکنش توسط SEM مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۲-الف) و (۲-ب) به ترتیب نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی ۰/۱ مولی اتیلن گلیکول و نیترو بنزن را نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود اتیلن گلیکول باعث هموار شدن سطح دانه‌ها شده است و به هم چسبیدگی در دانه‌ها به ندرت مشاهده می‌شود که آن نیز به تشکیل دانه‌های دو هسته‌ای محدود می‌شود. اندازه ذرات نیز بسیار کوچک است. این اثر به دلیل دو اثر مکمل اتیلن گلیکول در واکنش، اتفاق افتاده است، یکی اصلاح غلظت یونها در محیط واکنش که مانع تجمع یونهای آزاد واکنش نداده در اطراف هسته‌های تشکیل شده می‌شود و دیگری مانع فیزیکی این ماده مانع به هم چسبیدگی هسته‌های تازه تشکیل شده می‌شود. به بیان دیگر، اتیلن گلیکول در مرحله اول

واکنش، یعنی هسته‌زایی یا هیدرولیز با اصلاح ساختار یونی موجب افزایش هسته‌زایی و تولید هسته‌های بیشتر می‌شود و از طرفی در مرحله دوم واکنش (تراکم) با ممانعت از تجمع یونها در کره خارجی هسته‌ها موجب ممانعت از رشد زیاد هسته‌های تولید شده می‌شود. اما همان‌طور که در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود محصولات واکنش انجام شده با کمک نیترو بنزن، کاملاً متفاوت از محصولات کنترل شده به کمک اتیلن گلیکول هستند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که تشکیل اجتماعات چند هسته‌ای و کلوخه شدن ذرات، بسیار زیاد شده است ولی هنوز ذرات به صورت جداگانه و مجزا، قابل تفکیک هستند. این به دلیل ممانعت فضایی کمتر نیترو بنزن نسبت به اتیلن گلیکول است. نیترو بنزن نیز توانسته است ساختار یونی محیط را تعدیل کند. به همین دلیل، ذرات تشکیل شده اندازه‌های کوچک دارند و تعداد زیادی از آنها هم شکل و هم اندازه هستند.

۳-۴- افزودن مقادیر متفاوت نمک لاتتانیوم به نمونه سنتز شده اولیه

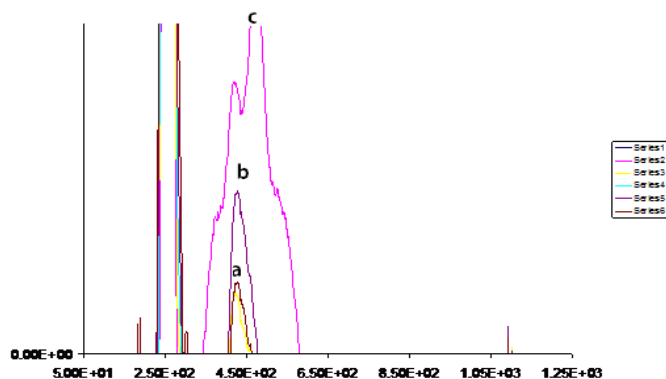
همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نیترات لاتتانیوم در محیط واکنش، مقدار لاتتانیوم بارگذاری شده در نمونه‌های سنتز شده بیشتر می‌شود. شیب منحنی افزایش مقدار لاتتانیوم بارگذاری شده با افزایش غلظت نیترات لاتتانیوم موجود در محیط، کاهش می‌یابد. در صورت افزایش بسیار زیاد غلظت نیترات لاتتانیوم در محیط، واکنش، انجام نمی‌شود. دلیل این امر می‌تواند افزایش قدرت یونی محیط همراه با افزایش مقدار نیترات لاتتانیوم باشد که موجب افزایش سرعت واکنش هیدرولیز می‌شود که توام با افزایش هسته‌زایی است.

۳-۵- افزودن مقادیر یکسان نمک نیترات لاتتانیوم به نمونه‌های سنتز شده به کمک امواج اولتراسونیک در بازه‌های زمانی متفاوت

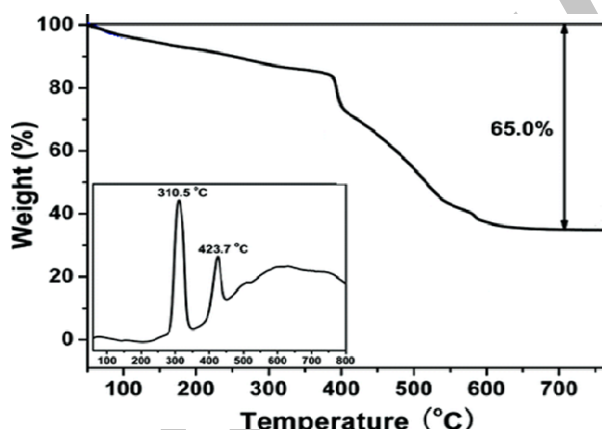
همان‌گونه که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، لاتتانیوم بارگذاری

شده در نمونه‌ها، هنگامی که از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود به مقدار قابل توجهی بیشتر از سنتز بدون استفاده از این امواج است. اما همان‌گونه که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، شیب منحنی لاتتانیوم بارگذاری شده در نمونه‌ها، در این حالت بسیار کمتر است. این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که امواج اولتراسونیک، موجب تسریع در فرایندهای هیدرولیز و تراکم می‌شود، شکل (۶).

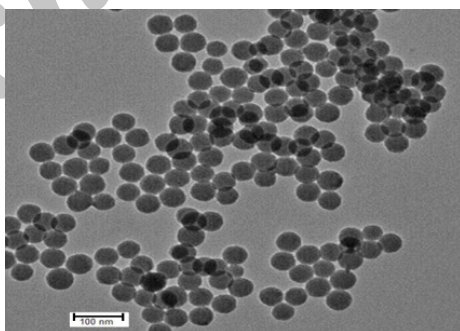
با تسریع واکنش هیدرولیز، سرعت هسته‌زایی افزایش می‌یابد و به دلیل اینکه یونهای لاتتانیوم، هنگام هسته‌زایی در محیط وجود دارند، در هسته‌های اولیه وارد می‌شوند. بنابراین مقدار لاتتانیوم بارگذاری شده در نمونه‌ها با استفاده از این امواج بیشتر از حالت عادی است. اما به دلیل افزایش سرعت تراکم، مقدار بارگذاری لاتتانیوم در نمونه‌ها در این مرحله کمتر از حالت عادی است و بنابراین شیب منحنی بارگذاری بسیار کم است. به منظور تأیید وجود لاتتانیوم در نمونه‌های سنتز شده طیفهای فلورسانس اکسید لاتتانیوم و چند نمونه دارای لاتتانیوم که در طول موج ۲۵۸ نانومتر تهییج شده‌اند در شکل (۹) با هم مقایسه شدند [۱۷]. نمونه a دارای ۰/۳۵ گرم نیترات لاتتانیوم بوده و ۳۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قرار داشت. نمونه b دارای ۰/۹ گرم نیترات لاتتانیوم بوده و ۶۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قرار داشت. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، لاتتانیوم در نمونه‌های سنتز شده بارگذاری شده است. شکل (۱۰) منحنیهای TGA نمونه سنتز شده با ۳۰ دقیقه اثر امواج اولتراسونیک را نشان می‌دهد. منحنی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزنی را نشان می‌دهد که ممکن است مربوط به آب جذب شده توسط لایه سطحی ذرات باشد. روند از دست دادن آب لایه‌های درونی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد ادامه می‌یابد. پس از آن نمونه در دو مرحله در دمای ۳۱۰ و ۴۲۷ درجه سانتیگراد دچار کاهش وزن شدیدی می‌شود. افت وزن در مرحله اول مربوط به تشکیل ساختار شبکه‌ای است که با از دست دادن سورفکتانت موجود در ساختار همراه است و افت دوم مربوط به چروکیدگی کامل ساختار است. شکل (۱۱) تصویر TEM



شکل ۹- نمودار فلئورسانس اکسید لانتانیوم و نمونه‌های دارای لانتانیوم (a) نمونه دارای ۰/۳۵ گرم نیترات لانتانیوم که ۳۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قرار داشت، (b) نمونه دارای ۰/۹ گرم نیترات لانتانیوم که ۶۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قرار داشت و (c) نمونه اکسید لانتانیوم



شکل ۱۰- منحنی‌های TGA نمونه سنتز شده با ۳۰ دقیقه اثر امواج اولتراسونیک



شکل ۱۱- تصویر TEM نمونه‌های سنتز شده با ۳۰ دقیقه اثر امواج اولتراسونیک

۳-۶- بررسی رهایش لانتانیوم بارگذاری شده در داخل نمونه‌های سنتز شده

نمونه‌های برداشت شده در بازه‌های زمانی مختلف، با دستگاه ICP تحلیل شدند تا مقدار لانتانیوم احتمالی رها شده از

نمونه دارای ۰/۳۵ گرم نیترات لانتانیوم که ۳۰ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار داشت و اندازه تقریبی آن حدود ۵۰ نانومتر است را نشان می‌دهد. این تصویر اندازه ذرات را تأیید می‌کند.

نمونه‌ها در محیط بررسی شود. در هیچکدام از نمونه‌ها، لانتانیم مشاهده نشد. با توجه به حد تشخیص دستگاه ICP (۱ppm/۰%) می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که یا لانتانیم از نمونه‌ها آزاد نشده است و یا اینکه لانتانیم آزاد شده آنقدر کم است که غلظت آن پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه ICP است.

۴- نتیجه‌گیری

در سنتز سیلیکا، استفاده از کربنات سدیم موجب کاهش سرعت هسته‌زایی می‌شود، بنابراین تعداد هسته‌های تولید شده کمتر و اندازه آنها بزرگ‌تر خواهد بود. مورفولوژی ذرات، کاملاً کروی و قطر آنها بیشتر از ۵۰۰ نانو متر است. بنابراین استفاده از این اصلاح‌کننده می‌تواند در مورفولوژی ذرات تأثیر مستقیم و مفید داشته باشد. عیب آشکار آن بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات از اندازه‌های مورد نیاز است. این ذرات به دلیل اندازه بزرگ خود، برای استفاده در پرتو درمانی مناسب نیستند. اما در فرایندهای فتولومینسانس می‌توان از آنها استفاده نمود.

استفاده از اتیلن گلیکول می‌تواند تأثیر بسیاری در اصلاح محیط واکنش و کنترل اندازه و مورفولوژی ذرات، داشته باشد. این ماده موجب هموار شدن سطح دانه‌ها می‌شود و کلوخه شدن در آنها را به حداقل می‌رساند. مزیت استفاده از اتیلن گلیکول به دست آوردن ذرات کروی با سطح بسیار هموار است اما عیب آن اندازه بزرگ ذرات به دست آمده است. اندازه این ذرات بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. این ذرات به دلیل اندازه بزرگ خود، برای مصارف پرتو درمانی، مناسب نیستند. تأثیر نیترو بنزن در اصلاح ساختاری این ذرات، کمتر از اتیلن گلیکول است، به طوری که هنگام استفاده از این ماده، کلوخه‌های چند هسته‌ای به وفور دیده می‌شوند. اندازه ذرات، بین ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است، تعداد زیادی از آنها هم شکل و هم اندازه هستند. بنابراین ذرات به دست آمده هنگام اضافه کردن این اصلاح‌کننده از نظر اندازه و همچنین مورفولوژی، نامناسب‌اند. افزودن

نمکهای لانتانیمهای مختلف می‌تواند دو تأثیر عمده بر محصولات واکنش داشته باشد: یکی کاهش اندازه ذرات سنتز شده و هم شکل شدن این ذرات و دومی قرار گرفتن مقادیر مختلفی از این نمکها در درون ساختار با پیوندهای فیزیکی و شیمیایی. با توجه به هدف تحقیق به تأثیر مورد دوم یعنی بارگذاری نمکهای لانتانیم در نمونه‌های سنتز شده، پرداخته شد. با افزودن مقادیر متفاوت نمکهای لانتانیمیدها به محیط واکنش، مقدار لانتانیم بارگذاری شده در نمونه‌های سنتز شده بیشتر خواهد شد.

استفاده از امواج اولتراسونیک می‌تواند روند کلی واکنش را تسریع کند به صورتی که واکنش معمولی حدود ۶ ساعت و واکنش انجام شده به کمک امواج اولتراسونیک، یک ساعت به طول خواهد انجامید. همچنین میزان بارگذاری لانتانیمیدها در نمونه را افزایش خواهد داد. این بارگذاری به خصوص در مورد لانتانیمیدها زمانی مفید خواهد بود که لانتانیمیدهای بارگذاری شده، از درون نانو ذرات خارج نشوند. همان‌گونه که نتایج ICP نشان می‌دهند، نمکهای بارگذاری شده از درون نانو ذرات خارج نشده‌اند. این نانو ذرات را که لانتانیمیدها در آنها بارگذاری شده‌اند را می‌توان به منظور رادیوتراپی و موارد تشخیصی، به خصوص در مورد سرطان کبد مورد استفاده قرار داد. نظیر این ذرات، سنتز نانو ذراتی نیز در سال ۲۰۱۰ گزارش و منتشر شده است [۱۸].

قدردانی

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

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. simulated body fluid (SBF) | 3. scanning electron microscopy (SEM) | 5. thermal gravimetry analysis (TGA) |
| 2. pure analysis | 4. transfer electron microscopy (TEM) | 6. inductively coupled plasma (ICP) |

مراجع

- Elsagh A. and Tahernejad M., "Morphology and size of Silica Nano Particles Synthesized with Different Acids and Optimize the Synthesis Conditions in the Environment with Ph Less than 2", *Journal of Nanomaterials* Vol.3(7), pp.50-57, 2012.
- Edimar D., Neri R.C., Osvaldo A.S. and Alexandre Prado G.S., "Antenna Effect in Highly Luminescent Eu³⁺ Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica", *Chem Mater* Vol.19(22), pp.5437-5442, 2007.
- Weber, S.G.; Marsmann, H., "From Nanosize Silica Spheres to Three-Dimensional Colloidal Crystals Siegmund Greulich-Weber and Heinrich Marsmann, in *Ordered Porous Nanostructures and Applications*", Nanoscale Science and Technology Series, Kluwer Academic Plenum Publisher, New York, 2005.
- António J., Almeida A. and Souto B.E., "Solid lipid Nanoparticles as a Drug Delivery System for Peptides and Proteins", *Advanced Drug Delivery Reviews* Vol.59, pp.478-490, 2007.
- Zhang L., Pornpattananangkul D., Hu C.M.J. and Huang C.M., "Development of Nanoparticles for Antimicrobial Drug Delivery", *Current Medicinal Chemistry* Vol.17, pp.585-594, 2010.
- Yan Q., Huanfa C., Yiyang L., Zhiyi Y., Xinhao C. and Jianbin H., "Photoluminescent Lanthanide-Doped Silica Nanotubes: Sol-Gel Transcription from Functional Template", *J. Phys. Chem. C* Vol.115(15), pp.7323-7330, 2011.
- Pénard A., Gacoin T. and Boilot J., "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications", *Acc. Chem. Res* Vol.40(9), pp.895-902, 2007.
- Elsagh A. and Tahernejad M., "Synthesis, characterization and Optimization of Silica Nanostructures by Use of Structure Modifiers and Ultrasonication", *International Journal of Nano Dimension* Vol.3(1), pp.59-67, 2012.
- Elsagh A., "The Effect of Synthesis Conditions on Morphology and Size of Silica Nanostructures Particles", *Journal of New Materials* Vol.2(2), pp.57-70, 2012.
- He Q. and Shi J., "Mesoporous Silica Nanoparticle Based Nano Drug Delivery Systems: Synthesis, Controlled Drug Release and Delivery, Pharmacokinetics and Biocompatibility", *J. Mater. Chem* Vol.21, p.5845, 2011.
- Dalili Mansour N., Zare K. and Elsagh A., "Theoretical Study of Drug Delivery Ability of Carbon Nanotube", *Journal of Physical and Theoretical Chemistry* Vol.7(1), pp.15-21, 2010.
- Kong M.G., Keidar M. and Ostrikov K., "Plasmas Meet Nanoparticles where Synergies can Advance the Frontier of Medicine", *J. Phys. D: Appl. Phys* Vol.44, pp.174-188, 2011.
- Hofmann H., Steitz B. and Petri-Fink A., "Nanotechnology in Medicine Nanoparticles/Structures for Drug and Gene Delivery and Hyperthermia", *European Cells and Materials* Vol.13, p.72, 2007.
- Moran C.E., Hale G.D. and Halas N.J., "Synthesis and Preparation of Silica Nanoparticles", *with Rare Earth Dopants Langmuir* Vol.17, pp.8376-8379, 2001.
- Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T. and Yamamuro T., "Solutions able to Reproduce in Vivo Surface-Structure Changes in Bioactive Glass Ceramic A-W", *J. biomer. mater. Res* Vol.24, pp.721-734, 1990.
- Kokubo T., Ito S., Huang Z.T., Hayashi T., Sakka S., Kitsugi T. and Yamamuro T., "Ca, p-rich layer Formed on High-Strength Bioactive Glass-Ceramic A-W", *J. biomer. Mater. Res* Vol.24, pp.331-343, 1990.
- Chakraborty C., Sarkar A.B., Hsu A.C.H., Wen A.Z.H., Lin A.C.S. and Shieh A.P.C., "Future prospects of nanoparticles on brain targeted drug delivery", *J. Neurooncol* Vol.93, pp.285-286, 2009.
- Zhang D., Wang X., Qiao Z., Tang D., Liu Y. and Huo Q., "Synthesis and Characterization of Novel Lanthanide(III) Complexes-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles as Fluorescent Nanomaterials", *J. Phys. Chem* Vol.114, pp.12505-12510, 2010.