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

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



.

واژگان کلیدی :

*: مسئول مكاتبات پست الكترونيكي: 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.

زمان کشف سیلیکای متخلخل بیشتر مطالعات بر روی عاملدار كردن أنها بهدليل مساحت سطح زياد، توزيع يكنواخت اندازه حفرات و قابلیت تنظیم اندازه حفرات بین nm ۳۰ - ۱/۵ معطوف شده است[۴]. سیلیکای مزویور به عنوان کاتالیست و جاذب مورد توجه زيادي قرار گرفته است زيرا بهدليل دارا بودن ساختار حفرهای یکنواخت قادر است مولکول های نسبتاً بزرگی را که زئولیت نمی تواند در خود جای دهد را بپذیرد، همچنین می توان 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 غيرسراميكي شناخته شده است. مشهورترين فرايند، شامل هيدروليز دي اكسيد سيليكون و يليمريز اسيون و كلوخه شدن است[۶]. ویژگی های محصولات بهدست آمده کاملاً به شه ایط سنتز آنها وابسته است[٧]. مطالعات زیادی در مورد ارتباط بین شرایط تهیه و ویژگی های محصولات بهدست آمده انجام شده است. این آشکار است که ساختار فضایی این مواد در چند

۱- مقدمه

در طی دهه گذشته، تلاش های زیادی برای گسترش مواد جدید بهویژه مواد نانوساختار انجام شده است. ذرات نانومتری بهدلیل اندازه کوچک و مساحت سطح ویژه بالایی که دارند خواص منحصر به فردی از خود نشان میدهند. به طور مشابه، مواد مزوپور بهدلیل 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، ود[۲]. ساختارهای متخلخل در ابعاد نانومتری، خواص نوری، تواک می و مکانیکی منحصر به فردی را از خود نشان میدهند که می توانند در محدوده وسیعی از کاربردها از فتونیک و الکترونیک تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به کار گرفته شوند. سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کمتر از میکرون مانند سیلیکا شوند. سنتز ذرات متخلخل با ابعاد کمتر از میکرون مانند سیلیکا

مرحله متوالی ایجاد می شود. این شبکه از ساختارهای پیش ساز یا اولیه آنها تشکیل شده که نسبت به ساختار نهایی بسیار کوچک تر است[۸ و ۹]. حفرههای موجود در مزوپورها بسته به اندازه آنها می تواند به عنوان بستری برای انواع مختلفی از اتم ها یا ملکول های کوچک و بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. بارگذاری ملکول در حفرهای مزوپور و رساندن دارو به بافت سلولی هدف، موجب افزایش کارایی دارو و کاهش دوز مصرف آن می شود[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 می باشد. کنترل رهایش دارو به دلیل مزیتهای فراوانی که دارد، موارد استفاده بسیاری پیدا کرده است[۱۲]. رهایش این داروها در مایع شبیه سازی شده بردن

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 یـا تجـویز دارو که منجر به کمتر شدن تعداد دفعات مراجعه به مراکز درمانی می شود و همچنین به کمتر شدن هزینه تجویز دارو، افزایش کارایی و میزان جذب دارو و کمتر شدن هدررفت دارو و غیره می توان 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 ايجاد مسموميت مي شود. اما خواص دارويمي أنها بهعنوان مثال تشعشعات رادیو اکتیو برخی از آنها بـرای درمـان برخی بیماری ها مانند انواع سرطانها، ضروری است. امروزه داروهای بسیاری برای پرتو درمانی بیماران سرطانی مورد استفاده قرار می گیرند که برخی از آنها شامل ¹⁵³ d¹³¹، P³² و Cu⁶⁴ است. همچنین تعدادی از لانتانیومیدها مانند ساماریوم و هولميوم بهدليل داشـتن ميـزان و مـدت تشعـشع و نيمـه عمـر مناسب و مطابق نیازهای پرتو درمانگر، موارد استفاده زیادی

پیدا کرده اند[۱۳]. در مورد درمان سرطان با استفاده از اشعه بتـا یا گاما سیستم دارورسان، نقـش مهمتـری بـر عهـده دارد. ایـن سیستم بایستی چشمه تولیدکننده اشعه را در خود محصور کند و اجازه خروج این ذرات را که مناسبترین آنها، لانتانیومیـدهـا هستند را ندهند. زیرا وجود مقادیر کم این مواد در بدن، خود باعث ایجاد مسمومیتهای حاد در بیماران دریافتکننده دارو می شود. از سوی دیگر حامل های ایـن داروهـا بایـستی از نظـر شیمیایی و گرمایی بیاثر و پایدار بوده و تحت تأثیر تشعـشعات قرار نگیرند. بنابراین در این تحقیق برای سنتز حامل های سیلیکاتی که پایداری فیزیکی و شیمیایی بالایی دارند و از سوی دیگر بهدلیل مساحت سطح بالا و قابلیت کنتـرل انـدازه ذرات و اندازه حفرهها امكان تغيير أنها به سهولت وجود دارد، تـلاش شد و سپس به بارگذاری نیترات لانتانیومیوم که شباهت های فيزيكي و شيميايي زيادي با ساير لانتانيوميدها از جمله ساماريم و هولميوم دارد، پرداخته شد. آنگاه رهايش آنها در بافر شبیهسازی شده بدن(SBF) مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت تجربی ۲-۱- مواد و تجهیزات

نیترات لانتانیوم ۶ آبه با درجه خلوص ۲۵ از شرکت سیگما آلمان تهیه شد. تترا اتیل اورتوسیلان با درصد خلوص ۸۹٪ و اسید استیک گلاسیال و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده با خلوص ۸۹ نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای سنتز Plus.1440 مدل Soltec مدل Plus.1440 منا مدل Soltec مدل Plus.1440 مدل مدا ا ساخت ایتالیا استفاده شد. تصاویر تهیه شده از نمونهها توسط دستگاه (SEM) مدل Philips.XL.30 ساخت هلند انجام شد. همچنین سانتریفیوژ مدل Philips.XL.30 ساخت ژاپن همچنین سانتریفیوژ مدل Philips.XL.30 ساخت گاین برای جداسازی محصول سنتز شده از محیط واکنش، (TEM) مدل Philips.FEG.CM.20 ساخت هلند و (TGA) مدل PL.STA.1640 ساخت انگلستان برای شناسایی نانو مواد ساخته شده به کار گرفته شد. مقدار لانتانیومید رها شده از نانو درات توسط 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

نمون. ههای اولیه با مخلوط کردن اسید استیک، آب و تترا اتیل اورتو سیلان با مقادیر بهترتیب ۹، ۱/۶ و ۴/۵ میلی لیتر بهدست 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 ۵۰۰ 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 [۱۹]. پس از آن نمونهها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفتند، شکل (۱).

۲–۲–۲– افزودن اصلاحکنندههای ساختاری ۲–۲–۲–۱– کربنات سدیم

چهار واکنش موازی مطابق روش سل – ژل و با افزودن مقادیر بهترتیب ۰/۱۰، ۵/۰۰، ۰/۱ و ۲/۰ 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 می شود.

۲-۲-۲-۲ اتيلن گليکول

سه واکنش موازی مطابق روش سل- ژل و با افزودن نسبتهای مولی بهترتیب ۰۱،۰۱، ۵۰/۰ و ۰۱، 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 برررسی قرار گرفت، شکل (۳).

۲–۲–۲–۳ نیترو بنزن

سه واکنش موازی مطابق روش سل - ژل و با افزودن نسبتهای مولی بهترتیب ۱۰/۰، ۵۰/۰ و ۱/۰ 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.

SBF) تهیه مایع شبیهسازی شده بدن (

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 می شود[۱۵و۱۶].

۲-۴- بارگذاری نیترات لانتانیومیوم در نمونهها ۲-۴- افزودن مقادیر متفاوت نمک نیترات لانتانیوم به نمونه سنتز شده اولیه برای بررسی مقدار بارگذاری لانتانیوم در آنها

نمک نیترات لانتانیوم ۶ آبه با نسبتهای مولی ۰۰/۰، ۵۰/۰ و ۱/۰ نسبت به تترا اتیل اورتوسیلیکات که بهترتیب شامل مقادیر ۵/۱۸، ۳/۰ و ۹/۰ گرم از نیترات لانتانیوم است در ۱/۶ میلیلیتر آب حل شدند و سپس ۹ میلیلیتر اسیداستیک به هر کدام از آنها اضافه شد و ضمن به هم زدن این مخلوط، ۴/۵ میلیلیتر 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

استیک اسید	تترا اتيل اورتوسيلان	آب ب <i>د</i> ون يون
(ميلىليتر)	(مىلىلىتر)	(مىلىلىيتر)
٩	۴/۵	١/۶

جدول ۱– سنتز نمونهها مطابق روش عمومی سل– ژل



Acc.V Spot Magn Det WD | 10µm 25.0kV 4.0 2000x SE 10.7 TA-3 شکل ۱- تصویر SEM نمونه سنتز شده با روش عمومی سل-ژل

جدول ۲– افزودن مقادیر متفاوت کربنات سدیم به محیط واکنش

اسید استیک	تترا اتيل اورتو سيليكات	آب بدون يون	كربنات سديم
(ميلىليتر)	(میلیلیتر)	(ميلىليتر)	(گرم)
٩	۴/۵	١/۶	۰/۰١
٩	۴/۵	1/9	•/•۵
٩	۴/۵	1/9	۰/۱
٩	۴/۵	١/۶	۰/۲



اسید استیک	تترا اتيل اورتو سيليكات	آب بدون يون	اتيلن گليكول
(ميلىليتر)	(میلیلیتر)	(میلیلیتر)	(گرم)
٩	۴/۵	١/۶	۰/۰۱
٩	۴/۵	١/۶	•/• ۵
٩	۴/۵	١/۶	۰/۱

جدول ۳– افزودن مقادیر متفاوت اتیلن گلیکول به محیط واکنش



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

اسید استیک	تترا اتيل اورتو سيليكات	آب بدون يون	نيترو بنزن
(مىلىلىتر)	(ميلىليتر)	(ميلىليتر)	(گرم)
٩	۴/۵	١/۶	•/• \
٩	۴/۵	١/۶	•/• \
٩	۴/۵	١/۶	•/1

جدول ۴– افزودن مقادیر متفاوت نیترو بنزن به محیط واکنش



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

1		
اسيد	زمان ماند	نيترات لانتانيوم ۶ آبه
	(ساعت)	(گرم)
اسید استیک	۶	۰/۱۸
اسید استیک	۶	۰/۳۵
اسید استیک	۶	۰/٩

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

شدند. در نمونه هایی که ۳۵/۵ و ۹/۵ 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 نمونه ها به وسیله دستگاه ICP اندازه گیری 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 لانتانیومیدها، واکنشهایی با استفاده از ۲۰/۰، ۵۰/۰ و ۱/۰ مولی نمک نیترات لانتانیوم که شامل مقادیر ۲۸/۰، ۵۰/۰ و ۹/۰ 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 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 از وجود نیترات لانتانیوم در نمونهها، فلورسانس اکسید لانتانیوم حالص مقایسه شد، شکل (۸).

۲–۵- بررسی رهایش لانتانیوم بارگذاری شده در داخل نمونههای سنتز شده

بهدلیل اینکه عدم رهایش لانتانیدهای بارگذاری شده در داخل نمونهها از اهمیت بالایی برخوردار است، نمونهها باید از نظر رهایش لانتانیوم مورد بررسی قرار گیرند. از آنجا که نیمه عمر رادیو ایزوتوپهای ¹⁶⁶ و ¹⁸⁸ بهترتیب برابر ۱۷ و ۲۶/۸ ساعت است[۴]، بنابراین با ملاک قرار دادن ¹⁸⁸ که نیمه عمر ساعت است[۴]، بنابراین با ملاک قرار دادن ا بیشتری دارد، پس از گذشت ۸۰ ساعت، تنها ۲۲٪ از رادیوایزوتوپ بارگذاری شده باقی میماند و ۸۸٪ آن در اثر واپاشی از بین میرود. بنابراین برای تعیین میزان رهایش احتمالی لانتانیوم، ۵/۰ گرم از یک نمونه که بیشترین مقدار لانتانیوم در آن بارگذاری شده بود در آب ریخته شد و به مدت مدار دانیای ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت، نمونههایی از این زمانهای ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۶۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت، نمونههایی از این اندازه گیری شد.

۳- بحث و نتیجه
۳- بررسی نمونه های ساخته شده با روش عمومی
سل - ژل

تصاویر SEM این نمونهها نـشان مـیدهـد، شـکل (۱) کـه اندازه ذرات سنتز شده تفاوت بسیاری دارد و از ۵۰۰ نـانو متـر تا چند میکرون متغیر است.

1		•
اسيد	نيترات لانتانيوم	امواج اولتراسونيك
	(گرم)	(دقيقه)
اسید استیک	۰/۱۸	١٠
اسید استیک	۰/۳۵	٣٠
اسید استیک	۰/٩	<i>9</i> °

جدول ۶– اثر امواج اولتراسونیک بر اندازه و شکل ذرات و میزان بارگذاری لانتانیوم در نمونهها



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



Acc.V SpotMagn Det WD 5µm 25.0 kV 3.0 5000x SE 8.2 ta15-1 شکل۶− نمونه سنتز شده به همراه ۱۸/۰ گرم لانتانيوم و ۳۰ دقيقه امواج اولتراسونيک



شکل ۷– نمودار میزان بارگذاری لانتانیوم در نمونهها با استفاده از امواج اولتراسونیک



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

۳–۲– تأثیر افزودن کربنات سدیم

از آنجا که هیدرولیز و هضم دو مرحلـهٔ کلیـدی واکـنش را تشکیل میدهند و در مرحلهٔ هضم قطر لایهٔ 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 موجـود در محیط را دارا باشند می تواند در اندازه و شکل ذرات تشکیل شده تأثير مستقيم داشته باشد. بهعنوان مثال مي توان از كربنات سديم، پتاسيم ياكلسيم استفاده كرد. در اين تحقيق از كربنات سدیم بهعنوان اصلاحکننده استفاده شد به این صورت که مقادیر جزیی از این ماده با نسبتهای ۰/۰۱ ، ۵/۰ و ۰/۱ نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات، که بهترتیب برابر با مقادیر ۰/۰۹، ۴۵/۰ و ۹/۰ گرم در ۱/۶ میلی لیتر آب مورد نیاز برای واکنش حل شده و سپس ادامه واکنش بهصورت عادی انجام شد. با افزایش این اصلاح کنندهها، مورفولوژی ذرات به مقدار بسیار زیادی اصلاح شد و ذراتی با اندازههای یکسان بهدست آمد اما این ذرات دارای قطر بالای ۵۰۰ نانو متر بودند، شکل (۳). هم چنین مقدار محصول بهدست آمده در این شرایط بسیار کم بود. این روند را مي توان اين گونه توجيه كرد كه وجود ايـن اصـلاحكننـدههـا در محيط واكنش موجب كاهش شديد سرعت هيـدروليز شـد كـه این تأثیر موجب کاهش سرعت هستهزایی می شود. 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.

این دو ماده بـه دلیـل داشـتن گـروههـای انتهـایی الکتـرون

۳–۳– افزودن اتیلن گلیکول و نیترو بنزن

دوست، می توانند باعث جذب یونهای مثبت موجود در محیط واکنش شده و غلظت یونهای مثبت فعال موجود در محیط و در نتيجه، سرعت انجام واكنش و همچنين ميزان پيشرفت آن را تحت تأثير قرار دهند. سرعت انجام واكنش و ميزان پيشرفت آن در فرايند سل- ژل تأثير مستقيم بـر انـدازه و شـكل نـانو ذرات تشکیل شده و همچنین میزان به هم چسبیدگی و کلوخه شدن آنان دارد. در این تحقیق اتیلن گلیکول و نیترو بنزن با نـسبتهای ۱/۰ و ۰/۰۱ مولی نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات به مخلوط مواد اولیه افزوده شدند و واکنش انجام شد. محصولات واکـنش پس از خارج شدن از محیط واکنش توسط SEM مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۲- الف) و (۲- ب) بهترتیب نمونه های سنتز شده با نسبت مولى ١/٥ مولى اتيلن گليكول و نيترو بنـزن را نشان میدهد. همان گونه که در شکل (۲- الف) مشاهده می شود اتیلن گلیکول باعث هموار شدن سطح دانهها شده است و به هم چسبیدگی در دانهها به ندرت مشاهده می شود که آن نیز به تشکیل دانههای دو هستهای محدود می شود. اندازه ذرات نيز بسيار كوچك است. اين اثـر بـهدليـل دو اثـر مكمـل اتـيلن گلیکول در واکنش، اتفاق افتاده است، یکی اصلاح غلظت یونها در محیط واکنش که مانع تجمع یونهای آزاد واکنش نداده در اطراف هسته های تشکیل شده می شود و دیگری ممانعت فیزیکی این ماده مانع به هم چسبیدگی هستههای تـازه تـشکیل شده می شود. به بیان دیگر، اتیلن گلیکول در مرحله اول

شده در نمونه ها، هنگامی که از امواج اولتراسونیک استفاده می شود به مقدار قابل توجهی بیشتر از سنتز بدون استفاده از این امواج است. اما همان گونه که در شکل (۸) مشاهده می شود، شیب منحنی لانتانیوم بارگذاری شده در نمونه ها، در این حالت بسیار کمتر است. این امر را می توان این گونه توضیح داد که امواج اولتراسونیک، موجب تسریع در فرایندهای هیدرولیز و تراکم می شود، شکل (۶).

با تسريع واكنش هيدروليز، سرعت هستهزايي افزايش مي يابـد و بهدلیل اینکه یونهای لانتانیوم، هنگام هستهزایی در محیط وجـود دارند، در هستههای اولیه وارد می شوند. بنابراین مقدار لانتانیوم بارگذاری شده در نمونهها با استفاده از این امواج بیشتر از حالت عادی است. اما بهدلیل افزایش سرعت تـراکم، مقـدار بارگـذاری لانتانیوم در نمونهها در این مرحله کمتر از حالـت عـادی اسـت و بنابراین شیب منحنی بارگذاری بسیار کم است. به منظور تأیید وجود لانتانیوم در نمونههای سنتز شده طیفهای فلورسانس اکسید لانتانیوم و چند نمونه دارای لانتانیوم که در طول موج ۲۵۸ نانومتر تهییج شدهاند در شکل (۹) با هم مقایسه شدند[۱۷]. نمونه a دارای ۳۵/۰ گرم نیترات لانتانیوم بوده و ۳۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قرار داشت. نمونـه b دارای ۹/۹ گـرم نیتـرات لانتانیوم بوده و ۶۰ دقیقه در مجاورت امواج اولتراسونیک قـرار داشت. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود، لانتانیوم در نمونه های سنتز شده بارگذاری شده است. شکل (۱۰) منحنیهای TGA نمونه سنتز شده با ۳۰ دقیقه اثر امواج اولتراسونیک را نــشان میدهد. منحنی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزنبی را نـشان مىدهد كه ممكن است مربوط بـ اب جـذب شـده توسط لايـه سطحی ذرات باشد. روند از دست دادن آب لایـههـای درونـی تـا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد ادامه مییابد. پس از آن نمونـه در دو مرحله در دمای ۳۱۰ و ۴۲۷ درجـه سـانتیگراد دچـار کـاهش 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 واکنش، یعنی هستهزایی یا هیدرولیز با اصلاح ساختار یونی موجب افزایش هستهزایی و تولید هستههای بیشتر می شود 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 می شود. اما همان طورکه در شکل (۲-ب) مشاهده می شود محصولات واکنش انجام شده با کمک نیترو بنزن، کاملاً متفاوت از محصولات کنترل شده به کمک اتیلن گلیکول هستند. تصاویر SEM نشان می دهد که تشکیل اجتماعات چند هستند. ایس و کلوخه شدن ذرات، بسیار زیاد شده است ولی هنوز ذرات به صورت جداگانه و مجزا، قابل تفکیک هستند. ایس بهدلیل 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 اندازه های کوچک دارند و تعداد زیادی از آنها هم شکل و هم اندازه هستند.

۴–۳ افزودن مقادیر متفاوت نمک لانتانیوم به نمونه سنتز شده اولیه

همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می شود، با افزایش غلظت نیترات لانتانیوم در محیط واکنش، مقدار لانتانیوم بارگذاری شده در نمونه های سنتز شده بیشتر می شود. شیب منحنی افزایش مقدار لانتانیوم بارگذاری شده با افزایش غلظت نیترات لانتانیوم موجود در محیط، کاهش می یابد. در صورت افزایش بسیار زیاد غلظت نیترات لانتانیوم در محیط، واکنش، انجام نمی شود. دلیل این امر می تواند افزایش قدرت یونی محیط همراه با افزایش مقدار نیترات لانتانیوم باشد که موجب افزایش سرعت واکنش هیدرولیز می شود که توام با افزایش هستهزایی است.

۳–۵– افزودن مقادیر یکسان نمک نیترات لانتانیوم به نمونه های سنتز شده به کمک امواج اولتراسونیک در بازه های زمانی متفاوت همان گونه که در شکل (۷) مشاهده می شود، لانتانیوم بارگذاری



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





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

نمونه ها در محیط بررسی شود. در هیچکدام از نمونه ها، لانتانیوم مشاهده نشد. با توجه به حد تشخیص دستگاه ICP (۱ppm) می توان این گونه نتیجه گرفت که یا لانتانیوم از نمونه ها آزاد نشده است و یا اینکه لانتانیوم آزاد شده آنقدر کم است که غلظت آن پایین تر از حد تشخیص دستگاه ICP است.

۴- نتیجه گیری

در سنتز سیلیکا، استفاده از کربنات سدیم موجب کاهش سرعت هستهزایی می شود، 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 اصلاح کننده می تواند در مورفولوژی ذرات تأثیر مستقیم و مفید داشته باشد. عیب آشکار آن بزرگتر شدن اندازه ذرات از اندازههای مورد نیاز است. این ذرات بهدلیل اندازه بزرگ خود، برای استفاده در پرتو درمانی مناسب نیستند. اما در فرایندهای فتولومینسانس می توان از آنها استفاده نمود.

استفاده از اتیلن گلیکول می تواند ت أثیر بسیاری در اصلاح محیط واکنش و کنترل اندازه و مورفولوژی ذرات، داشته باشد. این ماده موجب هموار شدن سطح دانه ها می شود و کلوخه شدن در آنها را به حداقل می رساند. 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. ت أثیر نیترو بنزن در اصلاح ساختاری این ذرات، کمتر از اتیلن پیدو بنیزن در اصلاح ساختاری این ذرات، کمتر از اتیلن میکول است، به طوری که هنگام استفاده از این ماده، کلوخه های چند هسته ای به وفور دیده می شوند. 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 اصلاح کننده

نمکهای لانتانیومهای مختلف می تواند 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 لانتانیوم در نمونههای سنتز شده، پرداخته شد. با افزودن مقادیر متفاوت نمکهای لانتانیومیدها به محیط واکنش، مقدار لانتانیوم بارگذاری شده در نمونههای سنتز شده بیشتر خواهد شد.

استفاده از امواج اولتراسونیک می تواند 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 لانتانیومیدها در نمونه را افزایش خواهد داد. این بارگذاری به خصوص در مورد لانتانیومیدها زمانی مفید خواهد بود که لانتانیومیدهای بارگذاری شده، از درون نانو ذرات خارج نشوند. همان گونه که نتایج ICP نشان می دهند، نمکهای بارگذاری شده از درون نانو ذرات نشان می دهند، نمکهای بارگذاری شده از درون نانو ذرات بارگذاری شدهاند را می توان 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].

قدردانى

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از راهنمایی ها و مساعدت استاد فرهیخته، جناب آقای دکتر محمد ریانی 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 می دارم.

- 1. simulated body fluid (SBF)
- 3. scanning electron microscopy (SEM) 5. thermal gravimetry analysis (TGA)
- 4. transfer electron microscopy (TEM)

2. pure analysis

- 6. inductively coupled plasma (ICP)
- 1. 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.
- 2. 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.
- 3. 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.
- 4. 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.
- 5. 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.
- 6. 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.
- 7. Pénard A., Gacoin T. and Boilot J., "Functionalized Sol-Gel Coatings for Optical Applications", Acc. Chem. Res Vol.40(9), pp.895-902, 2007.
- 8. 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.
- 9. 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.
- 10. 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.

- 11. 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.
- 12. 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.
- 13. Hofmann H., Steitz B. and Petri-Fink A., "Nanotechnology Medicine in Nanoparticles/Structures for Drug and Gene Delivery and Hyperthermia", European Cells and Materials Vol.13, p.72, 2007.
- 14. 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.
- 15. 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. biomerd. mater. Res Vol.24, pp.721-734, 1990.
- 16. Kokubo T., Ito S., Huang Z.T., Hayashi T., Sakka S., Kitsugi T. and Yamamuro T., "Ca, p-rich layer Formed on High-Strenth Bioactive Glass-Ceramic A-W", J. biomer. Mater. Res Vol.24, pp.331-343, 1990.
- 17. Chakraborty C., Sarkar Æ.B., Hsu Æ.C.H., Wen Æ.Z.H., Lin Æ.C.S. and Shieh Æ.P.C., "Future prospects of nanoparticles on brain targeted drug delivery", J. Neurooncol Vol.93, pp.285-286, 2009.
- 18. Zhang D., Wang X., Qiao Z., Tang D., Liu Y. and Huo Q., "Synthesis and Characterization of Novel Complexes-Functionalized Lanthanide(III) Mesoporous Silica Nanoparticles as Fluorescent Nanomaterials", J. Phys. Chem Vol.114, pp.12505-12510, 2010.

مراجع