

مروری بر روش‌های تولید ذرات سیلیکای نانو متخلخل

طاهر عطائی گرمی^۱، علی نعمت‌اله‌زاده^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۲۷

پیام‌نگار: Nematollahzadeha@uma.ac.ir

چکیده

ذرات سیلیکا در ابعاد میکرومتری با حفره‌های نانومتری از قابلیت مطلوبی برای استفاده در داخل ستون‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی زیاد و در اغلب فرایندهای جداسازی برخوردارند. همچنین، این ذرات در مقیاس نانومتری و میکرومتری، دارای کاربردهای فراوانی به عنوان حامل دارو، پایه کاتالیست، جاذب و پایه جاذب، حسگرها و بسیاری موارد دیگر است. از این‌رو، در این مقاله، روش‌های مختلف سنتز ذرات کروی سیلیکا از جمله فرایند سل-ژل و اشتوبر، پاشش مایع در شعله، اشتوبر اصلاح شده، ریزامولسیون و تشکیل مایسل و وزیکول، سل-امولسیون-ژل، استفاده از قالب (قالب سخت و قالب نرم) برای تولید ذرات توخالی و نیز روش سنتز مرحله به مرحله برای تولید ذرات هسته-پوسته با شکل و اندازه مختلف و با حفره‌هایی در اندازه از قبل طراحی شده جمع‌آوری و ارائه شده است.

کلیدواژه‌ها: ذرات سیلیکا، نانو حفره‌های قابل تنظیم، روش‌های تولید.

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، تولید مواد معدنی متخلخل با سطح ویژه زیاد، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی^۱ (IUPAC) اندازه تخلخل مواد را از این قرار نام‌گذاری کرده است: ۱. ریزتخلخل^۲: حفره‌هایی با قطر کم‌تر از دو نانومتر؛ ۲. میان‌تخلخل^۳، حفره‌هایی با قطر ۲ تا ۵۰

نانومتر؛ و ۳. درشت‌تخلخل^۴: حفره‌هایی با قطر بیش‌تر از ۵۰ نانومتر [۱].

در عمل، دانشمندان شیمی عبارت نانومتخلخل^۵ را برای موادی که دارای حفره‌هایی با قطر کم‌تر از ۱۰۰ نانومترند به کار می‌برند. یکی از مهم‌ترین این مواد، سیلیکاست.

ذرات کروی سیلیکا به دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصربه‌فردی چون سطح فعال زیاد، چگالی پایین، تخلخل فراوان، سمی نبودن، مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا، قابلیت پخش شدن در داخل حلال‌های مختلف، قابلیت عامل‌دار شدن و نیز سازگاری با

* اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

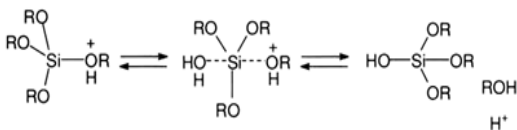
1. International Union of Pure and Applied Chemistry
2. Micropore
3. Mesopore

4. Macropore
5. Nanoporous

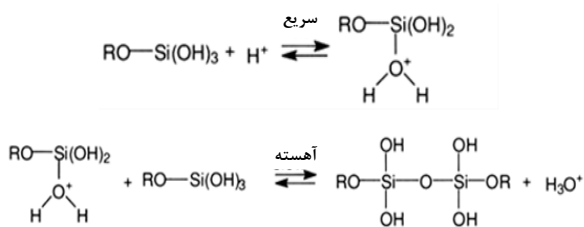
باز به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. واکنش تشکیل ژل سیلیکا، هم در محیط بازی و هم در محیط اسیدی دارای دو مرحله است: در مرحله اول، پیش‌ماده آلکوکسیدی با آب واکنش می‌دهد و تبدیل به گروه‌های سیلانول می‌شود (آبکافت^۵). در مرحله دوم، گروه‌های سیلانول حاصل از مرحله اول، با یکدیگر واکنش و ژل سیلیکا را تشکیل می‌دهند (تراکم^۶). واکنش‌های زیر، سازوکار آبکافت و تراکم سیلیکا را در محیط اسیدی و بازی نشان می‌دهند [۱۰].

• سازوکار واکنش آبکافت در محیط اسیدی:

الف. آبکافت در محیط اسیدی

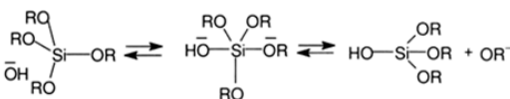


ب. تراکم در محیط اسیدی

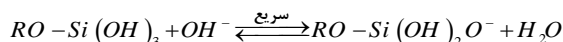
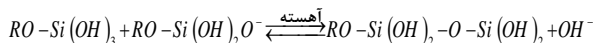


• سازوکار واکنش آبکافت در محیط بازی:

الف. آبکافت در محیط بازی



ب. تراکم در محیط بازی



5. Hydrolysis
6. Condensation

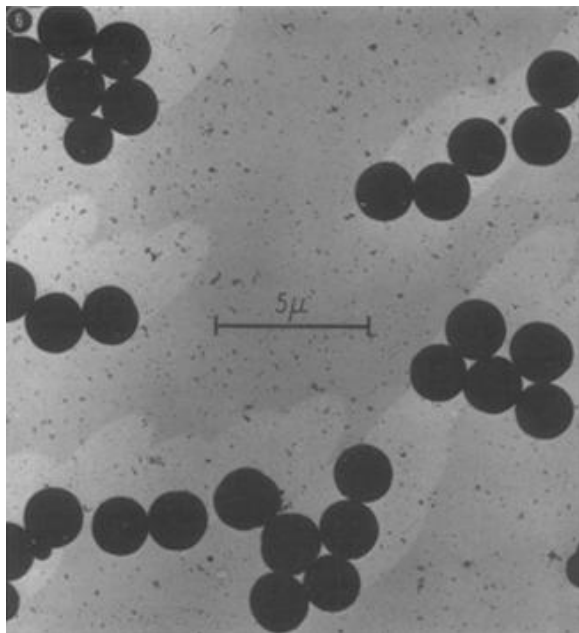
محیط زیست، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و کاربردهای فراوانی دارند. تخلخل‌های قابل دسترس و نفوذپذیر این ذرات، به ویژه در جهت شعاعی، این امکان را به مولکول‌های کوچک، زیست‌مولکول‌ها و حتی به نانوذرات می‌دهد که به راحتی در داخل شبکه‌ی این ذرات حرکت کنند [۲]. بنابراین، این ذرات می‌توانند به عنوان پایه‌ی جاذب [۳]؛ پایه‌ی کاتالیست [۴]؛ حسگر [۵]؛ حامل دارو [۶] و نیز برای کاربردهای شناسایی مواد [۷] و به عنوان پرکن در داخل ستون‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی پرمانه (HPLC) استفاده شوند. با توجه به کاربردهای گسترده‌ی ذرات سیلیکا و نیز با عنایت به این موضوع که عملکرد این ذرات در زمینه‌های مختلف علمی از قبیل جذب، جداسازی، کاتالیست، رهایش دارو، حسگرها و نانو ابزارها، نیازمند کنترل ساختار این مواد است [۸]، لازم است تا روش‌های سنتز آنها بررسی شود.

روش‌های فراوانی برای تولید ذرات سیلیکا در دسترس است، اما در یک دسته بندی کلی، می‌توان تمام روش‌های استفاده شده را به دو گروه کلی (۱) روش‌های بالا به پایین^۱، و (۲) روش‌های پایین به بالا^۲ تقسیم کرد [۹]. در روش بالا به پایین، یک ماده‌ی بزرگ را با کاهش ابعاد و شکل‌دهی، به یک محصول با ابعاد نانو یا ریز تبدیل می‌کنند. روش‌های بالا به پایین معمولاً شامل روش‌های فیزیکی اند و نمونه‌ی بارز آن آسیاب کردن مواد است. اما در روش‌های پایین به بالا، محصول نهایی از مواد اولیه‌ی ساده‌تر و کوچک‌تر و از کنار هم قرار دادن این مواد اولیه به وجود می‌آید. روش‌های پایین به بالا معمولاً شامل روش‌های شیمیایی اند. انواع مختلفی از روش‌های پایین به بالا برای سنتز ذرات سیلیکای کروی شکل با ساختار متفاوت یافت می‌شوند که در ادامه توضیح داده خواهند شد.

۲. سازوکار واکنش تشکیل ژل سیلیکا

در روش‌های پایین به بالا، مواد اولیه برای سنتز ذرات سیلیکا، اغلب پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی مثل TEOS^۳ و TMOS^۴ و پیش‌ماده‌های نمک فلزی مانند سدیم سیلیکات‌اند. این مواد، هم در محیط‌های اسیدی و هم در محیط‌های بازی با آب واکنش می‌دهند و در نهایت ژل سیلیکا حاصل می‌شود. در عمل، برای پیشروی واکنش از اسید و

1. Top-Down
2. Bottom-Up
3. Tetraethyl Orthosilicate
4. Tetramethyl Orthosilicate



شکل ۱. نمونه‌ای از ذرات سنتز شده (میکروسکوپ الکترونی) [۱۲].

۳-۲ روش اشتوبر اصلاح شده

در روش اشتوبر، ساختار و تخلخل داخلی نانوذرات و ریزذرات سنتز شده قابل تنظیم نیست. بنابراین لازم است برای کنترل تخلخل ذرات سنتز شده، اصلاحاتی در روش اشتوبر صورت گیرد. این روش را روش اشتوبر اصلاح شده می‌نامند و بر مبنای خاصیت خودآرایی مولکول‌های سورفکتانت در داخل محلول‌های آلی و آبی و تشکیل مایسل است. سورفکتانت‌ها موادی‌اند که در غلظت‌های مشخص (غلظت بحرانی^۳) آرایش خودبه خودی مشخصی را در داخل حلال‌های مختلف به خود می‌گیرند. از این خاصیت سورفکتانت‌ها می‌توان به عنوان قالب در سنتز ذرات بهره گرفت. در سال ۱۹۹۲، دو مقاله توسط کرسگ^۴ و بک^۵ و همکارانشان منتشر شد که در آن با به کارگیری سورفکتانت به عنوان قالب جامد MCM-41 سنتز شد [۱۴]. این ماده که دارای ساختار شش وجهی است، به دلیل تخلخل فراوان و سطح زیاد به عنوان کاتالیست و جاذب قابل استفاده است. با این حال، این ذرات کروی شکل نبودند و اندازه‌ی ذرات سنتز شده نیز یکنواخت نبود (شکل (۲)).

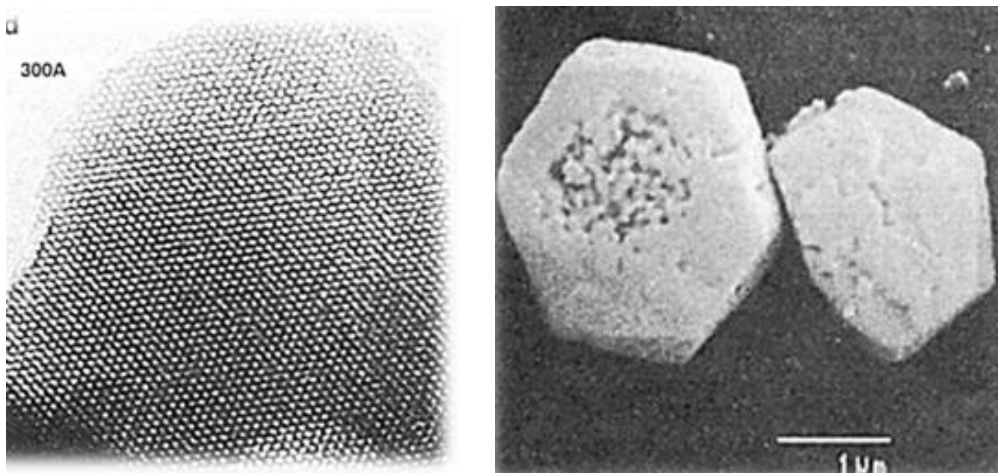
۳-۱ فرایند سل ژل و روش اشتوبر

برای سنتز انواع نانو ساختارها، به ویژه نانوذرات اکسید فلزی، فرایند سل-ژل [۷ و ۱۱] که روشی شیمیایی تر است به کار گرفته می‌شود. در این فرایند، پیش‌ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در داخل آب یا الکل حل می‌شود و تحت حرارت و هم زدن، واکنش‌های آبکافت و تراکم انجام می‌گیرد و بعد از مدتی ژل تشکیل می‌شود. مثلاً، اگر TEOS که یک آلکوکسید فلزی است، در داخل آب و مقداری اتانول حل شود، بعد از مدتی با آب واکنش می‌دهد و ژل یا همان جامد سیلیکا تشکیل می‌شود. مشخص است که ژل نهایی تشکیل شده شکل ظرف واکنش را به خود خواهد گرفت. از این رو برای تولید نانوذرات و یا ریزذرات سیلیکا، در سال ۱۹۶۷، اشتوبر^۱ و همکارانش برای اولین بار و با به کارگیری روش سل-ژل، یک سیستم شیمیایی را طراحی و ذرات سیلیکای کروی شکل را سنتز کردند [۱۲]. در این روش، با تنظیم مقادیر آلکوکسیدهای فلزی مانند TEOS و TMOS، آب، الکل و کاتالیست، واکنش‌های آبکافت و تراکم به شکلی کنترل شده انجام شدند و در نهایت ذرات کروی شکل سیلیکا تشکیل شد. اشتوبر از آمونیاک به عنوان کاتالیست استفاده کرد که اولاً باعث افزایش سرعت واکنش‌های تراکم و آبکافت می‌شد و ثانیاً عاملی بود که به کروی شدن ذرات می‌انجامید. در این روش، ابتدا بر اثر واکنش TEOS و آب، سیلیسیک اسید حاصل می‌شود. اسیدهای حاصل بر اثر واکنش تراکم، به هم پیوسته و هسته‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند. هسته‌های ایجاد شده به مرور زمان و بر اثر واکنش‌های تراکم، بزرگتر می‌شوند و نانوذرات و میکروذرات سیلیکا تشکیل می‌دهند. با این روش ذراتی با اندازه ۰/۰۵ تا ۲ میکرون سنتز شدند که تصاویر آن را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

در سال ۱۹۸۸ نیز کوزوکا و سگا^۲ کار اشتوبر را در محیط اسیدی انجام دادند. آنها به جای کاتالیزگر آمونیاک از هیدروکلریک اسید استفاده کردند و در غلظت مشخصی از آب، اسید و TEOS توانستند ذرات سیلیکای کروی شکل را سنتز کنند [۱۳].

3. Critical Micelle Concentration
4. C. T. Kresge
5. J. S. Beck

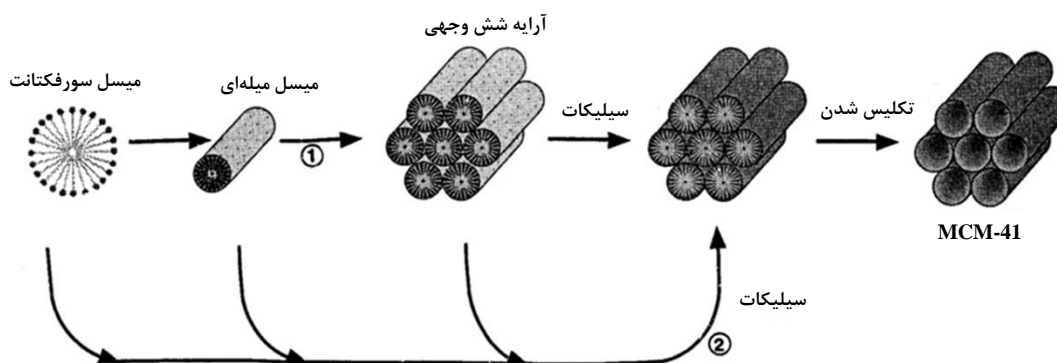
1. Werner Stober
2. Hiromitsu Kozuka and Sumio Sakka



شکل ۲. ذرات سیلیکای MCM-41 [۱۴].

در سال ۱۹۹۷ آنگر و همکارانش با ترکیب کردن روش اشتوبر و روش بک، موفق شدند ذرات MCM-41 را به شکل کروی سنتز کنند. این روش، روش اشتوبر اصلاح شده نامیده شد [۱۶]. روش کار به این صورت است که در ابتدا سورفکتانت مثل n -هگزادسیل تری متیل آمونیم بروماید یا n -هگزادسیل پیریدینیوم کلراید منوهیدرات^۲ در داخل آب حل شده و سپس مقداری کاتالیست و نیز مقداری اتانول به عنوان حلال به محلول اضافه می‌شود. پس از مدتی هم زدن، TEOS نیز به یکباره اضافه شده و عمل هم زدن ادامه می‌یابد. پس از گذشت چند ساعت ذرات سفید رنگ سیلیکا در داخل ظرف تولید می‌شوند. در شکل (۴)، نمونه‌ای از ذرات سنتز شده با این روش را مشاهده می‌کنید.

در تفسیر این روش می‌توان گفت که ابتدا مولکول‌های سورفکتانت در کنار یکدیگر گرد می‌آیند و میسل‌های^۱ کروی شکل را تشکیل می‌دهند. از آنجا که سورفکتانت‌ها دارای یک سر آب‌دوست و یک سر آب‌گریزند، قسمت مرکزی میسل‌های تشکیل شده آب‌گریز و سطح آن آب‌دوست است و واکنش‌های آبکافت و تراکم مواد سیلیکاتی در سطح میسل‌ها انجام می‌گیرد. مطابق شکل (۳)، و با پیشروی واکنش، کم‌کم میسل‌ها در کنار هم قرار می‌گیرند و ساختار شش وجهی تشکیل می‌دهند که ژل سیلیکا در سطوح آن تشکیل می‌شود [۱۵]. بعد از پایان یافتن این مرحله، مواد حاصل را حرارت می‌دهند و اصطلاحاً تکلیس می‌شوند و در نهایت مولکول‌های سورفکتانتی حذف و ساختار سیلیکای متخلخل باقی می‌ماند.

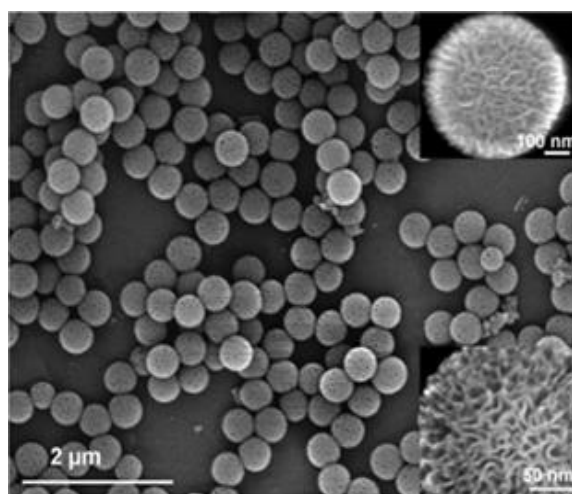
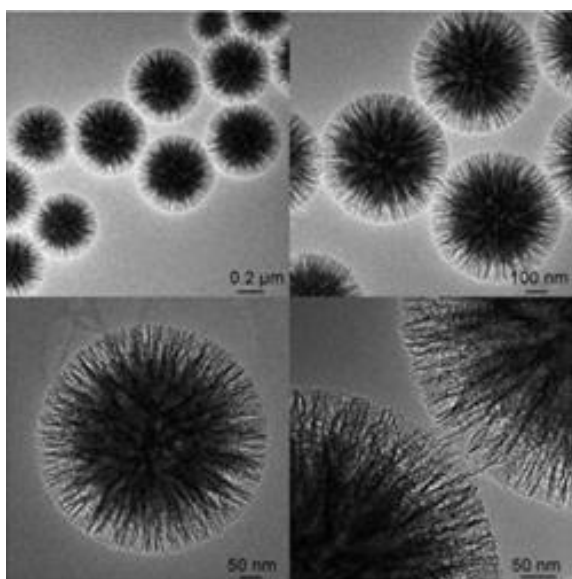


شکل ۳. روند تغییر ساختار سورفکتانت‌ها در حین پیشروی واکنش آبکافت و تراکم سیلیکا [۱۵].

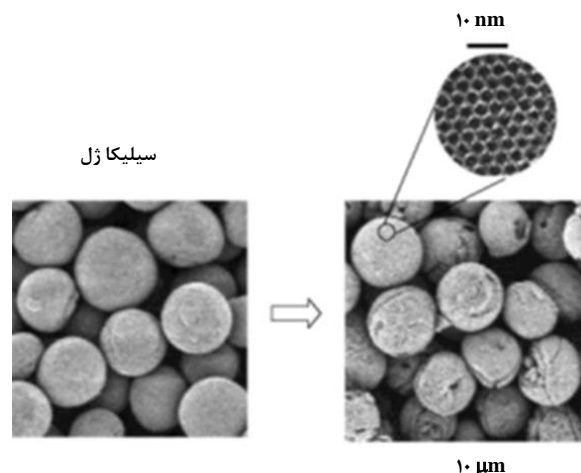
1. Micelle

2. N-hexadecyltrimethylammonium Bromide or N-hexadecylpyridiniumchloride Monohydrate

وزیکول در محیط بازی، به سنتز ذرات سیلیکای بیضوی و کروی شکل موفق شدند [۱۸]. آنها از دو نوع سورفکتانت CTAB و PFOA^۵ را به عنوان قالب یا ظرف واکنش بهره بردند. نسبت سورفکتانت PFOA به CTAB را در این آزمایش با R نشان و آزمایش برای مقادیر مختلف R انجام دادند. مطابق با شکل (۶)، با افزایش مقدار R، شکل ذرات سنتز شده از حالت بیضوی به حالت کروی تبدیل شد.



شکل ۵. تصویر TEM ذرات کروی متخلخل در جهت شعاعی با روش تشکیل مایسل [۱۷].



شکل ۴. ذرات کروی سیلیکای MCM-41 [۱۶].

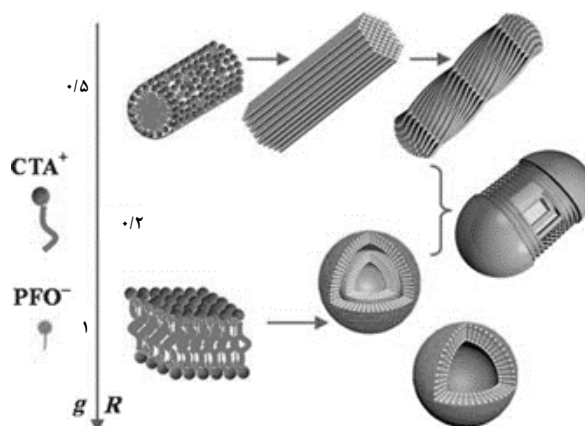
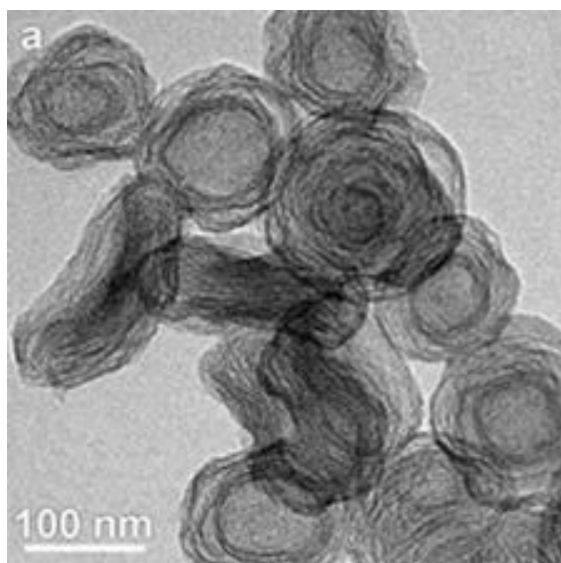
۳-۳ روش ریزامولسیون و تشکیل میسل و وزیکول

تشکیل مایسل و وزیکول می‌تواند سبب تشکیل قالب‌های کروی با ساختارهای منحصر به فردی شود که واکنش آبکافت و بسپار^۱ شدن پیش‌ماده سیلیکاتی در داخل آنها انجام و سبب تشکیل سیلیکای کروی شکل می‌شود. در روش اشتوبر اصلاح شده، هسته‌های ایجاد شده در داخل حلال کم‌کم رشد می‌کنند و به شکل ذرات کروی در می‌آیند. اما در روش ریزامولسیون، میسل‌های کروی تشکیل شده به عنوان راکتورهای کروی کوچکی عمل می‌کنند که کل واکنش در داخل آنها انجام می‌گیرد و ذرات تشکیل شده شکل میسل کروی به خود می‌گیرند. با این روش می‌توان نانوذراتی با اندازه کاملاً یکنواخت سنتز کرد. در سال ۲۰۱۲، پولش تیوار^۲ و همکارانش با استفاده از روش ریزامولسیون و ایجاد مایسل، ذرات سیلیکای کروی با تخلخل شعاعی را سنتز کردند [۱۷]. در این روش به خاطر مایسل‌های کروی تولید شده در داخل محلول توسط سورفکتانت CPB^۳، و نیز اوره به عنوان کاتالیزور، واکنش آبکافت TEOS در فضای داخل مایسل‌ها شکل گرفت و ذرات کروی شکل سنتز شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی ذرات سنتز شده با این روش را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید.

در سال ۲۰۰۷، یانگ^۴ و همکارانش با استفاده از روش تشکیل

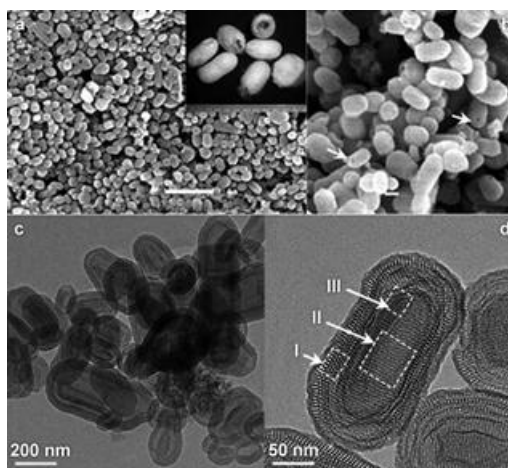
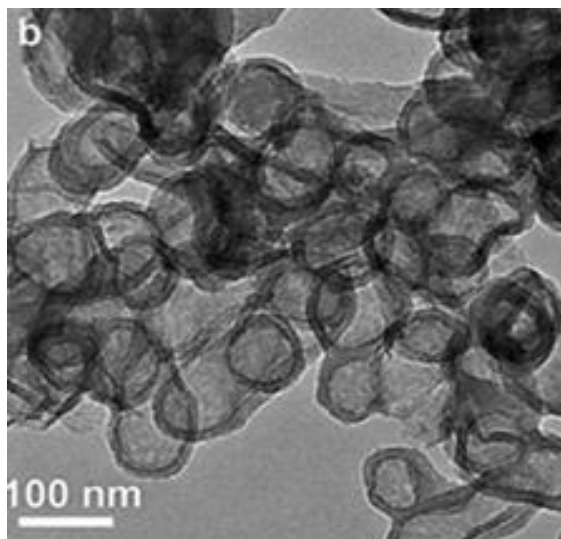
1. Polymer
2. Vivek Polshettiwar
3. Cetylpyridinium Bromide
4. Sui Yang

5. Perfluorooctanoic Acid



شکل ۶. تغییر شکل ذرات با تغییر نسبت سورفکتانت‌ها [۱۸].

برای حالتی که مقدار R کوچکتر از ۰/۱ باشد، ذراتی بیضی شکل شبیه پیله کرم ابریشم و دارای دیواره چندلایه، تولید شدند. نمونه‌ای از این ذرات را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید.

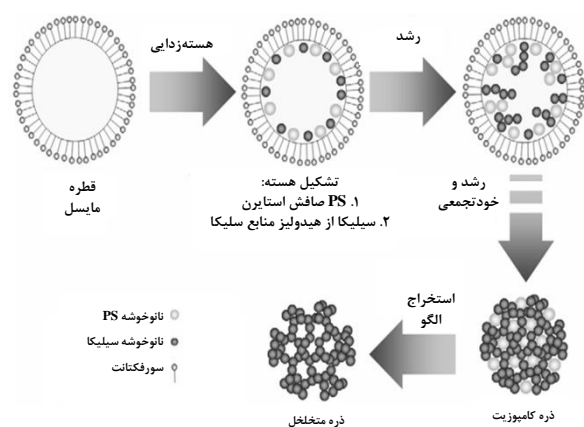


شکل ۸. تصاویر TEM ذرات کروی. (الف) چند لایه ($R=0.25$) (ب) تک لایه ($R=0.5$) [۱۸].

شکل ۷. تصاویر SEM و TEM ذرات پیله‌ای شکل چند لایه [۱۸].

به ازای مقادیر $R=0.5$ و $R=0.25$ ذرات کروی توخالی چندلایه و تک لایه تشکیل شدند. نمونه‌ای از این ذرات را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید.

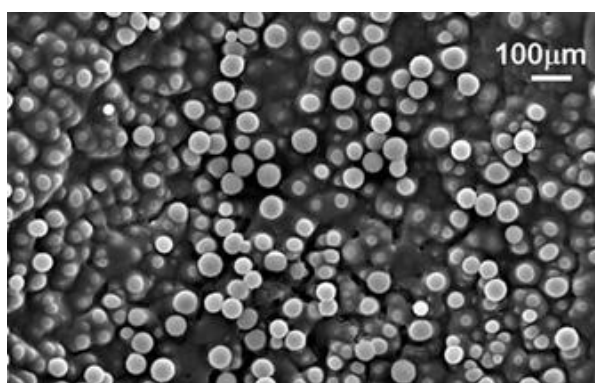
در سال ۲۰۰۹، ناندیان‌تو^۱ و همکارانش با استفاده از روش تشکیل مایسل با سورفکتانت CTAB، ذرات سیلیکای کروی متخلخل سیلیکا را سنتز کردند [۱۹]. مراحل تشکیل ذرات سیلیکا را در شکل (۹) مشاهده می‌کنید.



شکل ۹. فرایند تشکیل ذرات سیلیکا با روش تشکیل مایسل [۱۹].

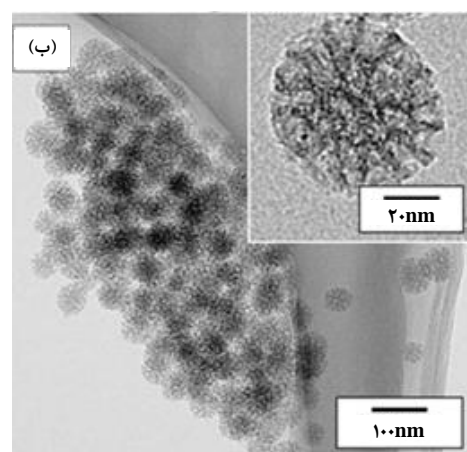
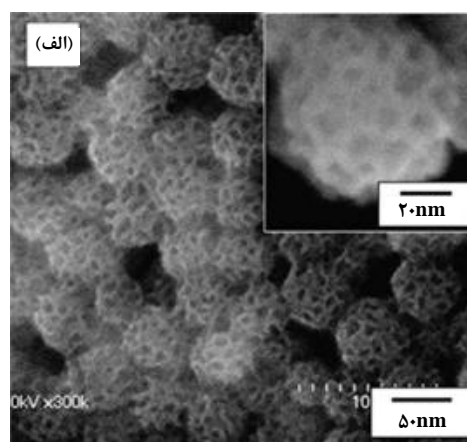
1. Asep Bayu Dani Nandiyanto

مایعات را در داخل دیگری به حالت امولسیون در آورد. در روش سل-امولسیون-ژل، ابتدا یک محلول آبی از پیش‌ماده آلکوکسیدی تهیه شده و پس از مدتی به دلیل واکنش‌های آبکافت و تراکم، هسته‌های اولیه‌ی ذرات سیلیکا در داخل محلول آبی تشکیل می‌شود. این محلول آبی که سل نامیده می‌شود، در مرحله دوم در داخل حلالی غیر آبی مانند روغن پارافین پخش می‌شود و امولسیون آب در روغن شکل می‌گیرد. برای تقویت امولسیون‌سازی معمولاً از مواد دوگانه دوست پایدار کننده‌ی امولسیون مانند سورفکتانت‌ها و یا بسپارها استفاده می‌شود. در ادامه فرایند، قطرات ریز سل که در داخل روغن پخش شده‌اند به عنوان راکتورهای کروی کوچک عمل می‌کنند و ادامه واکنش تراکم در داخل این قطرات پیش می‌رود. از این روش غالباً برای سنتز ذرات کروی با اندازه‌های بزرگتر (بالای ۵۰۰ نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر) استفاده می‌شود [۲۰]. در سال ۲۰۰۸، اسمیتا^۱ و همکارانش با استفاده از روش سل-امولسیون-ژل موفق به سنتز ذرات کروی متخلخل سیلیکا شدند [۲۱]. در روش آنها، محلول آبی سل سیلیکا در داخل هگزان به حالت امولسیون در آمد. برای پایداری ترمودینامیکی این امولسیون مولکول‌های دوگانه‌دوست اسپان ۸۰^۲ اضافه شد. هم‌زدن مکانیکی باعث شد تا انرژی لازم برای پخش کردن ذرات محلول آبی سل در داخل روغن فراهم شده و امولسیون تشکیل شود. تصویر میکروسکوپی ذرات سنتز شده با این روش را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۱. ذرات سنتز شده با روش سل-امولسیون-ژل و اسپان ۸۰ [۲۱].

در این کار پلی‌استایرن عامل ایجاد کننده تخلخل در ذرات سیلیکا بود. در این فرایند ابتدا مایسل تشکیل می‌شود و سپس واکنش در داخل فضای خالی مایسل رخ می‌دهد. واکنش آبکافت و بسپارش مولکول‌های TEOS و نیز واکنش بسپارش مولکول‌های استایرن به طور همزمان در داخل مایسل‌ها انجام می‌گیرد. در نهایت با حذف پلی‌استایرن از طریق حرارت دادن، جای خالی آنها تخلخل شبکه‌ی سیلیکا را به وجود می‌آورد. در شکل (۱۰) نمونه‌ای از ذرات سنتز شده با این روش را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۰. تصاویر TEM و SEM ذرات متخلخل سنتز شده با روش تشکیل مایسل [۱۹].

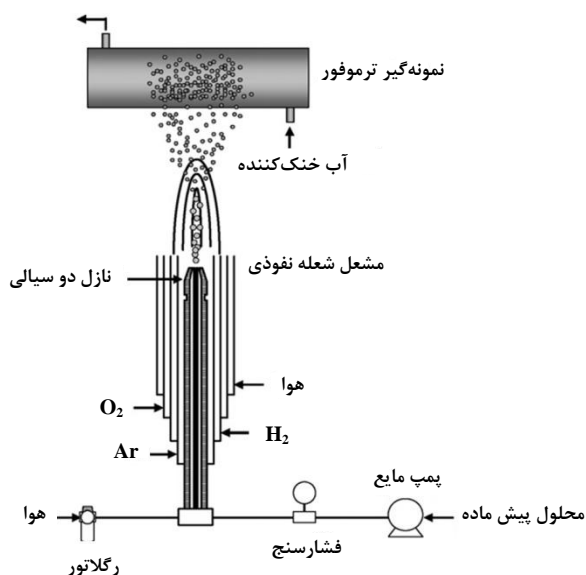
۳-۴ روش سل-امولسیون-ژل

یکی دیگر از روش‌های سنتز ذرات متخلخل کروی، ترکیبی از روش‌های سل-ژل و روش امولسیون‌سازی است. می‌دانیم برخی مایعات مانند آب و روغن قابل امتزاج نیستند. اما می‌توان یکی از این

1. S. Smitha
2. Span 80

و به ذرات جامد تبدیل می‌شوند. این روش، برای سنتز مستقیم ذرات کروی از مخلوط چندین پیش ماده اولیه با استوکیومتری مشخص روش مطلوبی است. معمولاً از یک پاشنده فراصوتی^۳ برای تولید قطرات ریز مایع با اندازه یکنواخت استفاده می‌شود. قطرات مایع ایجاد شده توسط یک گاز حامل در محوطه‌ی احتراق و در تماس با شعله قرار می‌گیرد و پس از واکنش دادن به شکل ذرات کروی در آمده و جمع‌آوری می‌شود[۲۳].

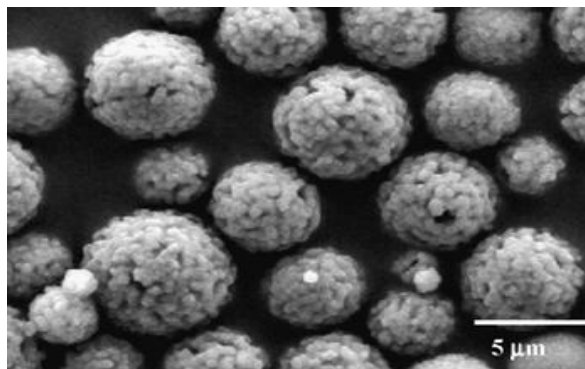
در سال ۲۰۰۸، چانگ^۴ و همکارانش مطابق شکل (۱۳) از این روش برای سنتز ذرات سیلیکای بدون تجمع استفاده کردند[۲۴]. روش کار آنها به این صورت بود که در ابتدا محلول TEOS و اتانول توسط یک نازل دو سیالی به صورت قطرات ریز در آمده و سپس توسط هوا به عنوان سیال حامل، در محوطه‌ی احتراق و در معرض شعله قرار می‌گرفت.



شکل ۱۳. دستگاه استفاده شده برای سنتز ذرات سیلیکا با روش پاشش مایع در شعله[۲۴].

گازهای هیدروژن، اکسیژن، آرگون و هوا از طریق سوخت‌پاش وارد محوطه‌ی احتراق می‌شدند که هیدروژن نقش سوخت و اکسیژن و هوا نقش اکسیدکننده را داشتند. سرانجام، قطرات وارد شده به محوطه‌ی احتراق در معرض شعله قرار گرفته و تبدیل به ذرات جامد شدند. نمونه‌های از ذرات حاصل از این روش را در شکل (۱۴) مشاهده می‌کنید.

در سال ۲۰۰۹ نیز، چون شی وی^۱ و همکارانش با استفاده از روش سُل-امولسیون-ژل، ذرات کروی ماکرومتخلخل سیلیکا را در محیط اسیدی و با استفاده از پلی‌اتیلن‌اکسید به عنوان پایدار کننده و نیز به عنوان عامل تخلخل‌زا، سنتز کردند[۲۲]. در شکل (۱۲) نمونه‌ای از ذرات سنتز شده با این روش مشاهده می‌شود.



شکل ۱۲. ذرات سنتز شده با روش سُل-امولسیون-ژل در حضور پلی‌اتیلن‌اکسید[۲۲].

در یک سامانه همگن شامل یک بسپار و مولکول‌های کوچکی که قابلیت بسپار شدن دارند، وقتی مولکول‌های کوچک به بسپار تبدیل می‌شوند، انرژی آزاد گیبس افزایش می‌یابد. بر طبق اصل حداقل انرژی، در این حالت جدایش فازی برای کاهش و توازن انرژی اتفاق می‌افتد. در این سامانه نیز، وقتی واکنش تراکم سُل سیلیکا در داخل ذرات کروی شکل اتفاق می‌افتد، انرژی آزاد گیبس افزایش می‌یابد. در حضور پلی‌اتیلن‌اکسید، این افزایش انرژی سبب جدایش فازی می‌شود که در نتیجه‌ی آن دو فاز گذرای پیوسته در داخل ذره تشکیل می‌شود که یکی غنی از سیلیکا و دیگری غنی از حلال است. بعد از تکمیل واکنش تراکم سُل سیلیکا، ژل تشکیل شده اسکلت‌بندی سیلیکا را تشکیل می‌دهد و ذرات سفید رنگی در داخل ظرف ظاهر می‌شوند. فاز حلال نیز تحت حرارت تبخیر می‌شود و جای خالی آن در داخل ذرات سیلیکا به صورت خلل و فرج باقی می‌ماند.

۳-۵ روش پاشش مایع در شعله^۲

در این روش، قطرات مایع تولید شده در معرض شعله قرار می‌گیرد

3. Ultrasonic Atomizer
4. Hankwon Chang

1. Jun-XiaWei
2. Flame Spray Pyrolysis

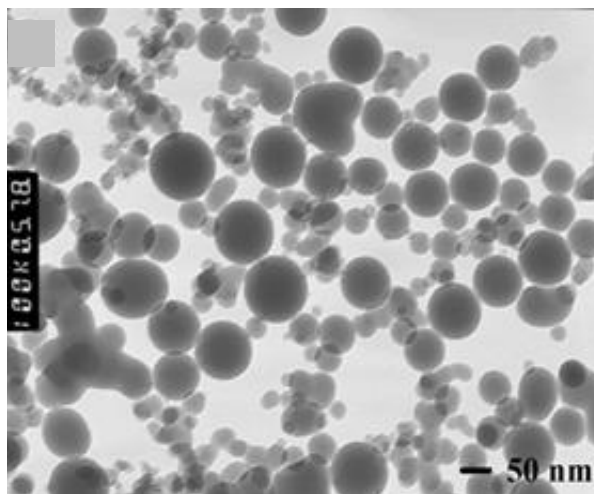
اندازه این ذرات می‌تواند با انتخاب قالب‌هایی با اندازه مختلف تغییر داده شود. پوسته نانو متخلخل نیز می‌تواند به طور جداگانه و با تغییر مقادیر واکنش‌دهنده‌ها و حلال تنظیم شود. تلاش‌های زیادی در زمینه سنتز ذرات توخالی با پوسته متخلخل انجام شده است. نتایج نشان می‌دهند که سنتز این نوع ذرات کاری دشوار بوده و به کنترل دقیق شرایط سنتز و ترکیب درصد مواد استفاده شده نیاز دارد.

در سال ۲۰۰۴، لی^۳ و همکارانش با استفاده از روش دوقالبی^۴ ذرات سیلیکای کروی توخالی با قطر متوسط ۴۰ نانومتر را در محیط بازی و در دمای اتاق سنتز کردند [۲۵]. آنان از کلسیم کربنات به عنوان قالب کروی سخت به همراه CTAB به عنوان عامل ایجاد متخلخل‌کننده پوسته بهره گرفتند. با استفاده از روش سل-ژل لایه سیلیکاتی بر روی ذرات کلسیم کربنات تشکیل شد. برای حذف کلسیم کربنات نیز ذرات در داخل محلول اسیدی قرار گرفتند. ذرات سیلیکای توخالی با پوسته متخلخل با این روش به دست آمدند. بافت و ساختار پوسته با تغییر نسبت کربنات به CTAB امکان‌پذیر بود.

۳-۶-۲ روش استفاده از قالب نرم

روش استفاده از قالب نرم، روشی تک مرحله‌ای است و نیاز به آماده‌سازی قالب و اصلاح سطح آن ندارد. اما ذرات سنتز شده با این روش معمولاً تخلخل منظمی ندارند و ذرات نیز به صورت تک‌پخش^۵ نیستند. بنابراین، نکته کلیدی که در این روش باید مورد توجه قرار گیرد، تشکیل ذرات تک‌پخش و پایدار سازی آنها از طریق سورفکتانت‌ها و نیز خودآرایی منظم پیش‌ماده سیلیکاتی و سورفکتانت حول ذرات کروی است [۲].

وقتی دو مایع امتزاج‌ناپذیر باهم مخلوط می‌شوند، قطرات مایع یک فاز به کمک سورفکتانت‌ها و یا بسپارهای دوگانه‌دوست در داخل فاز پیوسته دیگر پخش می‌شود و امولسیون تشکیل می‌دهد. خودآرایی سورفکتانت‌ها و آبکافت TEOS در سطح مشترک دو فاز اتفاق می‌افتد و پوسته کروی متخلخل می‌شود. این روش، یک روش مناسب با استفاده از قالب نرم برای سنتز ذرات توخالی است. تفاوت این روش با روش سل-امولسیون-ژل در این است که در



شکل ۱۴. تصویر TEM ذرات سنتز شده با روش پاشش مایع در شعله [۲۴].

۳-۶-۳ سنتز ذرات توخالی

سنتز کره‌های توخالی در مقیاس نانو و میکرو و دارای پوسته‌ای نازک با تخلخل‌های منظم، دارای اهمیت فراوانی در کارهای جداسازی است. روش‌های سنتز این ذرات بر اساس اختلاف قالب به کار رفته جهت ایجاد فضای خالی داخل کره به دو نوع تقسیم‌بندی می‌شوند: ۱. روش استفاده از قالب سخت^۱، که در آنها از بسپارها و اکسیدهای فلزی به عنوان قالب استفاده می‌شود؛ و ۲. روش استفاده از قالب نرم^۲، که از وزیکول‌ها، امولسیون روغن در آب، بسپارهای تجمع یافته و نیز حباب‌های گاز در آنها به عنوان قالب استفاده می‌شود.

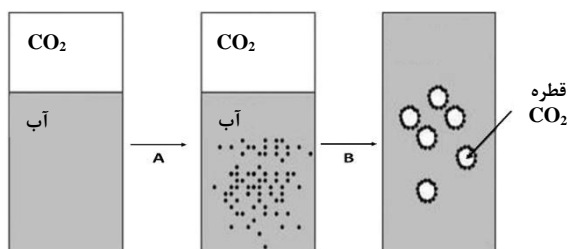
۳-۶-۱ روش استفاده از قالب سخت

روش استفاده از قالب سخت، روشی مستقیم و نسبتاً آسان برای سنتز ذرات توخالی با قابلیت اطمینان و کنترل بالاست. معمولاً، این روش شامل چهار مرحله اصلی: ۱. آماده‌سازی قالب سخت؛ ۲. اصلاح سطح قالب؛ ۳. خودآرایی سورفکتانت‌ها و آبکافت TEOS و تراکم آن در سطح قالب؛ و ۴. حذف قالب با استفاده از حرارت یا روش‌های شیمیایی است [۲]. گاهی مراحل (۱) و (۲) می‌توانند در یک مرحله انجام شوند. مرحله (۳) دارای نقش کلیدی در این روش است و تلاش‌های زیادی در زمینه بهبود این مرحله انجام شده است.

3. Yuan Le
4. double-Template
5. Monodisperse

1. Hard-Templating Method
2. Soft-Templating Method

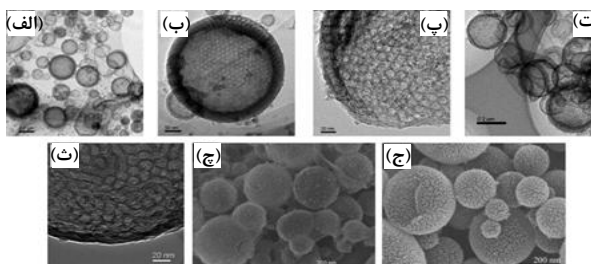
سیلیکای کروی سود جستند [۲۸]. در این روش محلولی شامل TEOS، اتانول، نیتریک اسید و آب یون زدایی شده آماده تهیه می‌شود و از طریق لرزش یک نازل دوجریایی متشکل از دو استوانه توخالی هم محور، به شکل قطرات توخالی در می‌آید. مایع از فضای میانی دو استوانه حرکت می‌کند و گاز نیتروژن نیز از درون استوانه داخلی وارد و سبب تشکیل قطرات توخالی مایع می‌شود. نازل به کار گرفته شده برای این کار و نیز روش تشکیل قطرات را در شکل (۱۸) مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۶. فرایند سنتز سیلیکای توخالی با روش امولسیون‌سازی CO₂ در داخل آب [۲۷].

اینجا واکنش در سطح قطرات اتفاق می‌افتد، اما در روش سل-امولسیون-ژل، واکنش در داخل قطرات است.

در سال ۲۰۰۹، ژانگ^۱ و همکارانش با استفاده از روش تشکیل امولسیون، ذرات توخالی سیلیکا با پوسته متخلخل را سنتز کردند [۲۶]. در این روش، با استفاده از همزن مکانیکی در دور بالا امولسیون از بنزن در داخل محلول آبی تشکیل شد و آبکافت و تراکم TEOS در سطح ذرات کروی بنزن صورت گرفت. تصاویر TEM و SEM ذرات سنتز شده در شکل (۱۵) مشاهده می‌شوند.

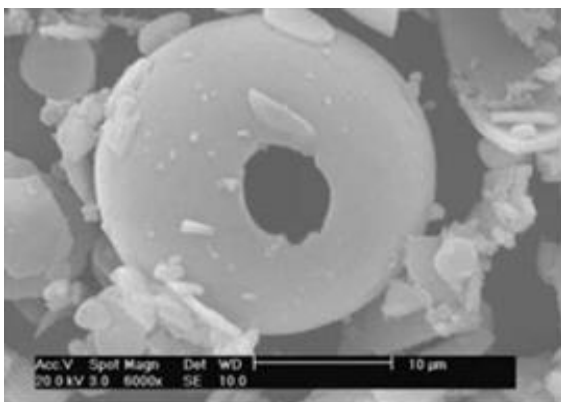
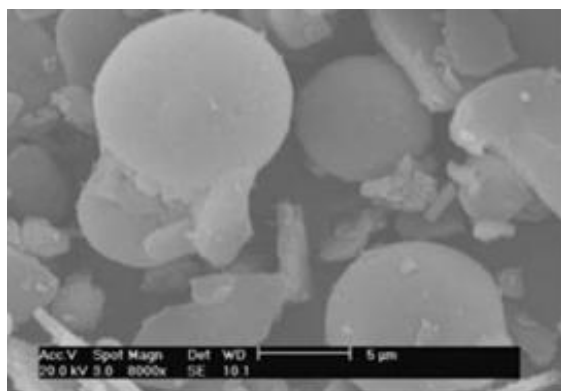


شکل ۱۵. ذرات توخالی سنتز شده با روش امولسیون‌سازی (الف تا ج) TEM و (ج) SEM [۲۶].

روش دیگر برای سنتز ذرات توخالی سیلیکا با پوسته متخلخل و با استفاده از قالب نرم، روش امولسیون‌سازی سیال فوق بحرانی در داخل آب است. در سال ۲۰۰۵، وانگ و همکارانش^۲ روشی را برای سنتز کردن ذرات سیلیکای کروی با دیواره متخلخل بر مبنای امولسیون گاز فوق بحرانی کربن دی‌اکسید در آب، ارائه دادند [۲۷]. در این روش از هم‌بسپارهای دسته‌ای P123^۳ به عنوان قالب برای ایجاد تخلخل در پوسته استفاده شد.

در این روش، گاز کربن دی‌اکسید به شکل یک سیال فوق بحرانی در محیط حضور داشت و فرایند آبکافت و تراکم TEOS دور قطرات CO₂ انجام شد. در شکل (۱۶) مراحل انجام فرایند را مشاهده می‌کنید.

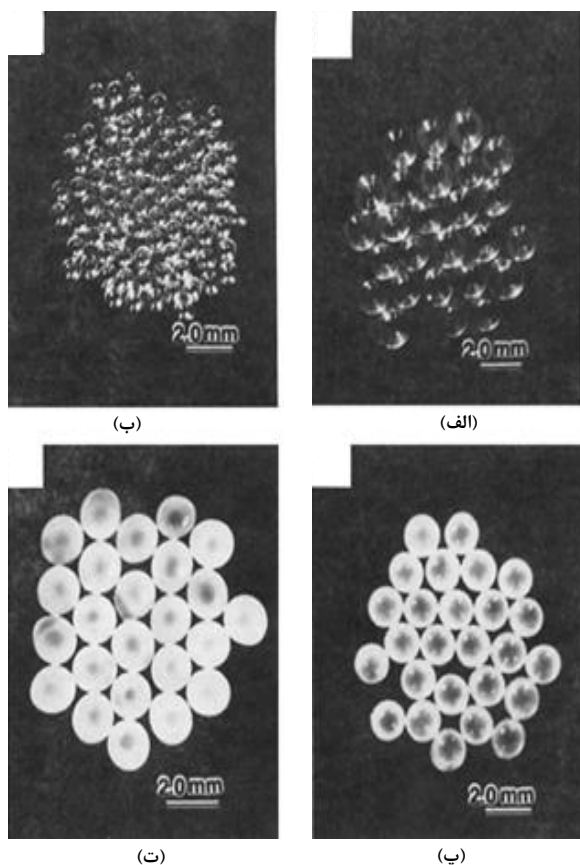
روش دیگری که در آن برای سنتز ذرات توخالی و کروی سیلیکا از قالب نرم استفاده می‌شود، ترکیب روش سل-ژل با تکنیک ایجاد قطرات توخالی از طریق بهره بردن از یک نازل دوجریایی است. در سال ۱۹۹۱، کیم و جیگ^۴ از این روش در سنتز کردن ذرات



شکل ۱۷. تصویر SEM ذرات سنتز شده با روش امولسیون‌سازی CO₂ در داخل آب [۲۷].

1. Anfeng Zhang
2. Jiawei Wang et al.
3. Triblock Copolymer
4. Kyekyoon (Kevin) Kim and Kam Yong Jang

تصاویر ذرات سنتز شده با این روش در شکل (۲۰) آورده شده است.

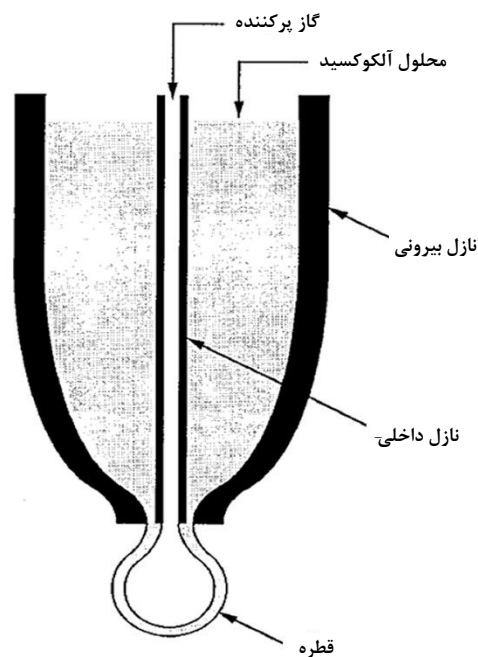


شکل ۲۰. ذرات سنتز شده با روش ایجاد قطره توسط نازل [۲۸].

۳-۷ سنتز ذرات هسته- پوسته جقجه‌ای^۱

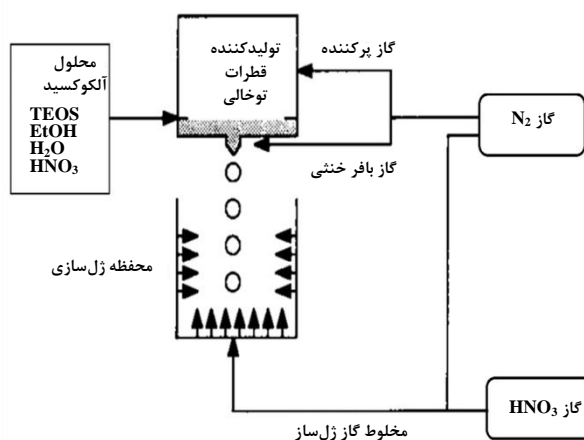
سنتز ذرات هسته- پوسته جقجه‌ای به کمک روش سل-ژل با بهره‌گیری از یک قالب و سنتز لایه به لایه بر روی این قالب انجام می‌شود. مطابق شکل (۲۱)، در این روش ابتدا هسته اصلی ذرات، که به عنوان قالب به کار می‌رود، سنتز می‌شود؛ سپس لایه دوم که ضعیف‌تر است و قابلیت انحلال در داخل مواد تجزیه‌گر مانند هیدروفلوریک اسید (HF) را دارد، با روش سل-ژل روی هسته قرار می‌گیرد. در ادامه، لایه آخر نیز که نقش پوسته را دارد بر روی لایه میانی سنتز می‌شود. سرانجام، ذرات داخل یک حلال مناسب مانند HF قرار می‌گیرند تا لایه میانی حل شود و ذرات هسته- پوسته با هسته آزاد که مانند یک توپ کوچک داخل جقجه هسته است به دست آیند.

1. Rattle



شکل ۱۸. روش تشکیل قطرات توخالی توسط نازل [۲۸].

آهنگ ورود گاز نیتروژن و نیز محلول ورودی چنان تنظیم می‌شود که قطرات توخالی با ضخامت‌های مختلف پوسته ایجاد شوند. سایر پارامترهای کنترل‌کننده اندازه و شکل قطرات، عبارت‌اند از بسامد لرزش ایجاد شده و نیز قطر داخلی و خارجی نازل. در این روش قطرات ایجاد شده برای پیشروی و انجام مرحله تراکم و تشکیل ژل سیلیکا، به یک محفظه‌ای شامل جریان رو به بالا از گاز آمونیاک شناور داخل می‌شوند (شکل (۱۹)).



شکل ۱۹. فرایند سنتز سیلیکا با روش ایجاد قطره توسط نازل و شناوری قطره در داخل گاز آمونیاک.

- Polymer Nanocomposites- A Review". *Journal of Nanomaterials*, 2012 15, (2012).
- [10] Buckley, A. M., Greenblatt, M., "The Sol-Gel Preparation of Silica Gels". *Journal of Chemical Education*, 71(7) 599, (1994).
- [11] www.edu.nano.ir. Available from: www.edu.nano.ir.
- [12] Stöber, W., Fink A., Bohn, E., "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1) 62-69, (1968).
- [13] Kozuka, H., Sakka, S., "Formation of particulate opaque silica gels from highly acidic solutions of tetramethoxysilane". *Chemistry of Materials*, 1(4) 398-404, (1989).
- [14] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". *Journal of the American Chemical Society*, 114(27) 10834-10843, (1992).
- [15] Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G., "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15) 3237-3261, (2001).
- [16] Grün, M., Lauer, I., Unger, K. K., "The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41". *Advanced Materials*, 9(3) 254-257, (1997).
- [17] Polshettiwar, V., Cha, D., Zhang, X., Basset, J. M., "High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology". *Angewandte Chemie International Edition*, 49(50) 9652-9656, (2010).
- [18] Yang, S., Zhou, X., Yuan, P., Yu, M., Xie, S., Zou, J., Lu, G. Q., Yu, C., "Siliceous Nanopods from a Compromised Dual-Templating Approach". *Angewandte Chemie International Edition*, 46(45) 8579-8582, (2007).
- [19] Nandiyanto, A. B. D., Kim, S. -G., Iskandar, F., Okuyama, K., "Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters". *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3) 447-453, (2009).
- [20] Ataei-Germi, T., Nematollahzadeh, A., "Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns". *Journal of Colloid and Interface Science*, 470(Supplement C) 172-182, (2016).
- [21] Smitha, S., Shajesh, P., Mukundan, P., Warriar, K. G. K., "Synthesis of mesoporous hydrophobic silica microspheres through a modified sol-emulsion-gel process". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48(3) 356-361, (2008).
- باشد. سنتز ذرات توخالی، با به کارگیری قالب اولیه نیز ممکن خواهد بود. قالب می‌تواند سخت (جامد) و یا نرم (مایع و گاز) باشد. در روش بهره‌گیری از قالب سخت، اندازه ذرات سنتز شده نهایی، با اندازه قالب مورد بهره‌گیری، قابل تنظیم است. برای سنتز ذرات هسته- پوسته جققه‌ای نیز از روش سنتز مرحله به مرحله استفاده می‌شود.

مراجع

- [1] Sing, K. S. W., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)". *Pure and Applied Chemistry*, 54(11) 2201-2218, (1982).
- [2] Du, X., He, J., "Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications". *Nanoscale*, 3(10) 3984-4002, (2011).
- [3] Yin, P., Xu, M., Liu, W., Qu, R., Liu, X., Xu, Q., "High efficient adsorption of gold ions onto the novel functional composite silica microspheres encapsulated by organophosphonated polystyrene". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2) 379-390, (2014).
- [4] Cai, J. -H., Huang, J. -W., Zhao, P., Ye, Y. -J., Yu, H. -C., Ji, L. -N., "Silica microspheres functionalized with porphyrin as a reusable and efficient catalyst for the photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene in aerated aqueous solution". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207(2-3) 236-243, (2009).
- [5] Ding, Y., Zhu, W., Xu, Y., Qian, X., "A small molecular fluorescent sensor functionalized silica microsphere for detection and removal of mercury, cadmium, and lead ions in aqueous solutions". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220(0) 762-771, (2015).
- [6] Hu, Y., Zhi, Z., Zhao, Q., Wu, C., Zhao, P., Jiang, H., Jiang, T., Wang, S., "3D cubic mesoporous silica microsphere as a carrier for poorly soluble drug carvedilol". *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1) 94-101, (2012).
- [7] Zhang, Z., Zhang, M., Liu, Y., Yang, X., Luo, L., Yao, S., "Preparation of l-phenylalanine imprinted polymer based on monodisperse hybrid silica microsphere and its application on chiral separation of phenylalanine racemates as HPLC stationary phase". *Separation and Purification Technology*, 87(0) 142-148, (2012).
- [8] Wan, Y., Zhao, D., "On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates". *Chemical Reviews*, 107(7) 2821-2860, (2007).
- [9] Rahman, I. A., Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-

- [22] Wei, J. -X., Shi, Z. -G., Chen, F., Feng, Y. -Q., Guo, Q. -Z., "Synthesis of penetrable macroporous silica spheres for high-performance liquid chromatography". *Journal of Chromatography A*, 1216(44) 7388-7393, (2009).
- [23] Kim, K. D., Choi, K. Y., Yang, J. W., "Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1) 193-198, (2005).
- [24] Chang, H., Park, J. -H., Jang, H. D., "Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two-fluid nozzle spray". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314(0) 140-144, (2008).
- [25] Le, Y., Chen, J. -F., Wang, J. -X., Shao, L., Wang, W. -C., "A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls". *Materials Letters*, 58(15) 2105-2108, (2004).
- [26] Zhang, A., Zhang, Y., Xing, N., Hou, K., Guo, X., "Hollow Silica Spheres with a Novel Mesoporous Shell Perforated Vertically by Hexagonally Arrayed Cylindrical Nanochannels". *Chemistry of Materials*, 21(18) 4122-4126, (2009).
- [27] Wang, J., Xia, Y., Wang, W., Poliakoff, M., Mokaya, R., "Synthesis of mesoporous silica hollow spheres in supercritical CO₂/water systems". *Journal of Materials Chemistry*, 16(18) 1751-1756, (2006).
- [28] Kim, K., Jang, K. Y., Upadhye, R. S., "Hollow Silica Spheres of Controlled Size and Porosity by Sol—Gel Processing". *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8) 1987-1992, (1991).
- [29] Chen, D., Li, L., Tang, F., Qi, S., "Facile and Scalable Synthesis of Tailored Silica "Nanorattle" Structures". *Advanced Materials*, 21(37) 3804-3807, (2009).