

سازوکار تشکیل و پایداری کلونید نانوذرات نقره با استناد به تئوری های مرتبط

پریسا آل طیب، نسرین پاسبان عیسی الو، پریناز قدم*

گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه الزهرا (س)

چکیده

ذرات با اندازه بین ۱۰۰-۱ نانومتر نانوذره نامیده می شوند که نسبت سطح به حجم آنها بیشتر از حالت توده است. اصطلاح کلونید در صورتی اعمال می شود که ذرات سطح بزرگ تر و حجم کوچک تری داشته باشند. بنابراین، نانوذرات قادر به تولید کلونید هستند. به علت استفاده گسترده از نانوذرات نقره ممکن است در هنگام ساخت، استفاده و یا پس از فرسوده شدن به محیط زیست آزاد شوند و بر اکوسیستم و میکروارگانیسم ها اثر مضر بگذارند. سمیت نانوذرات نقره در هر اکوسیستم تاحد زیادی به پایداری کلونید نقره وابسته است. عواملی که مانع کلوخه ای شدن نانوذرات می شوند، پایدار کننده محسوب می شوند. پایداری کلونیدها تابع عوامل بسیاری شامل نوع عامل پوشاننده و شرایط محیطی است. سه نوع سازوکار پایداری نانوذرات وجود دارد که در این مطالعه به بررسی سازوکار تشکیل و پایداری نانوذرات می پردازیم.

واژه های کلیدی: نانوذره نقره، پایدار کننده ها، کلونید.

pghadam@alzahra.ac.ir

۱- مقدمه

به ذرات با اندازه $1-100 \text{ nm}$ نانو ذره گفته می شود. نانوذرات انواع متفاوتی دارند که در این میان نانوذرات فلزی به خاطر ویژگی های منحصر به فرد شان که نسبت سطح به حجم بالای آنها است در مقایسه با ذرات بزرگ اهمیت ویژه ای دارند [۱]. نانوذرات نقره از اهمیت زیادی برخوردارند که به دلیل ویژگی های وابسته به شکل و اندازه آنها است و باعث شده که نانوذرات نقره نسبت به ذرات درشت تر ویژگی های گرمایی، نوری و الکتریکی ویژه ای داشته باشند. دسترسی زیستی و سمیت نانوذرات نقره در هر اکوسامانه تا حد زیادی به پایداری کلونید نقره وابسته است. به همین علت پایداری نانوذرات نقره برای محیط زیست بسیار مهم است [۵]. در مقایسه با مواد به شکل توده، نانوذرات دارای انرژی سطحی بالا با توجه به اندازه کوچک شان نشان می دهند. بنابراین، اغلب انتخاب یک عامل پوشش دهنده مناسب پیش نیازی برای پایداری سازی نانوذرات است [۶].

سه سازوکار دافعه الکترواستاتیک، دافعه فضایی و دافعه فضایی و الکترواستاتیک به صورت همزمان برای تشکیل نانوذرات و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات در کلونیدها پیشنهاد شده است [۵] که در این مقاله به بررسی آن می پردازیم.

۲- کلونید

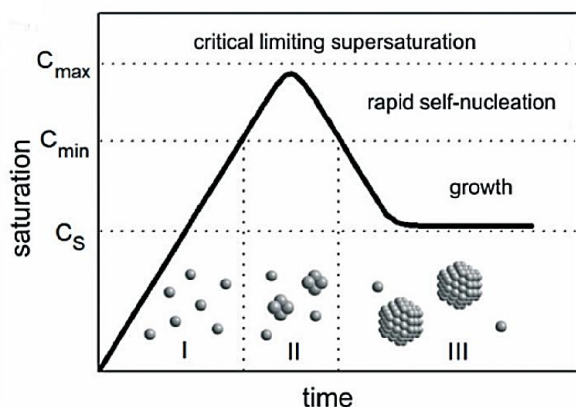
اصطلاح کلونید برای توصیف گستره ای از مخلوط ذرات جامد پراکنده در یک محیط مایع گفته می شود. این اصطلاح تنها در صورتی اعمال می شود که مواد مانند نانوذرات، نسبت سطح به حجم زیادی داشته باشند و حرکت براونی از خودشان نشان دهند [۸]. از ویژگی های متمایز تمام سامانه های کلونیدی این است که سطح تماس بین ذرات و محیط، بزرگ است در نتیجه بین ذرات (یا سطح شان) نیروهای قوی به وجود می آید. مطالعه پدیده های کلونیدی به عنوان علم کلونید شناخته شده که منجر به پیشرفت های فن آوری شامل پردازش سرامیک، پوشش دهی، داروسازی و غیره می شود [۹]. ذرات کلونیدی به خاطر حرکت براونی از جایی که غلظت بیشتری دارند به جایی که غلظت کمتری دارند تا یک سامانه کلونیدی یکنواخت به دست آید. در سامانه های کلونیدی نیروهای جاذبه که باعث رسوب ذرات می شوند با نیروی انتشار (حاصل حرکت براونی) که باعث

۲-۳- رشد

فرایند رشد از هسته‌زایی پیچیده‌تر است، طی این فرایند با افزوده شدن واحدهای ساختاری بلور به یکدیگر و قرارگیری آنها در جایگاه مناسب ذرات با سایز بزرگتر ایجاد می‌شوند [۱۳]. بر همین اساس مهمترین تئوری‌هایی که فرایند هسته‌زایی و رشد را بررسی کردند، تئوری La Mer و Ostwald Ripening هستند.

۱-۲-۳- تئوری La Mer

La Mer و همکارانش به طور گسترده‌ای هسته‌زایی و رشد نانوذرات را مورد مطالعه قرار دادند، آنها برای فرایند هسته‌زایی سازوکار هسته‌زایی انفجاری را پیشنهاد کردند. براساس پروسه‌ی هسته‌زایی انفجاری، هسته‌ها در یک زمان و از طریق سازوکار هسته‌زایی همگن ایجاد می‌شوند و در ادامه‌ی آن فرایند رشد بدون افزودن بیشتر هسته‌ها رخ می‌دهد. طبق سازوکار La Mer فاز هسته‌زایی و رشد کامل از هم مجزا هستند [۱۳]. سازوکار La Mer با یک دیاگرام ساده در شکل طرح‌واره ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. سازوکار تشکیل نانوذرات براساس تئوری La Mer. این شکل غلظت تکپارها را به عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد [۱۳].

براساس آنچه که در شکل ۱ می‌بینیم: (۱) غلظت تکپارها افزایش می‌یابد (تکپارها در نانوذرات فلزی اغلب از طریق کاهش ایجاد می‌شوند) و در یک زمان معین به یک سطح اشباع بحرانی می‌رسند (C_s).

(۲) اشباع شدگی افزایش و به سطح (C_{min}) می‌رسد، جایی که بار انرژی (انرژی فعالساز) برای هسته‌زایی می‌تواند غلبه کند و منجر به خودهسته‌زایی (self-nucleation) سریع یا هسته‌زایی انفجاری شود.

شده ذرات در مایع معلق باشند و هر دو مربوط به اندازه نانوذرات می‌شوند، وجود دارند که در سامانه کلئیدی نیروی انتشار بر نیروی جاذبه گرانشی غلبه می‌کند و مانع از رسوب و باعث پراکنده بودن ذرات کلئیدی می‌شود [۱۰].

۳- سازوکار تشکیل کلئید نانوذرات نقره

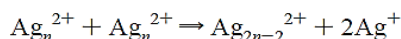
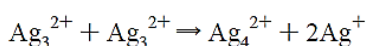
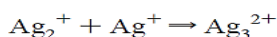
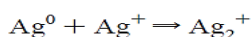
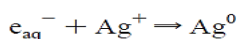
از میان تئوری‌هایی که فرایند تشکیل نانوذرات را توضیح می‌دهند، "تئوری هسته‌زایی کلاسیک (Classical Nucleation Theory)" که بعدها توسط LaMer دچار تغییراتی شد جزء مهمترین تئوری‌ها است. باوجود اینکه بسیاری از مطالعات نشان می‌دهند که تئوری هسته‌زایی کلاسیک قابلیت توضیح و توجیه فرایند رشد هسته‌ها را ندارند، این تئوری هنوز اساس و پایه‌ی تشکیل نانوذرات شناخته می‌شود [۱۳]. افزون بر این، تئوری‌های مهم دیگری نیز وجود دارند که به فرایند هسته‌زایی و رشد نانوذرات پرداخته اند که از میان آنها می‌توان به تئوری LaMer و تئوری Ostwald Ripening اشاره کرد.

۱-۳- هسته‌زایی

هسته‌زایی از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد، اغلب کارهای تئوری که برای به کار بردن تعادل ترمودینامیکی در مسیر هسته‌زایی انجام شده است براساس تئوری "هسته‌زایی کلاسیک (classical nucleation theory)" بنا شده‌اند که طی ۷۰ سال پیش توسط Doring and Becker مطرح شده بود. مفهوم هسته‌زایی کلاسیک توسط La Mer به ساخت نانوذرات به شکل نظریه هسته‌زایی انفجاری Burst nucleation تغییر داده شد. در پروسه هسته‌زایی انفجاری هسته‌ها در یک زمان تولید می‌شوند. هسته‌زایی فرایندی است که به وسیله‌ی آن هسته (دانه) به عنوان قالبی برای رشد کریستال عمل می‌کند [۱۳]. به طور کلی هسته‌زایی به دو صورت همگن و ناهمگن رخ می‌دهد. در هسته‌زایی ناهمگن هسته‌ی اولیه بر سطح یک ناخالصی یا سطوح ناصاف ظرف واکنش تشکیل می‌شود اما در هسته‌زایی همگن تعداد زیادی هسته‌ی اولیه به طور همزمان بر اثر تغییرات فیزیکی ایجاد می‌شوند. هسته‌زایی ناهمگن فرایند محتمل تری است زیرا به انرژی کمتری در مقایسه با هسته‌زایی همگن نیاز دارد [۱۳].

۳-۳- سازوکار تجمع نانوذرات نقره

نانوذرات انواع متفاوتی دارند که شامل هالیدهای نقره، نقره سولفید، نقره فسفات، نقره اکسید و Ag^0 هستند. در تولید نانوذرات Ag^0 ، سازوکار رشد نانوذرات به صورت کاهشی Ag^+ به Ag^0 و مرحله به مرحله است. این اتم‌های نقره خنثی (Ag^0) در ابتدا به صورت دایمر هستند، زمانی که به کاتیون‌های Ag^+ برخورد می‌کنند خوشه دایمری Ag_2^+ را ایجاد می‌کنند. این خوشه‌های دایمری در اثر فرایند ادغام به شکل تراپمر، تترامر و غیره درمی‌آیند و در نهایت سطح نانوذره بار مثبت می‌گیرد [۱۷]. خوشه‌های تراپمر در عرض چند میکروثانیه تولید می‌شوند و در عرض چند میلی‌ثانیه از بین می‌روند یعنی پایدارتر از واکنش اول و دوم در شکل ۲ هستند.



شکل ۲. رشد نانوذره نقره و تشکیل دایمر و تترامر و رشد بیشتر خوشه نقره [۱۸].

به طور کلی، لایه ظرفیت اتم نقره آزاد (Ag^0) به صورت $4d^{10}5s^1$ و Ag^+ به صورت $4d^{10}$ است. برای تشکیل خوشه‌های تراپمر، یون Ag^+ در دو طرف اتم نقره آزاد (Ag^0) قرار می‌گیرند. به این صورت که یک الکترون از لایه ظرفیت $4d^{10}$ یون Ag^+ با یک الکترون از لایه ظرفیت $5s^1$ اتم نقره آزاد Ag^0 به اشتراک گذاشته می‌شود. در طرف مقابل یک الکترون از لایه ظرفیت $4d^{10}$ از Ag^0 با الکترون $4d^{10}$ از یون نقره دیگر به اشتراک گذاشته می‌شود و به این ترتیب پیوند کووالانس بین Ag^0 و دوتا یون Ag^+ تشکیل و خوشه تراپمر ایجاد می‌شود که در شکل ۳ نشان داده شده است. واکنش‌های نوترکیبی می‌توانند باعث تقسیم شدن تراپمر شده و کلاسترهای تترامر را ایجاد کنند و همین طور باعث رشد خوشه‌های بزرگتری از نقره شود به این ترتیب که در نهایت خوشه‌هایی از n اتم نقره با هم زنجیره‌هایی از اتم‌های نقره با تعداد $n-2$ و دو یون نقره که هر کدام در دو طرف زنجیره قرار می‌گیرند، می‌سازند که به صورت

(۳) به علت هسته‌زایی انفجاری، سطح بالا اشباع بلافاصله به زیر سطح خودهسته‌زایی می‌رسد و در نتیجه فرایند هسته‌زایی پایان می‌یابد. سپس، فرایند رشد از طریق انتشار بیشتر تکیارها در محلول به سمت سطح ذرات رخ می‌دهد که می‌توان این پروسه را به نام هسته زایی/رشد ناهمگن تفسیر کرد [۱۳]. درواقع هسته زایی زمانی رخ می‌دهد که غلظت تکیارها به یک مقدار پایداری برسند پس از آن فرایند رشد شروع می‌شود تا زمانی که تکیارهای موجود در محیط به اتمام برسند. زمانی که غلظت تکیارها به زیر سطح بحرانی هسته‌زایی (critical supersaturation level) برسد، هسته‌زایی پایان می‌یابد [۱۴]. از آنجایی که نسبت سطح به حجم در ذرات کوچکتر، بیشتر است. بنابراین، دارای انرژی سطحی بیشتری نیز هستند. بنابراین، در محلول‌هایی که در ابتدا از نظر ترمودینامیک پایدار نیستند، تشکیل ذرات بزرگتر با هدف کاهش انرژی سطح ذرات کوچکتر، نقش کلیدی را در رشد نانوکریستال‌ها بازی می‌کند [۱۳].

۲-۳-۲- تئوری استوالد رایپنینگ

اوستوالد رایپنینگ (Ostwald Ripening and Digestive Ripening) به فرایند درشت شدن ذرات فازی در محیط‌های جامد، مایع و گاز اشاره دارد. درشت شدن فازی که در واقع رشد متوسط اندازه ی ذرات است، با مصرف شدن ذرات ریز موجود در سامانه همراه است. این ذرات ریز ابتدا تحلیل می‌روند و در نهایت ناپدید می‌شوند. براساس این تئوری سازوکار فرایند رشد ناشی از تغییر در حلالیت نانوذرات است که وابسته به اندازه شان است. درواقع مشابه آنچه که معادله گیبس - تامسون ارائه می‌دهد. به علت حلالیت بالا و انرژی سطحی زیاد ذرات کوچک در محلول، سامانه به سمت رشد کریستال‌ها و به دنبال آن کاهش انرژی آزاد پیش می‌رود تا جایی که حتی ذرات بزرگ حاصل از بهم پیوستن تکیارها اجازه رشد بیشتری می‌یابند که به این پدیده درشت شدگی گفته می‌شود [۱۵]. در خلال تغییر فاز مانند پدیده‌های رسوب‌گذاری یا انجماد، فرایندهایی مانند هسته‌زایی، رشد و درشت شدگی قویا به اثرات سطحی وابسته است که اثرات گیبس-تامسون نامیده می‌شوند [۱۶].

می‌شوند [۲۹]. پایداری کلونیدها تابع عوامل بسیاری شامل نوع عامل پوشش دهنده، شرایط محیطی اطراف از جمله pH، قدرت یونی و ترکیب پس‌زمینه الکترولیتی است [۵].

۱-۴- انواع سازوکارهای پایداری

سه سازوکار متفاوت برای تشکیل نانوذرات و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات در سل‌های کلونیدی پیشنهاد شده است [۵]. این سه سازوکار با ذکر مثال در اینجا آورده شده‌اند.

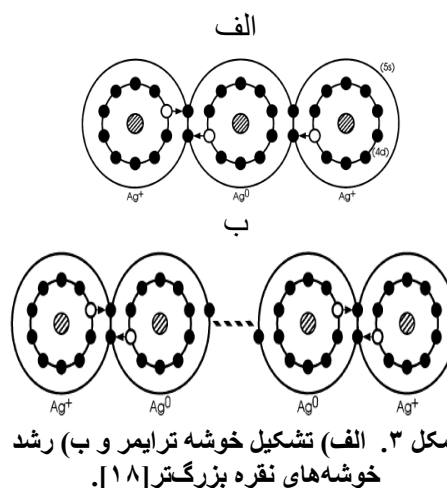
۱. سازوکار دافعه الکترواستاتیک (سیترات)
۲. سازوکار دافعه فضایی (پلی‌ونیل پیرولیدون یا PVP)

۳. سازوکار دافعه الکترواستاتیک و فضایی به صورت هم‌زمان
صورت هم‌زمان (Branched Polyethylenimine) ذره در داخل سیال دارای بار سطحی است و همواره در اطراف سطح ذره‌ای که درون سیال قرار گرفته است، یون‌هایی با بار مخالف دیده می‌شوند [۵۵]. نانوذراتی که اطراف آن‌ها پوشش کمتری وجود داشته باشد، تمایل به جمع شدن دارند درحالی‌که پایداری نانوذرات زمانی اتفاق می‌افتد که اطراف آن‌ها با دولایه از مولکول‌های سطحی پوشیده شود [۳۴].

۱-۴-۱- سازوکار دافعه الکترواستاتیکی

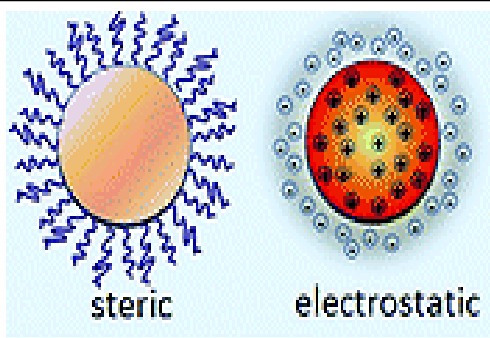
در بسیاری از موارد این پدیده به علت جذب شیمیایی (chemisorptions) یون‌هایی مانند هیدروکسید و پروتون و یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. پس، نانوذرات تشکیل شده هم بار بوده و همدیگر را دفع می‌کنند. یکی از انواع این پایدارکننده‌ها، سیترات است. پایداری الکترواستاتیک از طریق یونش گروه‌های کربوکسیل سیترات قطبی بر سطحی از نانوذرات نقره است که در شکل ۴ نشان داده شده است [۵].

$Ag^0 + (Ag^0)_{m-2} + Ag^+$ می‌شود. بنابراین، در Ag^0 اوربیتال $5s^1$ به عنوان لایه ظرفیت اصلی است که اکسایش در آن انجام می‌شود و لایه $4d^{10}$ به عنوان لایه ظرفیت بعدی عمل می‌کند [۱۸].



۴- مفهوم پایداری نانوذرات

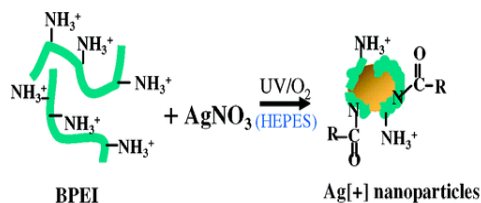
نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت به هم چسبیدن و کلوخه‌ای شدن (Aggregation) دارند. ولی در نانوفناوری‌ها به محلول‌های کلونیدی پایدار و همچنین، نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیاز است. در نتیجه آماده‌سازی و پایداری نانوذرات چالش مهمی را تا به امروز به وجود آورده است. نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات منجر به تجمع نانوذرات می‌شود مگر اینکه ذرات با عوامل پوشش دهنده محافظت شوند [۵]. به‌طور معمول، پایدارکننده برای به دست آوردن نانوذرات با توزیع یکنواخت و برای حفاظت نانوذرات از کلوخه‌ای شدن مورد استفاده قرار می‌گیرند و در حضور آن‌ها احتمال برخورد نانوذرات و ادغام آن‌ها باهم به علت واکنش بین گروه‌های عاملی نانوذرات کاهش پیدا می‌کند. پایداری سامانه‌های کلونیدی به معنی وجود ذرات معلق در مایع در حالت تعادل است. پایداری مانع تجمع و پدیده رسوب می‌شود که باعث می‌شوند سطح انرژی کلونیدها کاهش یابد [۳۱]. عوامل تثبیت‌کننده از رشد و تجمعات بیشتر نانوذرات جلوگیری می‌کنند [۳۲]. برای یافتن برنامه‌های کاربردی در زمینه زیستی، هم پایدارکننده و هم عوامل کاهش نباید خطر زیستی داشته باشند [۳۳]. در عصاره گیاهان ترکیبات پلی‌ال و هتروسیکلیک محلول در آب باعث کاهش و پایداری نانوذرات



شکل ۶. مقایسه عوامل پایدارکننده باردار و عوامل پایدارکننده فضایی: همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود عوامل پایدارکننده باردار بر اثر ایجاد یون‌ها در اطراف نانوذره پایداری ایجاد می‌کنند ولی پایدارکننده‌های فضایی ممانعت فضایی در اطراف نانوذره ایجاد می‌کنند [۴۰].

۳-۱-۴. سازوکار دافعه فضایی و الکترواستاتیک به صورت هم زمان

این نوع سازوکار زمانی رخ می‌دهد که یک پلی الکترولیت (بسیارهایی هستند که در تکپار یا واحد تکرار شونده آن‌ها، گروه الکترولیت وجود دارد. بنابراین، ویژگی پلی الکترولیت‌ها شبیه الکترولیت‌ها و بسیارها است) بر سطح ذرات کلونیدی جذب شود مانند BPEI که از این سازوکار پیروی می‌کند. جذب BPEI بر سطح نانوذرات نقره در شکل ۸ نشان داده شده است. BPEI یک پلی الکترولیت کاتیونی ضعیف است که گروه آمین اول، دوم و سوم در واحدهای تکپاری به نسبت ۱:۲:۱ دارد بنابراین به وسیله پروتون‌های گروه آمین یونیزه می‌شود و منجر به ایجاد بار مثبت روی سطح نانوذرات می‌شود که در شکل ۷ نشان داده شده است [۵].

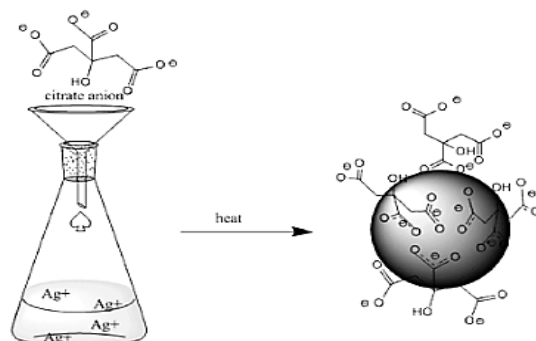


شکل ۷. قرارگیری BPEI اطراف نانوذره نقره [۴۱].

۵- روش‌های بررسی پایداری نانوذرات

پایداری نانوذرات با روش‌های متفاوتی شامل موارد زیر بررسی می‌شوند:

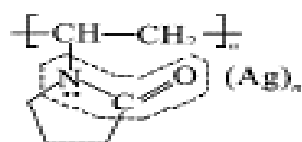
- اعمال میدان خارجی و ته نشینی
- طیف‌سنجی جذبی مرئی- ماوراءبنفش
- عکس برداری از رسوب
- آنالیز پتانسیل زتا



شکل ۴. طرح شماتیکی از پوشش دهی نانوذرات نقره به وسیله سازوکار دافعه الکترواستاتیک تثبیت‌کننده‌های سیترات است که نشان می‌دهد گروه‌های کربوکسیل، سیترات بر نانوذرات جذب شده است [۵].

۲-۱-۴. سازوکار دافعه فضایی

به این صورت است که ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه‌ای شدن اتفاق نمی‌افتد. برای رسیدن به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند ماده فعال در سطح‌های غیریونی (مثل تریتون X_{100}) و بسیارها (مثل ژلاتین، D - سوربیتول، PVP، PEG) یا سایر ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می‌شود [۳۶]. یکی از این نوع پایدار کننده‌ها پلی‌ونیل پیرولیدون است. نانوذرات هم از طریق نیتروژن و هم از طریق اکسیژن کربونیل PVP به این تثبیت‌کننده متصل می‌شود که در شکل ۵ نشان داده شده است [۳۷-۳۹].



شکل ۵. سازوکار دافعه فضایی با PVP که پلی ونیل پیرولیدون هم از طریق گروه نیتروژن و هم از طریق گروه کربوکسیل به نانوذره نقره می‌تواند متصل شود [۳۹].

تفاوت سازوکار دافعه فضایی و الکترواستاتیک در شکل ۶ نشان داده شده است.

رزونانس اصلی برای نوسان الکترون‌ها را فراهم می‌کند. در واقع هر تغییری در اندازه ذرات، شکل و یا محیط دی الکتریک باعث تغییر قطبش سطح و در نتیجه پیک رزونانس می‌شود. شدت پیک با افزایش گشتاور دو قطبی ذرات وقتی جدایی بار در ذرات متقارن بیشتر باشد، افزایش پیدا می‌کند [۴۵].

بنابراین، می‌توان گفت که تغییر مکان پیک SPR به سمت طول موج‌های بالاتر، پهن شدن آن و انشعابدار شدن آن به خاطر افزایش اندازه نانوذرات و هم شکل نبودن آن‌ها است که به خاطر تغییر در نوع پلاسمون سطحی است. دنباله پیک نیز می‌تواند نشان دهنده‌ی مقدار پایداری باشد به طوری که هر چه دنباله پیک از سطح مبدا فاصله بیشتری داشته باشد، مقدار آگلومره شدن نانوذرات افزایش می‌یابد [۴۳ و ۳۳].

طیف سنجی UV-Vis برای بررسی پایداری نانوذرات روش خیلی قابل اعتمادی نیست چون این روش خیلی نسبت به اندازه‌ی نانوذرات حساس نیست. یعنی تجمعات ذرات تنها زمانی با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis تشخیص داده می‌شوند که این تجمعات باعث تغییر رنگ نمونه شوند تا طیف‌سنج UV-Vis بتواند آن‌ها را تشخیص دهد [۴۸].

۵-۳- عکس برداری از رسوب

در طی زمان‌های متفاوت از نانوسیال عکس گرفته و مقدار رسوب مشخص می‌شود [۴۲].

۵-۴- آنالیز پتانسیل زتا

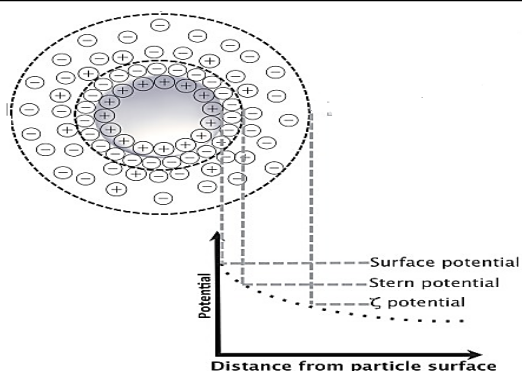
اطراف ذره کلئوئید باردار در محیط آبی دو لایه الکتریکی به وجود می‌آید که EDL (diffuse electrostatic double layer) نامیده می‌شود. این دو فاز در حالت ایده آل، دو منطقه با بارهای مخالف هستند. برای به تصویر درآوردن محیط یونی در نزدیکی یک کلئوئید باردار و توضیح چگونگی عمل نیروهای دافعه الکتریکی، از مدل لایه مضاعف استفاده می‌شود. می‌توان این مدل را به صورت لایه‌های متوالی از یون‌ها در اطراف یک کلئوئید فرضاً با بار مثبت تصور کرد. ابتدا تأثیر کلئوئید بر روی یون‌های منفی (یون‌هایی با بار مخالف) مورد توجه قرار گرفت. در این حالت، نیروی جاذبه از طرف کلئوئید با بار مثبت، باعث جذب یون‌هایی منفی و تشکیل یک لایه در اطراف سطح کلئوئید می‌شود. این لایه با بار مخالف، stern layer نامیده می‌شود. سپس، یون‌های منفی اضافی

۵-۱- اعمال میدان خارجی و ته نشینی

در این روش مقدار وزن یا حجم رسوب نانوذرات در نانوسیال تحت گریزان، معیاری از پایداری نانوسیال است به این صورت که هر چه نانوذرات بیشتر رسوب کند، نانوسیال پایداری کمتری دارد [۴۲].

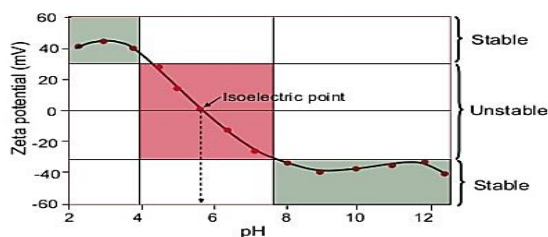
۵-۲- طیف سنجی جذبی مرئی - ماوراء بنفش

از طیف سنجی VIS - UV برای بررسی تشکیل و رشد نانوذرات استفاده می‌شود [۴۳]. به طور کلی، طول موج‌های نور از ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر برای مشخص کردن ویژگی‌های نانوذرات فلزی در اندازه ۱۰۰-۱ نانومتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۴]. فارادی نخستین کسی بود که به مطالعه کلئوئیدهای فلزی به منظور یافتن پاسخ به چگونگی تعامل نور با ماده پرداخت. وی به این نتیجه رسید که ذرات فلزی مانند نقره به خاطر اینکه اندازه کوچکتر از طول موج تابشی دارند، این ویژگی را دارند که در لایه ظرفیت ($5s^1$ یا $4d^{10}$) به صورت دسته جمعی نوسان کنند. فارادی از این امر بسیار شگفت‌زده شد که نوسان دسته جمعی الکترون‌ها در لایه ظرفیت قادر به پخش یا جذب نور در یک فرکانس خاص هستند و باعث ایجاد رنگ در نقره و طلا می‌شوند. این نوسان دسته جمعی الکترون‌ها در لایه ظرفیت، امروزه رزونانس پلاسمون سطحی نامیده می‌شود [۴۵]. به عبارت دیگر در لایه ظرفیت مربوط به نقره (Ag^+) که $4d^{10}$ است ۱۰ الکترون وجود دارد و نانوذره هم که نسبت سطح به حجم بالایی دارد (چون اندازه کوچک دارد). بنابراین، بر سطح نانوذره نقره Ag^+ های زیادی وجود دارد که هر کدام ۱۰ الکترون دارند و این الکترون‌ها به صورت دسته‌جمعی ارتعاش می‌کنند. وقتی فرکانس ارتعاشات با فرکانس نور تابیده شده یکی باشد یک پیک در نمودار UV-Vis می‌دهد که به آن پیک، پیک پلاسمون سطحی (SPR) می‌گویند. چون مربوط به نوسان الکترون‌ها در لایه ظرفیت است و چون این نوسانات شبیه نوسانات الکترون‌ها در پلاسمای گازها است به آن پلاسمون گفته می‌شود. مکان و شکل پیک SPR (Surface plasmon resonance) به اندازه، شکل، ساختار و محیط اطراف نانوذره بستگی دارد و قطبش سطح (جدایی بار) عامل مهم در تعیین فرکانس و شدت رزونانس پلاسمون سطحی یک فلز است، زیرا نیروی



شکل ۹. پتانسیل زتا اطراف ذره‌ای با بار مثبت [۵۳].

پتانسیل زتا یک پارامتر مهم برای بررسی پایداری نانوذرات نقره در سوسپانسیون‌های آبی است. اگر ذرات، پتانسیل زتای بین 20^- و 20^+ میلی ولت داشته باشند نیروی جاذبه بین آن‌ها غالب شده و طبق تئوری DLVO ذرات تحت تجمع قرار می‌گیرند. به‌طور کلی مقدار پتانسیل زتا بالاتر از 20^+ و پایین‌تر از 20^- برای پایداری نانوسوسپانسیون‌ها ضروری است [۵۴ و ۶]. کاهش پتانسیل زتا موجب کاهش اختلاف پتانسیل بین diffuse layer و محیط اطراف آن می‌شود. در چنین شرایطی نیروی واندروالسی قدرت عمل پیدا کرده می‌تواند موجب چسبیدن نانوذرات به یکدیگر شود [۵۵ و ۵۹]. شکل ۱۰ نواحی پایداری و ناپایداری را بر اساس پتانسیل زتا نشان می‌دهد [۵].

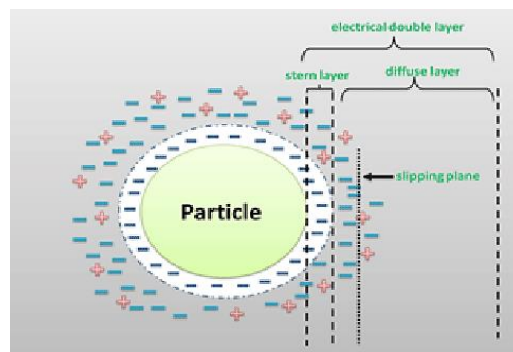


شکل ۱۰. نمودار مربوط به پتانسیل زتا را نشان می‌دهد. در این نمودار در pH های پایین مقدار پتانسیل زتای بالای 20^+ باعث پایداری می‌شود و در pH های بالا مقدار پتانسیل زتا پایین‌تر از 20^- باعث پایداری نانوذرات و جلوگیری از پدیده aggregation می‌شود [۵].

۱-۴-۵. قطر هیدرودینامیکی

قطر هیدرودینامیکی به دما وابسته است و به چگالی و فشار سامانه مرتبط نیست. قطر هیدرودینامیکی توسط ابزار DLS تعیین می‌شود. این ابزار قطر هیدرودینامیکی نانوذره را بین ۱ تا ۱۰ نانومتر تشخیص می‌دهد. در واقع در DLS با استفاده از یک لیزر به نانوذره تولید شده نور

باز هم به وسیله کلونید جذب شده ولی به وسیله stern layer سایر یون‌های منفی که سعی در نزدیک شدن به کلونید را دارند، دفع می‌شوند. این تعادل دینامیکی منجر به تشکیل Diffused layer یون‌هایی با بار مخالف می‌شود که در شکل ۸ نشان داده شده است. غلظت بالای یون‌های موجود در نزدیکی سطح به تدریج و با دور شدن از سطح کلونید کاهش یافته و این عمل تا ایجاد تعادل با یون‌هایی با بار مخالف در محلول ادامه می‌یابد. به‌طور مشابه و به دلیل نیروی دافعه کلونید مثبت، کاهش غلظت یون‌های مثبت نیز در نزدیکی سطح ایجاد شده و غلظت این یون‌ها با افزایش فاصله زیاد می‌شود. Diffused layer به عنوان یک محیط باردار در اطراف ذره مجسم می‌شود. چگالی بار در هر نقطه از سطح برابر با اختلاف بین غلظت یون‌های مثبت و منفی در آن نقطه است. چگالی بار در نزدیکی کلونید دارای بیشترین مقدار بوده و با افزایش فاصله به صورت تدریجی حذف می‌شود که در این منطقه غلظت یون‌های مثبت و منفی تقریباً با هم برابر می‌شود. مجموعه Stern layer و Diffused layer، به نام EDL نامیده می‌شود. ضخامت این لایه به نوع و غلظت یون‌های محلول بستگی دارد [۴۹ و ۵۰].



شکل ۸. طرحواره از دولایه الکتریکی اطراف ذره‌ای با بار مثبت [۵۱].

درون Diffused layer، مرزی وجود دارد که یون‌های درون این مرز با حرکت ذره در مایع، حرکت خواهند کرد و اما یون‌های بیرون مرز، ساکن باقی می‌مانند این مرز Slipping plane نامیده می‌شود (شکل ۸). از طرفی پتانسیلی که بین سطح ذره و مایع وجود دارد، با فاصله از سطح ذره تغییر می‌کند. این پتانسیل در Slipping plane، پتانسیل زتا نامیده می‌شود [۵۲]. که در شکل ۹ نشان داده شده است.

برای به دست آوردن پتانسیل زتای نمونه مورد آزمایش، عوامل تحرک الکتروفورتیک، ثابت دی الکتریک، گرانیوی و تابع هنری مورد نیاز است. این ها مقادیری هستند که به دستگاه DLS داده می شود و در اصل کار دستگاه برای به دست آوردن پتانسیل زتا، محاسبه مقدار تحرک الکتروفورتیک است. دستگاه DLS برای اندازه گیری پتانسیل زتا حاوی ۷ بخش اصلی است: (۱) لیزر (۲) سل یا کووت (۳) شناساگر (۴) پردازنده دیجیتال (سیگنال ۵) رایانه (۶) تضعیف کننده لیزر (۷) قطعات اصلاح کننده نخستین بخش دستگاه DLS لیزر است. پرتویی که از این منبع تابیده می شود به دو قسمت پرتو مرجع و پرتوی پراشیده تقسیم می شود. پرتوی لیزری که از قسمت پرتوی مرجع تابانده شده از وسط نمونه ای که درون کووت قرار گرفته است، عبور می کند و آن قسمت از پرتویی که با زاویه ۱۷ درجه متفرق شده است، توسط شناساگر دریافت می شود. زمانی که یک میدان الکتریکی خارجی به نمونه اعمال می شود، ذرات درون دیسپرسانت (برای اندازه گیری پتانسیل زتا نمونه باید داخل محلول پخش شده باشد) حرکت می کنند و در نتیجه نوسانات شدت پرتو با یک بسامد مشخص با استفاده از شناساگر ثبت می شود که این بسامد متناسب با سرعت حرکت ذرات است. سپس، شناساگر این اطلاعات را به پردازنده دیجیتال سیگنال ارسال می کند. این اطلاعات به رایانه داده می شود تا با نرم افزار دستگاه DLS یک طیف بسامد از تحرک الکتروفورتیکی به دست آید که از این اطلاعات، پتانسیل زتا محاسبه می شود [۵۹].

۴-۲-۴- DLVO تئوری

Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) تئوری از پایداری کلونیدی را ارائه کردند که در حال حاضر سنگ بنای درک ما از تعامل بین ذرات و رفتار جمعی آنها است. ایده اصلی برای نخستین بار توسط Boris Derjaguin ارائه شد سپس در مقاله ای نقطه عطف مشترک با Landau ارائه کردند و پس از آن به طور گسترده ای در یک کتاب توسط Verwey و Overbeek ارائه شد. نظریه در ابتدا برای دستگاه های متقارن بود که مربوط به تجمع ذرات یکسان (homoaggregation) است. این مفهوم به دو رابطه متفاوت، سامانه های متقارن و تجمع

می تابانند و از روی نور پخش شده از نانوذره قطر نانوذره را تشخیص می دهند که به این قطر، قطر هیدرودینامیکی می گویند. چون نانوذرات دارای حرکت حرارتی به نام حرکت براونی هستند این حرکت به وسیله معادله استوک - انیشتین مدل سازی شده است. در واقع این معادله برای اندازه گیری قطر هیدرودینامیکی ذرات استفاده می شود که در معادله ۱ آورده شده است [۵۹].

$$D_n = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_t}$$

معادله ۱: معادله استوک انیشتین را نشان می دهد در این معادله D_h قطر هیدرودینامیکی ذره است، K_B ثابت بولتزمن، T دما، D_t ثابت نفوذ، η گرانیوی محیط است. سه مشخصه ذرات را با استفاده از دستگاه DLS می توان اندازه گیری کرد:

۱. اندازه ذرات

۲. پتانسیل زتا

۳. وزن مولکولی

همانطور که اشاره شد قطر هیدرودینامیکی یا HDD با DLS با استفاده از Zetasizer nanoseries اندازه گیری می شود. این ابزار همچنین، برای اندازه گیری تحرک الکتروفورتیک که پس از آن به پتانسیل زتا تبدیل می شود استفاده می شود. یکی از روش هایی که برای اندازه گیری تحرک الکتروفورتیک استفاده می شود، سرعت سنجی داپلر لیزر است. که به این صورت است که هنگام اندازه گیری پتانسیل زتا با دستگاه DLS، یک سل الکتروشیمیایی وجود دارد که شامل یک کووت با دو الکتروود است. زمانی که ولتاژ اعمال می شود ذراتی که دارای بار الکتریکی منفی هستند به سمت الکتروود مثبت حرکت می کنند و سرعت حرکت ذرات اندازه گیری می شود. و سپس با استفاده از معادله هنری (معادله ۲) پتانسیل زتا اندازه گیری می شود [۵۹].

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(k_a)}{3\eta}$$

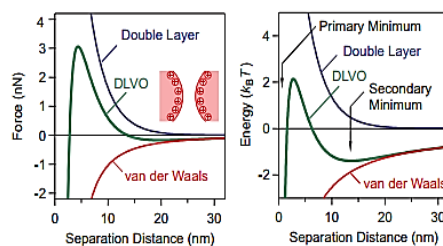
معادله ۲: معادله هنری را نشان می دهد. در این معادله Z پتانسیل زتا، U_E تحرک الکتروفورتیک، ε ثابت دی الکتریک، η گرانیوی است.

و هر دو مربوط به اندازه نانوذرات هستند، وجود دارند که در سامانه کلونیدی نیروی انتشار بر نیروی جاذبه گرانشی غلبه می‌کند و مانع از رسوب و باعث پراکنده بودن ذرات کلونیدی می‌شود [۱۰]. نقره کلونید به عنوان یک عامل قوی ضد عفونی کننده عمل می‌کند. به دلیل استفاده روز افزون از نانوذرات نقره احتمال آلودگی محیط زیست به وسیله نانوذرات امروزه بیشتر شده است. استفاده از پایدار کننده ها برای سنتز نانوذرات از سمیت آن ها به مقدار زیادی کاهش می دهد. سه روش متفاوت برای پایداری نانوذرات از جمله الکترواستاتیک، فضایی و الکترواستاتیک و فضایی به صورت هم زمان برای پایداری نانوذرات پیشنهاد شده است [۵].

۷- منابع

- [1] K. El-Nour, Arabian Journal of Chemistry, 3, 135–140. (2010).
- [2] H. Korbekandi, InTech. ISBN: 978-953-51-0615-9, (2012).
- [3] V. Makarov, Acta naturae. 6, 35-44, (2014).
- [4] B. Ajitha, RSC Advances. 6, 36171-36179, (2016).
- [5] A. Elbadawy, ACS.44, 1260-1266. (2010).
- [6] B. Ajitha, RSC Advances. 6, 36171-36179, (2016).
- [7] W. Abdelwahed, Advanced Drug Delivery Reviews. 58, 1688–1713, (2006).
- [8] C. Buzae, American Vacuum Society., (2007).
- [9] A. Pais, Oxford University Press. ISBN 0-19-280672-6. (2005).
- [10] J. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2341–5, (2000).
- [11] <https://en.wikipedia.org/wiki/Silver>.
- [12] MC. Fung, J. Toxicol. Clin. 34 ,119 – 126, (1996).
- [13] J. Polte, CrystEngComm, 17(5),6809–6830, (2015).
- [14] R. Viswanatha, Recent Developments and New Directions, (2007).
- [15] N. Thanh, Chemical Reviews, 114(15), 7610–7630, (2014).
- [16] M. Perez, Scripta Materialia, 52(8):709-712, (2017).

ذرات متفاوت (hetroaggregation) تقسیم شد [۵۶]. در این تئوری دنیروی جاذبه و اندروالسی و دافعه الکترواستاتیک پایداری کلونید را تحت تأثیر قرار می‌دهد، انرژی پتانسیل کل مجموعه پتانسیل دافعه و جاذبه است. در تئوری DLVO ذرات کلونیدی به وسیله EDL احاطه شده‌اند و تعادل بین نیروی جاذبه و اندروالسی و نیروی دافعه الکترواستاتیک پایداری کلونیدی را تعیین می‌کند. در واقع تئوری DLVO نیروهای جاذبه و دافعه بین دو ذره را در نظر گرفته و پتانسیل انرژی به صورت تابعی از فاصله بین دو ذره را توصیف می‌کند (شکل ۱۱) [۵۷]. در این شکل، انرژی دافعه الکترواستاتیک (VR) با منحنی بالا نشان داده شده است و انرژی پتانسیل کل (VT) با منحنی وسط نشان داده شده است. حد زیرین منحنی انرژی پتانسیل کل بیانگر پایداری اتصال ذرات به یکدیگر و تجمع آنان است. هر چه پهنای منحنی حد زیرین کمتر باشد، بیانگر این است که حد زیرین در دامنه کوچکی از فاصله بین دو ذره وجود داشته و ذرات مجتمع شده سریع تر متلاشی می‌شوند [۵۵ و ۵]. بزرگی بار الکتریکی داخل دولایه الکتریکی (EDL) و ضخامت آن به طور مستقیم به خواص محلول مثل pH، قدرت یونی و ظرفیت الکترولیتی یون‌ها مربوط است [۵].



شکل ۱۱. تئوری DLVO را نشان می دهد. در این نمودار

در نقطه **Primary min** نیروی جاذبه بر نیروی دافعه غالب است و ذرات تجمع می‌کنند. نقطه مربوط به **Secondary min** فاصله بیشتری بین ذرات وجود دارد اما جاذبه باعث تجمع ذرات می‌شود در این نقطه ذرات به صورت ضعیف در کنار هم قرار می‌گیرند و به راحتی دوباره پراکنده می‌شوند [۵۷ و ۵۸].

۶- نتیجه گیری

اصطلاح کلونید برای توصیف ذراتی گفته می‌شود که حداقل ابعادشان در حدود ۱-۱۰۰۰ نانومتر است. در سامانه های کلونیدی نیروهای جاذبه که باعث رسوب ذرات می‌شوند، با نیروی انتشار (حرکت براونی) که باعث پراش ذرات می‌شود



- [40] S. Banerjee, RSC Adv J, 5, 5667-5673, (2015)
- [41] A. Ulrich, Analytical Atomic Spectrometry J, 27, 1120-1130, (2012).
- [42] S. Tan, ACS, 23, 9836-9843. (2007).
- [43] A. Ghadimi, Heat and Mass Transfer, 54, 4001-402, (2011).
- [44] S. Mohana, Carbohydrate Polymers. 106, 469-474, (2014).
- [45] F. Gholamhoseinpoor, Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015, 134, 310-315, (2015).
- [46] B. Wiley, Physical chemistry, 110, 15666-15675, (2006).
- [47] O. Oluwafemi, Materials Letters. 106, 332-336, (2013).
- [48] G. Ghodake, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 108, 147- 151, (2013).
- [49] K. Cheng, Carbohydrate Polymers. 110, 195-202, (2014).
- [50] E. Verwey, Elsevier, Amsterdam- New York. (1948).
- [51] D. J. Shaw, Great Britain. (1992).
- [52] M. Sabbah, J Biotechnol Biomater 6: e126. 1000e126, (2016)
- [53] D. J. Shaw, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., Great Britain. (1992).
- [54] R. Gossmann, PLoS ONE 10(7)0127532, (2015).
- [55] M. Gorbe, Materials, 95, 325. (2016).
- [56] J. Jingkun, J Nanopart Res.11, 77-89,(2009).
- [57] D. korber, Annual Rev Microbial, 94-39377, (1995).
- [58] B. Derjaguin , Acta Phys. Chim. 10, 333-346.,(1939)
- [59] I. Szilagyi, RSC,16, 1-24, (2010).
- [17] G . Franci, Molecules, 20, 8856-8874, (2015).
- [18] Y.N. Rao, Radiation Physics and Chemistry, 1240-1246,(2010).
- [19] E. Janata, ChemInform, 107, 7334-7336, (2003).
- [20] Y. Ju -Nam, Science of The Total Environment, 400, 396-414,(2008).
- [21] G. Gaa, JACS, 126, 14678-14680, (2004).
- [22] T. Tolaymat, Science of the Total Environment, 5, 999 - 1006, (2010).
- [23] L. Balan, Materials Chemistry and Physics, 104, 417 - 421, (2007).
- [24] V. Sharma, Colloid Interface Sci. 145. 83 -96, (2009).
- [25] N. Roy, International Journal of Nanotechnology and Aplications, 4, 95 - 101, (2010).
- [26] B. Ankamwar, Journal of nanoscience and nanotechnology, 10, 1665 - 1671 , (2005).
- [27] S. Sinha, Applied Bioscience, 19, 1113 -1130, (2009).
- [28] O. Choi, Water Research, 42, 3066 - 3074, (2008).
- [29] M. Rai, Biotechnol. 27, 76 - 83, (2009).
- [30] R. Karnani, Indian Journal of NanoScience. 1, 25-31, (2013).
- [31] P. Tomasa, National Institute of Technology RouRKELA - 769008, ORISSA ,INOIA, (2013)
- [32] Ira N. Levine, Physical Chemistry, ISBN 0-07-231808-2, 955-962, (2001).
- [33] S. Zeena, ACS J, 108,46556-46579. (2003).
- [34] A. Travan, Biomacromolecules, 10, 1429-1435, (2009).
- [35] F. Mafune, ACS J, 104, 35, (2000).
- [36] A. Atta, Molecules, 19, 6737-6753, (2014).
- [37] L. Kvitek, Phys. Chem, 112, 5825-5834,(2008).
- [38] M. Goodarz Naseri, Fibers and Polymers, No. 7, 831-836 ,(2012).
- [39] H. Yao, Coal Science and Engineering, 188-192,(2010).