در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۷، شماره ۲، (۱۳۹۶) ۷۰-۶۱

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

روش‌های تولید و کاربردهای نانوذرات هسته- پوسته

سوسن رسولی[1*]،حوریه زارعی[2]

۱- دانشیار،گروه پژوهشی نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۶۵۴

۲- کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۷/۱۰ تاریخ پذیرش ۹۶/۰۷/۱۱ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۶/۰۸/۰۷

چکیده

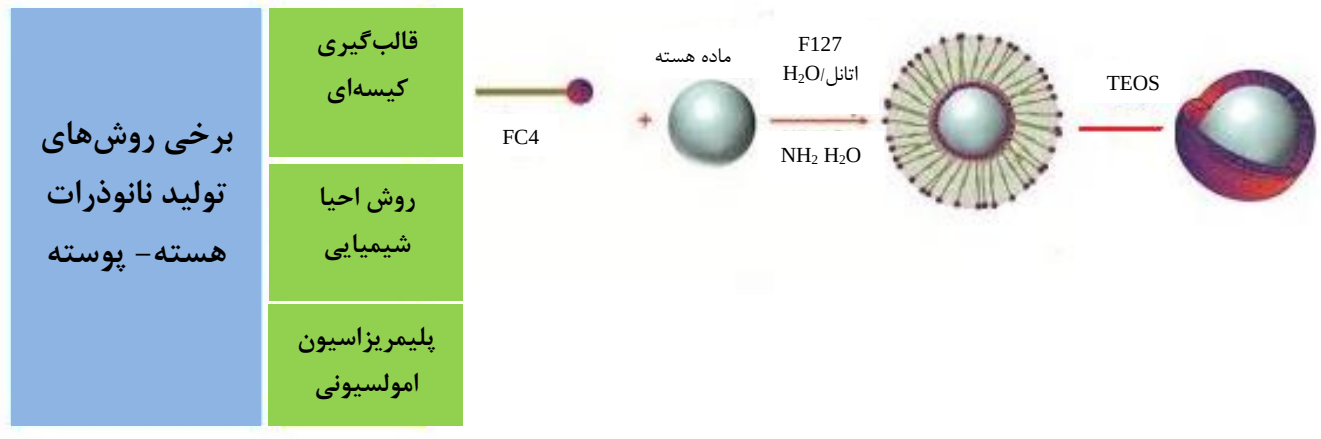
یکی از نانو ساختارهایی که امروزه مورد توجه زیادی است، نانوذرات هسته -پوسته هستند. این نانوذرات به دلیل محافظت پوسته از ماده داخل هسته، کاربردهای خاصی در زیست شناسی، مهندسی پزشکی، حسگرها، کاتالیزورها و همچنین در صنعت رنگ و پوشش دارند. به طور مثال از این نوع نانوذرات می توان برای حذف آلاینده های رنگی، ایجاد پایداری رنگ در دماهای مختلف، توسعه پوشش‌های خودتمیزشونده و افزایش مقاومت در برابر خوردگی نام برد. نانوذرات هسته- پوسته به روش‌های گوناگونی تولید می شوند و هرروزه روش جدیدی از تولید این مواد در تحقیقات منتشر می‌شود. در این تحقیق به بررسی روش‌های متنوع تولید این نانوذرات و موادی که مورد استفاده در پوسته و هسته بوده، پرداخته و کاربردهای برخی از نانوذرات هسته - پوسته بیان می شود.

واژه‌های کلیدی

نانوذرات هسته - پوسته ، تولید نانوذرات هسته پوسته، کاربرد نانوذرات هسته-پوسته، نانو فناوری.

چکیده تصویری

ماده هسته



*نویسنده مسئول: rasouli@icrc.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 7, No. 2, (2017) 61-70

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Synthesis methods and applications of coreshell nanoparticles

Susan Rasouli[1*], Hourie Zareiee[2]

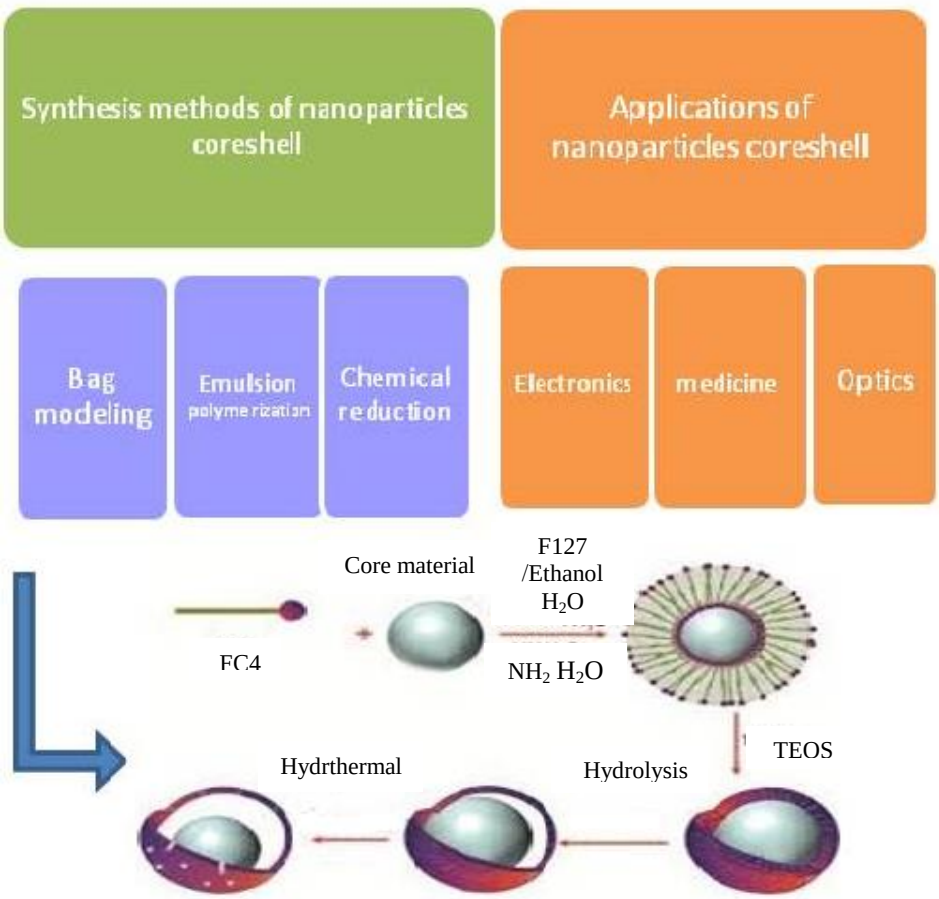
1- Department of Nanotechnology, Institute of Color Science and Technology, P.O. Box: 16656118481, Tehran, Iran
2- Department of Nanotechnology, Institute of Color Science and Technology, P.O. Box :16656118481, Tehran, Iran

Abstract

One of the nanoparticles structures that is considered nowadays are core-shell nanoparticle. They have specific applications in biology, sensors and coatings because shell protect the inside core. They can improve the properties like anti-corrosive, self-cleaning, waste disposal and temperature resistance of the coatings. Core-shell nanoparticle are Synthesized by various ways and every day new synthesis method is announced. In this research various synthesis method of core-shell nanoparticle and material that are used for core and shell and their applications are investigated.

Keywords
Core-shell, Nanoparticles, Application, Synthesis methods, Nanotechnology.

Graphical abstract



*Corresponding author: rasouli@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

نانومواد به صورت ذراتی با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ nm تعریف می‌شوند. درسال‌های اخیر نانوذرات کانون توجه محققان در زمینه گذار از میکروذرات به نانوذرات بوده که منجر به تغییرات وسیعی در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد شده است.

نانوذرات براساس تعداد مواد تشکیل دهنده، به نانوذرات ساده و نانوذرات مرکب یا نانوذرات هسته-پوسته تقسیم می‌شوند. نانوذرات مرکب متشکل از یک هسته (ماده داخلی) و یک پوسته (لایه بیرونی) می‌باشند. خواص این نانوذرات ناشی از ماده هسته یا پوسته است که در برخی موارد این دو کاملاً با هم متفاوت هستند. با تغییر درمواد تشکیل دهنده یا تغییر نسبت هسته به پوسته می‌توان به خواص این مواد بهبود بخشید. چنین ساختارهایی دارای خواص جالب توجه و متفاوت نسبت به مواد تک جزئی هستند. سنتز آن ها افق جدیدی در حوزه علم مواد گشوده است. پوشاندن ذرات با لایه‌ای نازک از یک ماده سازگار با آن، باعث می‌شود تا بررسی میان‌کنش بین ذرات و ذرات- زمینه امکان‌پذیر شود. ترکیب، ساختار و اندازه چنین ذراتی برای کنترل خواص مغناطیسی، نوری، مکانیکی، حرارتی، الکتریکی، الکترو اپتیکی و کاتالیستی آن‌ها، قابل تغییر و به عنوان مثال، یک پوسته که به عنوان محافظ انتخاب شده می‌تواند توانایی‌های شیمیایی هسته را بهبود بخشد و عملکرد آن را برای مدت طولانی بر قرار نگه دارد [۱].

ضرورت استفاده از این مواد ارتقای خواص آنها است. نانو ذرات هسته پوسته انحلال‌پذیری بالایی دارند و می توانند دوباره به مولکول‌های دیگر متصل شوند. همچنین پوسته می‌تواند از اکسید شده مواد هسته جلوگیری نماید. این مواد اکثرا با کاربردهای ذرات دسته‌بندی می‌شوند. کاربرد ذرات نیز، نوع و اندازه آنها را (که بر روی ویژگی‌شان تاثیر می‌گذارند) مشخص می‌کند. به طور مثال ذرات لانتانیدها گزینه مناسبی برای کاربرد مهندسی پزشکی به نظر می‌رسند. همچنین پوشش‌دهی با پلیمرهای زیستی به‌جای سیلیکا نیاز به این دارند که پوسته بیرونی پلیمری باشد که واکنشگرهای هدف و آنتی بادی‌ها بتوانند آنها را مورد حمله قرار دهند. مشخصه اساسی برای پوسته در دسترس بودن گروه‌های عاملی برای اصلاح سطح آن است [۲].

نانوذرات سیلیکا در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی اکریلات/ معدنی به کار می‌رود. تامای و همکارانش، لاتکس نانوکامپوزیتی پلی آکریلات/ SiO_2 همراه با عامل جفت‌کننده سیلانی سنتز کردند که فیلم‌های حاصل از آن شفاف و مقاوم به حلال بود. این پلی اکریلات اصلاح‌شده با روش ساختار هسته- پوسته است که نمونه‌ای از کاربردهای نانوساختارهای هسته- پوسته مس باشد [۳]. همچنین حسینی و همکارانش اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا را مورد آزمایش و بررسی قرار دادند [۴]. علاوه بر بهبود خواص، نانوذرات هسته-پوسته از جنبه اقتصادی نیز اهمیت دارند زیرا می توان مواد با ارزش را توسط یک ماده ارزان قیمت پوشش داد و باعث کاهش مصرف آن شد. به طور کلی پوشش‌دهی روی ذره هسته به منظور اصلاح سطح، افزایش عملکرد، پایداری هسته،کاهش در مصرف مواد گران‌قیمت و غیره صورت می‌گیرد.

اندازه و توزیع ذرات در سنتز وکاربردهای نانوذرات موثر است. محیط واکنش و عوامل فیزیکی مانند دما و نیز نیروهای خارجی اعمال شده از جمله عوامل مهم در اندازه pH غلظت واکنش‌دهنده، می‌باشند.

خواص مختلف مواد مانند رسانایی می‌تواند با تغییر نسبت بین تعداد اتم‌های هسته و پوسته تغییر کند به طور مثال در تحقیق جدیدی نشان داده شده است که نازک‌شدن پوشش ژرمانیم، باعث کاهش خاصیت رسانایی نانوسیم‌های سیلیسیم در نانوذرات هسته- پوسته سیلیسیم- ژرمانیم شده است[۵].

در واقع نانوذرات هسته-پوسته سیستم‌های هیبریدی هستند. آنها یک هسته و یک روکش یا پوسته دارند. انواع گوناگون هسته‌ها و نیز انواع پوسته‌ها وجود دارد. هسته‌ها و پوسته‌ها هریک می‌توانند خصوصیاتی نظیر رسانایی فلزی، نیمه‌رسانایی، مغناطیس و غیره داشته باشند. هر تلفیقی از هسته و پوسته امکان‌پذیر است. همچنین می‌توان هسته و پوسته‌ای از یک جنس مشابه نیز داشت، به عنوان مثال هسته‌ای فلزی با پوسته‌ای فلزی نظیر Au@Ag (هسته طلایی درون پوسته نقره‌ای). جنبه جالب توجه این سیستم‌ها، امکان محافظت هسته از محیط شیمیایی اطراف است. می‌توان یک هسته به لحاظ شیمیایی فعال و به لحاظ زیست‌شناختی نامناسب را با یک پوسته غیرفعال شیمیایی پوشش داد. در این تحقیق با روش‌های تولید و کاربردهای نانوذرات هسته پوسته بیشتر آشنا می‌شویم [۶].

۲-انواع نانوذرات هسته-پوسته

انواع نانوذرات هسته – پوسته با توجه به نوع ماده موجود درهسته و همچنین نوع ماده مورد استفاده در پوسته نام‌گذاری می‌شوند. از آنجاییکه مواد شیمیایی به طور عمده به دو گروه بزرگ مواد آلی و مواد غیرآلی تقسیم‌بندی می‌شوند، نانوذرات هسته- پوسته نیز به طور کلی به چهار گروه غیرآلی-غیرآلی و غیرآلی- آلی و آلی- غیرآلی و آلی-آلی تقسیم می‌شوند. البته در کتب مختلف انواع دیگری نانوذرات هسته-پوسته مانند نانوذرات هسته- پوسته فلز- اکسیدفلز مانند $Au@ZrO_2$ یا نانوذرات هسته-پوسته دو فلزی مانند Au@Pt به صورت زیر مجموعه‌هایی از این چهارگروه دیده می شوند. نانوذرات هسته –پوسته براساس نوع ماده داخل هسته و پوسته به صورت زیر دسته بندی می شوند:

۲-۱- نانوذرات هسته-پوسته غیرآلی- غیرآلی

در این نانوذرات هم هسته و هم پوسته از یک ماده غیرآلی ساخته می‌شوند. نانوذرات هسته پوسته $Au@SiO_2$ از این نوع نانوذرات هستند که دارای هسته SiO_2 و پوسته نانوذرات طلا است. این نانوذرات در حسگر زیستی کاربرد دارند.

۲-۲- نانوذرات هسته-پوسته غیرآلی-آلی

دراین نانوذرات هسته از ماده غیرآلی و پوسته از ماده آلی ساخته می‌شود، به طور مثال نانوذرات مس درون لایه‌های کربنی . این نوع لایه‌ها، در

مقاله

ساخت حسگرهای گاز CO و حسگرهای زیستی کاربرد فراوانی دارند.

۲-۳- نانوذرات هسته-پوسته آلی- غیرآلی

دراین نانوذرات هسته از ماده آلی و پوسته از ماده غیرآلی ساخته می‌شود. به طور مثال نانوذرات کامپوزیتی آلی- معدنی شامل ذرات معدنی کپسول‌دار شده درون ماتریس پلیمری دسته جدیدی از مواد پلیمری هستند که جزء پلیمری با خواص نوری ، چقرمگی و انعطاف‌پذیری خوب، تردی و شکنندگی مواد معدنی را بهبود می‌دهند و از طرف دیگر ذرات معدنی، استحکام و مدول پلیمرها را افزایش می‌دهند . یکی از روش‌های تهیه این ترکیبات، فرآیندهای شیمیایی است که در آن پلیمریزاسیون مستقیماً در حضور ذرات معدنی انجام می‌شود. در این پژوهش لاتکس حاوی هیبرید نانوساختار کوپلیمر استایرن - متیل متاکریلات و نانوذرات معدنی سیلیکا با ساختار هسته - پوسته به روش پلیمریزاسیون امولسیونی دانه‌ای تهیه شد. در ابتدا نانوذرات سیلیکا در فاز آبی توسط حمام فراصوت پخش شدند و سپس پلیمریزاسیون امولسیونی در حضور نانوذرات سیلیکا دیسپرس شده انجام شد. نانوذرات حاصل دارای توزیع اندازه باریک و مونودیسپرس بودند. با انتخاب ماده فعال سطحی مناسب و تنظیم pH محیط تحت شرایط کنترل شده نانوذرات کامپوزیتی آلی - معدنی پایدار با ساختار هسته - پوسته قابل تهیه است[۷].

۲-۴- نانوذرات هسته-پوسته آلی-آلی

در این نانوذرات هم هسته و هم پوسته از یک ماده آلی ساخته می‌شوند.

۳-روش‌های سنتز نانوذرات هسته-پوسته

۳-۱-روش قالب‌گیری کیسه‌ای

دانشمندان در استرالیا به روش جدیدی برای تولید نانوذرات هسته-پوسته با اندازه خلل و فرج و ضخامت پوسته قابل تنظیم، دست یافته اند.

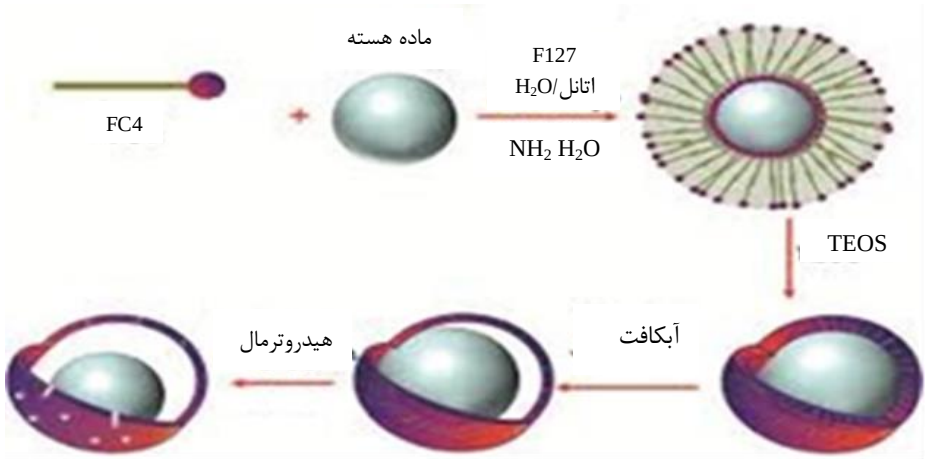
این ذرات می‌توانند کاربردهایی در دارورسانی و به عنوان نانوراکتورها داشته باشند. این محققان نانوساختار هسته- پوسته‌ای با انواع مختلفی از هسته‌ها از قبیل طلا، Fe_3O_4 مغناطیسی و SiO_2 ساختند.

نانوذرات هسته- پوسته شامل پوسته‌ای هستند که ذره‌ای را به‌عنوان هسته داخل فضایی درون شبکه نگهداری می‌کند. این ساختار شبیه به یک تخم مرغ است. اما روش‌های کنونی ساخت این ساختارها اغلب خسته‌کننده، شامل تعداد زیادی مراحل و با بازده پایین است. برای غلبه بر این مشکل، ماکس لو [1] و همکارانش در دانشگاه کوینزلند [2] در استرالیا یک روش قالب‌گیری کیسه‌ای استفاده کردند. آنها برای تشکیل یک کیسه خودآرا یک ماده فعال سطحی بنام فلوئوروکربن (FC_4) را با یک ماده انتخاب شده به عنوان هسته مخلوط کردند. سپس برای تشکیل یک پوسته خارجی سیلیکایی مزومتخلخل، تترا اِتوکسی سیلان (TEOS) را اضافه کردند. این پوسته در نتیجه آبکافت و جمع شدگی تترا اِتوکسی سیلان کوچک شده و ساختار هسته- پوسته تشکیل می شود. گرم کردن این نانوذرات هم FC_4 و هم ماده فعال سطحی ثانویه‌ای (F127) که برای ایجاد خلل و فرج در پوسته خارجی اضافه می شود، را حذف کرده و محصول نهایی تشکیل می شود.

این محققان با استفاده از این روش نانوساختار هسته- پوسته‌ای ساختند که پوسته آنها از سیلیکای مزومتخلخل تشکیل شده بود و هسته آنها شامل ذرات طلا، ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 یا کره‌های سیلیکایی بودند. آنها متوجه شدند که اندازه خلل و فرج را می‌توانند به آسانی با تغییر نسبت FC_4 و F127 تغییر دهند. این محققان همچنین قادر شدند که ضخامت پوسته و اندازه کلی ذره را به ترتیب با تغییر مقدار ماده فعال سطحی و تترا اِتوکسی سیلان کنترل کنند (شکل ۱).

حضور این خلل و فرج در پوسته سیلیکایی خارجی به این ساختارها خواص بی‌نظیری می‌دهد. شی ژانگ کیاو [3]، یکی از این محققان، بر این

[1] Max Lu
[2] Queensland
[3] Zhang Xi Kyaw



شکل ۱- شمایی از روش تولید نانوذرات هسته – پوسته [۹].

نظر است که این پوسته مزومتخلخل برای نانوراکتورها و برای دارورسانی بسیار مفید است. برای مثال می‌توان آنزیم ها را روی یک هسته جذب کرده و سپس این نانوساختار های هسته- پوسته را تشکیل داد. با توجه به اینکه ساختار این پوسته قابل کنترل است، می توان انتقال یا نفوذ این مولکول‌های زیستی را از این پوسته کنترل کرد.

این گروه تحقیقاتی همچنین رهاسازی نمونه‌ای از ایبو پروفن از یکی از این نانوساختارهای هسته- پوسته را بررسی کرد. نتایج آنها نشان داد که بسته به جای تقریبی از این ساختار که این دارو قرار گرفته است، رهاسازی در سه مرحله اتفاق می‌افتد [۸].

۳-۲-روش کاهش شیمیایی

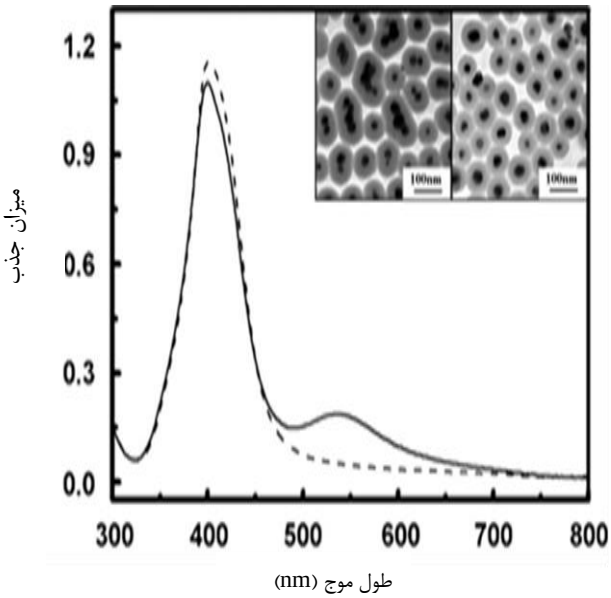
هلی [1] و همکارانش، روش بسیار ساده‌ای را برای ساخت نانوذرات با ساختار پوسته- هسته ارائه دادند. همچنین نشان دادند که نانوذرات با ساختار پوسته- هسته، از همان ذرات با ابعاد میکرومتری و یا ذرات نانومتری با ساختار یکنواخت (بدون ساختار پوسته-هسته) واکنش‌پذیری بیشتری دارند. این پژوهشگران با هدف ساخت نانوذرات کبالت هگزاسیانوفرات با ساختار پوسته- هسته‌ای، پژوهشی را انجام داده اند. ابتدا با انجام واکنش شیمیایی و با افزایش مخلوطی از یون‌های آهن ۲ و ۳ به محلول قلیایی، به رسوب هسته اکسید آهن رسیده است. سپس با افزایش نانوذرات هسته اکسید آهن به محلول رقیقی از اسید کلریدریک، افزایش محلولی از سدیم هگزاسیانوفرات و افزایش محلول کبالت ۳، نانوذرات هسته اکسید آهن-پوسته کبالت هگزاسیانوفرات را سنتز کرده‌اند (شکل ۲). از این نانوذرات می توان در حسگرهای اندازه‌گیری داروها و مواد ریستی استفاده کرد [۹].

نانوذرات سیلیکا (SiO_2) و نانوذرات کلوئیدی طلا، به ترتیب به روش هم‌رسوبی و احیای شیمیایی و سپس نانوذرات سیلیکا - طلا در ساختار هسته - پوسته (SiO_2@Au) تهیه شدند (شکل۳). هم‌چنین نانوذرات اکسید مس و سپس نانوذرات هسته - دو پوسته‌ی سیلیکا - طلا - اکسیدمس (SiO_2@Au@Cu_2O) به ترتیب با استفاده از روش‌های سل - ژل و کاهش شیمیایی تهیه شدند. خواص ساختاری و نوری نانوذرات با استفاده از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی‌های UV-Vis و FT-IR مطالعه شدند. تصاویر TEM نشان دهنده نانوذرات همگن سیلیکا و دارای قطری در حدود ۸۰nm ، نانوذرات کلوئیدی طلا با قطر متوسط ۸ nm و نانوذرات اکسید مس با قطر متوسط ۱۰- ۵ nm می‌باشد. تشکیل ساختار هسته - پوسته توسط انتقال به ناحیه قرمز قله جذب پلاسمونی سطحی نانوذرات طلا از ۵۲۵ nm به ۶۴۰ nm در طیف UV-Vis آن‌ها مشاهده شد که تصاویر TEM نیز صحت این مشاهدات را تأیید می‌کنند.

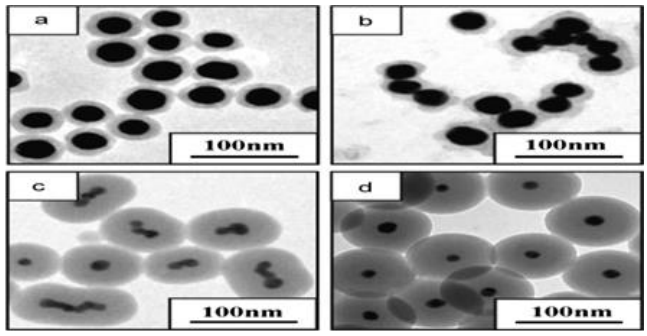
در بررسی طیف جذب نوری SiO_2@Au و SiO_2@Au@Cu_2O، انتقال به ناحیه آبی برای طول موج قله جذب نوری از ۶۴۰ به ۵۹۰ nm صورت گرفته‌است. در بخش دوم این پژوهش برای ساخت حسگر زیستی GOX/CH-SiO_2@Au/FTO، نانوکامپوزیتی از سیستم نانوذرات هسته-پوسته، سیلیکا - طلا (SiO_2@Au)، و پلیمر کیتوسان تهیه شد و سپس با لایه نشانی به روش غوطه‌وری این نانوکامپوزیت به شکل یک لایه پلیمری روی بستر FTO (تهیه شده به روش پاششی پایرولیز) قرار گرفت.

برای بررسی خواص حسگری الکترود زیستی، آنزیم گلوکز اکسیداز با روش فیزیکی بر روی الکترود نشانده شد. عوامل حسگری با روش آمپرومتری بررسی شدند. حد تشخیص ۴ μM ، گستره خطی بین ۱ mM تا ۷ mM و حساسیت ۱ $\mu A/cm^2$، به دست آمد [۱۰].

معمولاً احیاء شیمیایی در محلول‌های آبی به دلیل آسان و ارزان بودن، روش مناسبی برای تولید نانوذرات نیکل است .کنترل شیمیایی اندازه و شکل ذرات از خصوصیات بارز این روش می باشد . نمونه دیگر از تولید نانوذرات هسته -پوسته به این روش تهیه ساختار هسته-پوسته SiO_2/Ni است.



شکل ۲- نتایج طیف سنجی مرئی –فرابنفش نانوذرات نقره قبل(خط تیره) و بعد از استفاده از سیستم استابر(خط چین) [۹].



شکل ۳- تصویر نانوذرات هسته- پوسته سیلیکا-طلا توسط میکروسکوپ الکترونی TEM [۱۰].

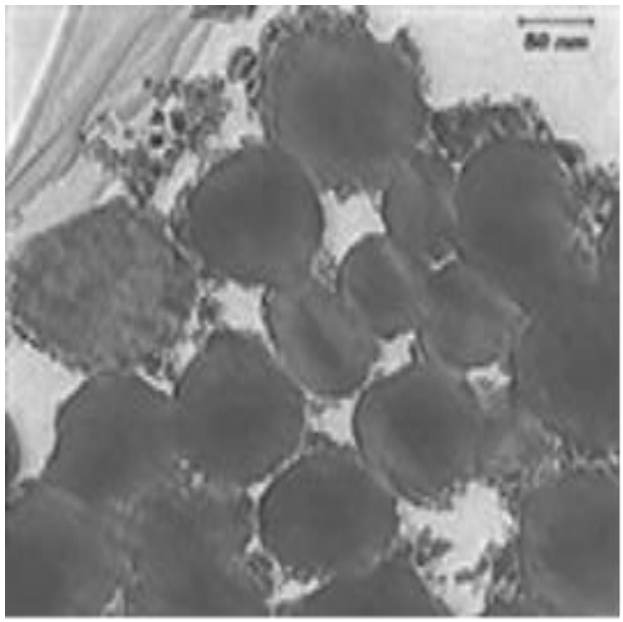
[1] Halle

مقاله

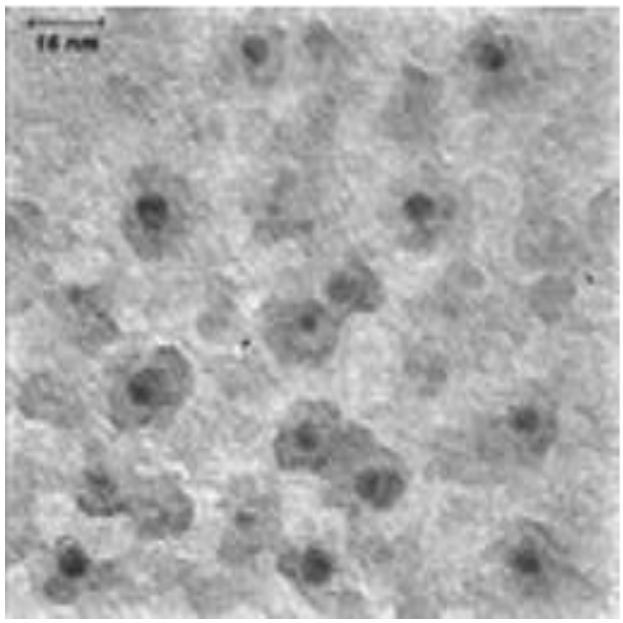
۳-۲-۱-تهیه ساختار هسته-پوستهSiO_2/Ni

نانوذرات نیکل با احیاء کمپلکس نیکل تشکیل شده بین استات نیکل و هیدرازین بدون استفاده از گاز نیتروژن، همراه با کنترل دمای واکنش تهیه شدند (شکل۴). همچنین ساختار هسته-پوسته از طریق کنترل بارسطحی ذرات در محلولهای آبیSiO_2/Ni بر اساس کنترل بار سطحی SiO_2/Ni ساخته شد. میکروکامپوزیت محلولهای اولیه تهیه گردید که در دمای اتاق pH پایدار می باشد(شکل ۵).

برای سنتز این ماده، ml ۵۰ نیکل استات را در آب حل کرده، بعد از حل شدن کامل نیکل استات محلول سبز رنگ شفافی بدست آمد. این محلول °C ۵۰ حرارت داده می‌شود. سپس مقدار مناسب هیدرازین به



شکل ۴ - تصویرTEM نانوذرات نیکل [۱۱].



شکل ۵- تصویرTEM نانوذرات هسته پوسته SiO_2\Ni [۱۱].

محلول اضافه شده و بوسیله هموژنایزر محلول را هم زده و مقدار ۳میلی‌مول هیدروکساید سدیم در آب مقطر حل شده و به محلول افزوده می‌شود و به مدت یک ساعت در این دما هم‌زده می‌شود. بعد ازگذشت زمان رنگ محلول کاملاً سیاه می شود. بعد از انجام سانتریفیوژ رسوب سیاه رنگی بدست می آید. رسوب حاصل سه بار با آب مقطر شسته و در دمای °C ۴۰ در آون خشک می گردد.

سنتز ساختار هسته-پوسته برمبنای جذب الکترواستاتیکی بین ذرات دارای بارهای سطحی مخالف است. مقادیر mg ۲ از SiO_2 و mg ۲۰ از Ni را بطور جداگانه در آب دوبار یونیزه مخلوط کرده و در یک همزن دایره ای به مدت ۳۰ دقیقه هم زده تا نیروی الکتروستاتیکی هسته و پوسته باعث جذب ذرات با بار مخالف شده که منجر به تشکیل ساختار هسته-پوسته می‌گردد [۱۱]. دانشمندان موفق به تولید نانوذرات هسته-پوسته Pd- NiO@SiO_2 نیز به روش سل ژل در سال ۲۰۱۵ شدند [۱۲].

۳-۳-روش پلیمریزاسیون امولسیونی

تهیه نانو ذرات هسته-پوسته به روش پلیمریزاسیون امولسیونی دو مرحله‌ای در یک راکتور شیشه‌ای ژاکت دار به حجم یک لیتر مجهز به همزن، شیر نمونه‌گیری، خنک‌کننده جریان برگشتی و حسگر دما انجام گرفت. در این آزمایش ها از بوتیل آکریلات به عنوان مونومر هسته، از سدیم دودسیل سولفات به عنوان امولسیفایر و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شده است. پس از تهیه ذرات هسته در یک فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی ناپیوسته، متیل متاکریلات به صورت نیمه‌پیوسته به محیط افزوده می شود تا پلیمر حاصل از آن PMMA ذرات هسته را بپوشاند. بدین منظور ابتدا مقدار معینی از آب یون‌زدایی شده به داخل راکتور ریخته شده و به وسیله ژاکت راکتور که به حمام آب گرم متصل است تا °C ۶۰ گرم می شود و هم زمان با گرم شدن آب، همزن محیط را به هم می زند و گاز نیتروژن به داخل آب وارد شده و آب را به مدت ۴۵ دقیقه اکسیژن‌زدایی می‌کند. پس از این مرحله مقدارمعینی از امولسیفایر و مونومر به راکتور افزوده شده و پس رسیدن راکتور به دمای °C ۶۰، آغازگر به راکتور افزوده می‌شود. سطح مایع در حین انجام پلیمریزاسیون تحت جریان اندکی از نیتروژن است تا اکسیژن به مخلوط وارد نشود و در این میان خنک‌کننده جریان برگشتی از خروج بخارات آب و مونومر به همراه گاز نیتروژن جلوگیری می کند و بخارات متراکم شده را به مخلوط واکنش باز می‌گرداند. کنترل دمای راکتور با تغییر دمای حمام آب امکان‌پذیر است. پس از آنکه واکنش به تبدیل مناسب رسید می‌توان فرآیند نیمه‌پیوسته را شروع کرد. همچنین در زمان‌های مختلف تهیه هسته و پوسته می‌توان از راکتور نمونه‌گیری کرده و آنها را برای آنالیزهای وزن‌سنجی، DLS و DSC آماده نمود [۱۳].

۴-روش‌های شناسایی نانوذرات هسته-پوسته

شکل، اندازه و خواص نانوذرات تولید شده با ابزارهای مختلف از جمله میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری، پراش پرتو ایکس،

طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس، طیف‌سنجی زیر قرمز، آنالیز حرارتی و روش‌های الکتروشیمیایی بررسی شده است. نمونه‌ای از آنالیزهای مفید در بررسی کاربردهای هسته-پوسته دراین تحقیق دیده می‌شود.

پژوهشگران ایرانی، موفق شدند نانوذرات مس را در اندازه و درصدهای مختلف، درون لایه‌های کربنی ایجاد کنند. این نوع لایه ها، در ساخت حسگرهای گاز CO و حسگرهای زیستی کاربرد فراوانی دارند. روش‌های شیمی تر، در ساخت آرایه‌ای منظم از نانوذرات فلزی روی زیرلایه و همچنین در تمیز نگه داشتن زیرلایه مشکلاتی دارد و این مورد، کاربرد این روش‌ها را در ساخت قطعات الکترونیکی و اپتیکی محدود می‌کند. هدف از این پژوهش، ساخت نانوذرات مس در لایه‌های کربنی به روش جدیدی است که محدودیت کاربردی روش‌های متداول را نداشته باشد و کنترل میزان و اندازه نانوذرات مس در این لایه‌ها و به دست آوردن اطلاعات نانوذرات هسته-پوسته‌ای CuO_2@Cu با استفاده از ICP و نظریه می است. امروزه، حسگرهای ساخته شده براساس تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات فلزی، به دلایلی مانند پاسخ سریع، قدرت تفکیک بالا و طیف‌سنجی رامان پیشرفته، توجه محققان را به خود جلب کرده است. شرایط خاص این روش لایه نشانی، استفاده نکردن از شیمی تر، لایه نشانی در دمای اتاق و کنترل‌پذیری بالای درصد مس، پیش نیازهای استفاده از این لایه ها در ساخت قطعات الکترونیکی و اپتیکی، به ویژه حسگرها است. در این تحقیق، لایه نشانی نانو ذرات مس روی لایه‌های کربن هیدروژن‌دار، به روش نشست هم‌زمان هیدروکربن‌های بند شکست استیلن با استفاده از بسامد رادیویی RF-PECV و کندوپاش با بسامد رادیویی RF از هدف مسی، به وسیله یون‌های استیلن انجام شد. با کنترل فرآیند لایه‌نشانی و میزان مس این لایه‌ها، لایه‌هایی با درصد مختلف مس و محتوای نانوذرات با اندازه‌های مختلف ساخته شد در این مطالعه، همچنین با بررسی قله جذبی تشدید پلاسمون سطحی در طیف مرئی و استفاده از نظریه میه[1]، قطر هسته مسی، ضخامت پوسته اکسید مس، ثابت دی‌الکتریک پوسته و بسامد پلاسمونی نانوذرات هسته-پوسته $Cu@CuO_2$ تخمین زده شد. محقق این طرح، ساخت الکترودهایی برای مشخصه‌یابی هیدرات‌های کربن، ساخت لایه‌های جاذب در آشکارساز زیرقرمز ابررسانای گرمYBCO، ساخت حسگرهای گاز CO و حسگرهای زیستی را از کاربردهای لایه‌های نازک کربن محتوی نانوذرات مس را بیان کرد[۱۴].

نانوپوسته‌های طلا ساختار هسته-پوسته دارند و هسته آنها از یک ماده غیررسانا ساخته می‌شود. محققان می‌توانند با تغییر اندازه هسته و ضخامت پوسته طلایی آنها طول موج قابل جذب توسط این نانوساختارها را تغییر دهند.

۵-کاربردهای نانوذرات هسته- پوسته

نانوذرات هسته-پوسته کاربردهای گسترده‌ای در زمینه الکترونیک، اپتیک و کاتالیزور دارند. از نانوذرات هسته-پوسته ای در حسگرها نیز استفاده شده است در زمینه پزشکی نانوذرات هسته-پوسته عمدتاً برای تحویل کنترل شده دارو و تصویربرداری، استفاده می‌شوند.

۵-۱-کاربردهای نانوذرات هسته-پوسته در پزشکی

هدف‌گیری سلول سرطانی با نانو ذرات هسته-پوسته از تحقیقات مهم امروزه در پزشکی می‌باشد. پژوهشگران دانشگاه کالیفرنیا اخیرا نانوذره ای را طراحی کرده‌اند که می‌تواند سلول سرطانی را مورد هدف قرار دهد. این نانوذرات بدون آسیب زدن به سلول می‌توانند از آن جدا شده و از طریق کلیه دفع شوند.

نانوذره طراحی شده به شکل کروی و از جنس نقره بوده که در سطح آن رشته‌های پپتیدی قرار داده شده است و همین رشته‌های پپتیدی از قابلیت هدف‌گیری سلول‌های سرطانی برخوردارند. پوسته این نانوذره به گونه‌ای طراحی شده که می‌تواند از سطح سلول سرطانی جدا شود بنابراین بدون این که آسیبی به سلول برساند از آن جدا می شود. هسته این سلول سرطانی از پدیده پلاسمونیک بهره می‌برد، به این معنا که در اثر تابش نور به هسته، رزونانسی در آن اتفاق افتاده که موجب متمرکز شدن میدان الکترومغناطیس در آن می‌شود، این تشدید میدان مغناطیسی موجب می‌شود تا رنگ‌های فلورسانس ۱۰ برابر روشن تر از حالت طبیعی دیده شوند.

این گروه تحقیقاتی روشی ارائه کردند که با استفاده از آن می‌توان نانوذرات را بدون اینکه آسیبی به سلول‌ها وارد شود، از آن خارج کرد، بنابراین امکان تصویربرداری و تعیین مشخصات سلول‌ها فراهم می‌شود. جداکردن نانوذرات از سلول هدف، مفهوم بسیار جالبی برای طراحی داروهایی است که به یک محرک ویژه خارجی پاسخ می‌دهند، با داشتن چنین امکانی می‌توان نانوذرات را بعد از رهاسازی دارو از سلول جدا کرده و با کمک کلیه از بدن دفع کرد. با این کار اثرات سمی نانوذرات به حداقل می‌رسد و با دنبال کردن نانوذراتی که وارد سلول هدف شده‌اند، می‌توان دریافت که نانوذرات روی کدام سلول‌ها اثر گذاشته و مسیر نقل و انتقال به آن سلول‌ها را با جزئیات کامل مطالعه کرد. برخی داروها امکان عبور از غشاء سلولی را ندارند بنابراین باید آن‌ها را از راه آندوسایتوسیس وارد سلول کرد. این گروه تحقیقاتی در پروژه خود با استفاده از این نانوذرات جدید، به مطالعه مقدار داروی وارد شده از راه آندوسایتوسیس به درون سلول پرداختند.

از آنجا که این نانوذرات دارای ساختار هسته-پوسته هستند، می‌توان پوسته را به گونه ای طراحی کرد که با کارایی بالا روی سلول هدف اثر گذارند. به اعتقاد محققان این پروژه، نانوذرات جدید دارای خواص جالب توجهی هستند که می‌تواند به عنوان ابزاری برای هدف‌گیری سلول استفاده شوند و همچنین می‌توان از آنها برای مبارزه با عفونت استفاده کرد.

محققان ایرانی توانستند نانوذراتی را با ساختار پوسته-هسته تولید کنند و نشان دهند که این نانوذرات نسبت به نانوذرات با ساختار یکنواخت واکنش‌پذیری بیشتری دارند [۱۵].

این پژوهشگران با هدف ساخت نانوذرات کبالت هگزاسیانوفرات با ساختار

[1] Mie

مقاله

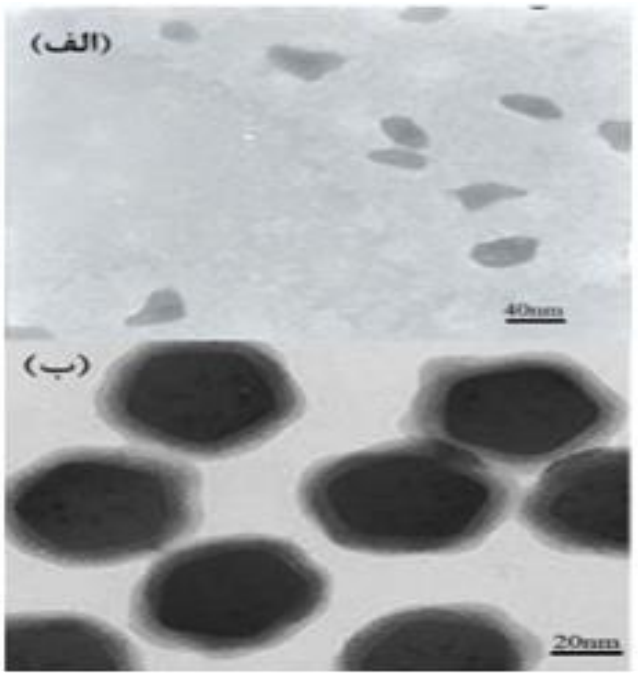
پوسته- هسته ای، پژوهشی را انجام داده اند. ابتدا با انجام واکنش شیمیایی و با افزایش مخلوطی از یون‌های آهن ۲ و ۳ به محلول قلیایی، به رسوب هسته اکسید آهن رسیده است. سپس با افزایش نانوذرات هسته اکسید آهن به محلول رقیقی از اسید کلریدریک، افزایش محلولی از سدیم هگزاسیانوفرات و افزایش محلول کبالت ۳، نانوذرات هسته اکسید آهن- پوسته کبالت هگزاسیانوفرات را سنتز کرده‌اند. از این نانوذرات می‌توان در حسگرهای اندازه‌گیری داروها و مواد زیستی استفاده کرد.

درمان یکی از شدیدترین انواع سرطان مغز با استفاده از نانوپوسته‌ها نیز از کاربردهای ویژه آنها است. گروهی از پژوهشگران دانشگاه رایس، دانشکده پزشکی بیلور[1] و بیمارستان کودکان تگزاس موفق شدند در آزمایش‌هایی که بر روی حیوانات انجام دادند، سلول‌های سرطان مغزی انسانی (گلیوما) را با استفاده از حرارت از بین ببرند. گلیوما یکی از شدیدترین انواع سرطان‌های مغزی است که درمان آن بسیار دشوار است. کمتر از ۵ درصد افراد مبتلا به این بیماری بیش از ۵ سال زنده می‌مانند. در این روش درمانی غیرتهاجمی از نانوپوسته‌ها استفاده می‌شود که با تابش نور فعال می‌شوند؛ این نانوذرات به نحوی طراحی شده‌اند که سلول‌های سرطانی را با ایجاد حرارت از بین برده و اثرات جانبی نامطلوبی را که در روش‌های رادیوتراپی معمول هستند، ایجاد نمی‌کنند. در حیوانات حامل گلیوما که با نانوپوسته‌ها تحت درمان قرار گرفتند، سه ماه پس از درمان هیچ اثری از سرطان مشاهده نشد. این پژوهشگران نانوپوسته‌های طلا را به درون بدن موش تزریق کرده و پس از ۲۴ ساعت این ذرات درون تومور جمع شوند. سپس نور لیزر زیر قرمز را که به راحتی از بافت‌های زیستی عبور می‌کند، به مدت ۳ دقیقه روی تومور تاباندند. این نانوپوسته‌ها نور لیزر را به حرارت کشنده تومور تبدیل کردند. هر ۷ موش تحت آزمایش به درمان با این نانوپوسته‌ها پاسخ دادند، اما در ۳ موش بیماری دوباره بازگشت. ۴ موش دیگر ۹۰ روز پس از درمان همچنان سالم و بدون سرطان بودند. پژوهشگران کالج پزشکی بیلور نتایج این مطالعه را برای درمان گلیوما بسیار امیدوارکننده یافتند [۱۶].

۵-۲-کاربرد های نانوذرات هسته- پوسته در صنعت رنگ و پوشش

از کاربردهای دیگر نانوذرات هسته پوسته می توان حذف آلاینده‌های رنگی توسط آنها از محیط آبی به کمک امواج فراصوت را نام برد. برای این منظور نانوکامپوزیت Fe_3O_4-SiO_2 به روش هم رسوبی در حضور امواج فراصوت و به روش معمولی سنتز شده و ساختار و ویژگی‌های نانو ذرات توسط طیف FT-IR، XRD، TEM مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهدات تجربی نشان می‌دهد که امواج فراصوت سبب کاهش زمان سنتز و پوشش‌دهی یکنواخت پوسته به دور هسته شده و با جا به جا نمودن pH ایزوالکتریک نانوذرات، سبب تغییر بار سطح نمونه می‌گردد. در نانو کامپوزیت مورد نظر، اکسید آهن به عنوان هسته استفاده شده که به واسطه خاصیت مغناطیسی قابل بازیافت از محیط واکنش می‌باشد. علاوه بر آن پوشش سیلیکا به کار برده شده به عنوان پوسته، سبب اصلاح خواص و جلوگیری از اکسایش هسته می‌گردد. عوامل مختلف نظیر میزان نانوکامپوزیت، دما، pH و ضخامت پوسته در حذف آلاینده‌های رنگی آنیونی و کاتیونی در حضور و غیاب امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفت. حذف آلاینده‌های رنگی در حضور امواج فراصوت به واسطه فرآیند حفره‌زایی افزایش چشمگیری نشان می‌داد و همچنین داده‌های تجربی با ایزوترم جذب لانگمویر هم‌خوانی بهتری داشت. در انتها، نانو ذرات-Fe_3O_4 SiO_2 سنتز شده در حضور ماده فعال سطحی کاتیونی، آنیونی و عدم حضور ماده فعال سطحی در حذف ماده رنگزای کاتیونی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که حضور و نوع ماده فعال سطحی و عدم حضور آن تاثیر زیادی بر روی حذف آلاینده دارد [۱۷].

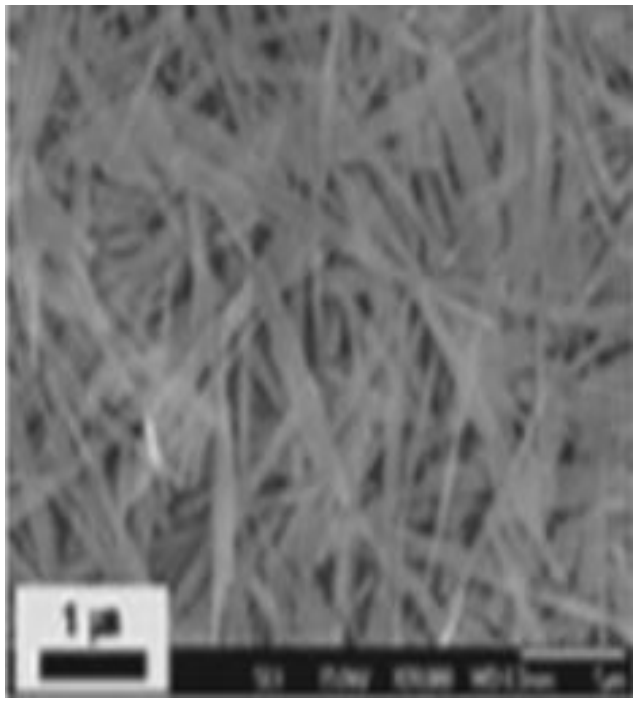
کاربرد دیگر نانوذرات هسته پوسته، توسعه پوشش های خودتمیز شونده و مقاوم دربرابر خوردگی می‌باشد. برای این منظور از پوشش‌های هیبریدآلی- معدنی با نانوذرات هسته پوسته TiO_2-SiO_2 استفاده می‌شود (شکل۶). نتایج تجربی نشان داده است فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش‌ها به میزان بلورینگی و اندازه ذرات آناتاز مربوط می‌شود. برای بررسی تاثیرفعالیت فوتوکاتالیستی بر میزان مقاومت خوردگی پوشش‌ها، نمونه‌ها به مدت ۱۰۸۰ ساعت در معرض پرتو فرابنفش قرارداده شدند. نمودارهای تافل نمونه‌ها نشان دادکه هرچه فعالیت فوتوکاتالیستی پوشش بیشتر باشد به همان اندازه از میزان مقاومت خوردگی پوشش با گذشت زمان در معرض پرتو فرابنفش کاسته می‌شود [۱۸].



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری سل حاوی نانوذرات الف) دی اکسید تیتانیم بی‌شکل و ب) هسته/پوسته TiO_2-SiO_2 [۱۸].

1 Baylor

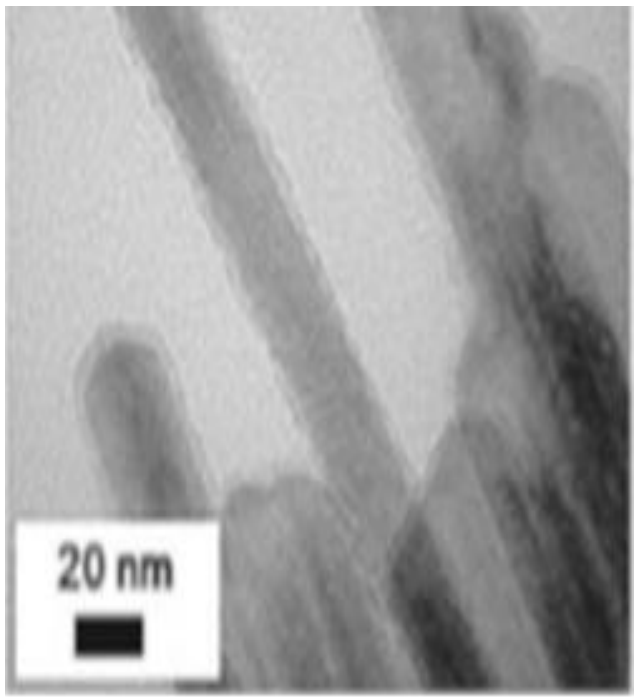
کاربردهای دیگری که نانوذرات هسته-پوسته درحوزه رنگ دارند، ایجاد پایداری رنگ در دماهای مختلف است. به طور مثال پژوهشگران کره‌ای توانسته‌اند با پوشش‌دهی سیلیکا به عنوان پوسته برروی هسته نانومیله‌های اکسیدآهن هیدروژن‌دار درخشندگی و رنگ آن را در دماهای بالا حدود ۳۰۰ تا ^{o}C ۱۰۰۰ ثابت نگه دارند. نانومیله‌های اکسیدآهن هیدروژن‌دار با روش آبکافت و با استفاده از Fe^{3+} و NaOH سنتز شد. قطر این نانومیله‌ها ۱۵۰ nm و طول آنها ۳ µm بود (شکل۷). برای پوشش‌دادن سیلیکا روی این نانومیله‌ها از روش آبکافت و از TEOS و CTAB در محلول پایه استفاده شد. تصاویر TEM نانومیله های α - FeOH را نشان داد که قطر پوسته سیلیکاروی آن۵ nm است. به طورکلی α -FeOH گوتایت عامل اصلی رنگ زرد است ولی در دماهای بالا پایدار نیست (شکل۸). رنگدانه‌های هسته -پوسته تولید شده در این تحقیق در دمای بالا موردآزمایش قرار گرفتند و با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی شده و مشخصه‌های رنگی آن اندازه‌گیری شده است. رنگدانه‌های گواتایت که با پوسته سیلیکا پوشش داده شدند دردماهای بالا در رنگ خودباقی ماندند و ریخت‌شناسی آنها نیزدر دمای ^{o}C ۳۰۰ ثابت ماند [۱۹] .



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانومیله های α - FeOOH [۱۹].

۵-۳-کاربرد های نانوذرات هسته-پوسته در حسگرگازی

حسگر گاز CH_4 بر اساس الکترودهای متصل به هم و اصلاح شده با نانوذرات هسته- پوسته (WC/SnO_2)کربید تنگستن – دی اکسید قلع با روش شیمیایی تر در نسبت‌های مختلف کربن و تنگستن ساخته شده است و این ساختار جدید توانسته میزان مقاومت این حسگر را تغییر دهد [۲۰].



شکل ۸- تصویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های α FeOOH با پوشش سیلیکا [۱۶].

۶-نتیجه گیری

روش های مختلف برای ساخت نانوذرات با ساختار پوسته- هسته ارایه داده شد که هر روش دارای مزایا و معایبی است. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات با ساختار پوسته- هسته، از همان ذرات با ابعاد میکرومتری و یا ذرات نانومتری با ساختار یکنواخت (بدون ساختار پوسته-هسته) واکنش‌پذیری بیشتری دارند. علاوه بر بهبود خواص، نانوذرات هسته-پوسته از جنبه اقتصادی نیز اهمیت دارند زیرا می‌توان مواد با ارزش را توسط یک ماده ارزان قیمت پوشش داد و باعث کاهش مصرف آن شد. همچنین درصنعت رنگ جهت پایداری فام رنگدانه ها مورد استفاده بوده اند و حذف آلاینده های رنگی نیز با کمک نانوذرات هسته-پوسته آزمایش شده و نتیجه‌بخش بوده است. کاربردهای فراوانی می‌توان از این نانوذرات بدست آورد. این کاربردها محدود به کاربردهای الکترونیکی یا اپتیکی یا حسگرها نشده و حتی در علم پزشکی و داورسانی می تواند به نجات انسانها بپردازد.

۷- مراجع

۱. م. قهاری، الف. م. اعرابی، الف. علی نیا زیازی، "مروری بر روشهای سنتز نانوذرات با ساختارهسته پوسته"، دنیای نانو، ۲۸ ،۲۹-۳۵، **۱۳۹۱**.

۲. م. حامدی صیام، ح. فتوحی،"استفاده از نانوذرات هسته پوسته درکاربردهای مهندسی پزشکی"، سومین کنگره دانشگاه علوم پزشکی اردبیل با محوریت زیست پزشکی، اردبیل، **۱۳۹۰**.

۳. ح. سلیمانی،ح. میقانی،"مروری بر پوشش های پایه آبی آکریلیک اصلاح شده با پلیمرهای با عملکرد بالا و نانومواد"، مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۱-۱۲، **۱۳۹۵**.

۴. الف. حسینی، م. رستمی،"بررسی تغییرات خواص مکانیکی و حرارتی پسب های حساس به فشار برپایه لاستیک بیوتل با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده بامرکاپتوسیلان"، علوم و فناوری رنگ ،۱۱، ۳۵-۴۴، **۱۳۹۶**.

5. Y. Pan, G. Hong, S. N. Raja, S. Zimmermann, M. K. Tiwari, and D. Poulikakos ,"Significant thermal conductivity reduction of silicon nanowire forests through discrete surface doping of germanium ", Appl Phys Lett., 106, 093102, **2015.**
6. T.Pradeep, "Nano: The Essentials", Tata McGraw Hill Publishing Compony Limited , 1-2**, 2007**
7. A.Bayat Makoo, A.Mahdavian, M.Ashjari, "Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO_2 composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatiblization" Eur. Polym. J, 43, 336-344, **2007.**
8. S.Majdi, N.S ahmad , "Synthesis OF nanosensor for determining the amount of drug", Mater. Res. Bull ,45, 850-858, **2010.**
9. H.Rezvani Nikabadi, N.Shahtahmasebi, M.Rokn-Abadi , M. Karimipour," Structural verification and optical characterization of SiO_2–Au–Cu_2O nanoparticles",Bull. Mater. 37, 527-532, **2014.**
10. Z.Wu, J.Liang, Xiaohui Ji, W.Yang," Preparation of uniform Au@SiO_2 particles by direct silica coating on citrate-capped Au nanoparticle", Colloids Surf., A 392 , 220– 224, **2011.**
11. F. jafari, E. khrashadizade ,H.arabi**,"** The effect of temperature on synthesis of nickel nanoparticles and core-shell SiO_2 / Ni and study their physical properties", Iran physics conference, 973, Iran, **1392**.
12. H. Liu, K. Tao, C. Xiong, S. Zhou," Controlled synthesis of Pd–NiO@SiO_2 mesoporous core–shell nanoparticles and their enhanced catalytic performance for *p*-chloronitrobenzene hydrogenation with H_2, Catal. Sci. Technol. 5, 405-41, **2015**.
13. F. Farshchi Tabriz ,M.Ghafele bashi, M.Mahdi Fadaee, "Preparation of Nano Core-Shell Particles of PBA-PMMA by Emulsion Polymerisation process", Pertochemical Company Conference,Iran**, 2008**
14. T Ghodselahi, M. Vesaghi," Metal–nonmetal transition in the copper–carbon nanocomposite films", Physica B , 405, 3949-3951, **2010**
15. S. Majdi, N. Satar ahmadi,"Synthesis OF nanosensor for determining the amount of drug", Mater. Res. Bull. , 45, 850-858, **2010**
16. T.Siegal, "Which drug or drug delivery system can change clinical practice for brain tumor therapy?", Neuro Oncology, Neuro Oncol ,15 , 656-669, **2013**.
17. S. sagha sehati,"Synthesis of magnetic nanosphere coreshell (Fe_3O_4-TiO_2) and study of removing color pollutant from Hydro environment with ultrasonic", Ferdosi mashhad university, **1390**.
18. H. Abdollah, A.Ershad Langroudi, A.Salimi, A.Rahimi, E.Pournamdari," Photocatalytic Coating Using Titania-Silica Core/Shell Nanoparticles", Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat., 2, 407-422, **2013**.
19. Ri YU, Jae-Hwan Pee,"Color Evolution and Phase Transformation Behaviors of Core–Shell Yellow Iron (III) Oxy-Hydroxide Pigments", JNN, 13, 1–3, **2013**.
20. S. Nikmanesh , M.M. Doroodmand, M.H. Sheikhi ,"Specific Fast Response CH_4 Gas Sensor Based on Metal Oxide, Tungsten Carbide /SnO_2 Core-Shell Modified Interdigitated Electrode", IJNN, **2015.**