

## ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی مقایسه‌ای خاصیت آنتی‌باکتریال

### نانو ذرات $\text{ZnO-TiO}_2$ و $\text{Ag-TiO}_2$

سارا یزدخواستی<sup>۱\*</sup>، احمد منشی<sup>۱</sup> و علی دوست محمدی<sup>۲</sup>

۱- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی- مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۶/۲۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۲۸)

**چکیده** - اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) از جمله موادی است که به علت دارا بودن خواص مختلف از جمله زیست‌سازگاری، مقاومت اکسیداسیون قوی و خواص مکانیکی نسبتاً خوب در مصارف زیستی و پزشکی کاربرد فراوان یافته است. امروزه با هدف افزایش کارایی اکسید تیتانیوم، از آرایش این ماده با عناصری مانند نقره، روی و آهن استفاده می‌شود. در این پژوهش، آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از نقره و روی از طریق فرایند سل-ژل انجام شد و نانو ذرات ترکیبات به دست آمده، مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفتند. برای شناسایی فازهای تشکیل شده در ترکیبات  $\text{ZnO-TiO}_2$  و  $\text{Ag-TiO}_2$  در دماهای مختلف از آزمون پراش پرتوی ایکس استفاده شد. همچنین برای مشخصه‌یابی نانو ذرات از طیف سنجی جذب الکترونی مرئی - فرابنفش (UV-Vis)، توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و پتانسیل زتا استفاده شد. فعالیت آنتی‌باکتریال نانو ذرات نیز ارزیابی و مقایسه شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات  $\text{ZnO-TiO}_2$  و  $\text{Ag-TiO}_2$  با ترکیب مورد انتظار به روش سل-ژل با موفقیت ساخته شدند. بررسی خواص آنتی‌باکتریال نشان داد که ترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  در غلظت‌های بازدارندگی پایین‌تر، فعالیت آنتی‌باکتریال بالاتری نسبت به نانو ذرات  $\text{ZnO-TiO}_2$  ارائه می‌دهد.

واژگان کلیدی: اکسید تیتانیوم، نقره، روی، خاصیت آنتی‌باکتریال

## Preparation, Characterization and Comparative Study of Antibacterial Properties of $\text{Ag-TiO}_2$ and $\text{ZnO-TiO}_2$ Nanoparticles

S. Yazdkhasti<sup>1\*</sup>, A. Monshi<sup>1</sup> and A. Doostmohammadi<sup>2</sup>

1- Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Islamic Azad University, Najafabad Branch, Najafabad, Iran

2- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: sarayazdkhasti@yahoo.com

**Abstract:** With various features such as strong oxidation, biocompatibility and acceptable mechanical properties, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is among the materials that are frequently used in biological and medical applications. Nowadays, with the aim of increasing the efficiency of titanium dioxide and practical use of this material, doping it with elements such as silver, zinc and iron has been favored. In this study,  $\text{Ag-TiO}_2$  and  $\text{ZnO-TiO}_2$  nanoparticles were prepared by the sol-gel method and were evaluated and compared. In order to identify the present phases in the structure, X-ray diffraction analysis was used. Also for the characterization of the nanoparticles, Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Zeta Potential were used. In addition, the antibacterial activities of nanoparticles were investigated and compared. The results showed that sol-gel method could successfully produce nanoparticles of  $\text{Ag-TiO}_2$  and  $\text{ZnO-TiO}_2$  with the expected combination. The investigation of antibacterial properties of these particles revealed that at lower inhibitory concentrations,  $\text{Ag-TiO}_2$  composition has a higher antibacterial activity than  $\text{ZnO-TiO}_2$  one.

**Keywords:** Titanium dioxide, Silver, Zinc, Sol-Gel, Antibacterial Properties

## ۱- مقدمه

نیمه هادی بسیار برتری نسبت به نیمه هادی  $\text{TiO}_2$  است و هم‌چنین  $\text{Ag-TiO}_2$  قدرت آنتی‌باکتریال قوی‌تری نسبت به  $\text{TiO}_2$  خالص دارد.  $\text{Ag-TiO}_2$  در دندان‌پزشکی، لوازم آرایشی-بهداشتی و خمیر دندان‌ها استفاده می‌شود. هم‌چنین به‌عنوان یک پوشش زیست‌سازگار نیز از این ماده استفاده می‌شود. کاربردهای اصلی ترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  در مواد آنتی‌باکتریال، پوشش‌ها، حسگرهای خورشیدی، حسگرهای گازی و تخریب‌کننده‌های آلودگی است [۸، ۹].

پژوهشگران هم‌چنین گزارش کرده‌اند که افزودن  $\text{Zn}^{2+}$  به اکسید تیتانیوم حتی در حالتی که  $\text{TiO}_2$  کمترین فعالیت فتوکاتالیستی را از خود نشان دهد، سبب بهبود خاصیت فتوکاتالیستی می‌شود. علاوه بر این فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  را می‌توان به‌وسیله عامل تقویتی  $\text{ZnO}$  افزایش داد. تاکنون، تلاش‌هایی برای اصلاح  $\text{TiO}_2$  با استفاده از عامل تقویتی  $\text{Zn}$  صورت گرفته است [۱۰، ۱۱]. پژوهشگران در سال ۲۰۱۱ ترکیب  $\text{ZnO-TiO}_2$  را با استفاده از پیش ماده  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  به‌روش سل-ژل تهیه کردند. در پژوهش‌های صورت گرفته،  $\text{TiO}_2$  خالص دارای سطح ویژه و سطوح انرژی مختلفی است که در نتیجه فعالیت فتوکاتالیکی را از ۴۶/۳ به ۹۱/۴ درصد افزایش داده است [۱۲]. در سال ۱۹۶۰ علاوه بر فازهای  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnTiO}_3$ ، فازهای دیگری در سیستم  $\text{ZnO-TiO}_2$  گزارش شد که شامل فازهای  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  و  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  بود. مصرف عمده تیتانات زینک مانند  $\text{ZnTiO}_3$  و  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  به‌عنوان جاذب، برای حذف گوگرد و

یکی از مهم‌ترین خواص اکسید تیتانیوم، خاصیت فتوکاتالیستی و آنتی‌باکتریال است که طی سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از جمله موارد مورد علاقه پژوهشگران، مطالعه در مورد ایجاد الکترون آزاد روی سطح اکسید تیتانیوم بر اثر تابش اشعه ماوراء بنفش است که کاربردهای بسیاری نیز پیدا کرده است. از جمله کاربردها می‌توان به از بین بردن میکروارگانیسم‌هایی نظیر میکروب‌ها و قارچ‌های مضر اشاره کرد که موجب بیماری برای انسان و یا آلودگی مواد غذایی می‌شوند. یکی از راه‌های افزایش و بهبود خاصیت فتوکاتالیستی استفاده از عناصر فلزات مختلف به‌خصوص فلزات انتقالی است [۱-۳].

نقره به‌دلیل خاصیت ضد میکروبی و ضد قارچی ذاتی خود در پژوهش‌های ضد میکروبی مورد بررسی قرار گرفته است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که آلیاژ اکسید تیتانیوم به‌وسیله نقره سبب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. هم‌چنین مشخص شده است که نقره قادر به برانگیختن نور مرئی اکسید تیتانیوم است. نقره طول موج جذب اکسید تیتانیوم را به سمت طول موج مرئی سوق می‌دهد. علاوه بر آن نقره پایدار کننده فاز روتایل<sup>۲</sup> است. حضور یک درصد وزنی نقره در اکسید تیتانیوم زمان واکنش مورد نیاز برای حذف کامل باکتری را از ۶۵ به ۱۶ دقیقه در حضور نور فرابنفش کاهش می‌دهد [۴-۷].

پژوهش‌ها نشان می‌دهد ترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  دارای خواص

زغال سنگ، رنگ دانه و حسگرهای گازی است. به تازگی استفاده‌هایی از این ماده در پزشکی و مصارف آنتی باکتریال نیز گزارش شده است [۱۳].

برای ساخت  $\text{TiO}_2$  و آلیش این ماده با عناصر  $\text{Zn}$  و  $\text{Ag}$  روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، هیدرو ترمال، هم‌رسوبی و قوس الکتریکی با استفاده از جریان DC گزارش شده است [۱۴، ۱۵]. در این میان فرایند سل-ژل برای تولید نانو کامپوزیت‌ها، مزیت‌های قابل توجهی نسبت به سایر روش‌ها دارد که عبارت از خلوص بالا، یکپارچگی مناسب ریز ساختار کامپوزیت، ساخت در دمای پایین و کنترل آسان شرایط واکنش است [۱۴-۱۵]. در پژوهش حاضر به تولید نانو ذرات  $\text{ZnO-TiO}_2$  و  $\text{Ag-TiO}_2$  به روش سل ژل و مشخصه‌یابی و ارزیابی مقایسه‌ای خواص آنتی باکتریال این نانو ذرات پرداخته شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- ساخت نانو ذرات اکسید تیتانیوم آلیش شده با نقره

#### و روی به روش سل-ژل

برای تهیه محلول ۱، ابتدا ۲ میلی لیتر تترا بوتیل ارتوتیتانات<sup>۳</sup> ( $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Ti}$ , ۹۷٪، Merck) در ۸۰ میلی لیتر اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , ۹۹٪، Merck) با استفاده از حمام یخ حل شد. محلول به دست آمده به مدت یک ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد.

محلول ۲ هم‌زمان با محلول ۱ تهیه شد. برای ساخت محلول ۲، ابتدا ۸۰ میلی لیتر اتانول به داخل بشر منتقل شد، سپس به آن محلول حاوی ۰/۲ میلی لیتر اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ , ۶۵٪، Merck) و ۲ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط بر روی هم‌زن گذاشته شد.

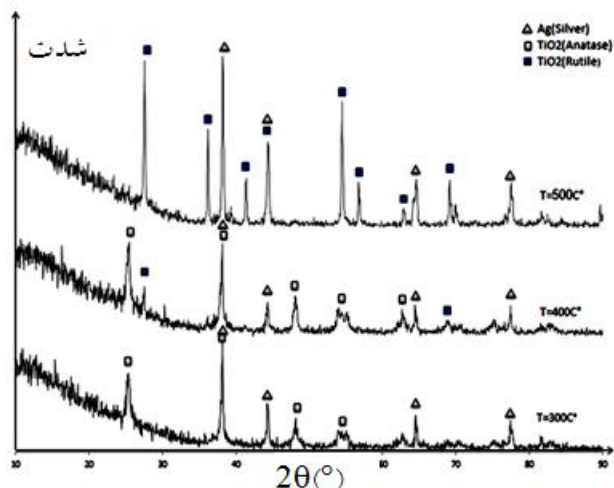
محلول ۲ تهیه شده به صورت قطره قطره به محلول ۱ اضافه شد. سپس نیترات نقره ( $\text{AgHNO}_3$ , ۹۹٪، Merck) برای ترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  و نیترات روی ( $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ۹۷٪، Merck)

برای ترکیب  $\text{ZnO-TiO}_2$  هرکدام با ۲ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به محلول اضافه شد. محلول به دست آمده، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت برای عملیات عمردهی (ایجینگ) در دمای محیط نگه‌داری شد. پس از ۲۴ ساعت گرمادهی در ۶۰ درجه سانتی‌گراد دما به ۱۱۰ رسانده شد و در این دما ۴ ساعت نگه‌داری شد. گرمادهی در دماهای ۶۰ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک کردن ژل است. برای کلسینه کردن نمونه‌ها، پودرهای به دست آمده در دماهای ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد.

### ۲-۲- مشخصه‌یابی ترکیبات ساخته شده به روش سل-ژل

پودرهای تولیدشده توسط آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۴</sup> فاز یابی شدند. الگوهای پراش با استفاده از لامپ  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ( $\lambda$ ) ۱٫۵۴۲ آنگستروم، در گستره زاویه ( $\theta$ ) ۱۰-۱۰۰ و با اندازه گام<sup>۵</sup> ۰٫۰۵ به دست آمد. فازهای موجود در هر الگو از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با استفاده از نرم‌افزار Xpert و بر اساس اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد مشخص و تعیین شد.

بررسی ریزساختار و ریخت (مورفولوژی) سطحی پودرها و نانو ذرات ساخته‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (MIRATESCAN, IROST) انجام شد. برای تهیه تصویر از پودرهای ساخته‌شده از حالت انتشار الکترون‌های ثانویه<sup>۷</sup> استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده برای اجرای آزمون‌ها ۳۰ کیلو ولت بود. برای بررسی عناصر از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی به همراه سیستم تفکیک انرژی پرتو ایکس (Seron AIS 2100) استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده برای اجرای این آزمون‌ها بین ۵ تا ۱۵ کیلو ولت بود. برای بررسی خواص نوری نانو ذرات از طیف سنجی مرئی-فرابنفش در گستره ۱۸۰ تا ۲۷۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش<sup>۸</sup> (JACO, V-670, Japan) استفاده شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از نانوترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  در دماهای مختلف

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت و خواص

##### نوری نانو ذرات $\text{Ag-TiO}_2$ و $\text{ZnO-TiO}_2$

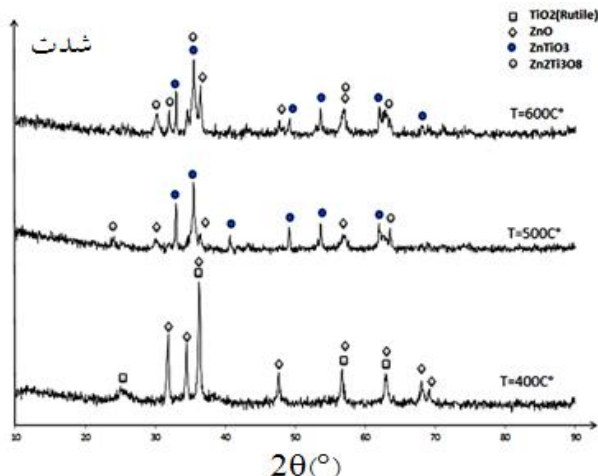
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه  $\text{Ag-TiO}_2$ ، آنیل شده در دماهای مختلف (۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد)، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، فاز بلوری اکسید تیتانیوم (فاز آناتاز) در حضور نقره تشکیل شده است. هم‌چنین با افزایش دمای آنیل از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، علاوه بر فاز آناتاز، فاز روتایل نیز در کنار نقره تشکیل شده است. با افزایش بیشتر دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، تمام فاز آناتاز به فاز روتایل تبدیل و بلورک‌های نقره نیز درشت‌تر شده‌اند. زین و همکارانش دریافتند با افزایش غلظت نقره از شدت قله آناتاز کاسته و با افزایش دمای آنیل (حدوداً ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) مقدار قابل توجهی از فاز آناتاز به روتایل تبدیل می‌شود. علاوه بر این، خاصیت آنتی‌باکتریال فاز آناتاز بسیار بیش‌تر از فاز روتایل است [۱۶، ۱۷]. به دلایل فوق، در ادامه این پژوهش فقط از نمونه  $\text{Ag-TiO}_2$  آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است.

برای ارزیابی پایداری ذرات در محیط‌های مختلف، پتانسیل زتای ذرات (بار سطحی) به روش الکتروفورز دوپلر<sup>۹</sup> (LDE) (None series, Malvern instruments Ltd, UK) محاسبه شد. اندازه‌گیری‌ها در آب (PH = ۷٫۵) انجام شد. برای هر نمونه، مقدار پتانسیل شش بار پی در پی اندازه گرفته شد که هر بار میانگین ۴۰ اندازه‌گیری بود. مقدار میانگین پتانسیل‌ها اندازه‌گیری و انحراف از معیار آن‌ها نیز محاسبه شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا، از روش تحلیل فازی پراش نور<sup>۱۰</sup> (PALS) بهره گرفته شد. در این روش طبق رابطه ۱، پتانسیل زتا به وسیله رابطه اسمولوچوفسکی<sup>۱۱</sup> محاسبه می‌شود [۱۶].

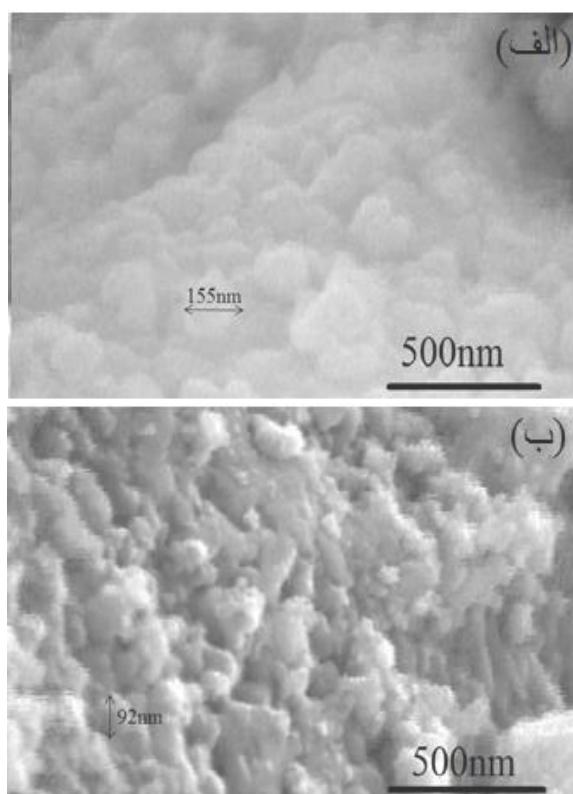
$$\zeta = (U\eta) / \varepsilon \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $\zeta$  پتانسیل زتا،  $U$  میزان تحرک ذرات در محلول تحت تأثیر جریان<sup>۱۲</sup>،  $\eta$  گرانشوری متوسط<sup>۱۳</sup> و  $\varepsilon$  ثابت دی‌الکتریک<sup>۱۴</sup> است.

در آزمون‌های مربوط به بررسی فعالیت ضد باکتریایی نانو پودرهای تهیه شده، باکتری‌ها از مرکز جمع آوری قارچ‌ها و باکتری‌های صنعتی ایران تهیه شد. باکتری مورد استفاده در این آزمون‌ها اشرشیاکولای<sup>۱۵</sup> (ATCC:25923) بود. فعالیت آنتی‌باکتریایی نانو پودرها  $\text{Ag-TiO}_2$  و  $\text{ZnO-TiO}_2$  به روش آگار دایلووشن ۵ مورد ارزیابی قرار گرفت. روش آگار دایلووشن یکی از بهترین روش‌های ارزیابی اثرات آنتی‌باکتریایی به‌ویژه برای موادی است که در محیط‌های آبی حلالیت مناسبی ندارند. در این روش غلظت‌های گوناگون از نانو ذرات در محیط جامد آگاردار تهیه شد و سپس تعداد استاندارد از باکتری‌های مورد آزمایش بر روی این محیط‌های کشت در مجاورت نانو ذرات کشت داده شد. سوسپانسیون جوان و فعالی از هر باکتری در محیط کشت BHI<sup>۱۶</sup> آماده شد. برای اجرای هر مرحله از آزمون‌ها، مطابق با روش‌های استاندارد سوسپانسیون باکتری با کدورتی معادل کدورت نیم استاندارد مک فارلند<sup>۱۷</sup> (معادل  $5 \times 10^8$  باکتری در هر میلی‌لیتر از محیط کشت) تهیه شد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از ترکیب ZnO-TiO<sub>2</sub> در دماهای مختلف



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM): (الف) نمونه Ag-TiO<sub>2</sub> و (ب) نمونه ZnO-TiO<sub>2</sub>

تصاویر FE-SEM نشان‌دهنده چسبیدن و کلوخه‌ای شدن نانو ذرات تشکیل شده به یکدیگر است. عناصر شناسایی شده در نتایج آزمون توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) نیز کاملاً

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه ZnO-TiO<sub>2</sub> که در دماهای مختلف (۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) آنیل شده است، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای بلوری TiO<sub>2</sub> (فاز روتایل) و ZnO مشخص شده و هیچ‌گونه فاز میانی تشکیل نشده است. هم‌چنین با افزایش دمای آنیل از ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسید روی و اکسید تیتانیوم باهم واکنش می‌دهند و سبب ایجاد فازهای میانی ZnTiO<sub>3</sub> و Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> می‌شوند. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌نظر می‌رسد شدت قله‌های فاز Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> افزایش یافته، از شدت قله‌های فاز ZnTiO<sub>3</sub> کاسته شده است.

شینکمن و همکارانش گزارش کردند واکنش بین ZnO و اکسید تیتانیوم هم به‌صورت روتایل و هم به‌صورت آناتاز می‌تواند سبب تشکیل فازهای ZnTiO<sub>3</sub> و Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> شود و Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> را یک فاز ناپایدار معرفی کردند. در صورتی که یانگ و سویسلر گزارش کردند Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> در دماهای بالا (تقریباً ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) یک فاز پایدار است [۱۸]. ZnO در حضور نور فرابنفش و ZnTiO<sub>3</sub> در عدم حضور نور فرابنفش از خود خاصیت و رفتار آنتی‌باکتریال بالاتری نشان می‌دهد [۱۹]. از خاصیت آنتی‌باکتریال دیگر فازها اطلاعات چندانی در دسترس نیست. به دلایل فوق در ادامه این پژوهش برای دیگر اندازه‌گیری‌ها از نمونه ZnO-TiO<sub>2</sub> در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از نانو ذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> و Ag-TiO<sub>2</sub>، به‌ترتیب در شکل‌های ۳- الف و ۳- ب نشان داده شده است. هم‌چنین نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) از نانو ذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> و Ag-TiO<sub>2</sub> به‌ترتیب در شکل‌های ۴- الف و ۴- ب نمایش داده شده است. نمودارهای انرژی پرتوی ایکس بر اساس میزان دریافت انرژی پرتو ایکس از هر تراز انرژی رسم شده است. هر یک از قله‌های نشان داده شده در این نمودارها به یک اتم خاص اختصاص دارد.

پلاسمون بر خاصیت فتوکاتالیستی پدید آمده ای به نام پلاسمون فتوکاتالیستی را معرفی کردند. بر این مبنای اکسید تیتانیوم آرایش شده با نقره، می‌تواند یک جذب قوی در گستره ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر به واسطه نانو ذرات نقره از خود نشان دهد که ناشی از پلاسمون رزونانسی است [۲۱].

در شکل ۵ در طیف UV-Vis به دست آمده از نمونه ZnO-TiO<sub>2</sub> یک جذب قوی در گستره مرئی بین ۳۲۵ تا ۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. علاوه بر این جذب‌های ضعیفی در گستره ۲۱۲ تا ۲۹۲ نانومتری نیز مشاهده شده است.

برای اندازه‌گیری باندهای انرژی نمونه‌های ساخته شده از رابطه ۲ استفاده شده است:

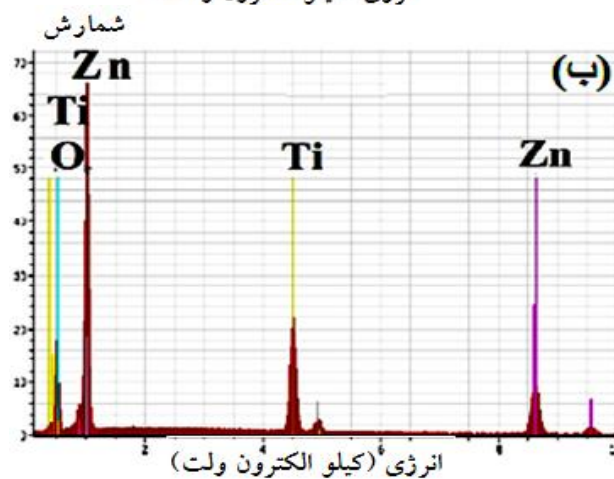
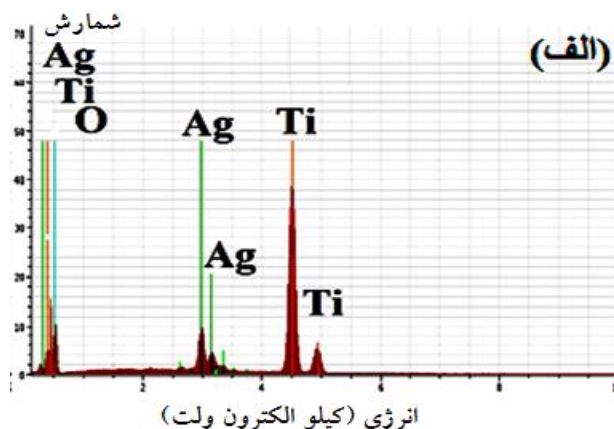
$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

در این رابطه E باندهای انرژی بر حسب ژول، h ثابت پلانک (۶/۶۲۶×۱۰<sup>-۳۴</sup> ژول ثانیه)، C سرعت نور (۳/۰×۱۰<sup>۸</sup> متر بر ثانیه) و λ طول موج قطع (بر حسب متر) است. طول موج قطع از طریق امتداد نقطه عطف و قطع محور افقی به دست می‌آید [۲۲]. طول موج قطع هر منحنی محاسبه و در رابطه ۲ قرار داده شد و نتایج به دست آمده از محاسبات در جدول ۱ آمده است.

### ۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل زتای نانو ذرات

مهم‌ترین نقش پتانسیل زتا در چگونگی رفتار نانو ذرات، تأثیر آن بر میزان پایداری و دوام ذرات بسیار ریز پراکنده در محیط‌های آبی است. پتانسیل زتا مشخص کننده میزان دافعه ذرات باردار مشابه و مجاور پراکنده در یک محلول است. ذراتی که به اندازه کافی کوچک‌اند، برای پایدار بودن هرچه بیشتر به پتانسیل زتای بالایی نیاز دارند. ذرات با پتانسیل زتای کم، تمایل به توده‌ای شدن و انباشتگی از خود نشان می‌دهند [۲۳]. ارتباط بین پایداری ذرات و مقدار پتانسیل زتا در جدول ۲ خلاصه شده است.

علاوه بر این پژوهشگران زیادی به تازگی گزارش کرده‌اند که سطوح باردار منفی تأثیر مثبتی بر روی جوانه زنی مواد



شکل ۴- نمودار EDX از الف) نمونه Ag-TiO<sub>2</sub> و ب) نمونه ZnO-TiO<sub>2</sub>

مورد انتظار و تأیید کننده ساخت موفقیت آمیز این ترکیبات است.

شکل ۵ طیف جذب نوری به دست آمده از نمونه Ag-TiO<sub>2</sub> و ZnO-TiO<sub>2</sub> است. طیف جذب نوری به دست آمده از نمونه Ag-TiO<sub>2</sub> یک جذب قوی در گستره ۳۶۲ تا ۴۱۰ نانومتر را نشان می‌دهد. پژوهش بر روی خواص نوری TiO<sub>2</sub> و Ag-TiO<sub>2</sub> نشان می‌دهد لبه جذب اکسید تیتانیوم خالص ۳۸۵ نانومتر است و بعد از آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از نقره (۷ و ۵ درصد وزنی نقره) کاهش لبه جذب بین ۴۳۵-۴۵۰ نانومتر صورت گرفته است. در نتیجه انتقال منحنی جذب سبب کاهش باندهای انرژی و نرخ نوترکیبی الکترون-حفره شده که افزایش فعالیت فتوکاتالیستی را به دنبال خواهد داشت [۲۰].

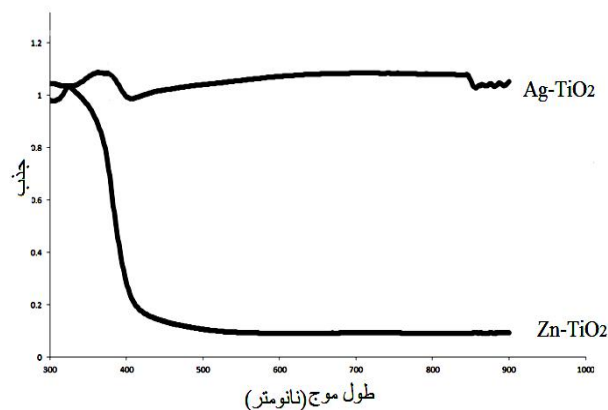
علاوه بر این اخیراً آوازو و همکارانش با بررسی اثر

خارجی در یک محلول شبیه سازی شده بدن<sup>۱۸</sup> دارند و این در حالی است که سطوح باردار مثبت از این جوانه‌زایی ممانعت می‌کنند. اعتقاد بر این است که این پدیده به دلیل تجمع یون‌های  $Ca^{+2}$  در نزدیکی سطوح باردار منفی است که منجر به شروع جوانه‌زنی خواهد شد. جذب پروتئین‌های باردار بر روی سطح کاشتنی با سرعت به مراتب بیش‌تری نسبت به اتصال سلول‌های استخوانی (استئوبلاست) با سطح انجام می‌گیرد. ایجاد یک اتصال بیولوژیکی کامل میان سلول‌های استخوانی با یک‌دیگر و بر روی سطح کاشتنی، تکثیر و تزاید<sup>۱۹</sup> سلولی و متعاقب آن تشکیل استخوان جدید را به‌همراه خواهد داشت. از این‌رو، برخلاف آنچه که برخی پژوهشگران پیش از این عنوان کرده‌اند، این پتانسیل زتای منفی است که تأثیرات بیولوژیکی مطلوب به‌همراه دارد و بیومواد با بار الکتریکی منفی، قادر به جذب سلول‌های استخوانی و تسریع التیام استخوان خواهند بود [۲۴].

بررسی تأثیر بیولوژیکی نانو ذرات تهیه شده بر روی رفتار سلول‌ها از طریق پتانسیل زتا صورت گرفته است. پتانسیل زتای ذرات در آب مقداری منفی از خود نشان دادند. این مقادیر در جدول ۳ گزارش شده‌اند. همان‌طور که گفته شد، پتانسیل زتای منفی تأثیر بیولوژیکی مهمی بر رفتار سلول‌ها در شرایط درون‌تنی دارد و موجب تحریک اتصال<sup>۲۰</sup>، تکثیر و تزاید سلول‌ها می‌شود [۲۳].

### ۳-۳- آزمون آنتی‌باکتریال

نتایج آزمون آنتی‌باکتریال در جدول ۴ نشان می‌دهد فعالیت آنتی‌باکتریال ترکیب  $Ag-TiO_2$  در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد یکسان بوده است و در غلظت‌های ۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و بالاتر تمام باکتری‌ها از بین رفته‌اند. هم‌چنین در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد فعالیت آنتی‌باکتریال این ترکیب پایین‌تر از دو دمای دیگر بوده، در غلظت‌های ۴ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و بالاتر تمام باکتری‌ها از بین رفته‌اند. به نظر می‌رسد در دماهای پایین (۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) به علت حضور فاز آاناتاز فعالیت آنتی‌باکتریال بالاتر است. البته میزان کم روتایل



شکل ۵- طیف سنجی مرئی - فرابنفش از نمونه‌های  $ZnO-TiO_2$  و  $Ag-TiO_2$

جدول ۱- نوار ممنوعه (باندگپ) محاسبه شده نمونه‌ها

نمونه	طول موج قطع (نانومتر)	باند انرژی (الکترون ولت)
$TiO_2^*$ (تجاری)	۳۸۸	۳٫۲۰
$Ag-TiO_2, T=300^\circ C$	۶۰۰	۲٫۰۷
$ZnO-TiO_2, T=500^\circ C$	۴۰۶	۳٫۰۶

\*  $TiO_2$  تجاری دارای ۸۰ درصد فاز آاناتاز و ۲۰ درصد فاز روتایل است [۲۰].

جدول ۲- ارتباط بین پایداری ذرات و مقدار پتانسیل زتا

پتانسیل زتا (میلی‌ولت)	رفتار پایداری ذرات
۰ تا ±۵	توده‌ای شدن سریع
±۵ تا ±۳۰	پایداری اولیه
±۳۰ تا ±۴۰	پایداری متوسط
±۴۰ تا ±۶۰	پایداری خوب
< ±۶۱	پایداری عالی

جدول ۳- پتانسیل زتا نمونه‌های ساخته شده

نمونه	پتانسیل زتا (میلی‌ولت)
$Ag-TiO_2, T=300^\circ C$	-۴۲٫۶±۰٫۹
$ZnO-TiO_2, T=500^\circ C$	-۲۹٫۷±۲٫۲

جدول ۴- نتایج به دست آمده از آزمون آنتی باکتریال نانو ذرات  $\text{Ag-TiO}_2$  و  $\text{ZnO-TiO}_2$

باکتری	نمونه	غلظت‌های مورد استفاده (میلی گرم بر میلی لیتر)			
		۱	۲	۳	۴
E.Coli	$\text{Ag-TiO}_2, 300^\circ\text{C}$	بی شمار	۱۰۰۰	۰	۰
	$\text{Ag-TiO}_2, 400^\circ\text{C}$	بی شمار	۱۰۰۰	۰	۰
	$\text{Ag-TiO}_2, 500^\circ\text{C}$	بی شمار	بی شمار	۱۵۰۰	۰
	$\text{ZnO-TiO}_2, 400^\circ\text{C}$	بی شمار	بی شمار	۰	۰
	$\text{ZnO-TiO}_2, 500^\circ\text{C}$	بی شمار	بی شمار	۰	۰
	$\text{ZnO-TiO}_2, 600^\circ\text{C}$	بی شمار	بی شمار	۰	۰

نتایج آزمون آنتی باکتریال ترکیب  $\text{ZnO-TiO}_2$  در دماهای مختلف (۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد) نشان می‌دهد فعالیت آنتی باکتریال این ترکیب در دماهای مختلف یکسان بوده است و در غلظت‌های بالاتر از ۲ میلی گرم بر میلی لیتر باکتری زنده‌ای یافت نشده است. به نظر می‌رسد فعالیت آنتی باکتریال فازهای مختلف ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ) تقریباً یکسان است و تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد ترکیب  $\text{ZnO-TiO}_2$  در حضور نور مرئی نسبت به عدم حضور نور مرئی فعالیت آنتی باکتریال بالاتری از خود نشان می‌دهد که علت این امر را تفاوت در حضور فازهای مختلف ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ) بیان کرده‌اند [۱۹].

#### ۴- نتیجه گیری

- ۱- با توجه به نتایج آزمون‌های مشخصه‌یابی (XRD و EDX)، نانو ذرات  $\text{Ag-TiO}_2$  و  $\text{ZnO-TiO}_2$  با استفاده از پیش سازها به روش سل-ژل با موفقیت ساخته شد.
- ۲- روی و نقره هر دو سبب کاهش دمای استحاله آنتاز به روتایل شد. در دمای ثابت (۴۰۰ درجه سانتی گراد) روی نسبت به نقره در کاهش دمای استحاله آنتاز به روتایل مؤثرتر بود.
- ۳- آرایش اکسید تیتانیوم با استفاده از نقره و روی سبب تغییر

نیز بر روی فعالیت آنتی باکتریال تاثیر نداشته است. اما در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به علت حضور فاز روتایل از فعالیت آنتی باکتریال کاسته شده است. پن، امین و دیگران پژوهش‌های مختلفی بر روی خاصیت آنتی باکتریال ترکیب  $\text{Ag-TiO}_2$  انجام دادند. نتایج نشان داد، فعالیت آنتی باکتریال نانو ذرات  $\text{Ag-TiO}_2$  در مقابل باکتری گرم آبی نسبت به  $\text{TiO}_2$  خالص پنج برابر بیش تر است. هم چنین عمر ماندگاری  $\text{Ag-TiO}_2$  نسبت به  $\text{Ag}$  خالص بیش تر است [۲۵، ۲۶]. با افزایش دما به دلیل حضور فاز روتایل و رشد بلورها و در نتیجه کاهش سطح ویژه نانو ذرات فعالیت آنتی باکتریال این ترکیب کاهش می‌یابد [۲۶].

هم چنین مکانیزم آنتی باکتریال نانو ذرات  $\text{Ag-TiO}_2$  در برابر باکتری گرم منفی آبی کلای از طریق اکسایش نوری  $\text{H}_2\text{O}$  و ایجاد گونه‌های اکسیژن فعال مانند رادیکال هیدروکسید ( $\text{OH}^\cdot$ ) و پراکسید ( $\text{O}_2^\cdot$ ) بیان شده است. گونه‌های اکسیژن فعال می‌تواند با فعل و انفعالات قسمتی از دیواره سلولی و تخریب DNA و پروتئین سبب مرگ سلول شوند. شکاف انرژی اکسید تیتانیوم به وسیله وارد کردن نقره کاهش می‌یابد و در نتیجه واکنش‌های اکسیژن فعال تحت نور فرابنفش افزایش می‌یابد. هم چنین نقره با اصلاح شکاف انرژی اکسید تیتانیوم از نوترکیبی الکترون حفره جلوگیری می‌کند و در نتیجه سبب تشکیل واکنش‌های فعال اکسیژن می‌شود [۲۵].



ترکیب حاوی نقره (در غلظت‌های بازدارندگی پایین) خاصیت آنتی‌باکتریال بالاتری نسبت ترکیب حاوی روی از خود نشان داد.

خواص نوری اکسید تیتانیوم شد. نقره نسبت به روی در کنار اکسید تیتانیوم شکاف انرژی را بیش تر کاهش داد ولی پهنای جذب ترکیب حاوی روی نسبت به نقره بیش تر بود.  
۴- هر دو ترکیب خاصیت و فعالیت آنتی‌باکتریال داشتند، اما

## واژه‌نامه

- |   |                                     |                                |
|---|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1. doping   | 7. secondary electrons emission     | 15. Escherichia coli           |
| 2. Rutile   | 8. UV-Vis Spectrophotometry         | 16. brain hearth infusion agar |
| 3. Tetra-n-butyltitanate                                  | 9. laser doppler electrophoresis    | 17. Mc Farland standard        |
| 4. X-ray diffraction (Philips X <sup>3</sup> Pert system) | 10. phase analysis light scattering | 18. simulated body fluid (SBF) |
| 5. step size  | 11. Smoluchowski                    | 19. proliferation              |
| 6. field emission scanning electron microscopy (FESEM)    | 12. electrophoretic mobility        | 20. stimulation of attachment  |
|   | 13. medium viscosity                |                                |
|   | 14. dielectric constant             |                                |

## مراجع

1. Kitano, M., Matsuoka, M.U. and Anpo, M., "Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 325, pp. 1-14, 2007.
2. Macwan, D.P., Dave, P.N. and Chaturvedi, S., "A Review on Nano-TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Type Syntheses and its Applications", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, pp. 3669-3686, 2011.
3. Valentine Rupa, A., Manikandan, D., Divakar, D. and Sivakumar, T., "Effect of Deposition of Ag on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Photodegradation of Reactive Yellow-17", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, pp. 906-913, 2007.
4. Sondi, I. and Sondi, B.S., "Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 275, pp. 177-82, 2004.
5. Ghasemia, S., Rahimnejada, S., Rahman Setayesha, S., Rohanib, S. and Gholamia, M.R., "Ransition Metal Ions Effect on the Properties and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Prepared in an Ionic Liquid", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 1573-1578, 2009.
6. Sclafania, A., Mozzanegab, M.N. and Herrmann, J.M., "Influence of Silver Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania", *Journal of Catalysis*, Vol. 168, pp. 117-120, 1997.
7. Sougata, S., Dipanka, J.A., Kumar, S.S. and Golam, M., "Facile Synthesis of Silver Nano Particle with Highly Efficient Antimicrobial Property", *Polyhedron*, Vol. 26, pp. 4419-4426, 2007.
8. Hsieh, J.H., Yu, R.B. Chang, Y.K. and Li, C., "Structural Analysis of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Ag Thin Films and their Antibacterial Behaviors", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 339, pp. 150-158, 2012.
9. Ashkarran, A.A., "Antibacterial Properties of Silver-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Solar Simulated Light", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, Vol. 4, pp. 1-8, 2011.
10. Zhang, M., An, T., Liu, X., Hu, X., Sheng, G. and Fu, J., "Preparation of a Highactivity ZnO/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst via Homogeneous Hydrolysis Method with Low Temperature", *Crystallization Materials Letters*, Vol. 64, pp. 1883-1886, 2010.
11. Liu, Z., Jiang, F. and Liu, R., "Study on Preparation of ZnO-TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalyst and its Properties", *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 176, pp. 1008-11, 2012.
12. Nguye, T.B., Hwang, M.J. and Ryu, K.S., "Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Sol-Gel and Ammonia-Evaporation Method", *Bulletin Korean Chemical Sococitty*, Vol. 33, pp. 1-24, 2012.
13. Ghanbarnezhad, S., Abolfazli, M. and Nemati, A., "Effect of Time and Calcination Temperatures on Synthesis", *International Journal of Emerging Sciences*, Vol. 3, pp. 108-118, 2013.
14. Stotanova, A. and Hitkova, H., "Bachvarova-Nedelcheva AB, Iordanova R, and Sredkova NM. Syntthesis and Antibacterial Activity of Zn-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared via Nanohydrolytic Route", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 48, pp. 154-161, 2013.
15. Sena, S., Mahantya, S., Roy, S., Heintzb, O.,

- Bourgeois, S. and Chaumont, D., "Investigation on Sol-Gel Synthesized Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Cermet Thin Films", *Thin Solid Films*, Vol. 474, pp. 245-249, 2005.
16. Schultz, N., Metreveli, G., Franzreb, M., Frimmel, F.H. and Syldatk, C., "Zeta Potential Measurement as a Diagnostic Tool in Enzyme Immobilization", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 66, pp. 39-44, 2008.
  17. Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B. and Fu, H., "Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO<sub>2</sub>", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 2805-2809, 2005.
  18. Wang, C.L., Hwang, W.S., Ko, H.H., His, S.C., Chang, K.M. and Wang, M.C., "Phase Transformation and Microstructure of Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Nanocrystallite Powders Prepared Using the Hydrothermal Process", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 45, pp. 250-260, 2014.
  19. Pandey, N.K., Tiwari, K. and Roy, A., "ZnO-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite: Characterization and Moisture Sensing Studies", *Bulletin of Material Science*, Vol. 35, pp. 347-352, 2012.
  20. Gupta, K., Singh, R.P., Pandey, A. and Pandey, A., "Photocatalytic Antibacterial Performance of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> Against S. Aureus, P. Aeruginosa and E. Coli", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol. 4, pp. 345-351, 2013.
  21. Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., Murakami, H. and Ohki, Y., "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 5, pp. 130-137, 2008.
  22. Peerakiatkhajohn, P., Onreabroy, W., Chawengkijwanich, C. and Chiarakorn, S., "Preparation of Visible-Light-Responsive TiO<sub>2</sub> Doped Ag Thin Film on PET Plastic for BTEX Treatment", *Journal of Sustainable Energy and Environment*, Vol. 2, pp. 121-125, 2011.
  23. Doostmohammadi, A., Monshi, A., Salehi, R., Fathi, M.H., Golniya, A.Z. and Daniels, U., "Bioactive Glass Nanoparticles with Negative Zeta Potential", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 2311-2316, 2011.
  24. Smeets, R., Kolk, A., Gerressen, M., Drieme, O., Maciejewski, O. and Riediger, D., "A New Biphasic Osteoinductive Calcium Composite Material with a Negative Zeta Potential for Bone Augmentation", *Head & Face Medicine*, pp. 5-13, 2009.
  25. Pana, X., Ramirez, M., Mernaugh, R. and Liu, J., "Nanocharacterization and Bactericidal Performance of Silver Modified Titania Photocatalyst", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 77, pp. 82-89, 2010.
  26. Ansari Amin, S., Pazouki, M. and Hosseinnia, A., "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Ag Nanocomposite with Sol-Gel Method and Investigation of its Antibacterial Activity Against E. Coli", *Powder Technology*, Vol. 196, pp. 241-245, 2009.