

تولید نانوذرات اکسید مس به روش انفجار الکتریکی سیم: بررسی اثر انرژی الکتریکی اعمالی، سورفتکتانت و خواص آنتی باکتریال

رضا احمدی^{۱*}، داود یارعلی^۲، زهرا عیوضی^۳

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین
^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* re.ahmadi@ENG.ikiu.ac.ir

چکیده:

در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید مس به روش انفجار الکتریکی مس تهیه و به روش‌های XRD، SEM و FT-IR و Spectroscopy UV-Vis از خواص این نانوذرات مطالعه شدند. این روش امکان تهیه نانوذرات اکسیدی و فلزی با نرخ تولید بالا و فعالیت سطحی زیاد را فراهم می‌آورد. اثر شدت جریان اعمالی و استفاده از سورفتکتانت بر اندازه، ترکیب شیمیایی و نسبت فاز اکسیدی و فلزی بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد در شرایط مختلف آزمایش، نانوذرات کروی و شبکه کروی با اندازه میانگین ذرات ۲۴/۵ تا ۰/۳۴ نانومتر به روش انفجار الکتریکی سیم تشکیل شدند. با افزایش شدت جریان اعمالی و مقدار سورفتکتانت اندازه نانوذرات کاهش یافت. همچنین با افزایش مقدار سورفتکتانت نسبت فاز اکسیدی افزایش یافت که احتمالاً به دلیل ترکیب اکسیژن ناپس از تبخیر و تجزیه مولکول‌های سورفتکتانت با اتم مس است. فعالیت ضدباکتری نانوذرات علیه باکتری اشتباهکاری با استفاده از غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید مس به روش تعیین چگالی نوری بررسی شد. نتایج نشان دادند که این خاصیت با افزایش غلظت نانوذره در محیط مایع و کاهش متوسط اندازه دانه، افزایش می‌یابد. به منظور بررسی خواص ضدباکتری نانوذرات، نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف نانوذرات به محیط کشت باکتری E.coli آضافه شد و تعداد باکتری‌های زنده نسبت به نمونه شاهد مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهند که خاصیت ضدباکتری با کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح تماس نانوذرات با باکتری و افزایش غلظت افزایش یافته است.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۶
 پذیرش: ۸ مرداد ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانوذرات اکسید مس، انفجار الکتریکی سیم، سورفتکتانت، خاصیت آنتی باکتریال

ایجاد کننده عفونت‌ها می‌توانند متعدد باشند. تشکیل کلونی، رشد سلول باکتری و تشکیل ماتریکس‌های بیو فیلمی فشرده میکروبی، باکتری‌ها را در مقابل سیستم دفاعی میزبان مقاوم می‌کند، که نانوذرات از تشکیل این عوامل

۱- مقدمه

بررسی اثرات ضد میکروبی که از رشد باکتری‌های بیماری‌زا ممانعت می‌کنند، اهمیت روزافزونی پیدا کرده است. عوامل



اولیه ترد سرامیکی مناسبند، همچنین برای تولید نانوساختارهای آلیاژی به کار می‌روند [۱۶-۱۷]. روش‌های مبتنی بر تبخیر ماده اولیه مانند رسوب‌دهی فیزیکی و شیمیایی از فاز بخار برای تولید نانوذرات و لایه‌های نازک با ترکیبات و اندازه متنوع از پیش ماده‌های مختلف به کار می‌روند [۱۸-۲۱]. در این میان، انفجار الکتریکی سیم فرآیندی تک مرحله‌ای با بازدهی بالا، غیر مضر برای محیط زیست، مناسب برای تولید نانوذرات فلزی و سرامیکی با خلوص بالا می‌باشد. در این روش، سیم‌های بسیار نازک از فلزات با انعطاف‌پذیری مکانیکی و رسانایی الکتریکی بالا تحت اختلاف ولتاژ بالا (10^4 تا 10^5 ولت) و شدت جریان بالا (دانسیته جریان بالاتر از 10^{10} A/m²) در محیط گازی یا مایع با هم تماس داده می‌شوند. در نتیجه دمای بالای ناشی از قوس الکتریکی ایجاد شده (بالاتر از K ۱۰۰۰۰)، سیم فلزی در محل تماس تبخیر شده و اتم‌های تبخیر شده به سرعت توسط محیط مایع یا گازی اطراف خنک می‌شوند و ذرات فلزی یا سرامیکی تشکیل می‌دهند. نرخ بالای سرامیش امکان تجمع و به هم پیوستن تعداد زیادی از جوانه‌های اولیه را کاهش می‌دهد، بنابراین میانگین اندازه ذرات کاهش می‌یابد و ذرات نانومتری تشکیل می‌شوند [۲۲-۲۳]. بسته به محیط خنک‌کننده پیرامون سیم، نانوذرات فلزی، اکسیدی، کاربیدی، سولفیدی یا نیتریدی به این روش قابل تولید هستند. تاکنون تولید نانوذرات مختلفی مانند نانوذرات مس، طلا، نقره، آهن، نیکل، پلاتین، اکسید مس، کاربید تنگستن، اکسید مولیبدن، اکسید آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم، نیترید آلومینیوم و ... به این روش گزارش شده است [۲۴-۲۹]. همچنین تاثیر پارامترهای مختلفی

دافعی میکروب در برابر سیستم ایمنی میزبان جلوگیری می‌کند [۱-۲]. اخیرا از مواد آلی حاوی اکسید فلزات به عنوان مواد ضد باکتری استفاده می‌شود. تاثیر ضد باکتری نانوذرات اکسید فلزی به دلیل اندازه بسیار کوچک و نسبت بالای سطح به حجم آنهاست و این امکان را می‌دهد که مستقیم با غشا میکروبی تماس داشته باشند و یون فلزی تولید کنند [۳]. تولید، بررسی خواص و کاربردهای نانوذرات فلزی و اکسیدی در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در این میان، نانوساختارهای بر پایه اکسید مس به دلیل خواص الکتریکی مناسب، کاربردهای وسیعی در زمینه الکترونیک و اپتوالکترونیک دارند. برخی از این کاربردها شامل استفاده در باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی و ترانزیستورهای نشر میدانی می‌شود [۱-۶]. همچنین کاربردهای وسیعی در قطعات و پوشش‌های آنتی‌باکتریال و آنتی‌میکروبی دارند [۷-۱۰]. اندازه، شکل و درصد فازهای اکسیدی نانوذرات اکسید مس تولید شده، تاثیر زیادی در استفاده از آنها در کاربردهای پیش‌گفته دارد. امروزه روش‌های متنوعی برای تولید نانوذرات اکسیدی استفاده می‌شوند. روش هم‌رسوبی به دلیل سادگی فرآیند، ارزان بودن و امکان تولید نانوذرات با ترکیبات شیمیایی متنوع مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۱-۱۳]. روش هیدروترمال و روش تجزیه حرارتی در زمان، دما و فشار بالاتری نسبت به روش هم‌رسوبی انجام می‌شوند و منجر به تولید ذرات با توزیع اندازه باریک‌تر می‌شوند، همچنین تکرار‌پذیری نتایج این فرآیندها نسبت به فرآیند هم‌رسوبی بیشتر است [۱۴-۱۵]. روش‌های مبتنی بر نیروهای مکانیکی مانند آسیاکاری مکانیکی برای تولید نانوساختارها از مواد



تشکیل شده در اطراف دیواره سلول می‌باشد، به همین علت از نانو ذرات اکسید فلزی برای از بین بردن این پوشش استفاده می‌شود [۳۶-۳۷].

تاکنون تاثیر نوع و مقدار سورفکتانت در سنتز نانوذرات به روش انفجار الکتریکی سیم برسی نشده است. بنابراین در این پژوهش، نانوذرات اکسید مس به روش انفجار الکتریکی سیم در محیط آبی در حضور و عدم حضور سورفکتانتها (PEG و TMAH) سنتز شدند و اثر نوع و مقدار سورفکتانتها در خواص نانوذرات (متوسط اندازه ذرات و درصد فاز اکسیدی) بررسی شد. نتایج مطالعات نشان داد با تغییر شرایط سنتز مانند شدت جریان اعمالی، نوع سورفکتانت و غلظت سورفکتانت نمونه‌های نانوذرات اکسید مس با اندازه میانگین حدود ۲۵ تا ۶۰ نانومتر تولید شدند. با افزایش شدت جریان اعمالی، افزایش مقدار سورفکتانت و حضور سورفکتانت نسبت به نمونه‌های مشابه و در عدم حضور سورفکتانت، متوسط اندازه ذرات کاهش یافته است. همچنین با افزایش مقدار سورفکتانت درصد فاز اکسیدی افزایش و درصد فاز فلزی کاهش یافته که اثر اخیر احتمالاً به دلیل تجزیه سورفکتانت و ترکیب اتمهای اکسیژن حاصل از تجزیه سورفکتانت با اتمهای فلز تبخیر شده است. نانو ذرات سنتز شده توسط UV-Vis و FT-IR روش‌های SEM، XRD، SEM مشخصه‌یابی شدند. رفتار ضدباکتری نانوذرات اکسید مس در برابر باکتری گرم منفی اشرشیاکولی تحت چهار غلظت ۷۵۰، ۵۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به روش تعیین چگالی نوری بررسی شد و نتایج به دست آمده افزایش خاصیت آنتی باکتریال با افزایش غلظت نانو ذرات و کاهش اندازه ذرات نشان داده شده است.

مانند جریان الکتریکی اعمالی، نوع محیط سنتز و دمای محیط بر خصوصیات نانوذرات سنتز شده به روش انفجار الکتریکی سیم مورد بررسی قرار گرفته است. لی و همکاران نانوذرات مس را در فشارهای هوای مختلف سنتز کردند که با کاهش فشار از ۱ بار به ۵۰ میلی‌بار، متوسط اندازه ذرات از $\frac{31}{3}$ به $\frac{23}{6}$ کاهش یافته است [30]. کریشنا و همکاران تاثیر دمای محیط سنتز بر متوسط اندازه ذرات سنتز شده به روش انفجار الکتریکی سیم را بررسی کردند. نتایج نشان داد که رشد نانوذرات به دما وابسته بوده و کمترین متوسط اندازه ذره در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است [31]. پارک و همکارانش نانوذرات اکسید مس با مورفولوژی مختلف در محیط آب و تحت تاثیر pH متغیر محیط سنتز کردند. در pHهای بالا نانوذرات اکسید مس با ساختار توده‌ای و جمع‌تری نسبت به pHهای کمتر مشاهده شده است [32]. جان و همکارانش اکسید فلزات مس، قلع، روی و سریم را به روش کاهش شیمیایی سنتز کردند. ساختارهای متفاوتی از اکسید فلزات به دست آمده و در ادامه خواص ضدباکتری آن‌ها در برابر باکتری اشرشیاکولای مورد بررسی قرار گرفت که اکسید روی به دلیل کم‌بودن متوسط اندازه ذره رفتار ضدباکتری بهتری از خود نشان داد [33]. دو نوع دیواره سلولی در اطراف غشای سلولی باکتری وجود دارد که عمدۀ تفاوت آن‌ها در ضخامت لایه تشکیل دهنده دیواره سلولی یعنی لایه پپتی‌دوگلی کان می‌باشد [34-35]. باکتری اشرشیاکولی یک باکتری گرم منفی با دیواره سلولی پیچیده است که با توجه به این دیواره سلولی پیچیده مقاومت بهتری از خود در برابر دارو نشان می‌دهد که این به دلیل پوشش بیو فیلمی



آماده‌سازی شد. برای بررسی اثر حضور سورفکتانت و مقدار شدت جریان بر اندازه و ترکیب شیمیایی ذرات، مراحل پیش‌گفته برای تولید نمونه‌های مختلف نانوذرات در شدت جریان 250° و 100° آمپر و حضور سورفکتانت TMAH با نسبت وزنی 3^{rd} , 5^{th} , 6^{th} و 18^{th} برابر نسبت به نانوذرات تولید شده انجام شد.

بررسی خاصیت خداباکتری نانوذرات اکسید مس به روش تعیین چگالی نوری در طول موج 600 nm انجام شد. بدین منظور از باکتری گرم منفی اشرشیاکولی که منشا عفونت‌های ادراری، خونی و بیمارستانی است و همچنین از LB براث به عنوان محیط کشتی که در آن باکتری‌های مورد نظر به خوبی رشد می‌کنند، استفاده شد. باکتری اشرشیاکولی را به محیط کشت تلخیح نموده و در شیکر انکوباتور با دمای 37°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا غلظت باکتری معادل استاندارد 10^6 cfu/ml در طول موج 600 nm تقریباً 37°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس با اضافه کردن مقادیر مشخص از نانو ذرات اکسید مس به محیط کشت حاوی باکتری، محلول‌هایی با غلظت $250\text{, }500\text{, }750\text{, }1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ بر میلی لیتر تهیه و در شیکر انکوباتور با دمای 37°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و نرخ رشد میکروبی هر یک از نمونه‌ها پس از هر بازه زمانی 2 ساعته با اندازه‌گیری چگالی نوری در 600 nm (OD- 600nm) توسط دستگاه Spectro UV-VIS مدل UVD-3200 تعیین شد.

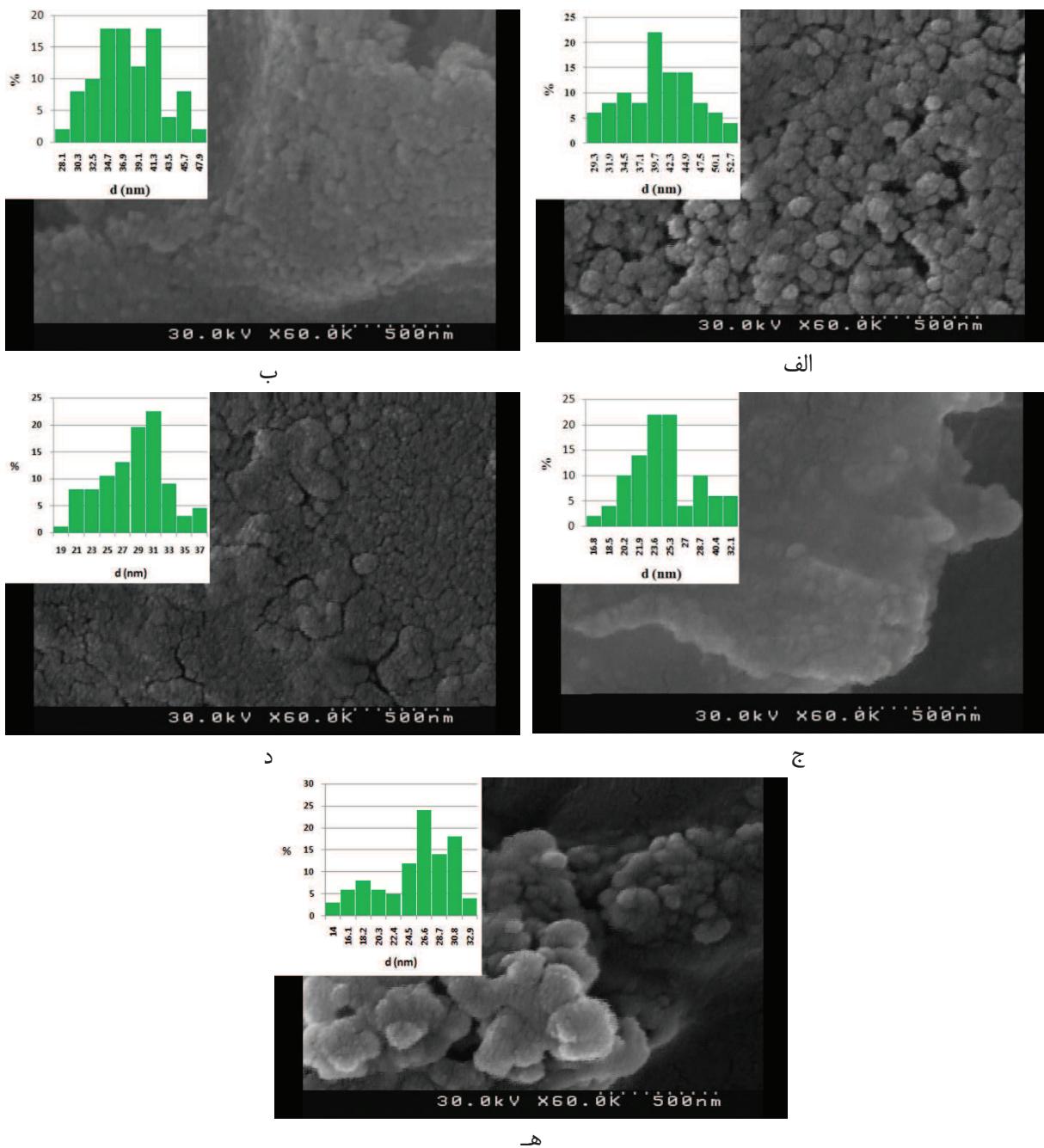
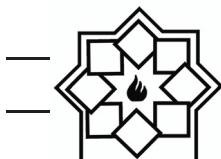
۳- بحث و نتایج

در شکل ۱ تصویر SEM نمونه‌های S1, S2, S3, S4 و S5 نشان داده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

اشاره سیم از جنس مس به قطر $25\text{ }\mu\text{m}$ و خلوص بالای $99/99$ درصد تهیه شد. سورفکتانت TMAH با فرمول $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ و PEG $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در همه آزمایش‌ها از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد. از منبع تعذیه DC با حداکثر شدت جریان 500 A آمپر و اختلاف ولتاژ 60 V برای ایجاد قوس الکتریکی و تبخیر سیم استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری ذرات، دستگاه XRD مدل Siemens D5000 با لامپ اشعه X مس $(\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=1.5406\text{ \AA})$ مورد استفاده قرار گرفت. موفولوزی و Philips XL 30 مطالعه و بررسی شد. برای بررسی پیوندهای سطحی نانوذرات از دستگاه FT-IR Spectrometer مدل Magna 500 در محدوده امواج فروسرخ استفاده شد. طیف جذبی نانوذرات در محدوده امواج مرئی و فرابنفش به وسیله دستگاه Varian Cary 100 UV-Vis Spectrometer مطالعه و بررسی شد.

سیم‌های مسی با قطر $25\text{ }\mu\text{m}$ تحت اختلاف ولتاژ 50 V و شدت جریان 500 A به صورت نقطه‌ای در محیط آب مقطر دو بار تقطیر با دمای 25°C درجه سانتی‌گراد با هم تماس داده شدند. در نتیجه قوس الکتریکی ایجاد شده، سیم در محل تماس تبخیر شده و رسوب سیاهرنگی تشکیل شد. این فرآیند تا تشکیل مقدار کافی رسوب برای آزمایش‌های مختلف مشخصه‌یابی نانوذرات (حدود $5/\text{g}$ رسوب) تکرار شد. رسوب پیش‌گفته پس از جمع‌آوری و خشک کردن برای UV-Vis و FT-IR, SEM, XRD مشخصه‌یابی به روش



شکل ۱- تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف،

الف، ب، ج، د، ه

مقطر دوبار تقطیر تولید شده‌اند (جدول ۱). مولکول‌های سورفکتانت ذرات اولیه را احاطه می‌کنند و سرعت رشد نانوذرات را کاهش می‌دهند، بنابراین با افزایش مقدار

این نمونه‌ها با فرآیند انفجار الکتریکی سیم به قطر ۰/۲۵ میلیمتر تحت اختلاف ولتاژ ۵۰ ولت و شدت جریان ۵۰۰ آمپر و مقادیر مختلف سورفکتانت PEG و TMAH در محیط آب



این ترتیب قابل توجیه است که در حضور سورفتک坦ت PEG 20000 با فرمول کلی $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ به دلیل افزایش مقدار اکسیژن ناشی از تبخیر و تجزیه سورفتکتانت و ترکیب آن با اتم‌های مس، درصد فاز اکسیدی افزایش و درصد فاز فلزی کاهش می‌یابد. این روند با افزایش مقدار PEG در فرآیند تشکیل نمونه S3 ادامه پیدا می‌کند، اگرچه میزان کاهش فاز فلزی کم است. همین روند در نتیجه استفاده از سورفتکتانت TMAH در نمونه S4 و S5 دیده می‌شود که درصد فاز فلزی در نمونه S5 به حدود ۹ درصد رسیده است. افزایش درصد فازهای اکسیدی و کاهش درصد فاز فلزی در اثر افزودن سورفتکتانت در این روش تولید نانوذرات، برخلاف اثر سورفتکتانت در روش‌های دیگر نانوذرات مانند روش همرسوبی، هیدروترمال و ... که نقش سورفتکتانت محافظت از اکسیداسیون سطحی نانوذرات است، می‌باشد [۱۱-۱۵]. پیک مربوط به 3000 PEG در نمودار XRD نمونه S2 و S3 دیده می‌شود که ناشی از سورفتکتانت تجزیه نشده است [۳۸]. همچنین متوسط اندازه کریستالیت از رابطه شر برای نمونه‌های سنتز شده به دست آمده که در جدول زیر ارائه شده است.

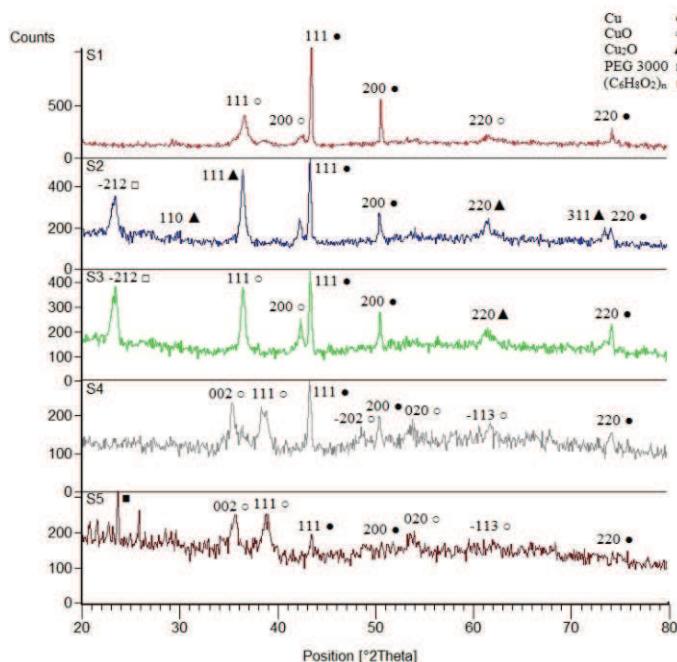
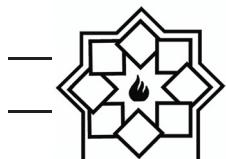
سورفتکتانت اندازه ذرات کاهش می‌یابد (جدول ۱). اندازه ذرات نمونه S1 برابر ۴۰/۶ نانومتر است که با افزایش مقدار سورفتکتانت 20000 PEG به ۲۴/۵ نانومتر در نمونه S3 کاهش می‌یابد. روند مشابهی در مورد نمونه‌های S4 و S5 وجود دارد و با افزایش مقدار سورفتکتانت TMAH اندازه میانگین ذرات به ۲۵/۴ ۲۵ نانومتر کاهش یافته است. سرد شدن یکنواخت جوانه‌های اولیه به وسیله محیط مایع پیرامون، شرایط رشد یکنواخت در همه جهات را برای ذرات فراهم می‌آورد، بنابراین شکل ذرات کروی و شبیه کروی است.

در شکل ۲ نمودار XRD نمونه‌های S1، S2، S3، S4 و S5 نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به صفات بلوری سه فاز اصلی Cu_2O ، CuO و Cu در طرح پراش مربوط به این نمونه‌ها دیده می‌شود که درصد فازها با استفاده از روش Rietveld محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۲ و جدول ۱ مشخص شده، در نمونه S1 که بدون حضور سورفتکتانت سنتز شده، فازهای CuO و Cu حضور دارند. در حضور سورفتکتانت PEG فازهای Cu_2O و Cu تشکیل شده اند و درصد فاز فلزی کاهش یافته است (نمونه S2). کاهش درصد فاز فلزی به

جدول ۱ - شرایط تولید نمونه‌های S1، S2، S3، S4 و S5 تعییه شده

با فرآیند انفجار الکتریکی سیم تحت شدت جریان ۵۰۰ آمپر

نمونه سورفتکتانت به نمونه	نسبت وزنی درصد وزنی Cu_2O	نسبت وزنی درصد وزنی CuO	نسبت وزنی درصد وزنی Cu	نمونه سورفتکتانت		میانگین اندازه کریستالیت
				surfactant	surfactant	
-	-	۳۲	۶۸	-	-	۴۰ nm
PEG	۵۰	-	۵۰	۳	-	۳۵ nm
PEG	۲۶	۲۶	۴۸	۵	-	۲۴ nm
TMAH	-	۶۶	۳۴	۶	-	۲۸ nm
TMAH	-	۹۱	۹	۱۸	-	۲۵ nm

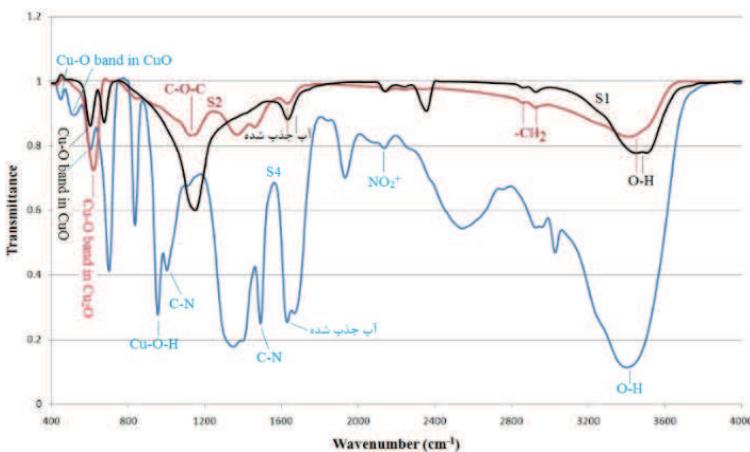
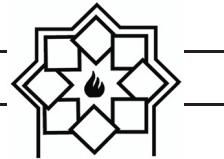


شکل ۲- طرح پراش اشعه X نمونه‌های S1، S2، S3، S4 و S5

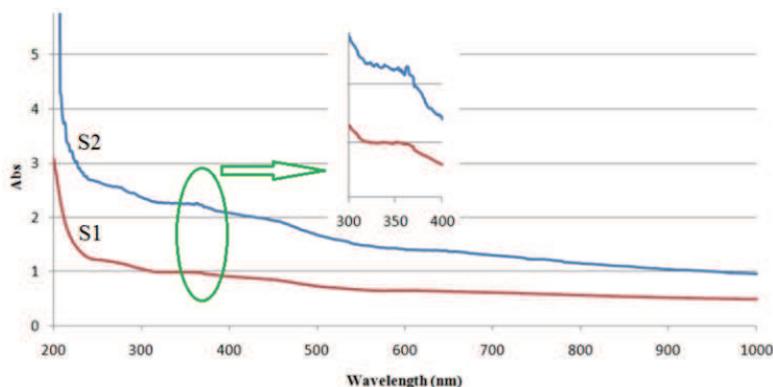
است. پیک 2134 cm^{-1} مربوط به NO^{2+} احتمالاً در اثر تجزیه TMAH در نمودار مربوط به نمونه S4 ظاهر شده است [۴۵]. پیک تیز 953 cm^{-1} مربوط به باند خمسی پیوند Cu-O-H و نشاندهنده جذب سطحی شیمیایی مولکول‌های TMAH بر روی نانوذرات نمونه S4 است [۴۶]. پیک‌های پیش‌گفته در نمودار FT-IR نمونه‌های S1، S2 و S4 مشخص شده اند و نشاندهنده حضور مولکول‌های سورفتانت PEG و TMAH بر روی سطح نانوذرات این نمونه‌ها هستند.

نمودار جذب پرتو UV نمونه S1 و S2 در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در طول موج 360 nm نانومتر نمونه S2 مربوط به پیوند Cu-O-Cu₂O در نانوذرات است [۴۶]، در صورتی که در نمونه S1 چنین پیکی دیده نمی‌شود. این نتیجه با نتایج XRD همخوانی دارد (شکل ۲ و جدول ۱).

نمودار FT-IR نمونه S1، S2 و S4 در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک 603 cm^{-1} مربوط به پیوند Cu-O در ترکیب CuO نمونه S1 و S2 است که با نتیجه XRD این دو نمونه همخوانی دارد [۳۹]. پیک 618 cm^{-1} نمونه S4 مربوط به پیوند Cu-O-Cu₂O است [۴۱-۴۰]. پیک‌های پهن 1630 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} که در نمودار مربوط به هر سه نمونه دیده می‌شود به ترتیب مربوط به پیوند O-H و آب جذب شده هستند [۴۳-۴۲]. پیک‌های $-CH_2-$ و 2880 cm^{-1} مربوط به پیوند C-N است که حضور این سه پیک نشانگر جذب سطحی مولکول‌های PEG بر روی نانوذرات نمونه S2 است [۴۴]. پیک‌های مشاهده شده نمودار FT-IR نمونه S4 در 1155 cm^{-1} و 1489 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O-C است که ناشی از حضور مولکول‌های TMAH بر روی سطح نانوذرات نمونه S4



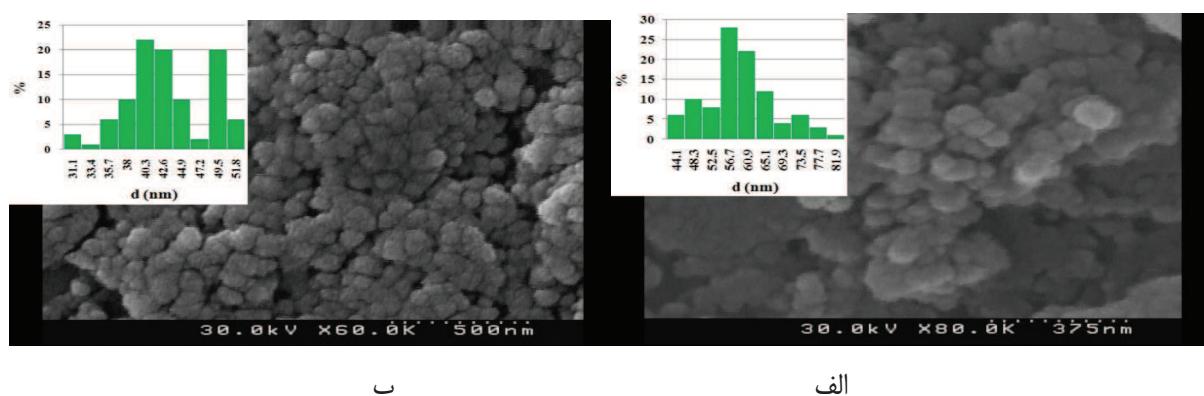
شکل ۳- نمودار FT-IR نمونه S4، S2 و S1



شکل ۴- نمودار جذب UV نمونه S1 و S2

سورفتکتانت تولید شدند. قطر سیم منفجر شده مانند نمونه های پیشین ۲۵ میلیمتر بود. تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه S6 و S7 در شکل ۵ نشان داده شده است.

برای بررسی اثر شدت جریان اعمال شده بر روی اندازه ذرات، نمونه های S6 و S7 به ترتیب تحت اختلاف ولتاژ ۵۰ ولت و شدت جریان عبوری ۲۵۰ و ۱۰۰ آمپر و بدون حضور



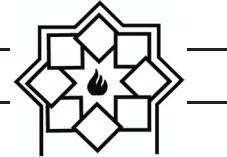
شکل ۵- تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه های (الف) S6 و (ب) S7



اکسیژنی، تعامل الکترواستاتیکی نانو ذرات اکسید فلزی با دیواره سلولی و فعال‌سازی فتوکاتالیتیکی نوری نانو ذرات [۴۹-۵۰]. مکانیزم اصلی برای نانوذرات اکسید فلزی از طریق استرس اکسیداتیو تولیدشده توسط گونه‌های واکنش اکسیژنی می‌باشد که شامل رادیکال‌های سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل، پراکسید هیدروژن و اکسیژن مجزا هستند که می‌توانند بر روی سطح نانوذرات اکسید فلزی تشکیل شوند و موجب آسیب رساندن به پروتئین‌ها و آنزیم‌های موجود در باکتری‌ها و در نهایت مرگ سلول‌های باکتری شوند. تفاوت در فعالیت ضدباکتری نانوساختارهای مختلف اکسید فلزی ممکن است به اندازه ذرات آنها، مورفولوژی، حلالیت و خواص فیزیکی و شیمیایی نسبت داده شود. به عنوان مثال نانوذرات ریز با مورفولوژی کروی نسبت به سایر مورفولوژی‌ها خاصیت آنتی باکتریالی بهتری دارند. حلالیت اکسیدهای فلزی با کاهش اندازه ذرات افزایش یافته و بالاتر بودن حلالیت نانوساختارهای اکسید فلزی می‌تواند غلظت یون‌های محلول فلزی را افزایش دهد، در نتیجه خاصیت ضد باکتری افزایش می‌یابد [۵۱-۵۲]. شکل ۶ منحنی چگالی نوری در طول موج ۶۰۰ نانو متر بر حسب زمان را برای نمونه‌های S1، S6 و S7 در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر نشان می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده خاصیت آنتی باکتریالی نمونه S1 از S6 و S7 بیشتر بوده و در غلظت‌های ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر، یک خاصیت ضدباکتری موثر از رشد باکتری اشرشیاکولی ایجاد شد. مکانیسم ضد باکتری نانو ذرات مس مربوط به این واقعیت است که یون Cu^{2+} ایجاد شده از نانو ذرات روی سطح سلول باکتری جذب شده و موجب آسیب

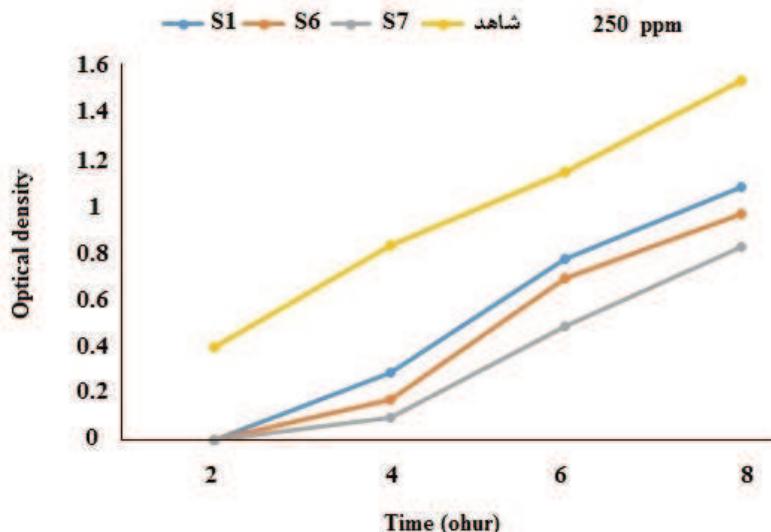
با کاهش شدت جریان از ۵۰۰ آمپر (نمونه S1) به ۲۵۰ آمپر (نمونه S6) و ۱۰۰ آمپر (نمونه S7) میانگین اندازه ذرات از ۶۰/۳ و ۴۷/۲ نانومتر به ترتیب به ۴۰/۶ نانومتر افزایش یافته است. این نتیجه همخوانی خوبی با نتایج پژوهش‌های پیشین دارد [۲۲-۲۹]. با افزایش انرژی الکتریکی اعمالی به سیم، انفجار سیم جوانه‌های اولیه ریزتر و بیشتر را فراهم می‌آورد و نرخ سرمایش این جوانه‌ها نیز بیشتر است، بنابراین اندازه ذرات کاهش می‌باید.

اندازه سلول‌های باکتری معمولاً در محدوده میکرومتر می‌باشد، در حالی که غشاها خارجی باکتری منافذی در محدوده نانومتر دارند که نانوذرات به راحتی می‌توانند جذب این منافذ شوند. مکانیزم‌های دقیقی برای نانو ذرات فلزی گزارش نشده، ولی بر اساس مطالعات انجام شده تاثیر یون‌های فلزی بر روی پروتئین‌ها و آنزیم‌های موجود در باکتری سبب فعالیت ضد باکتری نانوذرات فلزی شده است. فعالیت ضد باکتری نانو ذرات مس توسط یون‌هایی است که از نانوذرات آزاد می‌شود و این فعالیت با کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت سطح بیشتر می‌شود و این یون‌ها مستقیماً با غشاها میکروبی ارتباط برقرار کرده و فعالیت‌های بیوشیمیایی داخل سلول را مختل می‌کند. اکسید فلزات در مقیاس نانو به دلیل مساحت سطح بالایی که دارند، واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی بهتری را از خود نشان می‌دهند. با توجه به این ویژگی‌ها نانو ذرات اکسید فلزی به طور موثر با باکتری واکنش نشان داده و آن‌ها را غیر فعال می‌کند [۴۷-۴۸]. همچنین برای نانو ذرات اکسید فلزی مکانسیم‌های عمل متعددی در برابر باکتری‌ها وجود دارد از جمله: تجزیه نانو ذرات اکسید فلزی و شکل گیری گونه‌های



S6 و S7 به علت کوچکتر بودن میانگین اندازه ذرات و سطح تماس بیشتر ذرات نمونه S1 با غشای سلول های باکتری است [۵۰].

رساندن به غشای سلول های مستحکم باکتری می شود و در غلظت های بالا از یون Cu^{2+} سلول های باکتری بی حرکت و غیر فعال شده و در نهایت موجب مرگ سلول باکتری می شود. بالاتر بودن خاصیت آنتی باکتریال S1 نسبت به



شکل ۶- منحنی رشد باکتری نمونه های S1، S6 و S7 در غلظت ۲۵۰ ppm

نشان داده است. مشاهده می شود که با افزایش شدت جریان عبوری از ۱۰۰ به ۲۵۰ و ۵۰۰ آمپر، متوسط اندازه ذرات از $۴۰/۳$ نانومتر به ترتیب به $۴۷/۲$ نانومتر و $۴۰/۶$ نانومتر کاهش یافته است. همچنین با افزایش نسبت وزنی سورفکتانت TMAH و ۲۰۰۰۰ PEG، میانگین اندازه ذرات به ترتیب به $۲۵/۴$ نانومتر و $۲۴/۵$ نانومتر کاهش می یابد. رفتار ضد باکتری نانوذرات در برابر باکتری گرم منفی اشرشیاکولای و در محیط مایع بررسی و مشاهده شد که با کاهش متوسط اندازه ذرات و افزایش غلظت نانوذرات خاصیت ضدباکتری افزایش یافته به طوری که در غلظت های بالاتر از ۲۵۰ ppm رشد باکتری به طور کامل متوقف شده است.

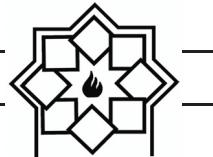
۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسید مس به روش انفجار الکتریکی سیم مس تهییه و مطالعه شدند. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل ساختارهای CuO ، Cu_2O و Cu را به خوبی نشان می دهد. همچنین با افزایش نسبت وزنی سورفکتانت TMAH و ۲۰۰۰۰ PEG، درصد فاز اکسیدی افزایش و درصد فاز فلزی کاهش می یابد. این اثر احتمالاً به دلیل تبخیر و تجزیه سورفکتانت و ترکیب اتم اکسیژن آزادشده با اتم مس است. نتایج تصاویر میکروسکوپی الکترونی روشنی نمونه ها سنتز نانوذرات کروی و شبکه کروی مس- اکسید مس با متوسط اندازه ذرات $۲۴/۵$ تا $۶۰/۳$ نانومتر در شرایط مختلف آزمایش را



مراجع

- S., Kuo, C. H., Chen, Y. W., Hsieh, S. L. and Hsieh, S., "Silver decorated copper oxide ($\text{Ag}@\text{ CuO}$) nanocomposite enhances ROS-mediated bacterial architecture collapse". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 155, pp.399-407, 2017.
- [9] Devi, A. B., Moirangthem, D. S., Talukdar, N. C., Devi, M. D., Singh, N. R. and Luwang, M.N., "Novel synthesis and characterization of CuO nanomaterials: Biological applications". *Chinese Chemical Letters*, vol. 25, no. 12, pp.1615-1619, 2014.
- [10] Khan, S., Ansari, A. A., Khan, A. A., Abdulla, M., Al-Obaid, O. and Ahmad, R., "In vitro evaluation of cytotoxicity, possible alteration of apoptotic regulatory proteins, and antibacterial activity of synthesized copper oxide nanoparticles". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 153, pp.320-326, 2017.
- [11] Ahmadi, R., Hosseini, H.R.M., Masoudi, A., Omid, H., Namivandi-Zangeneh, R., Ahmadi, M., Ahmadi, Z. and Gu, N., "Effect of concentration on hydrodynamic size of magnetite-based ferrofluid as a potential MRI contrast agent" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 424, pp.113-117, 2013.
- [12] Jeong, C., Hyun, M.J. and Suh, Y.W., "Activity of coprecipitated CuO/ZnO catalysts in the decomposition of dimethylhexane-1, 6-dicarbamate". *Catalysis Communications*, vol. 70, pp.34-39, 2015.
- [13] Iniyavan, P., Balaji, G.L., Sarveswari, S. and Vijayakumar, V., "CuO nanoparticles: Synthesis and application as an efficient reusable catalyst for the preparation of xanthene substituted 1, 2, 3-triazoles via click chemistry". *Tetrahedron Letters*, vol. 56, no. 35, pp.5002-5009, 2015.
- [14] Ahmadi, R., Masoudi, A., Hosseini, H.R.M. and Gu, N., "Kinetics of magnetite nanoparticles formation in a
- [1] Sharma, J.K., Akhtar, M.S., Ameen, S., Srivastava, P. and Singh, G., "Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications", *Journal of Alloys and Compounds*, vol 632, pp.321-325, 2015.
- [2] Vidyasagar, C.C., Naik, Y.A., Venkatesh, T.G. and Viswanatha, R. "Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO , Cu-CdO and CuO nanoparticles". *Powder technology*, vol. 214, no. 3, pp.337-343, 2011.
- [3] Ashokan, S., Ponnuswamy, V. and Jayamurugan, P., "Synthesis and characterization of CuO nanoparticles, DBSA doped PANI and PANI/DBSA/CuO hybrid composites for diode and solar cell device development". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp.40-48, 2015.
- [4] Mohapatra, S., Nair, S. V., Santhanagopalan, D. and Rai, A.K., "Nanoplate and mulberry-like porous shape of CuO as anode materials for secondary lithium ion battery". *Electrochimica Acta*, vol. 206, pp.217-225, 2016.
- [5] Subalakshmi, P. and Sivashanmugam, A., "CuOnano hexagons, an efficient energy storage material for Li-ion battery application". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 690, pp.523-531, 2017.
- [6] Wu, S., Li, F., Zhang, L. and Li, Z., "Enhanced field emission properties of CuO nanoribbons decorated with Ag nanoparticles". *Materials Letters*, vol. 171, pp.220-223, 2016.
- [7] Ghasemi, N., Jamali-Sheini, F. and Zekavati, R., "CuO and Ag/CuO nanoparticles: Biosynthesis and antibacterial properties". *Materials Letters*, vol. 196, pp.78-82, 2017.
- [8] Kung, M. L., Tai, M. H., Lin, P. Y., Wu, D. C., Wu, W. J., Yeh, B. W., Hung, H.



- A., Srivastava, A.P., Patwardhan, A.W., Srivastava, D. and Joshi, J.B., "Few layered graphene by floating catalyst chemical vapour deposition and its extraordinary H₂O₂ sensing property". *Materials Letters*, vol. 199, pp.180-183, 2017.
- [22] Kotov, Y.A., "Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders". *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, no. 5-6, pp.539-550, 2003.
- [23] Nazarenko, O., "Nanopowders produced by electrical explosion of wires". *Proc. Eur. Congr. Chem. Eng*, pp.16-20, 2007.
- [24] Lerner, M.I., Glazkova, E.A., Lozhkomoev, A.S., Svarovskaya, N.V., Bakina, O.V., Pervikov, A.V. and Psakhie, S.G., "Synthesis of Al nanoparticles and Al/AlN composite nanoparticles by electrical explosion of aluminum wires in argon and nitrogen". *Powder Technology*, vol. 295, pp.307-314, 2016.
- [25] Gromov, A.A., Förter-Barth, U. and Teipel, U., "Aluminum nanopowders produced by electrical explosion of wires and passivated by non-inert coatings: Characterisation and reactivity with air and water". *Powder technology*, vol. 164, no. 2, pp.111-115, 2006.
- [26] Jung, T.K., Joh, D.W., Lee, H.S. and Lee, M.H., "Fabrication of Ni, Pt, Pt/Ni nano powders using wire explosion process and characterization". *Procedia Engineering*, vol. 10, pp.728-733, 2011.
- [27] Siwach, O.P. and Sen, P., "Fluorescence properties of Fe nanoparticles prepared by electro-explosion of wires". *Materials Science and Engineering: B*, vol. 149, no. 1, pp.99-104, 2008.
- [28] Krishnan, S., Haseeb, A.S.M.A. and Johan, M.R., "Low dimensional CuO nanocomposites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism" *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp.9907-9916, 2014.
- [29] Shabgard, M.R. and Najafabadi, A.F., one step low temperature hydrothermal process". *Ceramics International*, vol. 39, no. 5, pp.4999-5005, 2013.
- [15] Fterich, M., Nasr, F.B., Lefi, R., Toumi, M. and Guermazi, S., "Effect of concentration of hexamethylenetetramine in structure, microstructure and optical properties of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal route". *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 43, pp.114-122, 2016.
- [16] Bianchi, A.E., Stewart, S.J., Punte, G., Viña, R., Plivelic, T.S. and Torriani, I.L., "Grain growth of CuO nanocrystal activated by high energy ball milling". *Physica B: Condensed Matter*, vol. 389, no. 1, pp.135-139, 2007.
- [17] Ryu, S.S., Park, H.R., Do Kim, Y. and Hong, H.S., "Effect of ball-milling time on structural characteristics and densification behavior of W-Cu composite powder produced from WO₃-CuO powder mixtures". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 65, pp.39-44, 2017.
- [18] Knoll, P., Reynvaan, J., Mayer, M., Surnev, S., Geistlinger, P., Krenn, K., Ettinger, K., Prietl, C., Hohenau, A., Gruenwald, J. and Kunert, B., "PECVD of carbon by inverted fireballs: From sputtering, bias enhanced nucleation to deposition. *Diamond and Related Materials*, vol. 65, pp.96-104, 2016.
- [19] Mahyavanshi, R.D., Kalita, G., Sharma, K.P., Kondo, M., Dewa, T., Kawahara, T. and Tanemura, M., "Synthesis of MoS₂ ribbons and their branched structures by chemical vapor deposition in sulfur-enriched environment. *Applied Surface Science*, vol. 409, pp.396-402, 2017.
- [20] Debbarma, M., Sudhakar, K. and Baredar, P., "Thermal modeling, exergy analysis, performance of BIPV and BIPVT: a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp.1276-1288, 2017.
- [21] Yadav, M.D., Dasgupta, K., Kushwaha,



- Aghaverdi, H., Stroeve, P. and Mahmoudi, M., "Bacterial effects and protein corona evaluations: crucial ignored factors in the prediction of bio-efficacy of various forms of silver nanoparticles". *Chemical research in toxicology*, vol. 25, no. 6, pp.1231-1242, 2012.
- [38] Aldén, M., Lydén, M. and Tegenfeldt, J., "Effect of counterions on the interactions in solid dispersions between polyethylene glycol, griseofulvin and alkali dodecyl sulphates". *International journal of pharmaceutics*, vol. 110, no. 3, pp.267-276, 1994.
- [39] Ethiraj, A.S. and Kang, D.J., "Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method". *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p.70, 2012.
- [40] Sangsefidi, F.S., Salavati-Niasari, M., Khojasteh, H. and Shabani-Nooshabadi, M., "Synthesis, characterization and investigation of the electrochemical hydrogen storage properties of CuO-CeO₂ nanocomposites synthesized by green method". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 21, pp.14608-14620, 2017.
- [41] Lim, Y.F., Choi, J.J. and Hanrath, T., "Facile synthesis of colloidal CuO nanocrystals for light-harvesting applications". *Journal of Nanomaterials*, 2012, p.4, 2012.
- [42] Lin, B.C., Chen, S.Y. and Shen, P., "(Zn, H)-codoped copper oxide nanoparticles via pulsed laser ablation on Cu-Zn alloy in water". *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p.272, 2012.
- [43] Korzhavyi, P.A., Soroka, I.L., Isaev, E.I., Lilja, C. and Johansson, B., "Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 3, pp.686-689, 2012.
- [44] Hoost, T.E., Laframboise, K.A. and Otto, K., "NO adsorption on Cu-ZSM-5: assignment of IR band at 2133 cm⁻¹". *Catalysis letters*, vol. 33, no. 1-2, "The influence of dielectric media on nano-structured tungsten carbide (WC) powder synthesized by electro-discharge process". *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 3, pp.937-945, 2014.
- [30] Lee, Y.S., Bora, B., Yap, S.L. and Wong, C.S., "Effect of ambient air pressure on synthesis of copper and copper oxide nanoparticles by wire explosion process". *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 1, pp.199-203, 2012.
- [31] Krishnan, S., Haseeb, A.S.M.A. and Johan, M.R., "Low dimensional CuO nanocomposites synthesis by pulsed wire explosion and their crystal growth mechanism". *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp.9907-9916, 2014.
- [32] Park, E., Park, H.W. and Lee, J., "Synthesis of hierarchical copper oxide composites prepared via electrical explosion of the wire in liquids method". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 482, pp.710-717, 2015.
- [33] Jan, T., Iqbal, J., Ismail, M., Badshah, N., Mansoor, Q., Arshad, A. and Ahkam, Q.M., "Synthesis, physical properties and antibacterial activity of metal oxides nanostructures". *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 21, pp.154-160, 2014.
- [34] Mahapatra, O., Bhagat, M., Gopalakrishnan, C. and Arunachalam, K. D., "Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity". *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 3, no. 3, pp.185-193, 2008.
- [35] Li, B., "Antibacterial vermiculite nano-material". *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 1, pp.61-68, 2002.
- [36] Cao, H. and Liu, X., "Silver nanoparticles-modified films versus biomedical device-associated infections". *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, vol. 2, no. 6, pp.670-684, 2010.
- [37] Ashkarran, A. A., Ghavami, M.,



- [52] Dizaj, S.M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M.H. and Adibkia, K., "Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles". Materials Science and Engineering: C, vol. 44, pp.278-284, 2014.
- [45] Zheng, L. and Liu, X., "Solution-phase synthesis of CuO hierarchical nanosheets at near-neutral pH and near-room temperature". Materials Letters, vol. 61, no. 11-12, pp.2222-2226, 2007.
- [46] Khanehzaei, H., Ahmad, M.B., Shamel, K. and Ajdari, Z., "Synthesis and characterization of Cu@ Cu₂O core shell nanoparticles prepared in seaweed Kappaphycusavarezii Media". Int J ElectrochemSci, vol. 9, pp.8189-8198, 2014.
- [47] Y. Zhang, B. Deng, T. Zhang, D. Gao, and A.-W. Xu, "Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity". The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, no. 11, pp. 5073-5079, 2010.
- [48] Hajipour, M.J., Fromm, K.M., Ashkarra, A.A., de Aberasturi, D.J., de Laramendi, I.R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W.J. and Mahmudi, M., "Antibacterial properties of nanoparticles". Trends in biotechnology, vol. 30, no. 10, pp.499-511, 2012.
- [49] Subbiahdoss, G., Sharifi, S., Grijpma, D.W., Laurent, S., van der Mei, H.C., Mahmudi, M. and Busscher, H.J., "Magnetic targeting of surface-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles yields antibacterial efficacy against biofilms of gentamicin-resistant staphylococci". Actabiomaterialia, vol. 8, no.6, pp.2047-2055, 2012.
- [50] Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seen, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C., Bakhori, S.K.M., Hasan, H. and Mohamad, D., "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism". Nano-Micro Letters, vol. 7, no. 3, pp.219-242, 2015.
- [51] Stankic, S., Suman, S., Haque, F. and Vidic, J., "Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties". Journal of nanobiotechnology, vol. 14, no.1, p.73, 2016.