



ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

بررسی تأثیر غلظت عامل احیاکننده و pH بر خصوصیات ساختاری نانوذرات مغناطیسی مگنتایت جانشانی شده با روی

 $_{\mathbf{u}}$ بهاره رضایی $_{\mathbf{u}}^{1*}$ احمد کرمانپور $_{\mathbf{u}}$ ، شیدا لباف

چکىدە

امروزه نانوذرات فریتهای اسپینلی به دلیل ویژگیهای برتر مغناطیسی و زیست سازگار بودن، در عرصه پزشکی برای درمان سرطان، رهایش دارو، و تصویربرداری تشدید مغناطیسی کاربرد گستردهای یافتهاند. به دلیل وابستگی شدید خواص مغناطیسی به مورفولوژی و سایر جنبه های ساختاری، خواص مغناطیسی این نانوذرات به فرایند ساخت آنها وابسته است. یکی از اهداف محققان بهبود ویژگیهای مغناطیسی این نانوذرات از طریق جانشانی عناصری از قبیل منگنز، کبالت، روی، نیکل، منیزیم و آهن است. در این یژوهش، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Zno.3Feo.6O4 به روش هیدروترمال در حضور اسید سیتریک به عنوان عامل احیاکننده سنتز شد. برای کاهش میزان ناخالصی و حصول فاز اسپینل خالص و کاهش اندازه نانوذرات مغناطیسی، فرایند هیدروترمال در حضور مقادیر مختلف غلظت عامل احیا و pH انجام شد. بررسیهای ساختاری نانوذرات حاصل با آزمونهای پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که برای حصول نانوذرات اسیینلی خالص و تکفاز با اندازه و توزیع اندازه ذرات مناسب، کنترل غلظت عامل احیاکننده و pH ضروری است.

1-دانشجوی کارشناسی ارشد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتیِ اصفهان، اصفهان 84156-83111، ایران bahar.rezaei@ma.iut.ac.ir

²⁻ استاد، نانو مواد و شبیه سازی فرآیند، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۱۵۱۶ه-83111، ایران

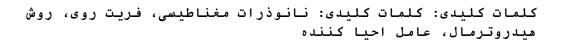
 $[\]mathbf{E}$ استادیار، بیومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان $\mathbf{84156}$ ایران





ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران







مهندسي موادو متالورژي

ششمين كنفرانس بين المللي

ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

مقدمه

نانو ذرات مغناطیسی می توانند کاربردهای بالقوه زیادی در زمینه های مختلف مانند ابزارهای ذخیره اطلاعات، عکس برداری از بدن، ذخیره سازی انرژی، ذخیره سازی اطلاعات مغناطیسی زیست پزشکی مانند زیست حسگرها، رهایش دارو، به عنوان عوامل کنتراست برای تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و فراگرمایی برای درمان سرطان دارند [2].

برای آن که نانو ذرات مغناطیسی بتوانند کاربردهای زیستی داشته باشند، باید بین 100-100 نانومتر باشد؛ چون در اندازه ی کمتر از ده نانومتر از طریق کلیه ها دفع می شوند و در مقیاس بزرگتر از 200 نانومتر به عنوان یک جسم خارجی، به وسیله ی سیستم دفاعی بدن از بین می روند. ویژگی مغناطیسی ذرات به اندازه، شکل، نسبت اجزای سازنده (برای مثال نوع نمک استفاده شده برای تهیه هسته مغناطیسی، نسبت بین ذرات مغناطیسی، pH و قدرت یونی محیط) و پوشش اطراف نانوذرات بستگی دارد[3]. نانوذرات مغناطیسی که در زیست پنشکی مورد بررسی قرار گرفته اند، بیشتر شامل اکسید-های آهن هستند [4]. از میان اکسیدهای آهن نانوذرات مگنتایت (Fe_3O_4) یکی از گزینه های مهم مورد استفاده در زمینه یزشکی است. ساختار مگنتایت به گروه مواد سخت معدنی با ساختار AB_2O_4 تعلق دارد. شناسایی مگنتایت موجود در فروشاره های مغناطیسی از اکسیدهای آهن هموگلوبین موجود در خون کاردشواری بوده و از آنجا که مغناطش اشباع با کاهش اندازه ذرات و اعمال پوشش زیست سازگار بر روی سطح آن ها کاهش مییابد، بنابراین برای برطرف کردن این مشکل Co=M که Mfe_2O_4) ییشنهاد شده است که از فریت های ترکیبی Mn, Ni, Zn,) استفاده شود. از آنجاییکه ترکیب شیمیایی، مشخصات ریز ساختاری، اندازه و توزیع اندازه ذرات، شکل و مورفولوژی آنها بیشترین تأثیر را روی خواص مغناطیسی دارند، باید روش ساخت مناسبی استفاده نمود که کنترل فوق العاده اي بر روي اين پارامترها داشته باشد[5]. از جمله مهمترین روشهای شیمیایی تر که برای ساخت نانو ذرات مغناطیسی مگنتایت جانشانی شده با دیگر عناصر به کار



ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

رفته، عبارتند از: روش هم رسوبی 1 تخریب حرارتی 2 ، میکرو امولسیون 3 ، یلی ال 4 ، سولووترمال و سل-ژل[44]. اما روش هیدروترمال به علت تولید محصولاتی با خلوص بالا و استوكيومترى كنترل شده، يكنواختى شكل و مورفولوژى و ریزساختار کنترل شده، بلورینگی بالا و عیوب کم، تولید ذراتی با اندازه ی کنترل شده و توزیع اندازه ی باریک از طریق تنظیم دمای واکنش، زمان فرآیند، افزودنی ها و دیگر فاکتورها، تک مرحله ای و دوست دار محیط زیست بودن برای سنتز نانوذرات مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. جانگ 6 و هم کارانش تأثیر آلاییدن نانوذرات فریتی با Zn را بر کارایی آنها در افزایش کنتراست MRI و فراگرمایی مغناطیسی مورد قرار دادند. در این پژوهش، ساخت نانوذرات به روش تجزیه گرمایی انجام شد[6]. به علت استفاده از سورفکتانت-های سمی در سنتز به روش تجزیه حرارتی، استفاده از این روش را برای کاربردهای پزشکی درون تن، دچار مشکل می-کند[7]. مشکل اساسی استفاده از ذرات در شرایط درون تن، جذب عناصر بیولوژیکی مثل یروتئینهای یلاسما روی سطح آبگریز ذرات است که باعث می شود ذرات سریعا از گردش خون خارج شوند. البته با پوشش آبدوستی که روی سطح ذرات ایجاد مى كنند اين مشكل رفع مى گردد. اندازه هيدروديناميكى ذرات در مورد مخفی ماندن آنها از سیستم فاگوسیتوزی بدن نقش مهمی را ایفا میکند. هرچه اندازه ذرات بزرگتر باشد زودتر توسط کبد به دام می افتد در حالی که ذرات کوچکتر در جریان خون نیمه عمر بیشتری دارند[8]. از این رو زهرایی و همکاران نانوذرات فریت روی با اندازه متوسط 14 نانومتر را در

¹ Co-precipitation

² High-temperature decomposition of organometallic Precursors

³ Microemulsion

⁴ Polyol

⁵ Solvothermal

⁶ Jang





ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران



حضور سیتریک اسید برای ایجاد پوشش آب دوست بر روی سطح نانوذرات، به روش هیدروترمال، به عنوان عامل کنتراست در تصویربرداری تشدید مغناطیسی، سنتز کردند[9]. در پروژهش حاضر سعی می شود با تغییر شرایط فرایند هیدروترمال از قبیل میزان عامل احیای سیتریک اسید و pH، ویژگیهای نانوذرات مغناطیسی مگنتایت جانشانی شده با روی حتی الامکان بهبود یابد.

مواد و روش تحقیق

3-1 مواد اولیه

همه مواد برای ساخت شاره های مغناطیسی شامل نیترات آهن $Fe(NO_3).9H_2O_4$ III هیدروکسید آمونیوم $Se(NO_3).9H_2O_4$ III هیدروکسید سیتریک $Se(NO_3).9H_2O_3$ و استون از شرکت مرک آلمان با کمینه خلوص $Se(NO_3).99$ بود.

2-3 ساخت نانو ذرات مغناطیسی مگنتایت جانشانی شده به روش احیای هیدروترمال

برای ساخت نانوذرات مگنتایت جانشانی شده با روی با فرمول 2n_{0.3}F_{2.7}O₄ ، الله عبلي مول نيترات آهن الله و 1/3 ميلي مول نیترات روی در 25 میلی لیتر آب مقطر دی یونیزه حل شد. این محلول توسط یک همزن مغناطیسی به طور مداوم به مدت 20 دقیقه هم زده شد. برای افزایش pH به مقادیر مورد نظر $(9, 5/9_0)$ از محلول آمونیوم هیدروکسید استفاده شد. در این شرایط رسوب قهوه ای متمایل به نارنجی در ظرف به وجود آمد. برای از بین بردن یونهای ناخواسته محلول در آب مانند یونهای آمونیوم و نیترات، عمل شستشوی دقیق رسوبات با سانتریفیوژ انجام شد. در نهایت برای بررسی تأثیر یون های سیترات مقادیر 6، 5/5 و 7 میلی مول سیتریک اسید به این رسوبات اضافه شد و در پوشش تفلونی به حجم 320 میلی لیتر ریخته شد. برای انجام فرایند هیدروترمال، پوشش تفلونی درون محفظه فولادی قرار داده شد و در دمای 180 درجه سانتی گراد و به مدت 15 ساعت نگهداری شد. رسوبات سیاه به دست آمده چندین بار با استون شستشو داده شد. سیس رسوبات در آون با دمای 70 درجه به مدت 4 ساعت خشک گردید. جدول1. نمونههای ساخته شده در مقادیر مختلف از pH و سیتریک اسید





ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

	3952917
7	
old the contraction of the contr	عن طعی ریخته کری او ان

pH بعد از اضافه کردن آمونیوم هیدروکسید	عامل احیا (میلی مول)	زمان(ساعت)	دما(درجه سانتیگراد)	کد نمونه
9	6	15	180	Br.1
9	6/5	15	180	Br.2
9	7	15	180	Br.3
9	7	15	180	Br.3
9/5	7	15	180	Br.4
10	7	15	180	Br.5

3-3 مشخصه یابی نانوذرات مگنتایت جانشانی شده با روی 3-3-1 بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس

برای تعیین فازهای تشکیل شده آزمایش پراش پرتوی ایکس (XRD) توسط یک دستگاه بروکر مدل D8 ADVANCED با تابش $\mathrm{Cu} K\alpha$ با طول موج 1/5406 آنگستروم در دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. برای محاسبه میانگین اندازه بلورکها معادله شرر اصلاح شده به کار گرفته شد.

 $d = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$

که در آن λ طول موج پرتوی ایکس، β پهنای قله مورد نظر در نصف شدت بیشنه و θ زاویه براگ قله مورد نظر است. -2-2 میکروسکوپ الکترونی روبشی-2-3-3

اندازه و توزیع اندازه نانوذرات با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips, XL30 (SEM) در دانشگاه صنعتی اصفهان مورد بررسی قرار گرفت.

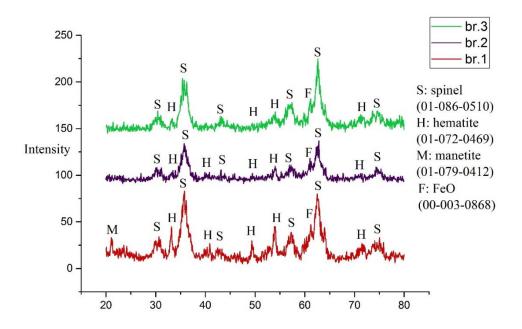
نتایج و بحث

1.تأثیر یونهای سیترات بر روی نانوذرات مگنتایت جانشانی شده با روی Zno.3Fe2.7O4

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونههای ساخته شده در مقادیر مختلف از عامل احیای سیتریک اسید را در زیر مشاهده می-کنید.

¹ Crystallite Size

² Scanning electron microscopy



شکل1. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه های br.2 ، br.1 و br.3 در مختلف از سیتریک اسید

با توجمه به الگوی پراش پرتوی ایکس(XRD) نمونهها در مقادیر مختلف از عامل احیاء، میتوان نتیجه گرفت با افزایش حضور یون های سیترات در محیط واکنش هیدروترمال، $(\alpha - Fe2O3)$ میزان تشکیل فاز ناخالص و غیر مغناطیس هماتیت و FeO و اندازه بلورکها همانطورکه در جدول 2 مشاهده می-از تغییر یهنای قله های یراش یافته مشخص است، کاهش مییابد. دلیل آن است که در روش هیدروترمال در حضور یون های سیترات، ساز و کار تشکیل مگنتایت انحلال-بازرسوبی خواهد بود به این صورت که یس از ایجاد یونهای ${
m Fe}^{2+}$ در سطح ذرات فری هیدرات، این یونها به دلیل نایایدارتر بودن -یبوند Fe^{2+} از یبوند Fe^{3+} از سطح فری هیدرات جدا می شوند. حضور یونهای آهن دوظرفیتی محلول در محیط واکنش، کاتالیستی برای انحلال بیشتر فری هیدرات و آزادسازی یون-های آهن سه ظرفیتی از سطح فری هیدرات است[10]. حضور یونهای آهن دوظرفیتی و سه ظرفیتی به طور آزاد در محیط باعث بازرسوبی مگنتایت در محیط واکنش می شود[11]. در مقادیر





ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

کمتر از عامل احیای سیتریک اسید بیشتر پیکهای پراش یافته متعلق به فاز ناخالص هماتیت میباشد زیرا در حضور یونهای سیترات در محیط واکنش، یونهای آهن (Fe^{2+}) به (Fe^{2+}) به (Fe^{2+}) به احیاء میشوند. وقتی میزان یونهای سیترات کم است، مقدار کمتری از آهن (Fe^{3+}) به (Fe^{2+}) تبدیل میشود در نتیجه میزان فاز اسپینل خالص کاهش مییابد و باقی مانده یونهای میزان فاز اسپینل خالص کاهش مییابد و باقی مانده یونهای (Fe^{3+}) به هماتیت تبدیل میشوند. با افزایش میزان سیتریک اسید به (Fe^{3+}) به میزان ناخالصی در ساختار کاهش خواهد اسید به (Fe^{3+}) میزان یونهای سیترات در محیط واکنش است که دلیل آن افزایش میزان یونهای سیترات در محیط واکنش است که از رشد بلورکها جلوگیری خواهد کرد.

جدول 2. میانگین اندازه بلورکهای نمونههای با مقادیر اسید سیتریک مختلف

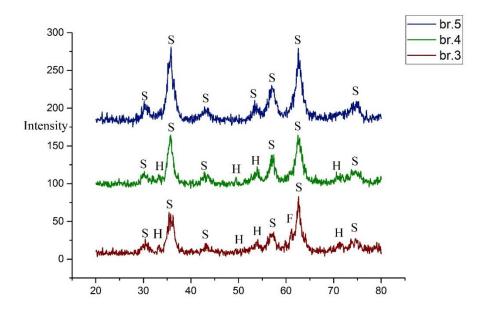
کد نمونه	فاز اسپینل(%)	فاز هماتیت(%)	اندازه بلورک		
			اسپینل(nm)		
Br.1	41/5	46/17	17/8		
Br.2	60	33/17	17/4		
Br.3	72/25	21/75	15/44		

2.تأثیر pH محلول بر روی ساختار pH.

الگوی پراش پرتو ایک نمونه ها با مقادیر گوناگون 9/6 و 9/6 در شکل 2 نشان داده شده است. میانگین اندازه بلورک ها در جدول 3 آورده شده است. مشاهده می شود با افزایش 3 علاوه بر کاهش بیشتر میزان ناخالصی های موجود، بلورینگی ذرات و اندازه بلورکها افزایش مییابد. این موضوع نشان می دهد که با افزایش 3 افزایش مییابد و ذرات فری هیدرات افزایش یافته و ذرات کوچک از بین رفته و ذرات بزرگتر همچنان به رشد خود ادامه می دهند همانطور که صفی و همکاران در سنتز نانوذرات فریت کبالت به این نتیجه رسیده اند 3

ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران



شکل \mathbf{c} . الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای \mathbf{br} \mathbf{br} \mathbf{br} در مقادیر مختلف از \mathbf{pH}

جدول 3. میانگین اندازه بلورکهای نمونههای با مقادیر مختلف pH.

_	جهول د: هيا تعين ١٠٠٠ بنورتهاي تسويه هاي بنا هنادير هاديد				
	نمونه	فاز اسپینل(%)	فاز هماتیت(%)	اندازه بلورک	
				اسپینل(nm)	
	Br.3	72/25	21/75	15/44	
	Br.4	82/25	17/75	16/14	
	Br.5	100	0	28	

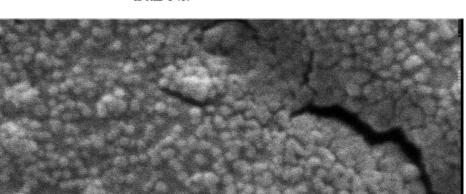
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه br.5 نشان می دهد که نانوذرات مگنتایت جانشانی شده با روی به روش هیدروترمال به صورت کروی و یکنواخت در حضور سیتریک اسید به عنوان عامل احیاء سنتز شدند.



Spot Magn Det WD 1.7 32000x SE 10.1 ششمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی

ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران



شكل 4-3. تصوير ميگروسكوپ الكتروني روبشى(SEM) نمونه br.5

نتيجه گيرى

نانوذرات مگنتایت جانشانی شده با روی با استوکیومتری $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_{4}$ به روش هیدروترمال در حضور سیتریک اسید به عنوان عامل احیاء در دمای PG به مدت 15 سیاعت در مقادیر مختلف از PH و عامل احیاء سینتر شیدند. نتایج نشان می دهد با افزایش میزان سیتریک اسید مقادیر فازهای ناخالص موجود از قبیل هماتیت کاهش می یابد و در PH به فاز ا سپینل خالص با انداره بلورکهای 28 نانومتر خواهیم رسید.

مراجع

- [1]. Issa, B., Obaidat, I.M., Allbis, B.A., Haik, "Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications", International Journal of Molecular sciences, Vol.14, pp. 21266-21305, 2013.
- [2]. Phumying, S., Labuayai, S.W., Swatsitang, E., Amornkitbamrung, V. and Maensiri, S., "Nanocrystalline spinel ferrite (MFe2O4, M = Ni, Co, Mn, Mg, Zn) powders prepared by a simple aloe vera plant-extracted solution hydrothermal route", Materials Research Bulletin, Vol. 48, pp. 2060-2065, 2013.
- [3]. زهره زرنگار، جواد صفری.، هوش مغناطیسی نانوذرات، دانشگاه کاشان، ماهنامه جهان گستر، ش 76، 1389.





ششمین گنفرانس بین الملل مهندسی مواد و متالورژی مداده در کشانی در در کشان

ويازدهمين كنفرانس مشترك

انجمن مهندسي متالورزي ومواد ايران وانجمن علمي ريخته گري ايران

[4]. Brazel, C.S., "Magnetothermaly-responsive Nanomaterials: combining Magnetic Nanostructure and Thermally-Sensitive Polymers for Triggered Drug Release" Pharmaceutical Research, Vol. 26, pp.664-656, 2009

[5]. طاهره زرگر. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنهتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد.

- [6]. Jang, J.T., Nah, H., Lee, J.H., Moon, S.H., Kim, M.G and Cheon, J., "Critical enhancement of MRI contrast and hypertermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticle", Angewandte Chemie International Eddition Vol. 48, pp. 1234-1238, 2009.
- [7]. Roca, A.G., Costo, R., Rebolledo, A.F., Veintemillas-Verdaguer, S., Tartaj, P.,Gonz'alez-Carre, T., Morales, M.P. and Serna, C.J., "Progress in the preparation of magnetic nanoparticle for applications in biomedicine" Journal of Appleied Physics Vol. 42, pp. 2224002-224013, 2009.
- [8]. محمد قنبری، علی قنبری، درمان هدفمند سرطان با نانوذرات مغناطیسی، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، آذر 93.
- [9]. M, Zahraei, A, Monshi, M, del Puerto Morales, D, Shabazi-Gahrouie, M, Amirnasr, B, Behdadfar"Hydrothermal synthesis of fine stabilized superparamagnetic nanoparticle of Zn²⁺ substituted mangenes ferrite ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 393, 429-436, 2015.
- [10] Sulzberger, B., Suter, D., Siffert, C., Banwart, S., Stumm, W., "Dissolution of Fe (III) (hydr) oxide in natural water: laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination", Marine Chemistry, Vol. 28, pp. 127-144, 1989.
- [11] Tronc, E., Belleville, p., Jolivet, J.P., Livage, J., "Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe (II) adsoption", Langmuir, Vol. 8, pp. 313-319, 1992.
- [12]. Behdadfar, B., Kermanpur, A., Sadeghi-Aliabadi, H., Puerto Morales, M.D., Mozaffari, M., "Synthesis of high intrinsic loss power aqueous ferrofluids of iron oxide nanoparticles by citric acid-assisted hydrothermal-reduction route", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 187, pp. 20–26, 2012.
- [13]. Safi, R., Ghasemi, A., Shoja-razavi, R., Tavousi, M., "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015.