

## بررسی اثر پوشش‌دهی غیر حرارتی سیلیکان بر خواص مغناطیسی و ساختاری نانوذرات $Fe_3O_4$

عاطفه جعفری،\* صابر فرجامی شایسته؛ دانشگاه گیلان، دانشکده علوم، گروه فیزیک  
مجتبی صلوتی؛ دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان، مرکز تحقیقات بیولوژی  
کمیل بوستان؛ دانشگاه گیلان، دانشکده علوم، گروه فیزیک

### چکیده

در این پژوهش نانوذرات هسته-پوسته اکسید آهن-سیلیکان ( $Fe_3O_4/SiO_2$ ) با روش دومرحله‌ای ساخته شدند. ابتدا نانوذرات  $Fe_3O_4$  با روش هم‌رسوبی یون‌های آهن ( $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$ ) در محیط قلیایی و بدون استفاده از سورفکتانت ساخته شد و سپس پوسته سیلیکان با روشی غیر حرارتی و بدون استفاده از اتصال‌دهنده‌ها روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  نشانده شد. سهولت این روش قابل توجه است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای حاصل نشان می‌دهد که ساختار اسپینل معکوس  $Fe_3O_4$  تشکیل شده و سیلیکان به صورت آمورف ساخته شده است. طیف‌سنجی تبدیل فوریه امواج مادون قرمز نیز تشکیل این ساختارها را تأیید می‌کند. نبود پیک‌های اضافی در پراش اشعه ایکس نشان‌دهنده تشکیل فاز خالص  $Fe_3O_4$  است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی نشان می‌دهد ساختار هسته-پوسته تشکیل شده و میانگین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر است. آنالیز مغناطیس‌سنجی نشان می‌دهد مقدار مغناطش اشباع نانوذرات  $Fe_3O_4$  بعد از پوشش‌دهی با سیلیکان کاهش یافته است.

### مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه شاخه‌های مختلف علوم در ابعاد بسیار ریز-مانند نانو- باعث پیش‌رفته‌تر شدن سطح تحقیقات و گرایش محققان به‌حیطه نانو تکنولوژی شده است. کوچک شدن ذرات تا ابعاد نانو باعث بروز خواص جدیدی در آن‌ها می‌شود که در مقایسه با مواد کپه‌ای متفاوت است و بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. نانوذرات و خصوصاً نانوذرات مغناطیسی در این عرصه بخش وسیعی را به خود اختصاص داده‌اند و در حیطه‌های مختلف علوم و صنعت وارد شده‌اند. یکی از جنبه‌های مواد نانو ساختاری خواص مغناطیسی آن‌هاست. از سوی دیگر تغییر شاخص‌هایی مانند شکل، اندازه نانوذرات و طریقه ساخت می‌تواند سبب تغییر خواص ساختاری، مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی آن‌ها شود. از معروف‌ترین ذرات مغناطیسی که با ریز شدن تا ابعاد نانو رفتارهای جدید و متفاوتی پیدا می‌کنند نانوذرات مغناطیسی آهن و اکسید آهن هستند که به‌دلیل داشتن فازهای بلوری چندگانه، تحت تغییر هر یک از عامل‌های تأثیرگذار در فرآیند ساخت می‌توانند نانوذراتی با رفتارهای

واژه‌های کلیدی: اکسید آهن، نانوذرات مغناطیسی، هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$

پذیرش ۹۱/۱۲/۸

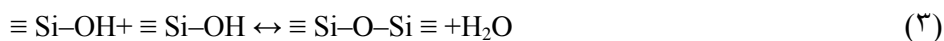
دریافت ۹۱/۹/۲۶

saber@guilan.ac.ir

\*نویسنده مسئول

مغناطیسی متفاوت ایجاد کنند [۱]. روش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات مغناطیسی وجود دارد: روش شیمیایی مرطوب، هم‌رسوبی، میکروامولسیون، رسوب الکتروشیمیایی بخار، تجزیه گرمایی، کاهش فاز مایع، سل-ژل، هیدروترمال [۲] که از میان این روش‌ها، هم‌رسوبی که نسبت به بقیه روش‌ها ساده‌تر و پرمحصول‌تر است و نیاز به امکانات آزمایشگاهی پیشرفته‌ای ندارد، امروزه مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۳]. با کاهش اندازه نانوذرات اکسید آهن، نسبت سطح به حجم زیاد می‌شود و در نتیجه واکنش‌پذیری آن‌ها افزایش یافته و خواص مغناطیسی آن‌ها بیشتر تحت تأثیر سطح قرار می‌گیرد. بنا بر این نانوذرات اکسید آهن از اکسید آهن کپه‌ای واکنش‌پذیرترند و به همین دلیل در کاربردهای مختلف باید آن‌ها را در مقابل خوردگی‌ها و سایر واکنش‌ها محافظت کرد. وجود لایه‌ای محافظ به‌عنوان پوسته روی یک نانوذره اکسید آهن به‌عنوان هسته، علاوه بر محافظت از هسته در برابر خوردگی، از به هم چسبیدن و کلوخه شدن جلوگیری می‌کند [۴]. نانوذرات هسته-پوسته به دو روش تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای ساخته می‌شوند. در روش دو مرحله‌ای ابتدا نانوذرات هسته ساخته شده و در مرحله بعد لایه‌ای پوششی روی آن‌ها ایجاد می‌شود [۵] اما در روش تک‌مرحله‌ای نانوذرات هسته با لایه پوششی در یک زمان تشکیل می‌شوند. هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند [۶]، [۷]. در روش دو مرحله‌ای امکان کنترل اندازه نانو ذرات هسته و قطر لایه پوششی بیشتر است [۸]. دسته زیادی از مواد شامل پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای آلی مصنوعی، مواد غیرآلی مانند کربوهیدرات‌ها، پلی اتیلن گلیکول، پلی‌وینیل الکل، طلا، سیلیکان، فلزات واسطه و... به‌عنوان مواد پوششی استفاده می‌شوند. این پوشش‌ها نه تنها باعث پایداری نانوذرات در محلول‌ها می‌شوند، بلکه با ایجاد لیگندهای مختلف امکان تشکیل پیوند را در سطح نانوذرات فراهم می‌سازند [۴]، [۹]. امروزه نانوذرات اکسید آهن کاربردهای فراوانی در حیطه‌های مختلف از جمله: ثبت اطلاعات به روش مغناطیسی [۴]، خالص‌سازی آلودگی‌ها از آب و خاک [۵]، کاربردهای دارویی مانند حامل‌های دارو و ژن، عامل هم‌گرایی در تصویربرداری تشدید مغناطیسی<sup>۱</sup> [۱۰]، گرمادرمانی موضعی<sup>۲</sup> [۱۱] پیدا کرده‌اند. نانوذرات اکسید آهن سمی هستند و برای کاربردهای بیولوژیک نامناسبند. ایجاد پوششی بیوسازگار مانند سیلیکان، طلا، پلی اتیلن گلیکول باعث رفع این مشکل می‌شود. به  $\text{SiO}_2$ ، سیلیکان می‌گویند. سیلیکان مختصه فضایی چهاروجهی<sup>۳</sup> دارد که چهار اتم اکسیژن آن را احاطه کرده‌اند و اتم Si در مرکز آن‌ها قرار دارد. سه روش کلی برای پوسته‌دار کردن نانوذرات با سیلیکان وجود دارد که شامل روش استوبر<sup>۴</sup>، میکروامولسیون و رسوب سیلیکان از محلول اسید سیلیسیک است [۴]. در روشی که استوبر و همکارانش در سال ۱۹۶۸ به‌کار بردند [۱۳]. از تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  که متداول‌ترین آلکوکسی سیلان است به‌عنوان پیش ماده برای تولید سیلیکان استفاده کردند. روش استوبر شامل واکنش‌های هیدرولیز یک ماده آلکوکسی سیلان، تغلیظ الکل و آب است که به ترتیب با معادلات (۱)، (۲) و (۳) بدین صورت نشان داده می‌شود [۱۴]، [۱۵]:

۱. Contrast Agents of Magnetic Resonance Imaging (MRI)    ۲. Hyperthermia    ۳. Tetrahedral    ۴. Stober



از میان روش‌های موجود برای پوشش‌دار کردن نانوذرات با سیلیکان، بیش‌تر از روش استوبر برای تولید نانوذرات مغناطیسی کپسوله شده با سیلیکان به‌شکل هسته- پوسته استفاده می‌شود؛ به‌دلیل این‌که ضخامت پوسته‌سیلیکان با تغییر غلظت TEOS به‌راحتی قابل تنظیم است [۱۶]. لو و همکارانش در سال ۲۰۰۲ نانوذرات ابرپارامغناطیس اکسید آهن را به روش استوبر با یک لایه سیلیکان پوسته‌دار کردند و سپس برای جذب چند نوع رنگ‌دانه به‌کار بردند [۱۷]. دنگ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را به روش استوبر با یک لایه سیلیکان کپسوله کردند. آن‌ها اثر شرایط مختلف از جمله نوع الکل و نسبت آب به الکل استفاده شده در پوسته‌دار کردن با سیلیکان را بررسی کردند [۱۸]. کوزمان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ نانوذرات هسته-پوسته اکسید آهن-سیلیکان را تولید و برای افزایش وضوح تصویر در MRI استفاده کردند [۱۶].

سیلیکان به‌دلیل برخی ویژگی‌ها پوششی مناسب برای پوسته‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی است:

۱. این پوسته بار منفی دارد و از طریق ممانعت از اندرکنش دوقطبی مغناطیسی با پوسته سیلیکان، باعث پایداری نانوذرات اکسید آهن می‌شود. به‌عبارت دیگر، سیلیکان که دارای بار منفی است وقتی به‌صورت پوسته اطراف نانوذره اکسید آهن را می‌پوشاند باعث می‌شود دافعه کولمبی آن‌ها به‌دلیل هم‌بار بودن نسبت به هم افزایش یابند؛ در نتیجه ذرات به هم نچسبند و در محیط‌های مایع، محلول کلونیدی پایداری را تشکیل دهند [۱۹].

۲. وجود پوشش سیلیکان روی سطح نانوذرات اکسید آهن پایداری شیمیایی آن‌ها را افزایش می‌دهد و خاصیت سمی بودن نانوذرات را از بین می‌برد و آن‌ها را برای کاربردهای بیولوژیک مناسب می‌سازد [۹].

۳. از فواید محافظت سطح با پوسته سیلیکان، ظهور گروه‌های سطحی سیانول است که می‌تواند به‌آسانی با عامل‌های جفت‌شدگی<sup>۱</sup> مختلفی که ایجاد می‌کند به شکل کووالانسی به گروه‌های عاملی خاص در نانوذرات مغناطیسی متصل شود. گروه‌های سیانول سطحی باعث می‌شوند سطح نانوذرات خاصیت حلال دوستی پیدا کنند. همچنین پیوند گروه‌های سیانول سطحی با الکل‌ها و عامل‌های جفت‌شدگی سیلان<sup>۲</sup> میزان حل‌پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد [۲]، [۴]، [۱۴]. گروه‌های سیانول روی سطح، بار الکتریکی منفی در  $\text{pH} = 3$  دارند [۴].

۴. گروه‌های سیانول سطحی باعث می‌شوند حالت معلق و کلونیدی بودن ذرات در زمانی که  $\text{pH}$  یا غلظت الکترولیت تغییر می‌کند پایدار بماند [۲۰].

۵. در پوشش‌دار کردن نانوذرات با سیلیکان، ضخامت لایه سیلیکان قابل تنظیم است [۴].

۱. Coupling Agents

۲. Silane

۶. سیلیکان در برابر حرارت مقاوم است. جاذبهٔ ثقلی کمی دارد و همچنین خواص مکانیکی خوبی دارد [۴].

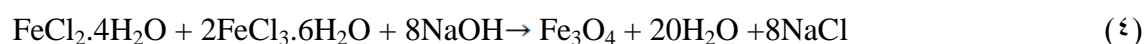
در این پژوهش از نمک‌های کلرید آهن (II و III) به‌عنوان منبع تولید‌کنندهٔ یون‌های آهن، تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به‌عنوان پیش‌ماده برای تولید پوستهٔ سیلیکان و هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل رسوب‌دهندهٔ یون‌ها استفاده شد. ابتدا با روش هم‌رسوبی و بدون استفاده از سورفکتانت، نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شدند و سپس با روش استورب که روشی غیرحرارتی است نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$  ساخته شده و بهینه مقدار TEOS گزارش شد. در نهایت ذرات مشخصه‌یابی شدند و اثر پوشش سیلیکان روی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات  $Fe_3O_4$  بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش از کلرید آهن (II) چهارآبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )، کلرید آهن (III) شش‌آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )، هیدروکسید سدیم (NaOH)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و اتانول استفاده گردید که همگی از شرکت مرک خریداری شده‌اند. آب مقطر دو بار یونیزه نیز در تمام مراحل استفاده شد.

### ساخت نانوذرات $Fe_3O_4$

نانوذرات  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی تولید گردیدند. بدین‌منظور ابتدا مقداری از کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی (با نسبت استوکیومتری ۱:۲) در مقداری آب مقطر دو بار یونیزه شده با همزن مغناطیسی حل شدند. نیم ساعت بعد از هم خوردن وقتی دمای محلول به  $70^\circ C$  رسید، محلول ۱.۵ مولار هیدروکسید سدیم به‌صورت قطره قطره به آن اضافه شد. با ورود اولین قطره رسوب سیاه رنگی مشاهده شد. بعد از اتمام محلول هیدروکسید سدیم، رسوب تشکیل شده با استفاده از یک آهن‌ریبا جمع‌آوری شده و برای جدا کردن یون‌های ترکیب نشده و دیگر ناخالصی‌ها سه بار با آب و اتانول شستشو داده شد. رسوب سیاه رنگ حاصل نانوذرات  $Fe_3O_4$  است. فرایند صورت گرفته در این آزمایش به‌صورت معادله (۴) است که چنین آمده است [۱۴]:



### ساخت نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4/SiO_2$

نانوذرات  $Fe_3O_4$  با پوشش سیلیکان بدین شرح تهیه شدند: نانوذرات  $Fe_3O_4$  تهیه شده از قسمت قبل با مقداری آب و اتانول (با نسبت استوکیومتری ۱:۳) با استفاده از همزن مکانیکی حل شدند. سپس مقدار ۱ سی سی TEOS به محلول اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. در طول این مدت دمای آب درون آلتراسونیک  $30^\circ C$  ثابت نگه داشته شد. در نهایت

رسوب تقریباً قهوه‌ای رنگ حاصل با آهن‌ربای میله‌ای جمع‌آوری شده و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد. پودر به‌دست آمده نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  است. آزمایش‌ها با مقادیر مختلف TEOS (۱.۵، ۲، ۲.۵ سی سی) تکرار و مشخصه‌یابی شدند و در انتها مقدار بهینه TEOS (۱ سی سی) گزارش شد.

## نتایج و بحث

### بررسی ساختاری

به‌منظور بررسی فازهای بلوری نمونه‌ها آنالیز XRD، با دستگاه (فیلیپس، نترلند)  $\text{PW } 1800$  و با آهنک  $1^{\circ}$  بر دقیقه در محدوده  $2\theta = 4$  تا  $90^{\circ}$  انجام شد که در آن از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) استفاده شده است. شکل ۱ الگوی پراش نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در  $2\theta \sim 30.2^{\circ}$ ،  $35.5^{\circ}$ ،  $43^{\circ}$ ،  $53.1^{\circ}$ ،  $57^{\circ}$ ،  $62.5^{\circ}$  و  $74.2^{\circ}$  متناسب با اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) است و بر اساس کارت JCPDS card No 19-0629 مربوط به ساختار مکعبی مرکز سطحی (FCC)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است و هیچ پیک اضافی که وجود ناخالصی‌ها را نشان دهد دیده نمی‌شود [۱۹]، [۲۱]. پیک ترجیحی در راستای صفحات بلوری (۳۱۱) مشاهده شده است. قابل ذکر است که  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ساختار یک اسپینل مکعبی معکوس  $\text{AB}_2\text{O}_4$  را دارد که A مکان‌های چهار وجهی<sup>۳</sup> و B مکان‌های هشت‌وجهی<sup>۴</sup> هستند. یون‌های اکسیژن در مکان‌های تنگ پکیده مکعبی قرار گرفته‌اند. نیمی از یون‌های آهن  $\text{Fe}^{3+}$  (مکان‌های چهاروجهی، یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  و نیم دیگر یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  مکان‌های هشت‌وجهی را پر کرده‌اند؛ به‌همین دلیل گاهی آن را به شکل  $\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2})\text{O}_4$  نیز بیان می‌کنند [۲۱]، [۲۲]، [۲۳]. در الگوی پراش نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  علاوه بر پیک‌های مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، پیک پهنی در  $23.8^{\circ}$  مشاهده می‌شود که مربوط به سیلیکان است و نشان می‌دهد سیلیکان به شکل آمورف ساخته شده است [۱۹]، [۲۴]. متوسط اندازه ذرات با استفاده از معادله دبای-شرر (۵) محاسبه شد:

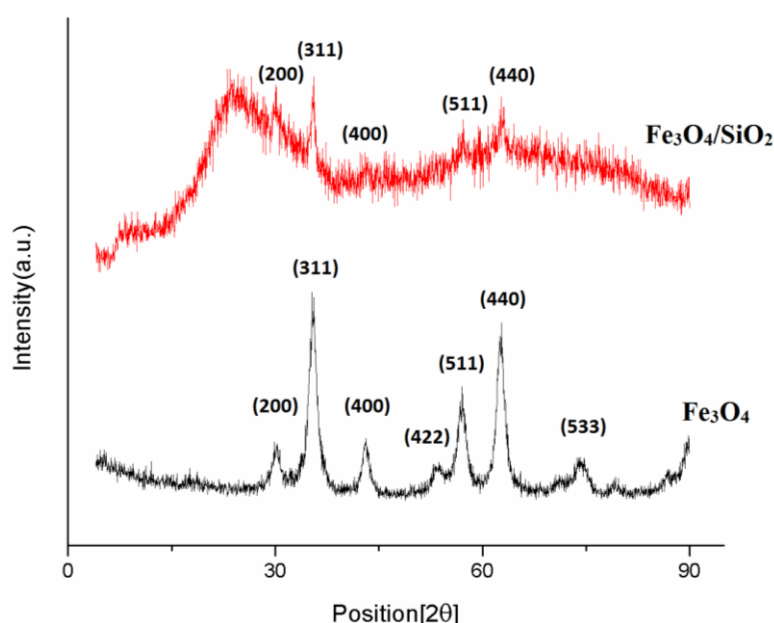
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

در این معادله K ثابت و مقدار آن برابر  $0.9$  است. D متوسط اندازه ذرات،  $\beta$  برابر پهنای کامل در نصف حداکثر ارتفاع (FWHM) و  $\theta$  نصف زاویه پراش است [۲۵]. نتایج به‌دست آمده از معادله شرر نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  به‌ترتیب  $13$  و  $21.2$  نانومتر است.

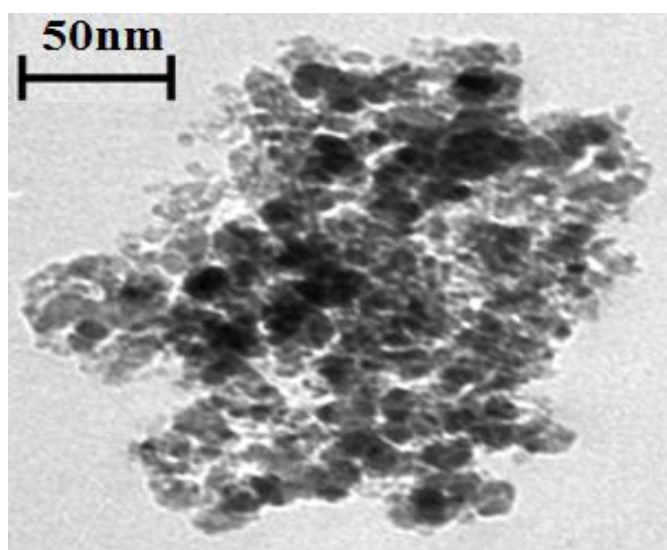
به‌منظور به‌دست آوردن اطلاعاتی در مورد مورفولوژی و اندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی<sup>۵</sup> (TEM)، مدل (نترلند، ۱۰ CM فیلیپس) و با ولتاژ  $100 \text{ KV}$  استفاده شد. تقریباً  $0.2$  گرم پودر نانوذرات در  $15$  میلی‌لیتر اتانول ریخته شد و به‌مدت نیم ساعت درون اولتراسونیک قرار داده شد تا حل شود،

۱. Philips, Netherland      ۲. Cubic Inverse Spinel      ۳. Tetrahedral      ۴. Octahedral  
۵. Transmission Electron Microscopy

سپس محلول حاوی نانوذرات پراکنده شده در اتانول روی پایه‌های کربنی ریخته و به درون میکروسکوپ منتقل شد. شکل ۲ شکل‌گیری ساختار هسته-پوسته نانوذرات  $Fe_3O_4/SiO_2$  را به‌وضوح نشان می‌دهد. نانوذرات  $Fe_3O_4$  دارای جذب الکترونی بیشتری نسبت به سیلیکان هستند. به‌همین علت، نانوذرات  $Fe_3O_4$  در تصویر تیره‌تر از لایه‌های سیلیکان مشاهده می‌شوند [۲۶]. تصویر TEM نشان می‌دهد نانوذرات هسته-پوسته ساخته شده تقریباً کروی هستند. با توجه به شکل، اندازه متوسط بیش‌تر ذرات ۲۰ نانومتر است که قابل مقایسه با نتایج به‌دست آمده از رابطه شرر است. پوشش‌دهی نانوذرات  $Fe_3O_4$  با سیلیکان باعث از بین بردن سمیت نانوذرات  $Fe_3O_4$  می‌شود که در کاربردهای بیولوژیک مانند حامل‌های دارو و ژن، گرمادرمانی موضعی و کاربرد به عنوان عامل هم‌گرایی MRI بسیار مهم است.

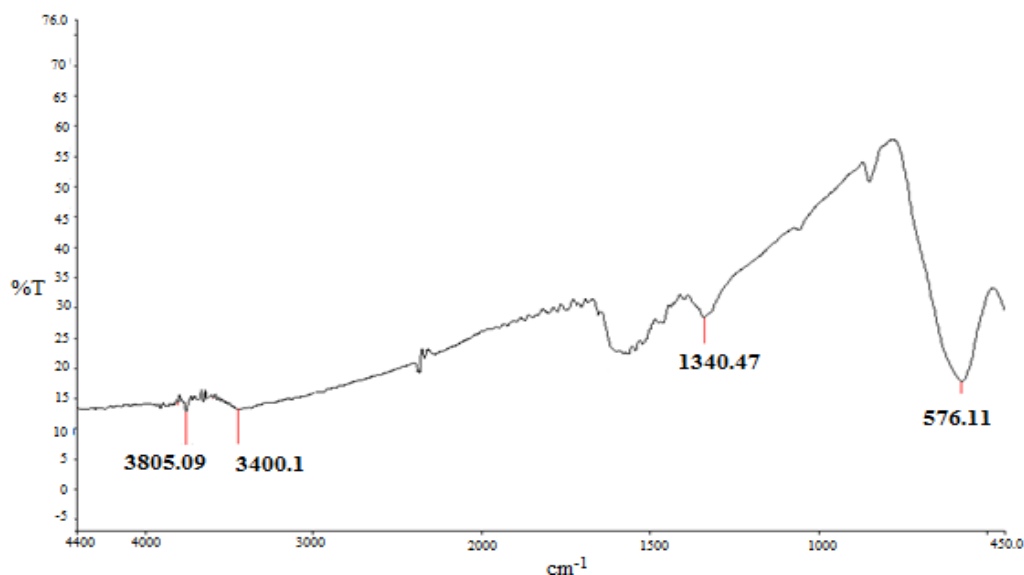


شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$

طیف‌سنجی تبدیل فوریه امواج مادون قرمز<sup>۱</sup> آنالیزی مفید برای بررسی گروه‌های عاملی سطحی نانوذرات است، بدین منظور از دستگاه FTIR مدل نیکولت مگنا<sup>۲</sup> استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR نانوذرات ساخته شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را قبل از پوشش‌دهی با سیلیکان نشان می‌دهد. پیک موجود در  $571.11\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی<sup>۳</sup>  $\text{Fe-O}$  است که پیک اختصاصی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است [۲۷]. حضور این پیک نشان می‌دهد که ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تشکیل شده است و این با نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی XRD مطابقت دارد. پیک موجود در  $1340.47\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی<sup>۴</sup> گروه  $\text{-OH}$  جذب شده به‌وسیله نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است که با پیوند هیدروژنی متصل شده‌اند [۲۸]. پیک‌هایی که در ناحیه  $3400.1\text{cm}^{-1}$  تا  $3805.09\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند مربوط به ارتعاشات کششی متقارن<sup>۵</sup> ( $\text{V}_s$ ) و نامتقارن ( $\text{V}_{as}$ ) گروه‌های  $\text{-OH}$  جذب شده به‌وسیله نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  هستند [۵]. شکل ۴ طیف FTIR نانوذرات ساخته شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در  $467.33\text{cm}^{-1}$  و  $802.66\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن  $\text{Si-O-Si}$  و پیک موجود در  $576.11\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات نامتقارن  $\text{Si-O-Si}$  است [۲۹]، [۳۰]. پیک مشاهده شده در  $576.11\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Fe-O}$  [۳۱] و در  $966.78\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Si-OH}$  موجود است که به همراه پیک‌های  $\text{Si-O-Si}$  وجود سیلیکان را تأیید می‌کند. پیک‌هایی که در  $1655.06\text{cm}^{-1}$  و  $3504.4\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند، به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی آب و گروه‌های هیدروکسیل موجودند [۲۹].



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

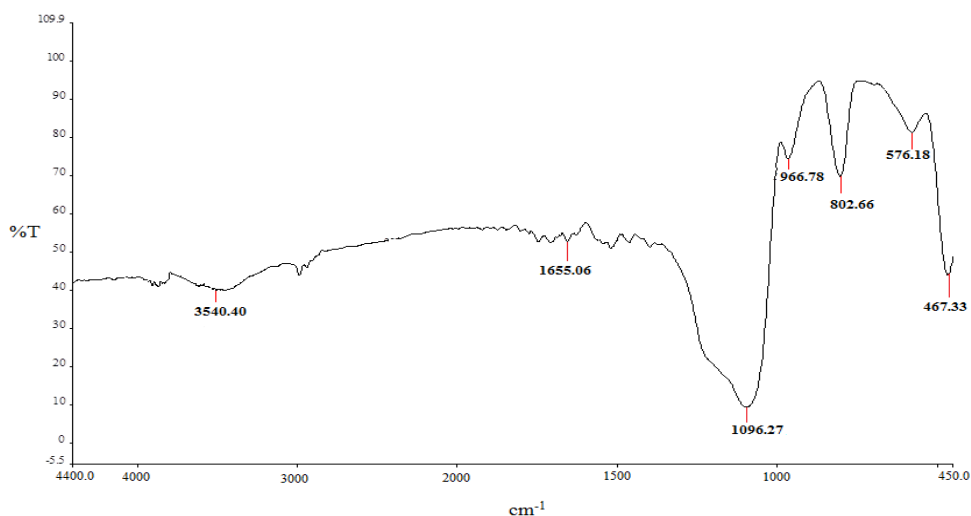
۱. Nicolet magna, IR 560, USA

۲. Furrier Transform Infra Red (FTIR)

۳. Stretching vibration

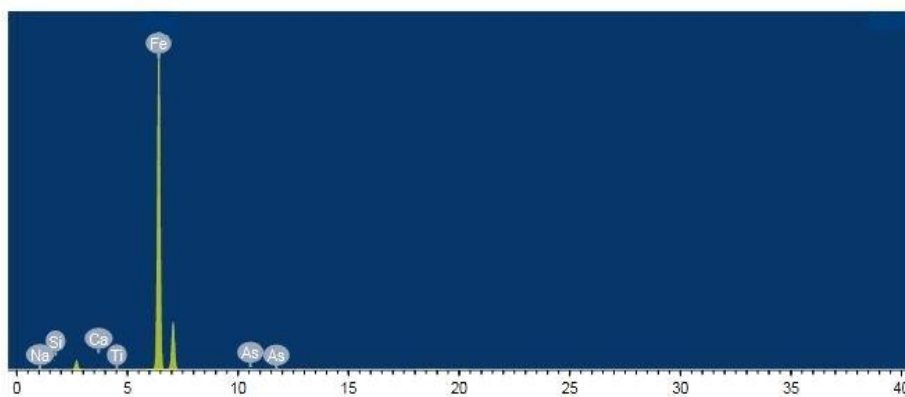
۴. Bending vibrations

۵. Symmetry Stretching Vibration

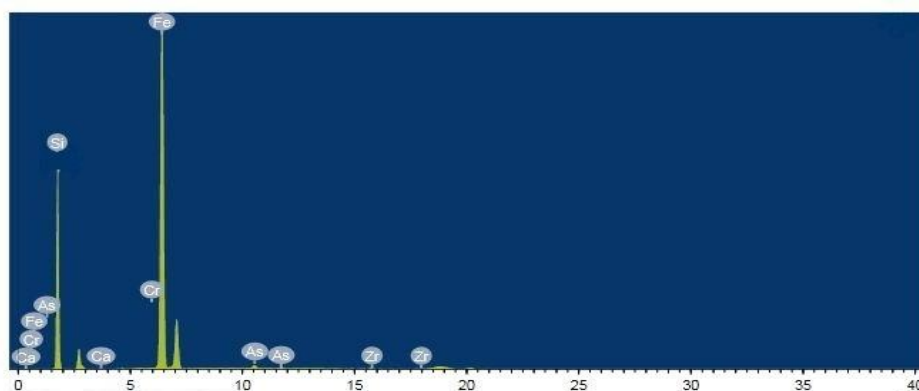


شکل ۴. طیف FTIR نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) روشی تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود. شکل ۵ مربوط به طیف EDX نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است که تنها پیک بلند مربوط به عنصر آهن دیده می‌شود. شکل ۶ مربوط به طیف EDX نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  است. در این شکل علاوه بر پیک آهن، پیک مربوط به عنصر سیلیکان نیز دیده می‌شود که بیانگر حضور این عنصر در ترکیب نانوذرات است که با نتایج حاصل از XRD، TEM و FTIR در توافق است.



شکل ۵. طیف EDX نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۶. طیف EDX نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$



## بررسی مغناطیسی

در نانوذرات مغناطیسی، خواص مغناطیسی خصوصاً مغناطش اشباع<sup>۱</sup> ( $M_S$ ) و میدان وادارندگی<sup>۲</sup> ( $H_C$ ) شدیداً به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد. خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطومتر<sup>۳</sup> (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰- اورستد در دمای اتاق ارتعاش پیدا کردند. چنان‌که در شکل ۷ دیده می‌شود در چرخهٔ پس‌ماند نانوذرات  $Fe_3O_4$  قبل از پوشش‌دهی، مغناطش اشباع ۴۹ emu/g و میدان وادارندگی ۳۷ Oe است و بیان‌گر آنست که نانوذرات  $Fe_3O_4$  فرومغناطیس نرم شده‌اند. مواد مغناطیسی بر اساس مقدار  $H_C$  ایی که دارند به دو دستهٔ سخت و نرم تقسیم می‌شوند. مواد مغناطیسی نرم  $H_C$  کم و مواد مغناطیسی سخت  $H_C$  زیادی دارند. مواد فرومغناطیس از حوزه‌هایی تشکیل شده‌اند که مرز میان حوزه‌ها با دیواره‌هایی که ضخامت دارند جدا شده‌اند. این مواد در نبود میدان مغناطیسی خارجی و در دمای اتاق خاصیت مغناطیسی ندارند و وقتی تحت تأثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند گشتاور دو قطبی مغناطیسی حوزه‌های مختلف تغییر جهت داده و در راستای میدان جهت‌گیری می‌کنند. دیوارهٔ حوزه‌ها نیز ضخامت دارند و قسمتی از تغییر گشتاورهای دوقطبی در دیواره‌ها اتفاق می‌افتد. با حذف میدان مغناطیسی دوقطبی‌ها به حالت اولیهٔ خود برمی‌گردند و چون تغییر جهت در دیواره‌ها نیز صورت می‌گیرد با مقداری تأخیر همراه است. در مواد مغناطیسی نرم این تأخیر کمتر و در مواد سخت بیشتر است. کم بودن تأخیر و  $M_S$  بزرگ در مواد مغناطیسی نرم آن‌ها را برای کاربردهای بیولوژیک مناسب ساخته و همچنین بالا بودن تأخیر در مواد مغناطیسی سخت آن‌ها را برای ثبت اطلاعات به طریق مغناطیسی مناسب ساخته است. در مواد فرومغناطیس یک شعاع بحرانی به نام شعاع تک حوزه<sup>۴</sup> ( $R_{SD}$ ) وجود دارد. ذراتی با اندازهٔ بیش‌تر از  $R_{SD}$  چند حوزه و ذراتی با سایز کمتر تک‌حوزه هستند. اندازهٔ  $R_{SD}$  برای مواد مختلف متفاوت است. برای نانوذرات اکسید آهن تقریباً کمتر از ۲۰ نانومتر و برای نانوذرات آهن کمتر از ۱۰ نانومتر است [۲۲]. بنا براین با توجه به اندازهٔ نانوذرات  $Fe_3O_4$  ساخته شده که از TEM و XRD به‌دست آمده، این نانوذرات تک‌حوزه هستند. مغناطش اشباع نانوذرات  $Fe_3O_4$  به‌دست آمده در دمای اتاق کمتر از مقدار آن در حالت توده‌ای (۹۸ emu/g) است [۳۲]. این کاهش در مغناطش از شکل کپه‌ای به نانو ناشی از افزایش سطح به حجم و بی‌نظمی سطحی یا چرخش اسپینی در سطح نانوذرات است [۳۳]. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع نانوذرات  $Fe_3O_4$  بعد از پوشش‌دهی با سیلیکان از ۴۵ emu/g به ۸ emu/g کاهش یافته است که این افت  $M_S$  مربوط به وجود پوستهٔ غیرمغناطیسی سیلیکان روی نانوذرات فرومغناطیسی هسته، اندرکنش میان هسته‌های  $Fe_3O_4$  با پوستهٔ سیلیکان و اثرات سطحی است که باعث تغییر و بی‌نظمی اسپینی در سطح شده‌اند. همچنین این افت شدید مؤید آن است که سطح نانوذرات  $Fe_3O_4$  به‌طور کامل با سیلیکان پوشیده شده است و این

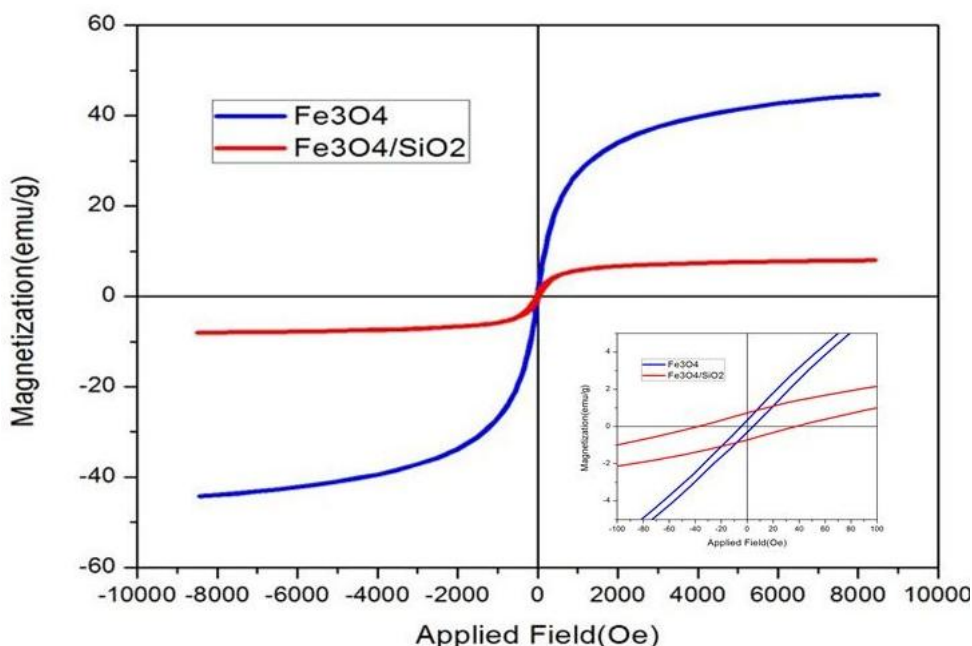
۱. Saturation Magnetization

۲. Coercive Force

۳. Vibrating Sample Magnetometer

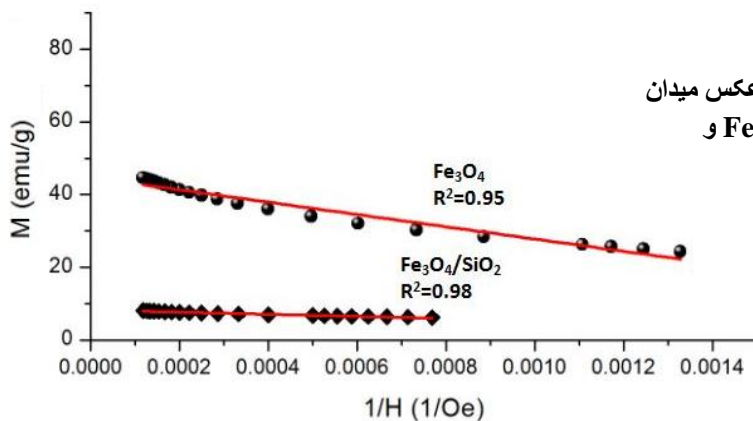
۴. Single Domain Radius

ذرات برای کاربردهای بیولوژیک مطلوب هستند. چنان‌که در شکل مشاهده می‌شود وادارندگی نانوذرات اکسید آهن ۴Oe است که بعد از پوشش‌دهی با یک لایه سیلیکان به ۳۸Oe افزایش یافته است. این تغییر از آن‌جا ناشی می‌شود که وادارندگی به عوامل ساختاری زیادی از جمله تنش‌های درونی، جهت‌گیری بلورها، وجود نواقص در ساختار شبکه بلوری، شکل و اندازه نانوذرات بسیار حساس است.



شکل ۷. چرخه پس‌ماند نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$

برای محاسبه دقیق مغناطش اشباع، در شکل ۸ نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان در گستره میدان‌های بزرگ رسم و با برون‌یابی آن‌ها مغناطش اشباع محاسبه شد. عرض از مبدأ این خطوط بیان‌گر مغناطش اشباع است که برای نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$  به ترتیب مقدار ۴۴.۷ و ۸.۲ emu/g را نشان می‌دهد. همچنین شیب این خطوط، پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات را نشان می‌دهد. پارامتر  $R^2$  بیان‌گر برازش مقادیر تجربی با خط انطباق داده شده است. چنان‌که در شکل مشاهده می‌شود، از آن‌جا که مقادیر  $R^2$  برای نانوذرات  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4/SiO_2$  بسیار نزدیک به یک است، بیان‌گر آن است که داده‌های به‌دست آمده از برون‌یابی از دقت بسیاری برخوردار است.



شکل ۸. نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان در میدان‌های بزرگ برای نانوذرات  $Fe_3O_4$  و نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی و بدون استفاده از سورفکتانت ساخته شدند. سپس نانوذرات  $Fe_3O_4$  با روش غیرحرارتی استویر با یک لایه سیلیکان به صورت آمورف و بدون استفاده از اتصال‌دهنده‌ها پوشش‌دهی شده و نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4/SiO_2$  ساخته شدند. نانوذرات تک‌حوزه است و مغناطش اشباع نانوذرات  $Fe_3O_4$  بعد از پوشش‌دهی با سیلیکان افت کرده است. کاهش مغناطش به علت اثرات سطحی، بی‌نظمی اسپینی سطحی و اندرکنش میان هسته‌های  $Fe_3O_4$  و پوسته سیلیکان است و نشان‌دهنده آنست که نانوذرات  $Fe_3O_4$  به‌طور کامل با سیلیکان پوشش‌دهی شدند که این خاصیت باعث کاهش و یا از بین بردن سمیت نانوذرات  $Fe_3O_4$  شده و آن‌ها را برای کاربردهای بیولوژیک مناسب می‌سازد.

## قدردانی

نویسندگان از دانشگاه گیلان که امکانات لازم برای اجرای این پروژه را فراهم ساختند تشکر می‌کنند.

## منابع

1. S. P. Gubin, Yu A Koksharov, G. B. Khomutov, G Yu Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", Russian Chemical Reviews, 74 (2005) 489-520.
2. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, "Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications", J. Iran. Chem. Soc., 7 (2010) 1-37.
3. C. C. Hua, S. Zakaria, R. Farahiyani, T. K. Liew, K. L. Nguyen, M. Abdullah, S. Ahmad, "Size-controlled synthesis and characterization of  $Fe_3O_4$  nanoparticles by chemical co-precipitation method", Sains Malaysiana, 37 (2008) 389-394.
4. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, V. L. Els, R. Muller, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterization, and biological Applications", Chem. Rev, 108(2008) 2064-2110.
5. S. Zhanga, N. Hongyun, H. Zhengjun, C. Yaqi, S. Yali, "Preparation of carbon coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples", Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 4757-4764.

6. J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu, "One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core-shell nanoparticles with tunable sizes", *Nanotechnology*, 23 (2012) 165601-165609.
7. P. K. Chul, F. Wang, S. Morimoto, M. Fujishige, A. Morisako, X. Liu, Y. J. Kim, Y. C. Jung, I. Y. Jang, M. Endo, "One-pot synthesis of iron oxide-carbon core-shell particles in supercritical water", *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1443-1450.
8. X. W. Wei, G. X. Zhu, C. J. Xia, Y. Yin, "A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon", *Nanotechnology*, 17 (2006) 4307-4311.
9. A. J. Gupta, M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials Rev*, 26 (2005) 3995-4021.
10. C. Sun a, J. S. H. Lee b, M. Zhang, "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*", 60(2008) 1252-1265.
11. C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, "Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63 (2011) 789-808.
12. Y. Shi, "Superparamagnetic Nanoparticles for Magnetic resonance imaging (MRI) diagnosis, School of Chemical Engineering The University of Adelaide", MS Thesis (2006).
13. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, "Control growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci*, 26 (1968) 62-69.
14. A. Bumb, M. W. Brechbiel, P. L. Choyke, L. Fugger, A. Eggeman, D. Prabhakaran, J. Hutchinson, J. P. Dobson, "Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles thinly coated with silica", *Nanotech*, 19 (2008) 335601-335607.
15. G. H. Bogush, C. F. Zukoshi, "Studies of the kinetic of the precipitation of the uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon", *alkoxides Journal of Colloid and Interface Science*, 142 (1991) 1-18.
16. A. Kunzmann, B. Andersson, C. Vogt, N. Feliu, F. Ye, S. Gabrielsson, M. S. Toprak, T. Buerki-Thurnher, S. Laurent, M. Vahter, H. Krug, M. Muhammed, A. Scheynius, B. Fadeel, "Efficient internalization of silica-coated iron oxide nanoparticles of different sizes by primary human macrophages and dendritic cells", *Toxicol Appl Pharmacol*, 253 (2011) 81-93.
17. Y. Lu, Y. Yin, T. B. Mayers, Y. Xia, "Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach", *Nano Letters*, 2 (2002) 183-186.

18. H. Y. Deng, C. C. Wang, H. J. Hu, L. W. Yang, K. S. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 262 (2005) 87-93.
19. X. Peng, Y. Wang, X. Tang, W. Liu, "Functionalized magnetic core shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for Hg(II)", *Dyes and Pigments*, 91 (2011) 26-32.
20. M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, "Recent advance Engineering of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical application", *J. Chem. Soc.*, 7 (2010) 1-27.
21. S. Duhan<sup>1</sup> and S. Devi, "Synthesis and structural characterization of iron oxide-silica nanocomposites prepared by the sol gel method", *International Journal of Electronics Engineering*, 2 (2010) 89-92.
22. S. P. Gubin, "Magnetic nanoparticle", Weinheim (2007).
23. M. Chirita, I. Grozescu, " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications", *Chem., Bull. POLITEHNICA Univ. Timisoara*, 54 (68) (2009) 1-8.
24. C. Caparrós, M. Benelmekki, P. M. Martins, E. Xuriguera, C. J. R. Silva, Ll. M. Martinez, S. Lanceros-Méndez, "Hydrothermal assisted synthesis of iron oxide-based magnetic silica spheres and their performance in magnetophoretic water purification", *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2012) 510-517.
25. S. S. Lin, Q. Pan, F. Yang, K. Huang, X. Wang, D. He, "Synthesis of core-shell  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hollow micro-spheres by a simple two-step process", *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (2009) 876-879.
26. B. Zhang, J. Zhang, F. Chen, "Preparation and characterization of manetic  $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts by a sol-gel method", *Chemesistry and Material Science*, 34 (2007) 375-380.
27. J. Meng, C. Shi, B. Wei, W. Yu, C. Deng, X. Zhang, "Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{PANI}$  magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 2841-2847.

28. H. Xia, B. Cui, J. Zhou, L. Zhang, J. Zhang, X. Guo, H. Guo, "Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag nanocomposites and their antibacterial performance", *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9397-9402.
29. S. Thomas, D. Sakthikumar, P. A. Joy, Y. Yoshida, M. R. Anantharaman, "Optically transparent magnetic nanocomposites based on encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in a sol-gel silica network", *Nanotechnology*, 17 (2006) 5565-5572.
30. C. Vogt, M. S. Toprak, M. Muhammed, S. Laurent, J. L. Bridot, R. N. Muller, "High quality and tuneable silica shell-magnetic core nanoparticles", *J Nanopart Res*, 12 (2010) 1137-1147.
31. T. T. Baby, S. Ramaprabhu, "SiO<sub>2</sub> coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotube based amperometric glucose biosensor", *Talanta*, 80 (2010) 2016-2022.
32. D. H. Han, J. P. Wang and H. L. Luo, "Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferromagnetic particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*", 136 (1994) 176-182.
33. C. R. Lin, Y. M. Chu, "Magnetic properties of magnetic nanoparticles by mechanical reaction", *Materials Letter*, 60 (2006) 147-450.