تاریخ چاپ پاییز ۱۳۹۲

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 اشعهٔ ایکس نشان‌دهندهٔ تشکیل فاز خالص Fe_3O_4 است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی نشان می‌دهد ساختار هسته-پوسته تشکیل شده و میانگین اندازهٔ ذرات ۲۰ نانومتر است. آنالیز مغناطیس‌سنجی نشان می‌دهد مقدار مغناطش اشباع نانوذرات Fe_3O_4 بعد از پوشش دهی با سیلیکان کاهش یافته است.

مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعهٔ شاخه‌های مختلف علوم در ابعاد بسیار ریز- مانند نانو- باعث پیش‌رفته‌تر شدن سطح تحقیقات و گرایش محققان به‌حیطهٔ نانوتکنولوژی 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 نانوساختاری خواص مغناطیسی آن‌هاست. از سوی دیگر تغییر شاخص‌هایی مانند شکل، اندازهٔ نانوذرات و طریقهٔ 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
دریافت ۹۱/۹/۲٦ پذیرش ۹۱/۱۲/۸
*نویسنده مسئول saber@guilan.ac.ir

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

مغناطیسی متفاوت ایجاد کنند [۱]. روش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات مغناطیسی وجود دارد: روش شیمیایی مرطوب، هم‌رسوبی، میکروامولسیون، رسوب الکتروشیمیایی بخار، تجزیهٔ گرمایی، کاهش فاز مایع، سل-ژل، هیدروترمال [۲] که از میان این روش‌ها، هم‌رسوبی که نسبت به بقیهٔ روش‌ها ساده‌تر و پرمحصول‌تر است و نیاز به امکانات آزمایشگاهی پیش‌رفته‌ای ندارد، امروزه مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته است [۳]. با کاهش اندازهٔ نانوذرات اکسید آهن، نسبت سطح به حجم زیاد می‌شود و در نتیجهٔ واکنش‌پذیری آن‌ها افزایش یافته و خواص مغناطیسی آن‌ها بیشتر تحت تأثیر سطح قرار می‌گیرد. بنا بر این نانوذرات اکسید آهن از اکسید آهن کپه‌ای واکنش پذیرترند و به‌همین 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 به‌هم چسبیدن و کلوخه شدن جلوگیری می‌کند [۴]. نانوذرات هسته-پوسته به دو روش تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای ساخته می‌شوند. در روش دومرحله‌ای ابتدا نانوذرات هسته ساخته شده و در مرحلهٔ بعد لایه‌ای پوششی روی آن‌ها ایجاد می‌شود [۵] اما در روش تک‌مرحله‌ای نانوذرات هسته با لایهٔ پوششی در یک زمان تشکیل می‌شوند. هریک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند [۶]، [۷]. در روش دومرحله‌ای امکان کنترل اندازهٔ نانو ذرات هسته و قطر لایهٔ پوششی بیش‌تر است [۸]. دستهٔ زیادی از مواد شامل پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای آلی مصنوعی، مواد غیرآلی مانند کربوهیدرات‌ها، پلی اتیلن گلیگول، 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 لیگاندهای 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[۱] [۱۰]، گرمادرمانی موضعی[۲] [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 SiO_2، سیلیکان می‌گویند. سیلیکان مختصهٔ فضایی چهاروجهی[۳] 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[۴]، 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 $Si(OC_2H_5)_4$ که متداول‌ترین آلکوکسی سیلان است به‌عنوان پیش ماده برای تولید سیلیکان استفاده کردند. روش استوبر شامل واکنش‌های هیدرولیز یک مادهٔ آلکوکسی سیلان، تغلیظ الکل و آب است که به‌ترتیب با معادلات (۱)، (۲) و (۳) بدین‌صورت نشان داده می‌شود [۱۴]، [۱۵]:

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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

$$\equiv Si–OR + H_2O \leftrightarrow \equiv Si–OH + ROH \quad (۱)$$

$$\equiv Si–OR+ \equiv Si–OH \leftrightarrow \equiv Si–O–Si \equiv +ROH \quad (۲)$$

$$\equiv Si–OH+ \equiv Si–OH \leftrightarrow \equiv Si–O–Si \equiv +H_2O \quad (۳)$$

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 پوستهٔسیلیکان 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 لایهٔ سیلیکان پوسته‌دار کردند و سپس برای جذب چند نوع رنگ‌دانه به‌کار بردند [۱۷]. دنگ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ نانوذرات Fe_3O_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]. کونزمان 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 پوستهٔ 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 دافعهٔ کولمبی آن‌ها به‌دلیل هم‌بار بودن نسبت به‌هم افزایش یابند؛ در نتیجه ذرات به‌هم نچسبند و در محیط های مایع، محلول کلوئیدی 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 پوستهٔ سیلیکان، ظهور گروه‌های سطحی سیانول است که می‌تواند به‌آسانی با عامل‌های جفت‌شدگی[۱] مختلفی که ایجاد می‌کند به شکل کووالانسی به گروه‌های عاملی خاص در نانوذرات مغناطیسی متصل شود. گروه‌های سیانول سطحی باعث می‌شوند سطح نانوذرات خاصیت حلّال دوستی پیدا کنند. هم‌چنین پیوند گروه‌های سیانول سطحی با الکل‌ها و عامل‌های جفت‌شدگی سیلان[۲] میزان حل‌پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد [۲]، [۴]، [۱۴]. گروه‌های سیانول روی سطح، بار الکتریکی منفی در pH= ۳ دارند [۴].

۴. گروه‌های سیانول سطحی باعث می‌شوند حالت معلق و کلوئیدی بودن ذرات در زمانی‌که pH یا غلظت الکترولیت تغییر می‌کند پایدار بماند [۲۰].

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

۱. Coupling Agents ۲. Silane

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

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 تولید کنندهٔ یون‌های آهن، تتراتیل 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 استوبر 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 ($FeCl_2.4H_2O$)، کلرید آهن (III) شش‌آبه ($FeCl_3.6H_2O$)، 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 به‌روش هم‌رسوبی تولید گردیدند. بدین‌منظور ابتدا مقداری از کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی (با نسبت استوکیومتری ۲:۱) 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 آهن‌ربا 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 معادلهٔ (۴) است که چنین آمده است [۱۴]:

$$FeCl_2.4H_2O + 2FeCl_3.6H_2O + 8NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 20H_2O + 8NaCl \qquad (٤)$$

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 ۳:۱) با استفاده از همزن مکانیکی حل شدند. سپس مقدار ۱ سی سی TEOS به محلول اضافه شد و به‌مدت ۱۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. در طول این مدت دمای آب درون آلتراسونیک $30^{\circ}C$ ثابت نگه داشته شد. در نهایت

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

رسوب تقریباً قهوه‌ای رنگ حاصل با آهن‌ربای میله‌ای جمع‌آوری شده و در دمای ۶۰°C خشک شد. پودر به‌دست آمده نانوذرات هسته-پوسته Fe_3O_4/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)[۱] PW ۱۸۰۰ و با آهنگ ۱° بر دقیقه در محدودهٔ ۴ = ۲θ تا ۹۰° انجام شد که در آن از تابش $Cu\text{-}K_\alpha$ (λ= 0.154 nm) استفاده شده است. شکل ۱ الگوی پراش نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در ۲θ~ ۳۰.۲°، ۳۵.۵°، ۴۳°، ۵۳.۱°، ۵۷°، ۶۲.۵° و ۷۴.۲° 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)، Fe_3O_4 است و هیچ پیک اضافه‌ای که وجود ناخالصی‌ها را نشان دهد دیده نمی‌شود [۱۹]، [۲۱]. پیک ترجیحی در راستای صفحات بلوری (۳۱۱) مشاهده شده است. قابل ذکر است که Fe_3O_4 ساختار یک اسپینل مکعبی معکوس[۲] AB_2O_4 را دارد که A مکان‌های چهار وجهی[۳] و B مکان‌های هشت‌وجهی[۴] هستند. یون‌های اکسیژن در مکان‌های تنگ پکیده مکعبی قرار گرفته‌اند. نیمی از یون‌های آهن ۳+(Fe^{3+}) مکان‌های چهاروجهی، یون‌های Fe^{2+} و نیم دیگر یون‌های Fe^{3+} مکان‌های هشت‌وجهی را پر کرده‌اند؛ به‌همین دلیل گاهی آن را به شکل $Fe^{+3}(Fe^{+3}Fe^{+2})\ O_4^{-2}$ نیز بیان می‌کنند [۲۱]، [۲۲]، [۲۳]. در الگوی پراش نانوذرات Fe_3O_4/SiO_2 علاوه بر پیک‌های مربوط به Fe_3O_4، پیک پهنی در ۲۳.۸° مشاهده می‌شود که مربوط به سیلیکان است و نشان می‌دهد سیلیکان به شکل آمورف ساخته شده است [۱۹]، [۲۴]. متوسط اندازهٔ ذرات با استفاده از معادله دبای-شرر (۵) محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۵)$$

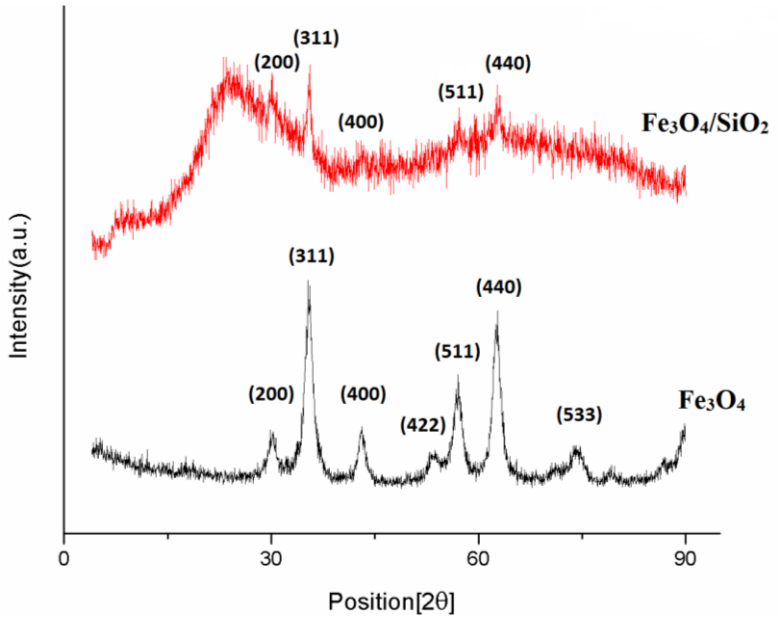
در این معادله K ثابت و مقدار آن برابر ۰/۹ است. D متوسط اندازهٔ ذرات، β برابر پهنای کامل در نصف حداکثر ارتفاع (FWHM) و θ نصف زاویهٔ پراش است [۲۵]. نتایج به‌دست آمده از معادلهٔ شرر نشان می‌دهد که اندازهٔ نانوذرات Fe_3O_4 و Fe_3O_4/SiO_2 به‌ترتیب ۱۳ و ۲۱.۲ نانومتر است.

به‌منظور به‌دست آوردن اطلاعاتی در مورد مورفولوژی و اندازهٔ نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی[۵] (TEM)، مدل (نترلند، ۱۰ CM فیلیپس) و با ولتاژ ۱۰۰KV استفاده شد. تقریباً ۰/۲ گرم پودر نانوذرات در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول ریخته شد و به‌مدت نیم ساعت درون اولتراسونیک قرار داده شد تا حل شود،

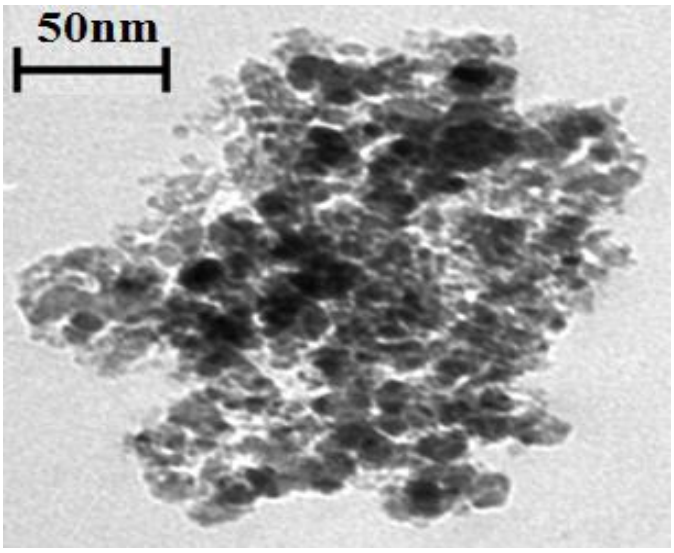
۱. Philips, Netherland ۲. Cubic Inverse Spinel ۳. Tetrahedral ۴. Octahedral
۵ . Transmission Electron Microscopy

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

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، اندازهٔ متوسط بیش‌تر ذرات ۲۰ نانومتر است که قابل مقایسه با نتایج به‌دست آمده از رابطهٔ شرر است. پوشش دهی 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.



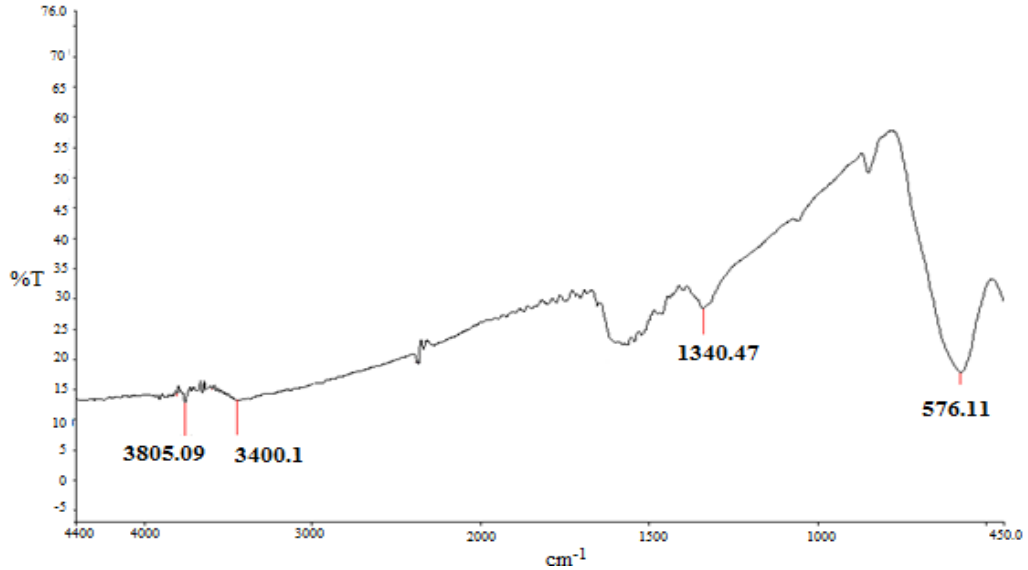
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات Fe_3O_4 و نانوذرات هسته-پوسته Fe_3O_4/SiO_2



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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

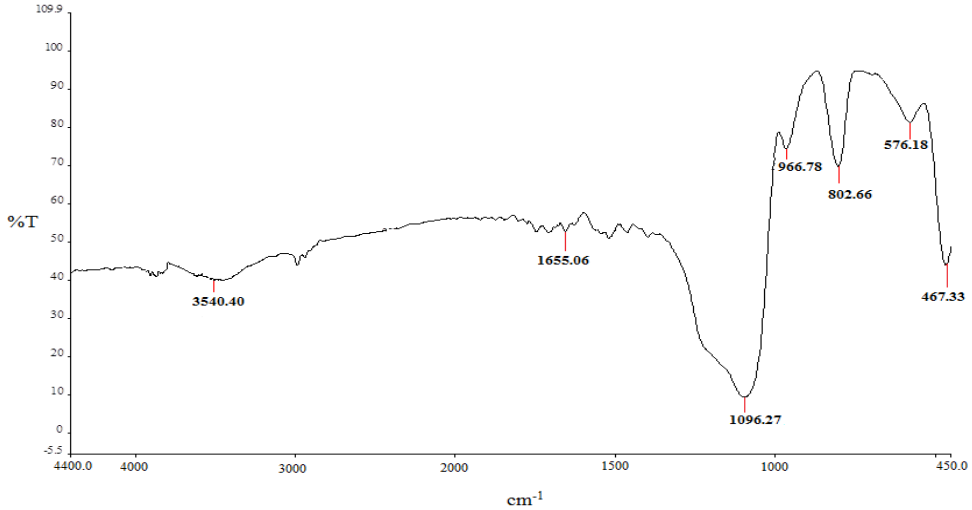
طیف‌سنجی تبدیل فوریه امواج مادون قرمز[۱] آنالیزی مفید برای بررسی گروه‌های عاملی سطحی نانوذرات است، بدین منظور از دستگاه FTIR مدل نیکولت مگنا[۲] استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR نانوذرات ساخته شده Fe_3O_4 را قبل از پوشش‌دهی با سیلیکان نشان می‌دهد. پیک موجود در $571.11 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی[۳] Fe-O است که پیک اختصاصی Fe_3O_4 است [۲۷]. حضور این پیک نشان می‌دهد که ساختار Fe_3O_4 تشکیل شده است و این با نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی XRD مطابقت دارد. پیک موجود در cm^{-1} ۱۳۴۰.۴۷ مربوط به ارتعاشات خمشی[۴] گروه OH- جذب شده به‌وسیله نانوذرات Fe_3O_4 است که با پیوند هیدروژنی متصل شده‌اند [۲۸]. پیک‌هایی که در ناحیهٔ $3400.1 cm^{-1}$ تا $3805.09 cm^{-1}$ مشاهده می‌شوند مربوط به ارتعاشات کششی متقارن[۵] (V_s) و نامتقارن (V_{as}) گروه‌های OH- جذب شده به‌وسیلهٔ نانوذرات Fe_3O_4 هستند [۵]. شکل ۴ طیف FTIR نانوذرات ساخته شده Fe_3O_4/SiO_2 را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در $467.33 cm^{-1}$ و $802.66 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si و پیک موجود در cm^{-1} ۱۰۹۶.۲۷ مربوط به ارتعاشات نامتقارن Si-O-Si است [۲۹]، [۳۰]. پیک مشاهده شده در $576.18 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O [۳۱] و در $966.78 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Si-OH موجود است که به همراه پیک‌های Si-O-Si وجود سیلیکان را تأیید می‌کند. پیک‌هایی که در $1655.06 cm^{-1}$ و ۳۵۰۴.۴ مشاهده می‌شوند، به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی آب و گروه‌های هیدروکسیل موجودند [۲۹].



شکل۳. طیف FTIR نانوذرات Fe_3O_4

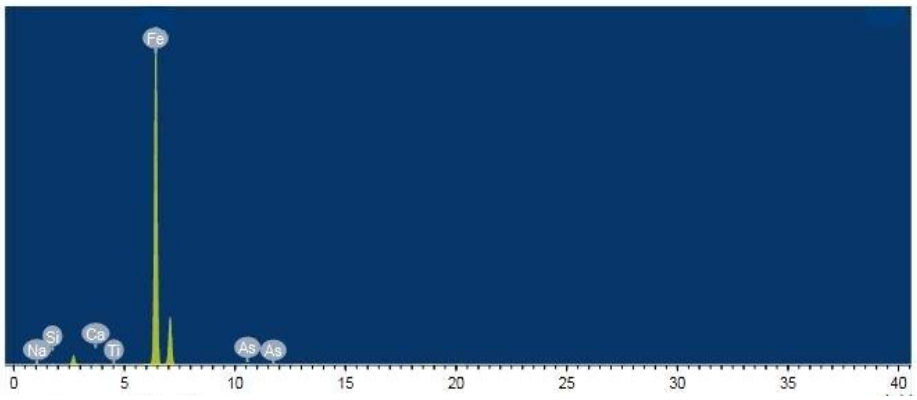
۱. Nicolet magna, IR 560, USA ۲. Furrier Transform Infra Red (FTIR)
۳. Stretching vibration ۴. Bending vibrations ۵. Symmetry Stretching Vibration

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

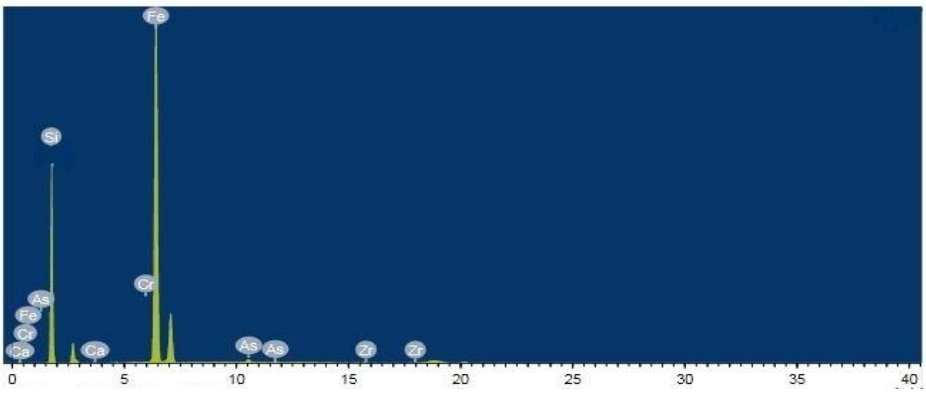


شکل۴. طیف FTIR نانوذرات هسته- پوسته Fe_3O_4/SiO_2

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 Fe_3O_4 است که تنها پیک بلند مربوط به عنصر آهن دیده می‌شود. شکل ۶ مربوط به طیف EDX نانوذرات هسته-پوسته Fe_3O_4/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 Fe_3O_4



شکل۶. طیف EDX نانوذرات هسته-پوسته Fe_3O_4/SiO_2

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

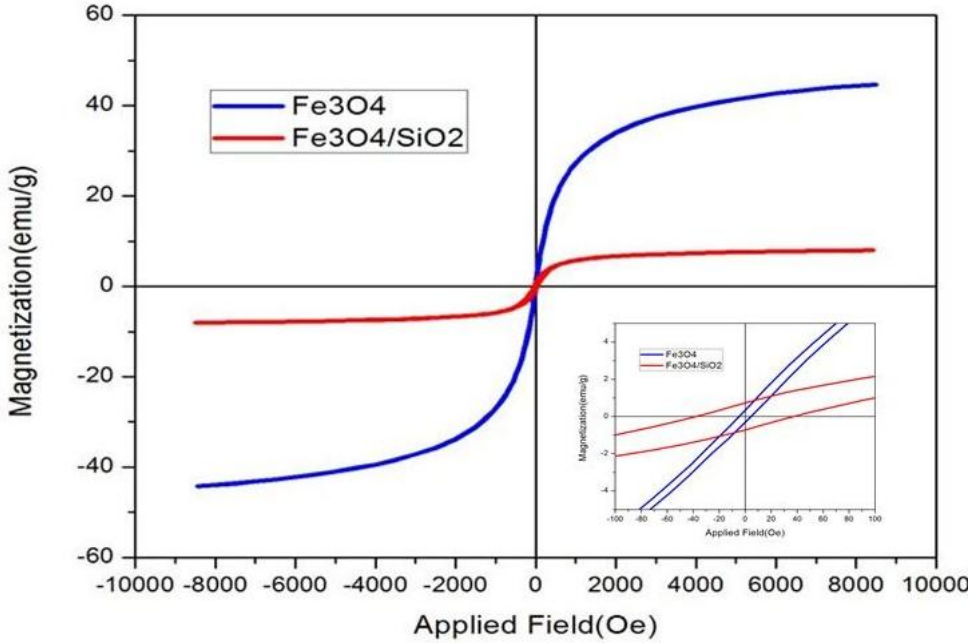
بررسی مغناطیسی

در نانوذرات مغناطیسی، خواص مغناطیسی خصوصاً مغناطش اشباع[۱] (M_S) و میدان وادارندگی[۲] (H_C) شدیداً به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد. خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطومتر[۳] (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی۱۰۰۰۰ 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 ۴۹emu/g و میدان وادارندگی ۳۷Oe 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[۴] (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 (۹۸emu/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 ۴۵emu/g به ۸emu/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

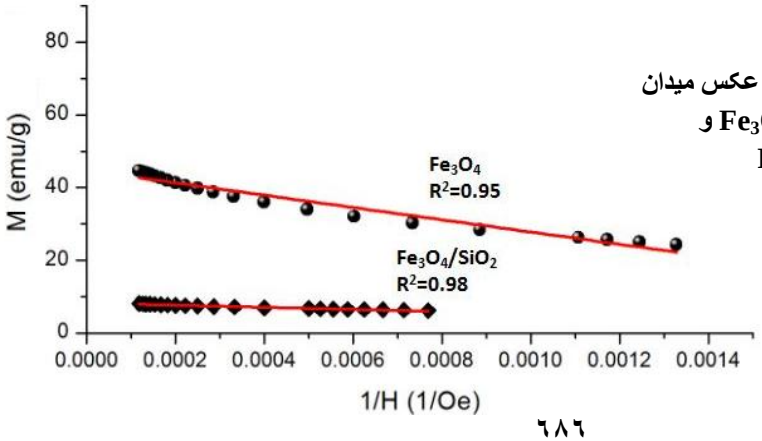
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

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 می شود که وادارندگی به عوامل ساختاری زیادی از جمله تنش‌های درونی، جهت‌گیری بلورها، وجود نواقص در ساختار شبکهٔ بلوری، شکل و اندازهٔ نانوذرات بسیار حساس است.



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

برای محاسبهٔ دقیق مغناطش اشباع، در شکل ۸ نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان در گسترهٔ 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 به‌ترتیب 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 آن‌ست 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 نانو ذرات هسته- پوسته Fe_3O_4/SiO_2

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به‌روش هم‌رسوبی و بدون استفاده از سورفکتانت ساخته شدند. سپس نانوذرات Fe_3O_4 با روش غیرحرارتی استوبر با یک لایه سیلیکان به‌صورت 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 به‌علت اثرات سطحی، بی‌نظمی اسپینی سطحی و اندرکنش میان هسته‌های Fe_3O_4 و پوستهٔ سیلیکان است و نشان‌دهندهٔ 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. Farahiyan, 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, physiochemical 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.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

6. J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu, "One-step solvothermal synthesis of Fe_3O_4@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 naoparticles trough a sol-gel approach", Nano Letters, 2 (2002) 183-186.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

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 Fe_3O_4@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. Duhan1 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, "α-Fe_2O_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 α-Fe_2O_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 TiO_2/$ZnFe_2O_4$ 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 Fe_3O_4@C@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.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

28. H. Xia, B. Cui, J. Zhou, L. Zhang, J. Zhang, X. Guo, H. Guo,"Synthesis and characterization of Fe_3O_4@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_3O_4 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_2 coated Fe_3O_4 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 nanoprticles by mechanical reaction", Matterials Letter, 60 (2006) 147-450.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]