

تأثیر شدت امواج مافوق صوت بر نانوساختارهای $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ فرآوری شده به روش سونوشیمیایی

امیر حسنجانی روشن، محمدرضا واعظی*، اصغر کاظم‌زاده و سید محمد کاظم‌زاده
پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۲/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۴/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۰۶/۳۱

چکیده

جهت فرآوری سونوشیمیایی نانوساختارهای اکسید آهن از کلرید آهن ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) بعنوان پیش ماده، هیدروکسید سدیم (NaOH) بعنوان واکنشگر، پلی وینیل پیرولیدین (PVP) بعنوان سورفکتانت و همچنین آب مقطر بعنوان حلال در دمای 50°C در این پژوهش استفاده گردید. ابتدا محلول‌هایی با مولاریته مشخص از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و NaOH تهیه شد و در مدت زمان ۱/۵ ساعت واکنش‌ها بین محلول‌ها انجام گرفت. در حین انجام واکنش‌های شیمیایی بین محلول‌ها امواج التراسونیک با ۵ شدت مختلف و در فرکانس ثابت ۲۰ kHz توسط دستگاه سونیکیتور (Sonicator) به محلول اعمال گردید. با انجام واکنش‌های شیمیایی رسوباتی از نانو ساختارهای اکسید آهن در محلول حاصل شد سپس این رسوبات توسط صافی از محلول جدا و پس از شستشو با آب مقطر و متانول مخصوص شستشو در دمای 100°C به مدت ۴ ساعت خشک شدند. نانوساختارهای تهیه شده در ابتدا جهت بررسی ساختار مواد توسط دستگاه‌های آنالیز پراش اشعه X (XRD) و جهت بررسی دمای کریستالیزاسیون مورد آنالیز TG-DTA و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج بدست آمده نشان از فرآوری نانوساختارهای اکسید آهن با فاز γ داشت که میانگین اندازه ذرات ۲۰-۵۰ نانومتر خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: نانوساختارهای اکسید آهن، $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، روش سونوشیمیایی، امواج التراسونیک، سونیکیتور.

۱- مقدمه

قابلیت اجرای بالایی به کار گرفته شوند و همچنین در ساخت رنگدانه‌ها، مواد جذب کننده و نیمه هادی‌ها نیز کاربرد دارد. این نانوساختارهای زیست‌سازگار که قابلیت حرکت به سمت یک آهن‌ربا را دارند، به عنوان عوامل

در سال‌های اخیر معلوم شده است که نانوساختارهای اکسیدهای آهن کاربردهای فراوانی در مهندسی پزشکی و سایر علوم پیدا کرده‌اند نانو اکسیدهای آهن در ساخت ابزارهای ذخیره اطلاعات که می‌توانند در دمای اتاق با

*عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا واعظی

میدان مغناطیسی به راحتی قابل پراکندگی باشند. این ذرات مجزا اگر بزرگتر از ۵۰ نانومتر باشند، به صورت اکسیدهای آهن ابرپارامغناطیس رفتار می‌کنند و اگر دارای قطری کوچکتر از ۵۰ نانومتر باشند، ذرات اکسید آهن ابرپارامغناطیس فوق ریز هستند. عوامل اکسیدهای آهن ابر پارامغناطیس بیشتر در تصویربرداری ارگان‌های وابسته به سیستم‌های رتیکولاندوتلیال استفاده می‌شوند؛ در حالی که عامل‌های کوچکتر ذرات اکسید آهن ابرپارامغناطیس فوق ریز به خاطر تمایل به جمع شدن در گره‌های لنفاوی، برای تصویربرداری سیستم‌های لنفاتیکی مناسب هستند. با این وجود می‌توان گفت که نانوذرات اکسید آهن می‌توانند توانایی تصویربرداری بر پایه MRI در سیستم‌های سلولی را توسعه دهند. این کاربرد عملی نوظهور، حوزه کاربرد ابزارهای MRI در تصویربرداری‌های پیشرفته از رفتارهای سلولی را توسعه می‌دهد [۱].

علیرغم نقاط ضعف و قوت نانوذرات اکسید آهن در کاربردهای عملی، اکسیدهای آهن ابر پارامغناطیس و ذرات اکسید آهن ابرپارامغناطیس فوق ریز، تنها نانوذرات مغناطیسی تایید شده برای کاربردهای پزشکی هستند [۴].

روش‌های مختلفی جهت فرآوری نانوذرات فوق وجود دارد که از جمله می‌توان به روشهای: رسوب‌گذاری شیمیایی فاز بخار (CVD) [۵]، سل - ژل (Sol-gel) [۶]، تبخیر لیزر پالسی (Pulsed laser evaporation) [۷]، کند و پاش (Sputtering Reactive) [۸]، تکنیک‌های هیدروترمال و تشعشعات پرتو الکترونی [۹ و ۱۰] اشاره کرد، اما از روشهای شیمیایی به علت آسان بودن، تکرارپذیر بودن و مقرون به صرفه بودن بیشتر برای فرآوری استفاده می‌شود. در میان روش‌های شیمیایی نیز روش سونوشیمیایی (Sonochemical) و CBD (Chemical Bath Deposition) [۱۱، ۱۲] و نیز ساده‌تر، کم هزینه‌تر و در نتیجه مطلوبتر می‌باشد. در نتیجه این پژوهش به بررسی تاثیر دمای فرآوری در روش سونوشیمیایی جهت فرآوری نانوساختارهای اکسید آهن پرداخته شده است. پدیده فیزیکی مسئول فرآیند سونوشیمیایی، هم زدن مایع با استفاده از امواج مافوق صوت می‌باشد. اتفاق عمده و مهمی که در سونوشیمیایی می‌افتد، تشکیل، رشد و متلاشی شدن حبابی است که در اثر همزدن صوتی در محلول شکل می‌گیرد. بر طبق مکانیزم گرمترین نقطه در

انتقال دهنده دارو مورد مطالعه هستند. یکی از کاربردهای نانوذرات اکسید آهن در درمان (HT) Hyperthermia سرطان می‌باشد. برای از بین بردن سلول‌های سرطانی لازم است دما بین ۴۲ تا ۴۶ درجه سانتیگراد بالا برده شود که برای این روش درمانی از نانوذرات اکسیدهای آهن به طور گسترده استفاده می‌شود و با اتصال مواد دارویی به سطح نانو ذرات آهن و تحت میدان مغناطیسی مستقیم، این ذرات به طور ویژه‌ای به غده سرطانی متصل شده و تحت میدان خارجی حرارت‌دهی می‌شوند و در نهایت منجر به از بین رفتن حرارتی غده‌ها و تومورها می‌گردند. نانوذرات آهن همچنین در درمان بیماری‌های التهابی، کپسوله کردن داروها، حامل‌های دارویی دارای فعالیت، حسگرهای کاربردی، تشخیص سلولی و برچسب گذاری، هیپرترمیا، ژن‌سازی و عکس برداری از بدن و تشخیص بیماری بوسیله افزایش کنتراست تصاویر در MRI نیز کاربرد دارند. این ذرات باید به اندازه کافی کوچک باشند تا از رسوب آنها ممانعت شود و مخفی ماندن آنها از سیستم فاگوسیتوزی بدن به راحتی صورت گیرد [۱-۳].

تا امروز اکسید آهن به دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق‌پذیری بیولوژیکی و نیز فرآیند تولید نسبتاً ساده نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و مقمیت ($\gamma-Fe_2O_3$) در پزشکی بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. هنگامی که نانوذرات مغناطیسی درون بدن، شروع به تجزیه شدن می‌کنند آهن‌های قابل حل وارد مخازن آهن موجود در بدن شده و در آنجا میزان آهن را تنظیم می‌کنند. دوزهای پزشکی برای بدن احتمالاً از چند میلی‌گرم کمتر است، این در حالی است که احتمال بالاتر بودن این دوز از این حد تقریباً محال می‌نماید. ذرات نانومتری $\gamma-Fe_2O_3$ در دمای اتاق رفتار ابرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، آنها تحت یک میدان مغناطیسی تا حد زیادی مغناطیده می‌شوند که این مغناطیس دائمی نیست و با حذف میدان از بین می‌رود. به کمک این رفتار مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن از طریق حمل عوامل درمانی و تحت اعمال یک میدان مغناطیسی می‌توانند توانایی دارورسانی را بدون انحراف مسیر در بدن اصلاح کنند. سوئیچ خاموش و روشن در این سیستم به معنای بعید بودن احتمال چسبیدن ذرات به یکدیگر در حین فرآیند ساخت بوده و یا اینکه این ذرات پس از حذف

بررسی اندازه ذرات و مورفولوژی آن از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد.

جدول ۱: شرایط نمونه‌های فرآوری شده.

شماره نمونه	توان اولیه (W)	دمای سنتز (°C)	شدت التراسونیک (Kj)	زمان سنتز (h)
I	۲	۵۰	۴۴	۱/۵
II	۴	۵۰	۴۸	۱/۵
III	۶	۵۰	۵۱	۱/۵
IV	۸	۵۰	۵۸	۱/۵
V	۱۰	۵۰	۶۲	۱/۵

۳- نتایج و بحث

نتایج اولیه آنالیز پراش پرتو X (XRD) از نمونه V نشان از آمورف بودن پودرهای فرآوری شده به این روش داشت (شکل ۱a) علت آمورف شدن ذرات، انفجار حباب‌هایی با دمای بسیار بالاست است که در اثر این انفجار در مناطقی که حباب وجود دارد کاهش سریع دما رخ می‌دهد و اجازه شکل‌گیری به ذرات تولید شده را نمی‌دهد. لذا پس از انجام تست‌های آنالیز حرارتی (DTA/TGA) و به دست آوردن دمای کریستاله شدن، نمونه‌ها از دمای ۲۵ °C تا ۳۰۰ °C در کوره به مدت یک ساعت حرارت داده شد تا پودرهای به دست آمده کلسینه شوند [۱۷-۱۸] و پیک‌های مورد نظر جهت بررسی آنالیز فازی و ساختاری به دست آید. پس از کریستاله شدن، نمونه‌ها جهت بررسی مجدد ساختار مواد و فازی توسط دستگاه پراش اشعه X مورد آنالیز قرار گرفتند (شکل ۱b). با توجه به پیک‌های مربوط به نانوساختارهای Fe₂O₃ با فاز γ که در شکل ۱ و مشخصات آن در جدول ۲ مشاهده می‌شود می‌توان برای محاسبه میانگین اندازه کریستالیت‌ها توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف پیک ماکزیمم (FWHM) از رابطه ۱ استفاده کرد:

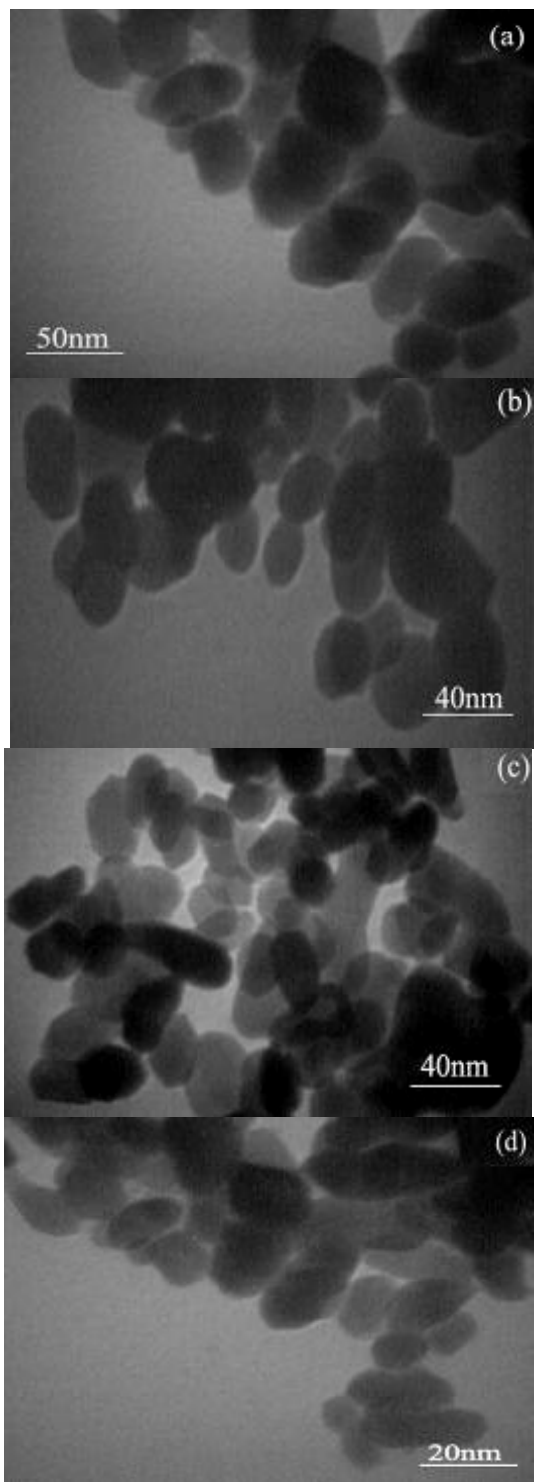
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

اثر متلاشی شدن حباب، دمای خیلی بالایی (K ۲۵۰۰-۵۰۰۰) بدست می‌آید و همچنین فشار هم تا چند صد اتمسفر افزایش می‌یابد که این شرایط باعث شکسته شدن پیوندهای شیمیایی می‌شود. از آنجایی که متلاشی شدن در کمتر از یک نانو ثانیه اتفاق می‌افتد، سرعت سرد شدن بالایی نیز در حدود ۱۰^{۱۱} K/s بدست می‌آید که این سرعت سرد شدن خیلی بیشتر از سرعت‌های متداول سرد کردن مذاب (۱۰^۵-۱۰^۶ K/s) می‌باشد و تشکیل و تبلور محصول را به تاخیر می‌اندازد و محصول به شکل آمورف بدست می‌آید. همچنین نتیجه واکنش‌های سونوشیمیایی در همه موارد، محصولات با سایز نانومتری می‌باشد [۱۶-۱۳].

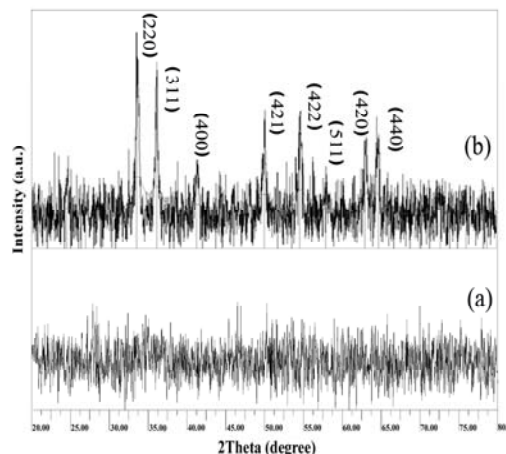
۲- فعالیت‌های تجربی

جهت فرآوری نانو ساختارهای اکسید آهن (γ-Fe₂O₃) از کلرید آهن III آبدار FeCl₃·6H₂O به عنوان پیش ماده با غلظت 0.2M و حجم 50ml و PVP به عنوان سورفکتانت، هیدروکسید سدیم NaOH با غلظت 0.5M و حجم 50ml استفاده شد. محلول هیدروکسید سدیم به صورت تدریجی و به مدت ۳۰ دقیقه به محلول حاوی کلرید آهن III که توسط دستگاه سونیکیتور (مدل S-4000) به شدت در حال همزدن و تحت تاثیر امواج مافوق صوت قرار داشت در دمای ۵۰ °C اضافه شد. سپس محلول تهیه شده نیز به مدت ۶۰ دقیقه تحت امواج یاد شده جهت کامل شدن واکنش سونوشیمیایی قرار گرفت. برای بررسی تاثیر شدت امواج التراسونیک بر خصوصیات ابعادی و مورفولوژیکی نانوساختارهای فرآوری شده به این روش، ۵ نمونه با شرایط یاد شده جهت فرآوری در شدت‌های التراسونیک مختلف مطابق جدول ۱ تهیه شد. بعد از انجام واکنش‌ها و تشکیل رسوب قرمز مایل به قهوه‌ای رنگ، محلول حاصل جهت جداسازی رسوبات حاوی نانوذرات تولیدی در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۱۵۰۰ rpm قرار گرفت. بعد از جداسازی، رسوبات توسط آب مقطر و متانول مخصوص شستشو چند مرحله شستشو شدند سپس رسوبات بدست آمده در خشک کن و در دمای ۵۰ °C و به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برای بررسی ساختار مواد از آنالیز پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه Siemens مدل D-5000 با پرتو Cuka (λ=۰/۱۵۴۱۷۸nm) و برای

تاثیری بر واکنش سونوشیمیایی نخواهند داشت و تنها عامل تاثیرگذار بر این فرآیند تغییرات توان اولیه است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سنتز شده $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در توان‌های اولیه (a) ۲۰ W، (b) ۴۰ W، (c) ۶۰ W و (d) ۱۰۰ W.



شکل ۱: آنالیز پراش اشعه X (XRD) نمونه (a) بعد از فرآوری و (b) بعد از کلسینه کردن در دمای 300°C .

جدول ۲: فاصله صفحات و زوایای تفرق پیکهای بدست آمده از طیف پراش اشعه X.

شماره پیک	2θ	d(nm)
۱	$33/40$	۲۷
۲	$36/00$	۲۵
۳	$44/37$	۲۰
۴	$49/80$	۱۸
۵	$54/37$	۱۷
۶	$57/73$	۱۶
۷	$62/80$	۱۵
۸	$64/47$	۱۴

که در آن D معرف اندازه میانگین کریستالیت‌ها در جهت عمود بر تابش اشعه X، k ثابت شکل (برای ذرات کروی تقریباً برابر ۰/۹ است)، λ طول موج اشعه X تابیده شده ($\lambda=0/154178$) و β پهناي پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم است که با توجه به محاسبات، اندازه میانگین کریستالیت محاسبه شده حدود ۸ تا ۱۰ nm محاسبه شد. با توجه به اینکه در این پژوهش دما و غلظت محلول‌ها برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شده پس این دو عامل

به دست آمده از این روش می‌باشد که با توجه به حرارت دادن نمونه‌ها تا دمای 300°C است. مورفولوژی ذرات نیز به صورت کروی و شبه کروی است که یکی از ایده‌آل‌ترین و پرکاربردترین مورفولوژی‌ها در صنایع مختلف است.

مراجع

- [1] E.H. Kim, H.S. Lee, *Journal of Magnetic Materials*, **289**, 2005, 328.
- [2] T. Tuziuti, K. Yasui, *Ultrasonics*, **42**, 2004, 597.
- [3] D. Bahadour, J. Giri, *Pramana Journal of physics*, **65**, 2005, 663.
- [۴]- نیما صدقی، علی بیت‌الهی، "اولین کنفرانس فناوری نانو در محیط زیست"، ۱۳۸۵.
- [5] C.C. Chai, J. Peng, B.P. Yan, *Sensors & Actuators B: Chemical*, **34**, 1996, 412.
- [6] Y. Zhu, Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 2003, 151.
- [7] H. Kurland, J. Grabow, G. Staupendahl, F. A. Müller, E. Müller, S. Dutz and M. E. Bellemann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 2009, 1381.
- [8] A. Essafti, A. Abouelaoualim, J.L.G. Fierro, E. Echchamikh, *Thin Solid Films*, **517**, 2009, 4281.
- [9] Y. Zhao, Y. Wang, *Materials Science-Poland*, **25**, 2007, 58.
- [10] Q.W. Chen, Y.T. Qian, Z.Y. Chen, Y. Xie, G.E. Zhou, Y.H. Zhang, *Materials Letters*, **24**, 1995, 85.
- [۱۱] امیر حسنجانی روشن، زهره رجبعلی، علی شکوه‌فر، بهمن نصیری، سید محمد کاظم‌زاده، "همایش ملی یافته‌های نوین شیمی در صنعت و پزشکی"، تهران، اسفند ۱۳۸۷.
- [۱۲] امیر حسنجانی روشن، زهره رجبعلی، محمد رضا نصیر، علی شکوه‌فر، دومین "همایش ملی مشترک انجمن مهندسی متالورژی و جامعه ریخته گران ایران"، کرج، آبان ۱۳۸۷.
- [13] A. Mason, J. Timothy, Lorimer, J. Philip, *WILEY-VCH, U.K.*, 2002.
- [14] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, 2004, 47.
- [15] D.N. Srivastava, N. Perkas, A. Gedanken, *Pure Applied Chemistry*, **74**, 2002, 1509.
- [16] V. Sreeja, P.A. Joy, *Materials Research Bulletin*, **42**, 2007, 1570.
- [17] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**, 2007, 470.
- [18] A. Shokuhfar, Amir Hassanjani-Roshan, M.R. Vaezi, S.M. Kazemzadeh, A. Esmailzadeh Kandjani, B. Nasiri-Tabrizi, *Journal of Nano Research*, **11**, 2010, 35.
- [19] X.K. Wang, G.H. Chen, W.L. Guo, *Molecules*, **8**, 2003, 40.
- [20] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Wiley VCH Weinheim*, 2002.
- [21] B. Avvaru, A. Pandit, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 2008, 578.

وقتی توان اولیه افزایش می‌یابد حباب‌ها با انرژی بیشتری تشکیل می‌شوند. به هر حال اثرات سونوشیمیایی چنین حباب‌هایی افزایش می‌یابد بدین صورت که حباب‌های تشکیل شده دارای انرژی بیشتری هستند و لذا اثرات سونوشیمیایی بیشتری نیز روی محلول می‌گذارند [۱۹-۲۱]. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در دمای ثابت 500°C با افزایش توان اولیه دستگاه از ۲ W تا ۱۰ W شدت امواج التراسونیک به دست آمده از دستگاه از (W/cm^2) ۴۴ به (W/cm^2) ۶۲ افزایش یافته است که علت این امر می‌تواند افزایش ویسکوزیته محلول (η) در اثر تشکیل رسوبات و یا تشکیل حباب‌های با انرژی زیاد باشد.

۴- نتیجه‌گیری

همانطور که در این پژوهش دیده شد روش سونوشیمیایی برای فرآوری نانومواد با توجه به آسان بودن یکی از مطلوب‌ترین روش‌های فرآوری نانو ساختارهای اکسید آهن است که در عین سادگی روش، بهترین نتیجه را خواهد داشت. نتایج مطلوب بدست آمده در این پژوهش مربوط به اندازه، مورفولوژی، فاز و ساختار مواد فرآوری شده می‌باشد، که اندازه کریستالیت در آن حدود ۸ nm تا ۱۰ nm و سایز این ذرات با توجه به میانگین اندازه ذرات ۵۰-۲۰ nm می‌باشد که آنها را در زمره ذرات اکسید آهن فوق ریز که قطر ذرات در آنها کمتر از ۵۰ nm است قرار می‌دهد همچنین همانطور که دیده شد سایز ذرات با افزایش توان کاهش است. فاز به دست آمده از فرآوری انجام شده به این روش مقمیت خواهد بود که از پر کاربردترین و مهمترین فازهای اکسید آهن است. بوجود آمدن این فازها مربوط به دمای کلسینه کردن نمونه‌های