

Research Paper

Synthesis and characterization of functionalized magnetite nanoparticles by alkyl group ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TMOS)

Vahid Alimohammadi¹, faezeh Kashanian², *Seyyed Ali Seyyed Ebrahimi³, Mehran Habibi Rezaei⁴, Alireza Bagherpour⁵

1- M.Sc. Student, Advanced Magnetic Materials Research center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, School of Biology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- PhD, School of Biology, College of Science, University of Tehran, Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

3- Professor, Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

4- Professor, School of Biology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

5- M.Sc., Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, School of Biology, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

Citation: Alimohammadi V, Kashanian F, Seyyed Ebrahimi S. A., Habibi Rezaei M, Bagherpour A. Synthesis and characterization of functionalized magnetite nanoparticles by alkyl group ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TMOS). Metallurgical Engineering 2019; 21(4): 275-283 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.88002.1199>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.88002.1199>

ABSTRACT

In recent decades, there has been considerable interest in magnetic nanoparticles study field, which is an applicable, high, productive, and effective. Since, it can be utilized as an agent for the bio field, experimental, scientific and industrial applications broadly. Magnetite and Functionalized magnetic nanoparticles because of the wide range application of superparamagnetism behaviour of it especially in bio fields are focused. We stabilised the magnetite nanoparticles by silane derivations that prepared by the co-precipitation method. In order to characterize core-shell crystallographic structure of synthesized magnetic nanoparticles, X-ray diffractometer (XRD) used. Produced MNPs morphology and their size distribution were observed by scanning electron microscopy. To confirm the modification of magnetite surface with alkyl chains, some physical techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), element analysis (CHNS) were utilized. Finally Vibrating Sample Magnetometer (VSM), zetasizer and Dynamic light Scattering were used for magnetic measurement of magnetic nanoparticles (MNPs), MNPs surface's zeta potential and hydrodynamic diameter respectively. Results of referred techniques indicated that all the core-shell MNPs were synthesized and major step of functionalization of MNPs were performed successfully.

Keywords: Fe_3O_4 , Co-precipitation, Alkyl, synthesis, Trimethoxy octadecyl silane.

■.....■

*** Corresponding Author:**

Seyyed Ali Seyyed Ebrahimi, PhD

Address: Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 88225374

E-mail: saseyyed@ut.ac.ir

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت عامل‌دار شده با آلکیل ($Fe_3O_4@TMOS$)

وحیدعلی محمدی^۱، فائزه کاشانیان^۲، *سیدعلی سیدابراهیمی^۳، مهران حبیبی‌رضایی^۴، علیرضا باقرپور^۵

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده مواد مغناطیسی پیشرفته، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران. دانشکده زیست‌شناسی دانشگاه تهران. تهران، ایران.
- ۲- دکتری، پژوهشکده مواد مغناطیسی پیشرفته، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران. دانشکده زیست‌شناسی دانشگاه تهران. تهران، ایران.
- ۳- استاد؛ پژوهشکده مواد مغناطیسی پیشرفته، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران. تهران، ایران.
- ۴- استاد، دانشکده زیست‌شناسی دانشگاه تهران، تهران، ایران.
- ۵- کارشناسی ارشد، پژوهشکده مواد مغناطیسی پیشرفته، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران. دانشکده زیست‌شناسی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی از سویی و افزایش کاربرد این نانوذرات در حوزه‌های مختلف اعم از فناوری‌های زیستی، پزشکی و دارورسانی از سوی دیگر سبب شده است، محققان به این حوزه از فناوری توجه ویژه‌ای داشته باشند و برای افزایش توانمندی‌های کاربردی این نانوذرات به بررسی و تحقیق پیرامون روش‌های مختلف پایدارسازی و عامل‌دار و زیست عامل‌دار کردن آن‌ها بپردازند. در این راستا، باهدف تولید نانوذرات مغناطیسی مگنتیت آب‌گریز، باهدف برقراری برهم‌کنش‌های آب‌گریز نانوذرات با ساختارهای مورد هدف، سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با ماده آلکیل کننده ۱۸ کربنی تری‌متوکسی اکتادسیل سیلان ($Fe_3O_4@TMOS$) با روش هم‌رسوبی شیمیایی (سنتز هسته مگنتیت) و مخلوط‌سازی شیمیایی عامل‌دار کردن هسته مگنتیت با آلکیل انجام شد. نانوذرات سنتز شده به وسیله آنالیزهای مبتنی بر دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، تفرق اشعه ایکس (XRD)، مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) و آنالیز عناصر CHNS مشخصه‌یابی شدند. بنابر آنالیز VSM، مغناطیس اشباع نانوذرات $Fe_3O_4@TMOS$ سنتز شده 39.7 emu/g و پسماند مغناطیسی و وادارندگی مغناطیسی حدود صفر بدست آمد و در نتیجه خاصیت سوپر پارامغناطیسی نانوذرات تأیید شد. همچنین نتایج حاصل از آزمون XRD نشان داد که هسته نانوذرات سنتز شده مگنتیت است و بر مبنای تخمین توزیع اندازه توسط نرم‌افزار ImageJ مبتنی بر تصاویر بدست آمده از SEM، میانگین اندازه هسته و نانوذره نهایی به ترتیب ۵۲ و ۶۲.۸۲ نانومتر محاسبه شد. دو آزمون CHNS و FTIR نیز گروه‌های عاملی آلکیل ۱۸ کربنه دکوریت شده روی نانوذرات را تأیید نمود.

واژه‌های کلیدی: روش هم‌رسوبی، نانوذرات مغناطیسی مگنتیت، آلکیل تری‌متوکسی اکتادسیل سیلان (TMOS).

۱. مقدمه

ذخیره‌سازهای اطلاعات، کاتالیزوری اشاره نمود [۴]. یکی از دلایل توجه به نانوذرات مگنتیت در حوزه پزشکی، زیست‌سازگاری آن‌ها است. در این راستا تأییدیه سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA^۱) برای نانوذرات مگنتیت نیز مزید بر علت شده است تا محققان در پژوهش‌های کاربردی این نانوذرات اهتمام ویژه‌ای داشته باشند [۵]. از متداول‌ترین و کارآمدترین روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت، روش هم‌رسوبی^۲ است. این روش که از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است دارای مزایایی مانند ارزان بودن، وقت‌گیر نبودن و بازده بالا است، به طوری که با استفاده از این

امروزه کاربرد نانومواد حائز اهمیت است و در حال توسعه است [۱]. هر ماده‌ای که حداقل یکی از سه بعد خارجی، ساختار سطحی و یا داخلی آن زیر ۱۰۰ نانومتر باشد، نانوماده نامیده می‌شود که با توجه به خواص ویژه و منحصر به فرد نوری، مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی ناشی از ابعاد نانو، از قابلیت کاربرد در حوزه‌های مختلف علمی، صنعتی و پزشکی برخوردار است. در میان انواع نانومواد، نانوذرات مغناطیسی مخصوصاً نانوذرات مگنتیت، از لحاظ علمی و کاربردی، از اهمیت قابل توجه و چشمگیری برخوردارند [۲]. از کاربردهای گسترده نانوذرات مغناطیسی می‌توان به زمینه‌هایی مانند دارورسانی، هایپرترمیاتراپی، حسگری، زیست حسگری،

1. U.S. Food and Drug administration
2. Co-precipitation.

* نویسنده مسئول:

دکتر سیدعلی سیدابراهیمی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پژوهشکده مواد مغناطیسی پیشرفته.

تلفن: +۹۸ (۳۱) ۸۸۲۲۵۳۷۴

پست الکترونیکی: saseyed@ut.ac.ir

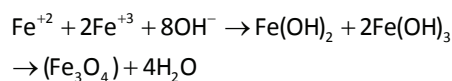
درصد و محلول اسید هیدروکلریک^۹ ۳۷ درصد از مرک آلمان تهیه شد. محلول آلکیل کننده (TMOS) ۹۵ درصد شرکت کیمیا اکسیر و اتانول طبی ۹۶٪ شرکت کیمیا الکل زنجان مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه‌ها

از همزن مغناطیسی مجهز به گرم‌کننده مدل HeidolphMR3001K در فرایند اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت، جهت هم‌زدن و تأمین دمای واکنش و از دستگاه میکروپمپ فناوران نانومقیاس جهت تزریق ماده آلکیل کننده با آهنگ تزریق دقیق استفاده گردید. جهت بررسی ساختار کریستالی و خلوص فازی نانوذرات از دستگاه 2500 XRDRigaku - Dmax با ثابت تشعشع $K\alpha$ مس ($\lambda=1.5406 \text{ nm}$) و محدوده 2θ از ۵ تا ۱۰۰ درجه و نرخ گرم کردن تنظیم شده در 0.02 بر دقیقه واقع در دانشکده متالورژی و مواد دانشگاه تهران استفاده شد. برای ریخت‌شناسی و بررسی شکل ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CamScanMV2300 با ولتاژ شتابی ۲۶ kV استفاده شد. دستگاه FT-IR مدل RayleighWQF-510A نیز برای تأییدعامل‌دار شدن نانوذرات، بکار گرفته شد. ترازوی چهار صفر مدل Sartorius TE64 نیز برای توزین مواد بکار رفت. جهت آنالیز عنصری نانوذرات نیز از دستگاه آنالیز عنصری (CHNSOvarioELIII) واقع در تجهیزات عمومی دانشکده علوم دانشگاه تهران، بهره برده شد.

سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@TMOS$

نانوذرات مغناطیسی مگنتیت به‌عنوان هسته نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@TMOS$ با استفاده از روش هم‌رسوبی طبق فرمول واکنش زیر سنتز گردید.



مطابق شیوه سنتز اجرا شده در سایر مطالعات [۱۸ و ۱۹] نمک‌های $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب به نسبت‌های وزنی ۲ به ۱ وزن‌کشی شده و در محلول آب دیونیزه و اسید هیدروکلریک ۲ مولار به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند. جهت قلیایی‌شدن محیط که از ملزومات انجام واکنش محصول نهایی است مقداری آمونیاک ۲۵ درصد به‌صورت قطره‌ای به محلول حاصل از مرحله قبل اضافه گردید و سپس به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. با تبدیل رنگ محلول از رنگ قهوه‌ای به سیاه، انجام فرایند تولید نانوذرات مگنتیت تأیید شده و در انتها پس از جدایش نانوذرات به‌وسیله آهنربا، نمونه‌ها با اتانول، آب و متانول چهاربار شستشو شد و در دمای محیط خشک گردید.

9. Hydrochloric acid.

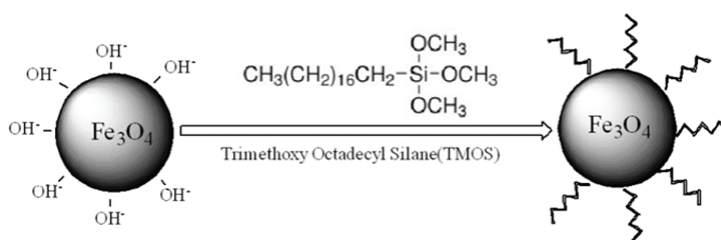
روش امکان سنتز مقدار زیادی نانوذره در حجم کم واکنش فراهم می‌شود [۷]. تاکنون جهت افزایش زیست‌سازگاری، ممانعت از کلوخه شدن و هوشمندسازی نانوذرات مگنتیت متناسب با نیاز درزمینه‌های صنعتی یا زیستی، راهکارهای مختلفی بکار گرفته شده است. هوشمندسازی این نانوذرات نیز به دلیل امتیازاتی از قبیل سطح ویژه بالا، زیست‌سازگاری و امکان جداسازی از محلول واکنش با استفاده از نیروی مغناطیسی خارجی با اهداف زیستی در حال توسعه است. رویکردهای متفاوتی نیز جهت اصلاح سطح مگنتیت باهدف آب‌گریز کردن سطح آن انجام شده است. در این راستا از گروه‌های سطحی $\text{Fe}-\text{OH}$ در هماتیت و مگنتیت به‌عنوان محل‌های اتصال با گروه‌های عاملی آب‌گریز کننده برای اصلاح سطح نانوذرات بهره برده می‌شود [۸-۶]. برای آب‌گریز کردن نانوذرات مغناطیسی می‌توان از آمفی‌فیلیک‌هایی مانند اولئیک‌اسید [۱۰] و سدیم دودسیل سولفات [۱۱] نیز استفاده نمود. در این زمینه مشتقات سیلان^۵ از مزیت‌های بیشتری برخوردارند؛ برای مثال می‌توان به پایداری بهتر ساختار در نتیجه تشکیل پیوند شیمیایی در سطح نانوذره طی فرآیند سیلانیزه^۶ شدن، امکان تغییر مؤثر و پربازده آب‌دوستی و آب‌گریزی داخل مولکولی اشاره نمود [۱۲-۱۳]. در این تحقیق اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت به‌وسیله گروه‌های عاملی آلکیلی مورد توجه قرار گرفته است و به علت افزایش خاصیت آب‌گریزی این نانوذرات در راستای نیل به برخی از اهداف زیستی از جمله تثبیت آنزیم‌ها روی سطح نانوذره [۱۵] نابودسازی سلول‌ها و بافت‌های سرطانی و تومورهابه دلیل خاصیت آب‌گریزی گروه آلکیلی متصل شونده برای بافت‌های سرطانی هدف [۱۶ و ۱۷] و فراهم کردن فعالیت کاتالیزوری آن‌ها نتایج این تحقیق از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. توجه به این نکته حائز اهمیت است که با طولانی‌تر شدن زنجیره کربنی، خاصیت آب‌گریزی نانوذرات اصلاح‌شده با آلکیل افزایش می‌یابد [۱۱]. در پژوهش پیش‌روماده آلکیل کننده تری‌متوکسی‌اکتادسیل‌سیلان^۷ (TMOS) با فرمول شیمیایی $(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Si})$ باطول زنجیره ۱۸ کربن استفاده شد. مشخصه‌یابی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@TMOS$ با استفاده از آزمون‌های SEM, VSM, XRD, FT-IR و CHNS انجام شد و نتایج حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۲. مواد و روش تحقیق

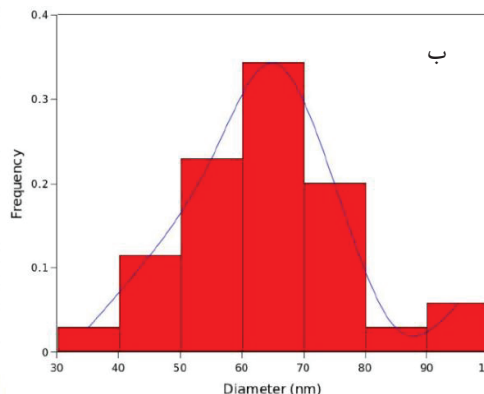
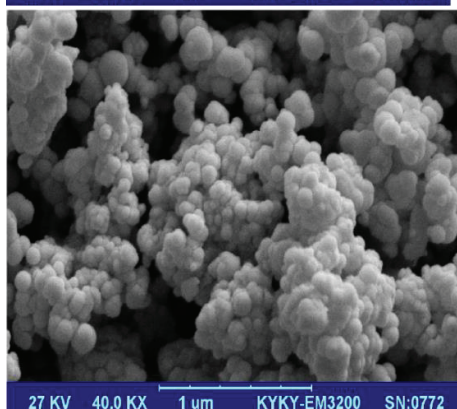
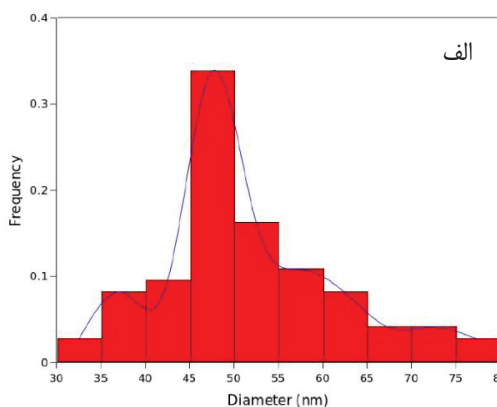
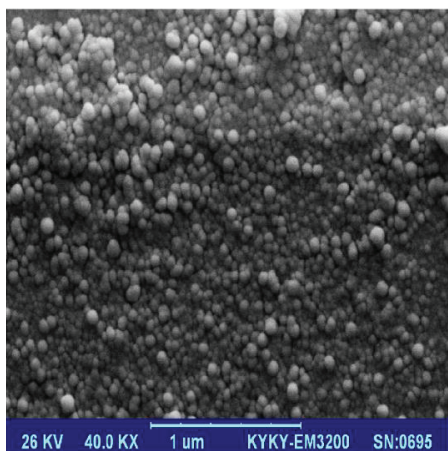
مواد

نمک‌های $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ محلول آمونیاک^۸ ۲۵٪

3. Amphiphiles.
4. SodiumdodecylSulfate (SDS).
5. Silane.
6. Silanization.
7. Trimethoxy octadecyl silane(TMOS).
8. Ammonium hydroxide.



شکل ۱. طرح‌واره فرآیند اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت با ماده آلیکیل کننده TMOS.



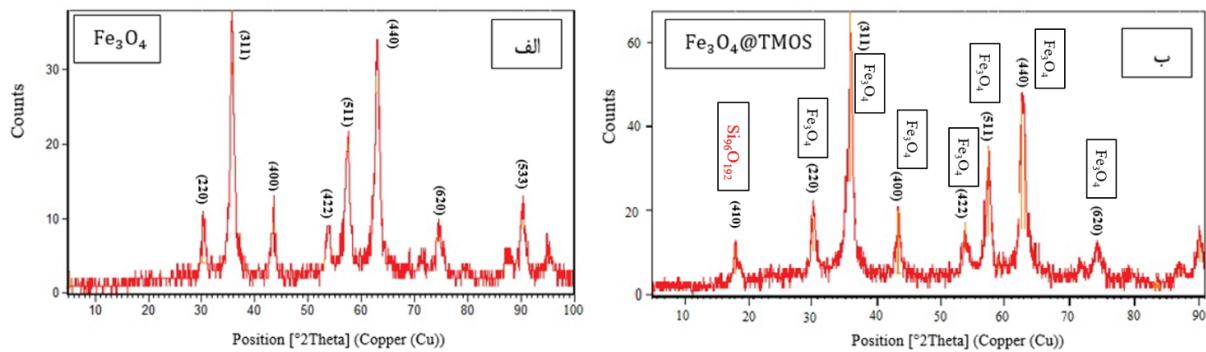
شکل ۲. تصویر SEM مربوط به (الف) نانوذرات Fe₃O₄ و (ب) نانوذرات Fe₃O₄@TMOS در سمت چپ تصویر و نمودار توزیع اندازه آن‌ها در سمت راست.

محیط خشک گردید. در شکل ۱ طرح‌واره مراحل اصلاح سطح مگنتیت با TMOS نشان داده شده است.

۳. نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از روش‌های آنالیز مواد به شمار می‌رود که علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورت مجهز شدن به تجهیزات جانبی، قابلیت آنالیز شیمیایی را نیز خواهد داشت. در این تحقیق جهت ریخت‌شناسی (شکل و اندازه) نانوذرات سنتز شده از دو نمونه در ولتاژ شتابی حدود ۲۶ کیلوولت تصویر گرفته شد. همان‌طور که در بخش‌های الف و ب شکل ۲ مشخص است ذرات به صورت یکنواخت کروی

برای تولید نانوذرات عامل‌دار شده با گروه‌های آلیلی برای ۱۸ کربنه (Fe₃O₄@TMOS)، ۱.۵ گرم از نانوذرات مگنتیت سنتز شده در اتانول ۹۵ درصد بعد از ۴۰ دقیقه قرار گرفتن در حمام اولتراسونیک توزیع و سوسپانسیون یکنواختی حاصل گردید. سپس مقدار ۷۵۰ میکرو لیتر محلول آلیکیل‌کننده (TMOS) همراه ۸۰۰ میکرو لیتر آب دیونیزه مخلوط و به وسیله میکروپمپ با نرخ تزریق ۵ میلی لیتر بر ساعت به سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت افزوده شد. بعد از اکسیژن‌زدایی با دمیدن گاز نیتروژن در محیط واکنش، سوسپانسیون حاصل در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن شدید و به مدت ۸ ساعت قرار داده شد. محصول واکنش چهار بار به ترتیب با اتانول، آب (دو مرتبه) و متانول شستشو شد و سپس در دمای



شکل ۳. پراش سنجی اشعه ایکس مربوط به الف) نانوذرات Fe_3O_4 و ب) نانوذرات $Fe_3O_4@TMOS$.

نانوذره آلکیل شده، پیک‌های ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱، ۴۴۰، ۶۲۰ و ۵۳۳ نمایشگر وجود کریستال‌های مگنتیت در شکل ۳-ب است. با توجه به الگوهای کارت JCPDS در شکل ۳-ب وجود ترکیبات SiC و $Fe_{0.769}Si_{0.231}$ در کنار هسته نانوذره مگنتیت تأیید شده است که با توجه به ترکیب شیمیایی ماده آلکیل کننده TMOS مبنی بر داشتن عناصر Si و C ، آلکیل شدن نانوذره مگنتیت، به صورت غیرمستقیم تأیید می‌گردد. در این راستا پیک کریستالی $Si_{1.92}O_{9.6}$ با شدت بالا و قابل مشاهده‌ای در شکل ۳-ب وجود دارد که با رنگ قرمز مشخص شده است.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

بررسی پیوند سیلان با سطح نانوذرات مغناطیسی مگنتیت به وسیله طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز در مراحل قبل و بعد از آلکیل کردن انجام گرفت. نتایج حاصل در شکل ۴ نمایش داده شده است. پیک‌های طیف در نواحی طول موج 2974 cm^{-1} ، 2922 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی^{۱۱} پیوندهای $C-H$ در زنجیره‌های آلکیلی می‌باشد و پیک‌های طیف در نواحی طول موج 1455 cm^{-1} و 1395 cm^{-1} در اثر ارتعاشات خمشی^{۱۲} درون صفحه‌های CH_3 و CH_2 است. پیک جذبی قدرتمند و عمیق در محدوده 583 cm^{-1} مشخصه ارتعاشات کششی پیوند $Fe-O$ در مگنتیت است. ناحیه ارتعاش کششی $Fe-O$ در نمونه‌های مگنتیت به صورت توده، اغلب در حدود 570 cm^{-1} است و این افزایش ناحیه طول موج جذبی نسبت به توده به سبب محدودیت اندازه نانوذرات می‌باشد [۲۳]. در مقایسه با نانوذرات مگنتیت اصلاح نشده، باندهای جذبی $Fe-O$ نانوذرات مگنتیت آلکیل شده به طول موج بالاتر حدود 585 cm^{-1} جابجایی پیدا کرده‌اند که دلیل آن تشکیل پیوندهای $Fe-O-Si$ بر سطح نانوذرات آلکیل شده است. چون $-Si(O)_3-H$

شکل بوده و با توجه به نتایج حاصل از تحلیل توزیع اندازه ذرات نرم‌افزار ImageJ و نرم‌افزار C^{++} قطر نانوذرات تخمین زده شد. به این ترتیب میانگین توزیع قطر نانوذرات در نمونه‌های مگنتیت (شکل ۲) و مگنتیت آلکیل شده، به ترتیب ۵۲ و ۶۲٫۸۲ نانومتر است که همان‌طور که مشهود است جمعیت غالب نانوذرات، قطر میانگین ۶۰ تا ۷۰ نانومتر دارند. این تحلیل کمی به همراه نتیجه کیفی تصویری دو نمونه بیانگر این حقیقت است که بین دو نانوذره سنتز شده تفاوت قطعی وجود دارد. همان‌طور که مشهود است در بزرگنمایی یکسان ۴۰ هزار برابری برای هر دو نمونه مشاهده شد که در مگنتیت آلکیل شده قطر ذرات افزایش داشته است که مؤید پوشش‌دار شدن نانوذرات هسته مگنتیت می‌باشد. علاوه بر موارد فوق مشاهده می‌شود که با توجه به مقایسه بخش الف و ب شکل ۲، فرایند آلکیل کردن مگنتیت باعث تجمع و توده‌ای شدن غیرطبیعی نانوذرات اصلاح شده نمی‌گردد.

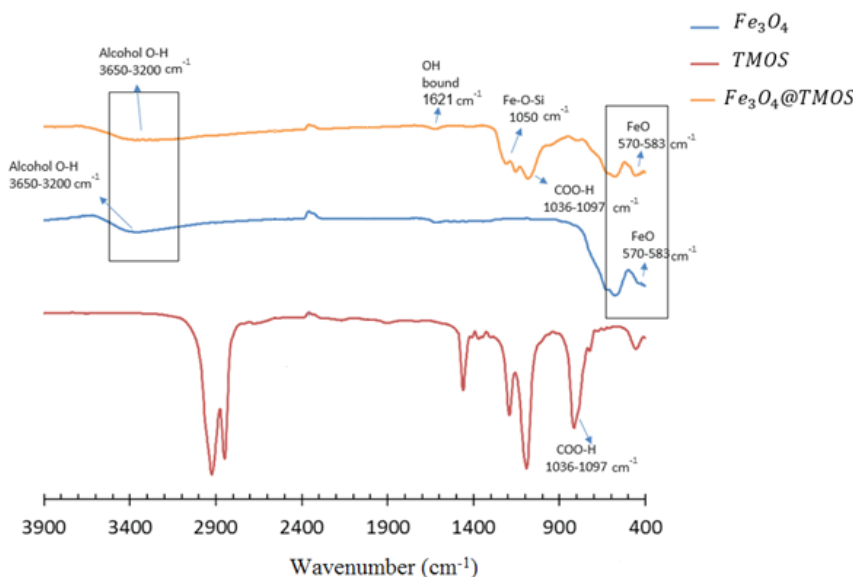
پراش سنجی اشعه ایکس (XRD)

آزمون XRD برای نانوذرات مغناطیسی مگنتیت و نانوذرات مگنتیت آلکیل شده تحت تابش $Cu-K\alpha$ در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر انجام گرفت. محدوده اسکن 2θ از ۵ درجه تا ۱۰۰ درجه قرار داده شد. تحلیل و بررسی نتایج حاصل از آزمون XRD توسط نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus نسخه 2.2.2 انجام شد. مطابق با الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات مذکور که در شکل ۳ نمایش داده شده است، نمودار حاصل با دربرداشتن صفحات کریستالی با جهت‌های ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱، ۴۴۰، ۶۲۰ و ۵۳۳ در نمودار ۳-الف بیانگر ساختار اسپینل معکوس مربعی Fe_3O_4 در نانوذرات مگنتیت می‌باشد (منطبق با JCPDS card ۰۰۳-۰۸۶۳) [۲۱، ۲۲]. همچنین نتایج حاصل از این آزمون مؤید وجود هسته مگنتیت با ساختار اسپینل معکوس مربعی در نانوذرات $Fe_3O_4@TMOS$ است (شکل ۳-ب). لازم به ذکر است که به علت غالب بودن فراوانی کریستال‌های مگنتیت به عنوان هسته

11. Stretching vibrations.

12. Bending vibrations.

10. Cubic inverse spinel.



شکل ۴. نتایج FT-IR نانوذرات Fe₃O₄ و Fe₃O₄@TMOS و ماده آلیکل‌کننده TMOS.

نشان داده است به این معناست که به دلیل کاهش ابعاد ذرات در حد نانو که نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی آن نیز آمده است، حوزه‌های مغناطیسی^{۱۷} موجود در ذره به سمت تبدیل شدن به یک حوزه رفته که به اصطلاح، در این حالت ماده تک حوزه^{۱۸} شده است. این فرایند که در ابعاد مشخصی از نانوذرات مگنتیت حاصل می‌شود [۲۵] موجب می‌شود که ذرات دارای خاصیت سوپرپارامغناطیسی شوند. از مزایای این رفتار مغناطیسی، دستیابی ماده به ویژگی واکنش و پاسخ سریع و حداقل تاخیر همسو شدن ممان‌های مغناطیسی در معرض میدان مغناطیسی می‌باشد [۲۶]. به بیانی دیگر جهت شرح رفتار سوپرپارامغناطیسی ماده، معیار زمان استراحت ممان مغناطیسی ذره (τ_N) که برگرفته از بیان Néel است و در معادله (۱) نشان داده شده است بکار گرفته می‌شود.

معادله ۱.

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{K_B T}\right)$$

در معادله فوق τ_0 وابستگی ضعیفی به دما دارد و مقدار آن در حدود 10^{-9} تا 10^{-12} ثانیه، در نظر گرفته می‌شود. K_{eff} ثابت موثر ناهمسانگردی^{۱۹} V حجم ذره، K_B ثابت بولتزمن^{۲۰} و T دمای کاری نمونه است و اگر زمان آغاز تا پایان اندازه‌گیری مغناطیسی بیش از τ_N باشد ماده سوپرپارامغناطیس محسوب می‌شود [۲۷].

الکترون‌گاتیوی^{۱۳} بیشتری دارد موجب می‌شود که ثابت نیروی پیوندهای Fe-O افزایش پیدا کند و جابجایی مکانی نمودار را در پی داشته باشد [۲۴]. باندهای ضعیف در طول موج cm^{-1} ۱۰۵۰ ناشی از ارتعاشات کششی Fe-O-Si و نشان‌دهنده آراسته‌شدن موفق نانوذرات مگنتیت با سیلان‌های آلکیلی است. همچنین پیک‌های cm^{-1} ۳۴۰۰ و cm^{-1} ۱۶۳۰ نیز متعلق به ارتعاشات خمشی و کششی باند O-H آب باقیمانده در نمونه‌ها است.

مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM)

برای سنجش مغناطش نمونه‌های سنتز شده، آزمون مذکور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و منحنی هیستریزیس^{۱۴} مربوطه، با تغییر میدان مغناطیسی H بین +12000 و -12000 اورستد تهیه شد (شکل ۵). مغناطش اشباع (M_s) نمونه مگنتیت در دمای اتاق، $67.5 emu.g^{-1}$ تخمین زده شد که این مقدار برای نمونه Fe₃O₄@TMOS با کاهش قابل توجهی، $39.7 emu.g^{-1}$ به دست آمد. کاهش مغناطش اشباع در نمونه مگنتیت آلیکل شده به علت قرار گرفتن عامل سیلان آلیکل‌کننده روی مگنتیت می‌باشد. مغناطش پسماند^{۱۵} و وادارندگی^{۱۶} مغناطیسی ناچیز در نتایج حاصله نیز بیانگر سوپر پارامغناطیس بودن نانوذرات مغناطیس در هر دو نمونه می‌باشد که با تبدیل حلقه هیستریزیس به منحنی S شکل کاملاً محرز شده است. لازم به ذکر است که رفتار سوپرپارامغناطیسی که نانوذره

17. Magnetic Domains.

18. Single Domain.

19. Anisotropy.

20. Boltzmann constant.

13. Electronegative.

14. Hysteresis.

15. Remanent magnetization.

16. Coercivity.

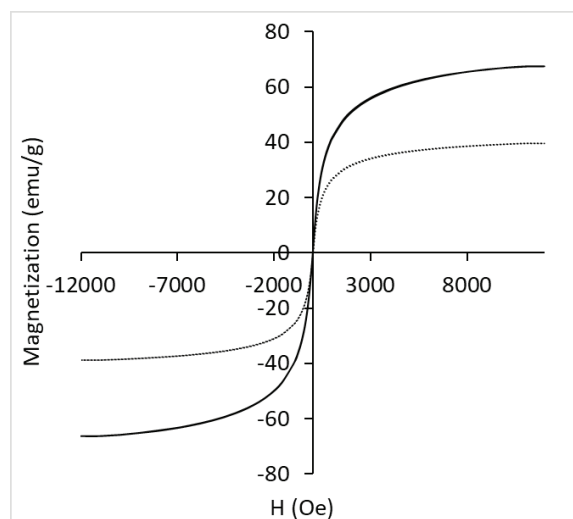
کروماتوگرام شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود درصد مقدار نیتروژن و کربن و هیدروژن برای نمونه آلکیله شده نسبت به مگنتیت بیشتر است که با توجه به عناصر تشکیل دهنده ماده آلکیل کننده TMOS با فرمول $(C_{21}H_{46}O_3Si)$ بدیهی است که به دلیل وجود کربن و هیدروژن در نانوذره آلکیله شده، این انتظار برآورده شده است؛ لازم به ذکر است که افزایش نیتروژن در نانوذره آلکیله شده، به دلیل ناخالصی نیتروژن احتمالی موجود در ماده TMOS نبوده بلکه به علت استفاده از دمش نیتروژن در فرایند سنتز نانوذره آلکیله شده است و این در حالی است که در سنتز مگنتیت دمش نیتروژن انجام نشده است. در نتیجه، داده های آزمون فوق با آزمون FT-IR مطابقت دارد و مؤید آلکیله شدن موفق نانوذرات مگنتیت می باشد.

جدول ۱. نتیجه آزمون CHNS برای مگنتیت آلکیله شده.

نام نمونه	%C	%H	%N	%S
Fe ₃ O ₄ @TMOS	2.58	2.03	3.80	0
Fe ₃ O ₄	0.81	1.373	0.02	0

۴. نتیجه گیری

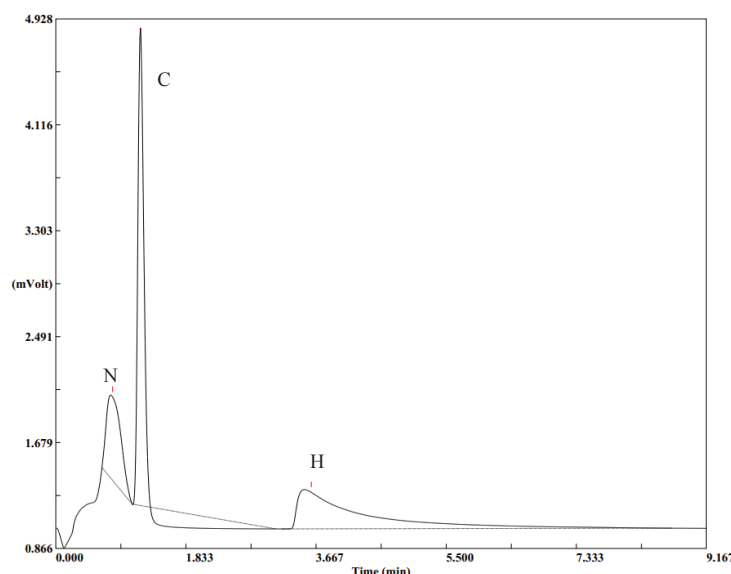
با توجه به خواص منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی مگنتیت، پژوهش های بسیاری در زمینه هوشمندسازی (پایدارسازی، اصلاح سطح و زیست عامل دار کردن) این نانوذرات به منظور کاربرد در حوزه های مختلف زیستی و غیر زیستی انجام شده است. در پژوهش پیش رو، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ سنتز شده و مشخصه یابی شد و سپس توسط ماده آلکیل کننده TMOS با موفقیت آلکیله گردید. اثبات هسته مگنتیت در نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄@TMOS، توسط آزمون XRD انجام گرفت



شکل ۵. نتایج آزمون VSM برای دو نانوذره سنتز شده الف) Fe₃O₄ خط ممتد و ب) Fe₃O₄@TMOS نقطه چین.

آنالیز عنصری CHNS

دستگاه آنالیز عنصری CHNSO (varioELIII) دستگاهی است که قادر است با دقت بسیار بالای حدود ۱٪، کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن را در گزینه های مختلف کاری شامل S, CHN, CNS, CHNS, O و N در نمونه های با وزن معین تعیین کند. از این دستگاه برای تعیین عناصر موجود در مواد شیمیایی و دارویی، ترکیبات آلی، نفت، زغال سنگ، مواد ژئولوژیکی، کودهای شیمیایی، محصولات کشاورزی و مواد غذایی استفاده می شود. در این آنالیز، عناصر موجود در نمونه ها در لوله احتراق که دمای آن قابل کنترل است با عبور گاز اکسیژن اکسید می شود [۲۸]. نتایج آنالیز عنصری نانوذره سنتز شده Fe₃O₄@TMOS در جدول ۱ و منحنی



شکل ۶. منحنی کروماتوگرام آنالیز عنصری CHNS نانوذرات Fe₃O₄@TMOS.

سطحی و اصلاح سطح نانوذرات با گروه‌های عاملی آلکیلی، از آزمون FT-IR و آنالیز عنصری CHNS استفاده شد که به وسیله آن اصلاح شدن سطح نانوذره با زنجیره‌های کربنی مورد تأیید قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های مختلف یکدیگر را تأیید کردند.

۵. سپاسگزاری

نویسندگان مقاله، از دانشگاه تهران به‌خاطر فراهم‌آوردن ملزومات این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

و ساختار بلوری مگنتیت و مگنتیت اصلاح شده، با الگوی پراشی مطابقت داده شده با کارت‌های استاندارد، تشخیص داده شد. جهت ریخت‌شناسی و توزیع اندازه در دو نوع نانوذره سنتز شده، تصاویر SEM گرفته شد که اندازه میانگین نانوذرات به ترتیب برای Fe₃O₄ و Fe₃O₄@TMOS در حدود ۴۵-۵۰ و ۶۰-۷۰ نانومتر تخمین زده شد. به‌منظور بررسی خواص مغناطیسی، آزمون VSM انجام شد و مغناطیس اشباع نانوذرات Fe₃O₄@TMOS سنتز شده 39.7 emu/g و پسماند مغناطیسی و وادارندگی مغناطیسی حدود صفر بدست آمد که در نتیجه خاصیت سوپر پارامغناطیسی نانوذرات تأیید شد. همچنین جهت بررسی و راستی‌آزمایی پیوندهای

References

- [1] Liu H, Hou P, Zhang W, Wu J. Synthesis of monosized core-shell Fe₃O₄/Au multifunctional nanoparticles by PVP-assisted nanoemulsion process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010 Mar 5;356(1-3):21-7.
- [2] Zhu Y, Da H, Yang X, Hu Y. Preparation and characterization of core-shell monodispersed magnetic silica microspheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003 Dec 31;231(1-3):123-9.
- [3] Tartaj P, Morales MP, Veintemillas-Verdaguer S, Gonzalez-Carreño T, Serna CJ. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Handbook of magnetic materials*. 2006 Feb 8;16(5):403-82.
- [4] Sellmyer DJ, Skomski R, editors. *Advanced magnetic nanostructures*. Springer Science & Business Media; 2006 Jul 2.
- [5] Ebrahiminezhad A, Ghasemi Y, Rasoul-Amirani S, Barar J, Davaran S. Impact of amino-acid coating on the synthesis and characteristics of iron-oxide nanoparticles (IONs). *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2012;33(12):3957-62.
- [6] Liu G, Swierczewska M, Lee S, Chen X. Functional nanoparticles for molecular imaging guided gene delivery. *Nano Today*. 2010 Dec 1;5(6):524-39.
- [7] Liu H, Hou P, Zhang W, Wu J. Synthesis of monosized core-shell Fe₃O₄/Au multifunctional nanoparticles by PVP-assisted nanoemulsion process. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010;356:21-7.
- [8] Baltrusaitis J, Grassian VH. Surface reactions of carbon dioxide at the adsorbed water-iron oxide interface. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005 Jun 30; 109(25):12227-30.
- [9] Ishikawa T, Cai WY, Kandori K. Adsorption of molecules onto microporous hematite. *Langmuir*. 1993 Apr; 9(4):1125-8.
- [10] Zhang L, He R, Gu HC. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2006 Dec 30; 253(5):2611-7.
- [11] Lee DG, Ponvel KM, Kim M, Hwang S, Ahn IS, Lee CH. Immobilization of lipase on hydrophobic nano-sized magnetite particles. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2009 May 1; 57(1-4):62-6.
- [12] Bruce IJ, Sen T. Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparations. *Langmuir*. 2005 Jul 19; 21(15):7029-35.
- [13] Can K, Ozmen M, Ersoz M. Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009 Jun 1; 71(1):154-9.
- [14] Ma M, Zhang Y, Yu W, Shen HY, Zhang HQ, Gu N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2003 Jan 23; 212(2-3):219-26.
- [15] Wang J, Meng G, Tao K, Feng M, Zhao X, Li Z, Xu H, Xia D, Lu JR. Immobilization of lipases on alkyl silane modified magnetic nanoparticles: effect of alkyl chain length on enzyme activity. *PloS one*. 2012 Aug 30; 7(8):e43478.
- [16] Rutman RJ, Chun EH, Lewis FS. Permeability difference as a source of resistance to alkylating agents in Ehrlich tumor cells. *Biochemical and biophysical research communications*. 1968 Aug 21; 32(4):650-7.
- [17] Akhter S, Ahmad I, Ahmad MZ, Ramazani F, Singh A, Rahman Z, Ahmad FJ, Storm G, Kok RJ. Nanomedicines as cancer therapeutics: current status. *Current cancer drug targets*. 2013 May 1;13(4):362-78.
- [18] Bagherpour A, Kashanian F, Seyed Ebrahimi S A, Habibi Rezaei M. L-Arginine modified magnetic nanoparticles: Green synthesis and characterization. *Nanotechnology*. 2018; 29(7).
- [19] Kashanian F, Habibi-Rezaei M, Bagherpour AR, Seyedarabi A, Moosavi-Movahedi AA. Magnetic nanoparticles as double-edged swords: concentration-dependent ordering or disordering effects on lysozyme. *RSC Advances*. 2017;
- [20] Can K, Ozmen M, Ersoz M. Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009 Jun 1; 71(1):154-9.
- [21] Maity D, Agrawal DC. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007 Jan 1; 308(1):46-55.
- [22] Zhou X, Xu W, Wang Y, Kuang Q, Shi Y, Zhong L, Zhang Q. Fabrication of cluster/shell Fe₃O₄/Au nanoparticles and application in protein detection via a SERS method. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010 Oct 28; 114(46):19607-13.
- [23] Ma M, Zhang Y, Yu W, Shen HY, Zhang HQ, Gu N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2003 Jan 23; 212(2-3):219-26.
- [24] Wei-Xian S, Jun Y, Ting-Jie W, Yong J. Surface organic modi-

- fication of magnetic iron oxide black particles. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2001 Jun 15; 17(06):507-10.
- [25] Li Q, Kartikowati CW, Horie S, Ogi T, Iwaki T, Okuyama K. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. *Scientific reports*. 2017 Aug 30;7(1):9894.
- [26] Vandendriessche S, Brullot W, Slavov D, Valev VK, Verbiest T. Magneto-optical harmonic susceptometry of superparamagnetic materials. *Applied Physics Letters*. 2013 Apr 22;102(16):161903.
- [27] Issa B, Obaidat I, Albiss B, Haik Y. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. *International journal of molecular sciences*. 2013 Oct 25;14(11):21266-305.
- [28] <https://www.ucl.ac.uk/pharmacy/facilities/research-services/chn-elemental-microanalysis>