

سنتر و مشخصه یابی نانوذرات هسته-پوسته مگنتیت-نقره به منظور کاربردهای درمانی

عبادی، محمد حسن^۱؛ هوشیار، محبوبه^۲؛ فولادوند، محمد ابراهیم^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده

در این پژوهش نانویولور مگنتیت-نقره هسته-پوسته به روش هم‌رسوبی تهیه شدند و با آزمایش‌های *AFM*, *FTIR*, *XRD* بررسی گشته اند. نتایج بدست آمده از داده‌های *XRD* نشان‌دهنده تشکیل فازهای اسپینل مکعبی می‌باشد. میانگین اندازه ریزیلورک‌های مگنتیت با کمک رابطه دبی-شرر در حدود ۱۲٪ نانومتر تخمین زده شد. اندازه‌گیری طیف‌سنجی فرسرخ ارتعاشات ذاتی کاتیون‌ها را در ساختار اسپینلی نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از تصویر *AFM* حضور نقره را روی سطح نانو بلورهای مگنتیت تأیید می‌کند.

Synthesis and Characterization of core-shell magnetite-silver nanoparticles for treatment applications

Ebadi, Mohammad Hassan^{1,2}; Houshiar, Mahboubeh²; Fouladvand, Mohamad Ebrahim¹

¹ Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan

² Department of Physics, Shahid Beheshti University

Abstract

In this research Magnetite-silver core-shell nanocrystals are prepared by co-precipitation method and are analyzed by XRD, FTIR, AFM experiments. The results obtained by XRD data, show that cubic spinel phase are formed. The average crystallite size of the magnetite was estimated by Debye-Scherrer's relation, to be about 12.8 nm. Measurement of Fourier transform of infrared spectroscopy confirms the inherent vibrations of cation sites in spinel structure. The result obtained by AFM image confirms the presence of silver on the surface of the magnetite nanocrystals.

PACS No. 61.10, 78.30, 78.67

مقدمه

می‌توان به تصویربرداری تشدید مغناطیسی^۳، دارورسانی هدفمند^۴، گرمادرمانی^۵ یاخته‌های بدخیم اشاره کرد. از طرفی این نانوذرات دارای محدودیت‌های بسیاری برای کاربرد درون‌تن می‌باشند. برای نمونه، نانوذرات مغناطیسی باید به‌اندازه کافی کوچک باشند تا بتواند از کوچکترین عضو بدن مانند مویرگ‌ها بگذرند. هم‌چنین این نانوذرات سمی می‌باشند و به‌محض ورود به بدن توسط سامانه دفاعی رانده می‌شوند. افزون بر این، نانوذرات مغناطیسی در مدت زمان کمی روی یکدیگر تجمع کرده و پدیده کلوخه شدن^۶ ایجاد می‌کنند و در نهایت اندازه این ذرات با گذشت زمان بزرگ‌تر می‌شود [۱]. در این پژوهش تلاش شده است که با سنتر نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی عواملی نظیر اندازه ذرات، کلوخه شدن و

در گستره علم و تکنولوژی مدت‌هاست که نانوذرات مغناطیسی مورد توجه بسیاری از دانشمندان بوده است و پتانسیل بالایی در زمینه ساخت قطعات الکترونیک، اپتوالکترونیک و اسپینترونیک از خود نشان داده است. هم‌چنین این نانوذرات با گستره وسیعی در زمینه‌های زیست داروها و درمان سرطان مورد پژوهش قرار گرفته است. ویژگی یکتای این نانوذرات در کنترل نیروی مغناطیسی از راه دور می‌باشد. چون این ذرات ویژگی ابرپارامغناطیسی دارند، با قطع میدان خارجی، ویژگی مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. از این رو می‌توان آن‌ها را در زمینه‌های درمانی درون‌تن^۱ و برون‌تن^۲ به‌کار گرفت. از جمله این کاربردها

^۳ MRI

^۴ Drug delivery

^۵ Hyperthermia

^۶ Aggregate

^۱ In vivo

^۲ In vitro

شد (فرمول ۱). این ضخامت‌های محاسبه شده در جدول ۱ آورده شده است. برای پوسته گذاری بر روی نانوبلورهای مگنتیت، این مقادیر محاسبه شده نقره درون سوسپانسیون ریخته شد و به نسبت مولی ۲:۱ یون نقره به گلوکز، به محلول افزوده گردید و به مدت ۱۸۰ دقیقه هم‌زده شد. رسوب به‌دست آمده به مدت ۹ ساعت درون کوره با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [۳]. سپس مواد بدست آمده برای شناسایی ساختار با پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی گروه‌های عاملی نانوبلور هسته-پوسته،

طیف FTIR با دستگاه مدل PerkinElmer - Frontier در دانشکده شیمی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. بررسی ریخت‌شناسی سطح نیز با دستگاه AFM مدل Nanosurf در دانشگاه شهید بهشتی انجام گرفت.

مقدار ماده‌های به‌کار رفته در واکنش برای نمونه‌های متفاوت در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول نام نمونه‌ها برحسب درصد ضخامت نقره پوشش داده بر روی هسته مگنتیت بدون ضخامت به نام نمونه ۱، با ضخامت ۲۰٪ به نام نمونه ۲، با ضخامت ۳۵٪ به نام نمونه ۳ و با ضخامت ۵۰٪ به نام نمونه ۴ نام‌گذاری شده است.

برای محاسبه مقادیر نقره، ابتدا مقدار گرم‌های هسته-پوسته را ۱۰۰٪ در نظر می‌گیریم. سپس مقدار درصد گرم نقره را با نسبت درصد به‌دست می‌آوریم. در انتها مقدار نیترات نقره به‌شکل زیر به‌دست می‌آید. این مقادیر برای نمونه ۲ به صورت معادله ۲ انجام گرفته است. در اینجا مقدار ماده مگنتیت طبق نمونه ۲، ۰/۴۲۰ گرم در نظر گرفته شده است.

$$0.105gAg \times \frac{1molAg}{107.86gAg} \times \frac{1molAgNO_3}{1molAg} \times \quad (1)$$

$$\frac{169.87gAgNO_3}{1molAgNO_3} = 0.165gAgNO_3$$

بنابراین برای بدست آوردن درصد پوسته نقره با ضخامت ۲۰٪،

مقدار ۰/۱۶۵ گرم نیترات نقره برای انجام واکنش لازم است.

جدول ۱: مقدار محاسبه شده مواد مورد نیاز در واکنش برای سنتز نمونه‌ها.

نام نمونه	Fe ₃ O ₄ (g)	AgNO ₃ (g)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (g)
۱	۰/۲۱۵	-	-
۲	۰/۴۲۰	۰/۱۶۵	۰/۰۸۸
۳	۰/۲۰۰	۰/۱۶۰	۰/۰۸۵

سمیت^۱ کنترل شود تا بتواند برای کاربردهای درمانی به‌کار گرفته شود. برای جلوگیری از کلوخه شدن و سمیت نانوذرات می‌توان بر روی هسته، مواد گوناگونی به‌عنوان پوشش قرار داد. این مواد می‌توانند سیم (نقره)، زر (طلا)، سیلیکون دی‌اکسید و یا پلیمرهای سازگار با بدن (مثل کیتوسان^۲، دکستران^۳، پلی اتیلن گلیکول) باشند. در این پژوهش ساخت نانوبلور مگنتیت با پوشش نقره به منظور کاربردهای درمانی در نظر گرفته شده است.

روش‌های تجربی

برای ساخت نانوبلورهای هسته-پوسته مگنتیت-نقره مواد به-کار رفته، آهن(III) کلرید ۶ آبه، آهن(II) سولفات ۷ آبه، سود، نیترات نقره و گلوکز می‌باشد. همه این مواد ساخت شرکت مرک آلمان و با خلوص ۹۹/۹٪ می‌باشد. ابتدا برای تولید نانوبلور مگنتیت، روش هم‌رسوبی به‌کار رفت. آهن(III) کلرید ۶ آبه و آهن(II) سولفات ۷ آبه به نسبت مولی ۲:۱ در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب حل شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار داده شد. سپس در حالی که محلول با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم می‌خورد محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار قطره قطره به آن افزوده گردید تا pH محلول به اندازه ۱۱/۷۵ برسد. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد تا این‌که رسوب سیاه رنگی دیده شد. در این هنگام با کمک آهنربای قوی رسوب جمع‌آوری شده و چندین بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شسته شده و سرانجام به مدت ۱۲ ساعت در کوره خلأ در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد گذارده شد [۲].

به‌منظور شناسایی ساختار بلور و فاز نمونه پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD با لامپ Cu-Kα مدل Stoe Satdi Diffraction دانشگاه شهید بهشتی انجام شد. پس از اطمینان از تشکیل فازهای نانوبلور مگنتیت، برای اضافه کردن نقره به‌صورت پوسته به‌روی نانوبلور مگنتیت به‌عنوان هسته، ابتدا مقدار مشخصی از نانوبلورهای مگنتیت در آب به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس ضخامت‌های معینی، برای پوسته نقره در نظر گرفته و محاسبه

^۱ Toxicity

^۲ Chitosan

^۳ Dextran

۰/۳۰۳	۰/۵۷۰	۰/۳۶۲	۴
-------	-------	-------	---

نتایج و بحث

برای تهیه نانوبلور با اندازه و توزیع یکنواخت، کنترل پارامترهایی مانند دمای واکنش، غلظت سود به کار برده شده، میزان نهایی pH و سرعت هم‌زدن بسیار کارساز می‌باشد. افزون بر آن برای جلوگیری از کلوخه شدن و سمیت، پوشش نقره در تهیه نانوبلور برگزیده شد. برای جلوگیری از راهیابی ناخالصی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ محلول پیش از انجام واکنش درون گاز نیتروژن قرار داده می‌شود. نتایج XRD به دست آمده در شکل ۱ برحسب مقدار پوسته محاسبه شده نقره (جدول ۱) نشان داده شده است.

نمونه ۱ طبق جدول ۱ از راه فرمول (۲) دمای-شرر قابل سنجش است. در این رابطه β پهنای باند است که مقدار آن طبق فرمول (۳) برحسب رادیان بدست می‌آید.

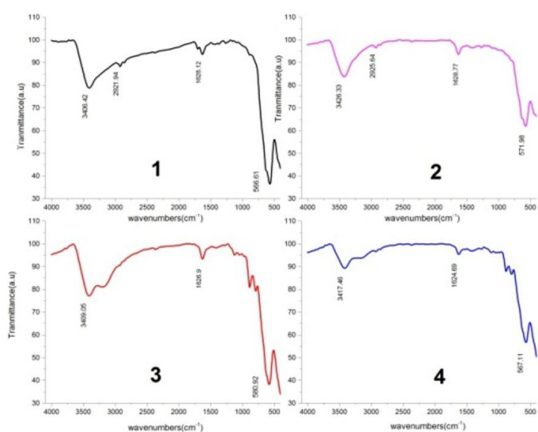
$$\beta' = \frac{3.14 \times \beta}{180} \quad (۳) \quad D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۲)$$

جدول ۲: میانگین اندازه نانوبلور مگنتیت (Fe_3O_4) در سنتز گام اول

β (deg)	λ (Å)	2θ (deg)	D (nm)
۰/۷۶۸	۱/۵۴	۳۵/۵۷	۱۲/۸

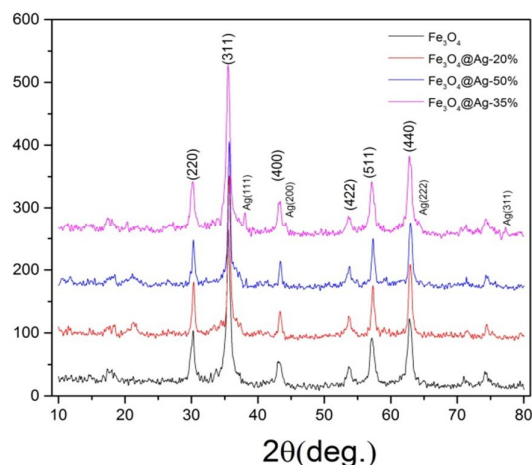
این نانوبلور به‌عنوان هسته در نظر گرفته شده و برای تولید نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ به کار برده شد.

نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی فرو سرخ (FT-IR) نیز در شکل ۲ دیده می‌شود.



شکل ۲: طیف فرو سرخ برای نمونه‌های ۱ تا ۴ با ضخامت‌های متفاوت (۰٪، ۲۰٪، ۳۵٪ و ۵۰٪).

در تمامی داده‌ها بیشینه بدست آمده از پیوند Fe-O در طیف 566 cm^{-1} دیده می‌شود. مشخصه پیوند در $2809-2925 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده پیوند کششی C-H و طیف $1050-1116 \text{ cm}^{-1}$ پیوند کششی C-O در نمونه می‌باشد که این پیوند نشان‌دهنده وجود گلوکز می‌باشد. پیوند ایجاد شده در $3400-3422 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش پیوند کششی O-H می‌باشد که ناشی از گروه عاملی هیدروکسیل روی سطح مگنتیت، گلوکز جذب شده و آب روی سطح نانوبلور هسته-پوسته است. این شواهد قوی، دلالت بر پراکنده شدن این ذرات در آب را دارد. هم‌چنین طیف جذب در $2847-2924 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب نشان دهنده پیوند کششی نامتقارن و متقارن در پیوند CH_2 می‌باشد. به‌علاوه جابجایی و کاهش



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس هسته (مگنتیت)-پوسته (نقره) برای نمونه‌های ۱ تا ۴ با ضخامت‌های متفاوت (۰٪، ۲۰٪، ۳۵٪ و ۵۰٪).

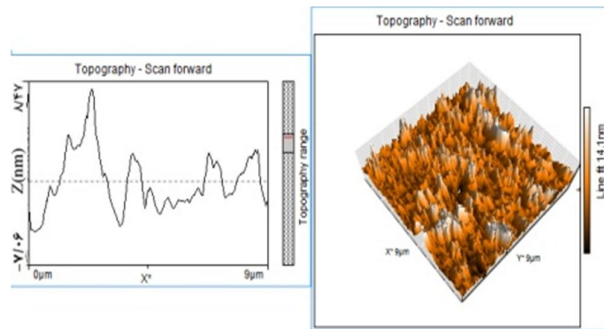
همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، فازهای اصلی در نمونه ۱ به‌صورت ساختار اسپینلی وارون می‌باشد که طبق الگوی کارت استاندارد JCPDS 01-088-0315 موجود در کتابخانه نرم‌افزار Xpert است. در نمونه ۲ عدم وجود پیک‌های نقره ممکن است به‌خاطر کم بودن غلظت و ضخامت آن باشد. در نتیجه طول موج دستگاه XRD قادر به تشخیص فازهای نقره نمی‌باشد. در نمونه‌های ۳ و ۴، وجود فازهای پوسته (نقره) نیز مطابق با الگوی کارت استاندارد JCPDS 00-004-0783 دیده می‌شود. کم بودن شدت پیک‌های نقره، ممکن است به‌خاطر قرارگیری نقره روی هسته مگنتیت باشد. در غیر این صورت می‌توانست با شدت پیک بیشتری دیده شود. اندازه میانگین ذرات بدون نقره نیز در

در این پژوهش نانوذرات مگنتیت-نقره هسته-پوسته به شیوه هم‌رسوبی در دو گام (اول مرحله ساخت هسته و سپس مرحله پوسته گذاری) تهیه شد. نمونه‌ها با چهار نوع بدون ضخامت نقره و ضخامت‌های ۲۰٪، ۳۵٪ و ۵۰٪ نقره مورد بررسی قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس همه نمونه‌ها، ساختار اسپینلی مکعبی وارون را نشان می‌دهد. هم‌چنین در این الگو، پیک‌های اصلی نقره در نمونه ۳ و ۴ با شدت کم تشکیل شده است که نشان از حضور نقره بر روی مگنتیت دارد. در نمونه ۲، عدم وجود پیک‌های نقره ممکن است به علت پایین بودن غلظت نقره و ضخامت آن باشد. داده‌های FTIR نشان دهنده وجود قله‌های جذبی Fe-O در تمامی نمونه‌ها می‌باشد که حاکی از تشکیل نانوذرات مگنتیت است. به‌علاوه با افزایش ضخامت پوسته نقره روی مگنتیت، شدت قله‌های جذبی ضعیف‌تر شده است که این امر را می‌توان نشان از تأیید وجود نقره دانست. هم‌چنین نتایج میکروسکوپ اتمی، به علت اختلاف ضخامت در دو نمونه بدون هسته و هسته-پوسته نشان از حضور نقره بر روی سطح مگنتیت دارد. مگنتیت ویژگی مغناطیسی بالایی دارد. هم‌چنین انتظار داریم با افزایش ضخامت نقره، مغناطش نمونه‌ها کاهش یابد. برای اطمینان کامل از کاهش مغناطش، اندازه ذرات و پوشش قرار گرفتن نقره به‌طور پیوسته، به‌ترتیب نیازمند انجام آزمایش VSM و TEM است.

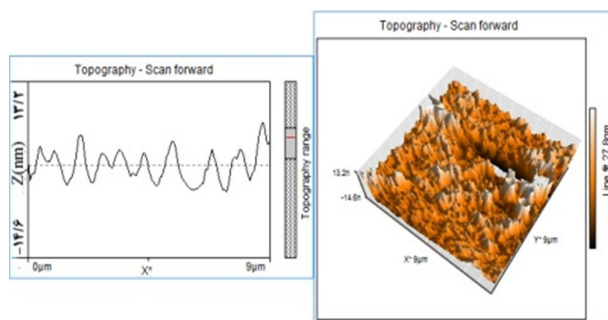
مرجع‌ها

- [۱] Y. P. He and S. Q. Wang and C. R. Li and Y. M. Miao and Z. Y. Wu; "Synthesis and characterization of functionalized silica-coated Fe₃O₃ superparamagnetic nanocrystals for biological applications"; *Journal of physics D* **38**, No. 9 (2005) 1342-1350.
- [۲] R. Valenzuela and M. Cecilia Fuentes and C. Parra; "Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method"; *Journal of Alloys and Compounds* **488**, No. 1 (2009) 227-231.
- [۳] B. Hemmateenejad and M. Shamsipur and N. Jalili-Jahani; "Charge Separation and Catalytic Activity of Fe₃O₄@Ag "Nanospheres""; *Photochemistry and Photobiology* **92**, No. 1 (2016) 61-68.
- [۴] B. Wang and M. Zhang and W. Li and L. Wang and j. Zheng; "Large-Scale Fabrication and Application of Magnetite Coated Ag NWs-Core Water-Dispersible Hybrid Nanomaterials"; *The Royal Society of Chemistry* **44**, (2015) 7803-7810.
- [۵] عزیزی، فاطمه؛ «مطالعه بر روی بازده گرافین اکسید و نانوذرات آهن پوشش داده شده با گرافین در درمان سلول‌های سرطانی به روش هایپرترمیای (حرارت درمانی)»؛ پایان نامه دانشجویی، دانشگاه صنعتی شریف، تابستان ۱۳۹۴.

شدت تمامی پیک‌های جذبی یاد شده، بیان‌گر وجود نقره روی سطح هسته مگنتیت می‌باشد. در واقع چون نقره با عناصر موجود، پیوند قطبی تشکیل نمی‌دهد، هیچ پیک جذبی خاصی مبنی بر وجود نقره دیده نمی‌شود. [۴]. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای اندازه‌گیری ضخامت ناهمواری‌های سطحی نمونه‌های دلخواه اندازه‌گیری شد که به‌صورت شکل ۳ می‌باشد.



شکل ۳: تصویر AFM مگنتیت (Fe₃O₄) برای نمونه ۱



شکل ۴: تصویر AFM مگنتیت-نقره (Fe₃O₄@Ag) برای نمونه ۲

این سامانه (AFM)، با اندازه‌گیری دامنه ارتعاشات پروب دستگاه، تصویر کلی از سطح نمونه را به‌دست می‌دهد. در شکل ۳ و ۴ به ترتیب نمونه ۱ (مگنتیت) و نمونه ۲ (مگنتیت-نقره) نشان داده شده است. در شکل ۳ و ۴ تصویرهای سمت راست ناهمواری‌های سطح را برای دو نمونه نشان می‌دهد. هم‌چنین تصویرهای سمت چپ، توزیع ذرات برحسب بلندی و سطح مقطع جاروب شده مقدار ۹ μm می‌باشد. تفاوت ضخامت نمونه ۱ و ۲ همانند شکل ۴، ۱۵/۵۳ nm و ۲۷/۸ nm می‌باشند. این تغییر ضخامت‌های ایجاد شده را می‌توان به وجود ذرات نقره بر روی هسته مگنتیت نسبت داد [۵].

نتیجه‌گیری