

مشخصه یابی نانوذرات اکسیدروی با ناخالصی منیزیم تهیه شده به روش سل-ژل: بررسی ویژگی

ضد میکروبی

مداحی، پری سادات^{۱،۲}؛ شاه طهماسبی، ناصر^{۱،۲}؛ کمپانی، احمد^{۱،۲}؛ مشرقی، منصور^{۲،۳}، باقری محقق، محمد مهدی^۴

؛ حسینی مشهد طرقي، آسیه سادات^{۱،۲}

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد.

^۲مرکز پژوهشی علوم فناوری نانو، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد.

^۳گروه زیست شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد.

^۴مدرسه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

نانوذرات اکسیدروی با درصدهای مختلفی از ناخالصی منیزیم (۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) به روش سل-ژل تهیه گردیدند، و ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و ضد میکروبی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های بدست آمده دارای ساختار شش‌گوشی وورتسیت هستند و هیچ فاز ثانویه‌ای تا میزان ۱۵٪ ناخالصی مشاهده نمی‌شود. نتایج بدست آمده از مطالعات اپتیکی، نشان دهنده افزایش گاف انرژی در اثر افزودن ناخالصی است. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات بر روی باکتری *E. coli* مورد بررسی قرار گرفت، سوسپانسیون حاصل از نانوذرات ZnO:Mg خاصیت ضد میکروبی خوبی از خود نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نانوذرات افزایش، و با افزایش میزان ناخالصی اندکی کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانوذرات اکسید روی، سل-ژل، ضد میکروبی، گاف اپتیکی

Characterization of ZnO:Mg nanoparticles prepared via sol-gel method: study of antibacterial properties

Madahi, parisadat^{1,2}; Shahtahmasbi, Nasser^{1,2}; Kompany, Ahmad^{1,2}, Mashreghi, Mansour^{2,3}; M. Bagheri-Mohagheghi, Mohamad Mehdi⁴, Hoseini mashhad toroghi, Asieh sadat^{1,2}

¹Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

²Nanoscience Center, Ferdowsi University of mashhad, Mashhad

³Department of biology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

⁴School of physics, University of Damghan, Damghan

Abstract

sol-gel method was successfully used for synthesis of ZnO nanoparticles doped with different concentrations of Mg. The structural, optical and antibacterial properties of nanoparticles were studied as a function of the dopant concentration. The synthesized ZnO:Mg powders were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and UV-Vis Spectroscopy. The samples show hexagonal Wurtzite structure, and the phase segregation takes place for 15% amount of doping. TEM images revealed that the size of the particles is about 50 nm. The antibacterial activities of the nanoparticles were tested against Escherichia coli (Gram negative) cultures. ZnO:Mg nanofluid shows good antibacterial activity which increases with increase of its concentration, and slightly decreases with the amount of Mg.

PACS NO:

بالای آن، سازگاری با محیط زیست، تکنولوژی نسبتاً آسان

ساخت آن و... جستجو کرد. این نیم رسانای II-VI به علت

ویژگی‌های جالب الکتریکی، نوری و مغناطیسی کاربرد گسترده‌ای

مقدمه:

اکسید روی در سال‌های اخیر موضوع مطالعات تحقیقاتی فراوانی

بوده است. دلیل این استقبال را می‌توان در گاف انرژی مستقیم

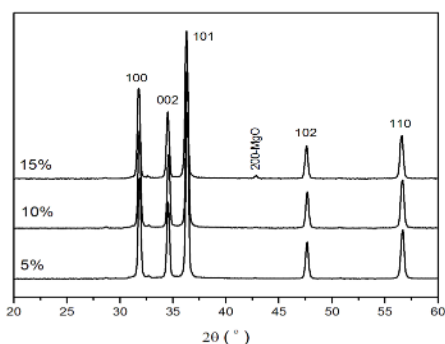
مورفولوژی و اندازه نانوذرات توسط میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM Leo 912 AB) بررسی گردید. برای مطالعه ساختار شیمیایی و نوع پیوندها، طیف FTIR نمونه‌ها (Shimadzu 4300) در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ تهیه شد. طیف جذبی در ناحیه فرابنفش - مرئی از نمونه‌های پراکنده شده در آب دوبار یونیزه بدست آمد.

رفتار ضد میکروبی نمونه‌ها با مطالعه منحنی رشد باکتری E.coli در حضور نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور سوسپانسیونی از نانوذرات سنتز شده در آب دوبار تقطیر تهیه شد. منحنی رشد با اندازه‌گیری تغییر جذب اپتیکی نمونه‌ها در فواصل یک ساعته بدست آمد.

نتایج و بحث:

مطالعه ساختاری:

شکل ۱ الگوی پراش بدست آمده از نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، نمونه‌ها بس بلور بوده و دارای ساختار شش گوشه ورتسیت می‌باشند. هیچ قله‌ای مربوط به ساختار مکعبی MgO تا غلظت ناخالصی ۱۵٪ مشاهده نمی‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که Mg^{2+} می‌تواند بدون ایجاد فاز ثانویه، جایگزین Zn^{2+} در شبکه شش گوشه اکسید روی شود؛ که البته این نتیجه بدلیل شباهت شعاع‌های یونی این دو اتم (۰/۵۷ برای Mg و ۰/۶۰ برای Zn)، دور از انتظار نیست [۱۰]. در نمونه با درصد ناخالصی ۱۵٪، قله (۲۰۰) مربوط به ساختار مکعبی MgO قابل مشاهده است.



شکل ۱. الگوی پراش بدست آمده از نمونه‌ها با در صد های ناخالصی مختلف نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای شبکه، کاهش ثابت شبکه C را با افزایش میزان ناخالصی نشان می‌دهد. برای بررسی بیشتر تأثیر

در زمینه‌های مختلفی چون الکترونیک، اسپینترونیک، سلول‌های خورشیدی و اکسیدهای رسانای شفاف پیدا کرده است [۱]. یکی دیگر از ویژگی‌های اکسید روی اثر ضد میکروبی آن است. نشان داده شده که ZnO به همراه اکسیدهای فلزی دیگری چون MgO ، TiO_2 و CaO [۲-۴] فعالیت ضد میکروبی قابل ملاحظه‌ای دارد. در این میان اکسید روی به جهت دارا بودن خاصیت ضد میکروبی در pH خنثی و سازگاری زیستی بالا در حوزه‌هایی که در تماس مستقیم با انسان اند، مورد توجه است. مکانیسم‌های مختلفی برای توضیح رفتار ضد میکروبی ZnO پیشنهاد شده که از میان آن می‌توان به آزاد شدن یون فلزی، تولید اکسیژن فعال، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، نفوذ به درون سلول و بستن راه‌های ارتباطی سلول با محیط اشاره کرد [۵-۷].

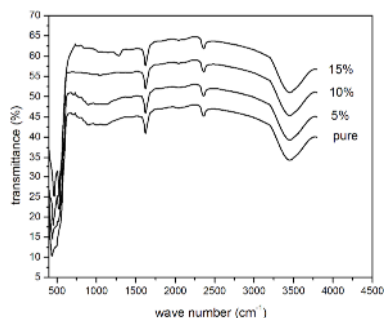
تا کنون مطالعات مختلفی بر روی تاثیر شکل و اندازه نانوذرات [۵]، جهت‌گیری بلوری [۸] و ثابت شبکه [۹] در فعالیت ضد میکروبی نانوساختارهای ZnO انجام گرفته است. در این طرح قصد داریم تا تاثیر افزودن ناخالصی منیزیم را بر رفتار ضد میکروبی ZnO بررسی کنیم. برای این کار نانوذرات اکسید روی با مقدار ناخالصی مختلف به روش سل-ژل سنتز شد و خواص ساختاری و اپتیکی آن علاوه بر رفتار ضد میکروبی مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی:

نانو پودرهای ZnO با در صد های مختلف Mg به روش سل-ژل تهیه گردید. به این منظور محلول همگن استات روی و کلرید منیزیم در اتانول و آب دوبار تقطیر (۱:۱) به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلاکس در دمای ۱۱۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از حرارت دهی غیر مستقیم در دمای 80°C به مدت ۱۲-۱۴ ساعت و حرارت دهی مستقیم در دمای 160°C با تبخیر حلال‌های اضافی، پودر سفید رنگی حاصل شد. در پایان نمونه‌های بدست آمده در دمای 600°C به مدت یک ساعت کلسینه شدند.

برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از طیف‌سنجی پرتو ایکس در محدوده ۲۰-۶۰ درجه با گام ۰/۰۴ استفاده شد.

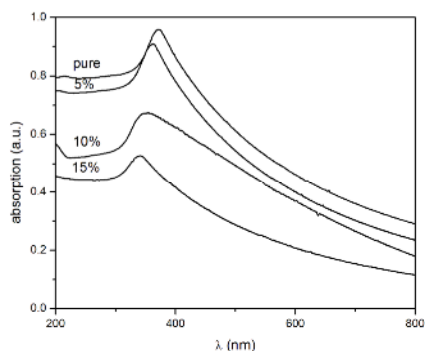
منیزیم، شدیدتر می‌شود. افزایش میزان ناخالصی از ۰٪ به ۱۵٪، همچنین باعث جابجایی قله جذب مربوط به پیوند Zn-O به سمت عدد موج‌های بالاتر، از 435cm^{-1} به 465cm^{-1} می‌گردد. این جابجایی به علت جانشین شدن اتم‌های سبکتر Mg به جای اتم‌های Zn می‌باشد [۱۳].



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات ZnO:Mg با مقادیر مختلف ناخالصی

مطالعه اپتیکی:

شکل ۴. طیف جذبی نمونه‌ها را در محدوده فرابنفش-مرئی نشان می‌دهد. افزایش میزان ناخالصی از ۰٪ به ۱۵٪، باعث تغییر مکان قله جذب از 372nm به 339nm شده است. نتایج حاکی از آن است که افزودن منیزیم منجر به افزایش میزان عبور می‌شود.



شکل ۴. طیف جذبی نانوذرات ZnO:Mg

بررسی‌های انجام شده بر روی گاف انرژی نانوذرات نشان می‌دهد که ناخالصی باعث افزایش گاف انرژی می‌شود. دلیل این امر را می‌توان در افزایش نقص بلوری در اثر اضافه شدن اتم‌های منیزیم یافت. علاوه بر آن، اتم‌های منیزیم به علت الکترون‌خواهی کمتر، الکترون‌های بیشتری را در بلور مشارکت می‌دهند؛ این الکترون‌ها با اشغال کردن ترازهای پایین نوار رسانش، باعث افزایش انرژی لازم برای انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار

ناخالصی، طول پیوند Zn-O از رابطه زیر محاسبه شد:

$$l = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)} \quad (1)$$

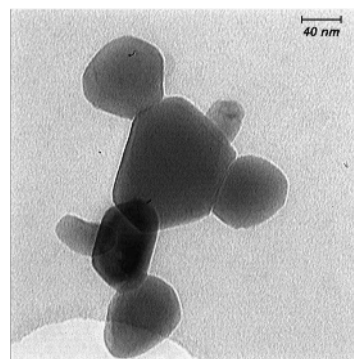
که در آن a و c ثوابت شبکه اند و u از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (2)$$

نتایج حاکی از بزرگتر شدن طول پیوند با افزایش میزان ناخالصی است، که با نتایج حاصل از مطالعات دیگران مطابقت می‌کند [۱۱]. شکل ۲ تصویر TEM نمونه با ۱۵٪ ناخالصی را نشان می‌دهد. گستره اندازه دانه‌ها ۵۰-۳۰ نانومتر است. اندازه بلورک‌ها از طریق رابطه شرر 30nm بدست می‌آید که با توجه به پایین بودن دقت دستگاه XRD اختلاف بدست آمده منطقی است.

جدول ۱. تغییرات ساختاری نانوذرات در اثر افزودن ناخالصی

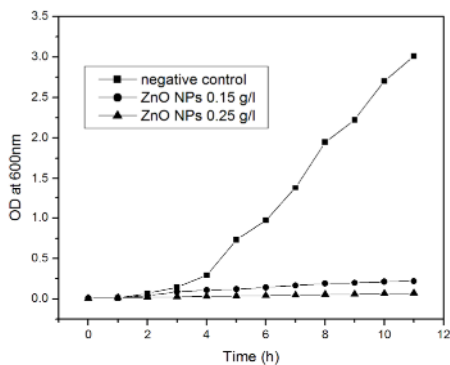
| درصد ناخالصی | a (Å) | c (Å) | میزان تغییر در ثابت شبکه C (%) | طول پیوند Zn-O (nm) |
|--------------|--------|--------|--------------------------------|---------------------|
| ۰ | ۳.۲۴۰۰ | ۵.۲۰۷۰ | 0 | ۰.۱۹۶۸ |
| ۵% | ۳.۲۴۴۹ | ۵.۲۰۵۷ | -۰.۰۲۴ | ۰.۱۹۷۱ |
| ۱۰% | ۳.۲۴۶۷ | ۵.۱۷۳۴ | -۰.۶۲ | ۰.۱۹۷۲ |
| ۱۵% | ۳.۲۵۱۶ | ۵.۱۴۳۴ | -۱.۲۲ | ۰.۱۹۷۵ |



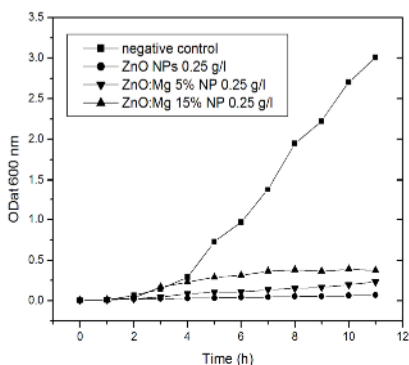
شکل ۲. تصویر TEM نانوذرات اکسید روی با ۱۵٪ ناخالصی

طیف سنجی FTIR:

طیف FTIR نانوذرات ZnO با مقادیر مختلف Mg در شکل ۳ نشان داده شده است. جذب شدید در نواحی 3400cm^{-1} و 1600cm^{-1} را می‌توان به نوسانات کششی پیوند O-H مربوط به آب جذب شده بر روی سطح نمونه‌ها نسبت داد. قله جذب دیگر در 2360cm^{-1} به دلیل حضور CO_2 در هواست [۱۲]. در نمونه خالص جذب شدید در حدود 435cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-O است. با اضافه شدن ناخالصی منیزیم، جذب دیگری در حوالی $520-535\text{cm}^{-1}$ قابل مشاهده است که با افزایش مقدار



(الف)



(ب)

شکل ۶. منحنی رشد *E. coli*، (الف) در حضور نانوذرات با غلظت‌های

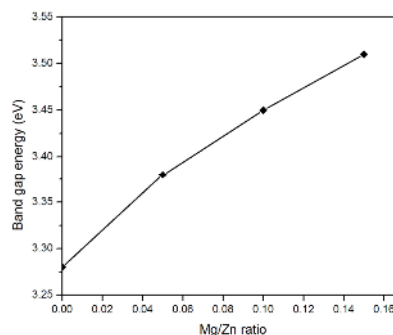
مختلف، (ب) در حضور نانوذرات با درصد ناخالصی مختلف

نیست. مطالعات اپتیکی، نشان دهنده افزایش گاف انرژی در اثر افزودن ناخالصی است. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات بر روی باکتری *E. coli* نشان می‌دهد که سوسپانسیون حاصل از نانوذرات ZnO:Mg خاصیت ضد میکروبی خوبی دارند که با افزایش غلظت نانوذرات افزایش، و با افزایش میزان ناخالصی کاهش می‌یابد.

مراجع:

- [۱] Ü. Özgür et al, *J Applied Physics*, 98, (2005)
- [۲] P. Evans et al, *Surface & Coatings Technology*, 201, (2007) 9319
- [۳] H.Lie. et al, *Chinese Science Bulletin*, 50, (2005) 6 514—519
- [۴] O.Yamamoto et al, *J. Ceramic Society of Japan*, (2000) 156-160
- [۵] I. Zhang et al, *J. Nanoparticle Research*, 9, (2007) 479—489
- [۶] P.K.Stoimenov et al, *Langmuir*, 18, (2002), 6679—6686
- [۷] R. Brayner et al, *Nano Lett*, 6, (2006) 866—870
- [۸] O. Yamamoto et al, *J Mater Sci: Mater Med*, 19, (2008) 1407—1412
- [۹] O. Yamamoto et al, *J Mater Sci: Mater Med* (2004) 847-851
- [۱۰] J.Bian et al, *J Materials Processing Technology*, 189, (2007) 473
- [۱۱] S,Chawla et al, *Applied Surface Science*, 255, (2009), 5869—5875
- [۱۲] R.N. Gayen et al, *Journal of Crystal Growth*, 310, (2008) 4073
- [۱۳] B.K. Sonawane et al, *Physica B*, 405, (2010) 1603—1607
- [۱۴] H. Chen et al, *Physica E* 42 (2010) 1487—1491

رسانش می‌شوند [۱۴]. شکل ۵. تغییرات گاف انرژی با افزایش ناخالصی را نشان می‌دهد.



شکل ۵. تغییرات گاف انرژی با افزایش ناخالصی

فعالیت ضد میکروبی:

شکل ۶. منحنی رشد باکتری *E. coli* را در حضور نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد. از آنجایی که افزایش در جذب اپتیکی سوسپانسیون‌های حاوی باکتری نشانگر افزایش در تعداد میکروارگانیسم‌هاست، بررسی تغییر جذب اپتیکی می‌تواند چگونگی رشد کلونی‌های باکتری را تعیین نماید.

همانگونه که در شکل ۶(الف) مشاهده می‌شود، سوسپانسیون حاوی نانوذرات اکسید روی به طور قابل ملاحظه‌ای مانع رشد طبیعی باکتری می‌شود و این ممانعت از رشد با افزایش غلظت نانوذرات در محیط، شدیدتر می‌شود. همانگونه که در شکل ۶(ب) مشهود است، افزودن ناخالصی منیزیم از شدت رفتار ضد میکروبی نمونه‌ها می‌کاهد. با توجه به تغییرات ایجاد شده در ثابت شبکه C، این نتیجه با نتایج بدست آمده از مطالعه پاموتو و همکاران [۹] مطابقت دارد که بر اساس آن، کاهش اندازه ثابت شبکه C، منجر به کاهش خاصیت ضد میکروبی اکسید روی می‌شود. با این حال، نانوذرات ZnO:Mg هنوز هم رفتار ضد میکروبی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهند.

نتیجه گیری:

نانوذرات اکسید روی با در صدهای مختلفی از ناخالصی منیزیم (۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) به روش سل-ژل تهیه گردیدند، و ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و ضد میکروبی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های بدست آمده دارای ساختار شش گوشه و ووریتسیت هستند و هیچ فاز ثانویه‌ای تا میزان ۱۵٪ ناخالصی قابل مشاهده