

## سنتز، مشخصه یابی و خواص ضد میکروبی نانوذرات کامپوزیتی Cu/ZnO

صفای پیسخانی<sup>۱</sup>؛ سمیرا<sup>۱</sup>؛ شاه طهماسبی، ناصر<sup>۱</sup>؛ احمدپور، علی<sup>۳</sup>؛ مشرفی، منصور<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>مرکز تحقیقات نانو فناوری دانشگاه فردوسی، مشهد

<sup>۲</sup>گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی، مشهد

<sup>۳</sup>گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی، مشهد

<sup>۴</sup>گروه زیست شناسی، دانشگاه فردوسی، مشهد

### چکیده

نانوذرات کامپوزیتی Cu/ZnO با ۱۰ درصد ناخالصی مس با استفاده از روشهای سل-ژل و احتراق ژل تهیه شدند و فعالیت ضد میکروبی آنها در برابر باکتری E.coli به عنوان نمونه ای میکروبی مورد آزمایش قرار گرفت. آنالیز پودرها به منظور مشخصه یابی ویژگی های ساختاری نانوذرات، بوسیله طیف پراش پرتو X (XRD) و میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. اندازه نانوبلوری نانوذرات به طور متوسط ۲۱ نانومتر با استفاده از رابطه شرر به دست آمد. تصاویر TEM تشکیل نانوذرات را با توزیع همگن در ماتریس ZnO نشان داد. نانوذرات همچنین رشد باکتری E.coli را به طور عمده کاهش دادند.

## Synthesis, characterization and antimicrobial properties of Cu/ZnO composite nanoparticles

Safaei, Samira<sup>1,2</sup>; Shahtahmasebi, Nasser<sup>1,2</sup>; Ahmadpour, Ali<sup>3</sup>; Mashreghi, Mansour<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Nanotechnology Research Center of the Ferdowsi University, Mashhad

<sup>2</sup> Physics Department of the Ferdowsi University, Mashhad

<sup>3</sup> Chemical Engineering Department of the Ferdowsi University, Mashhad

<sup>4</sup> Biology Department of the Ferdowsi University, Mashhad

### Abstract

Cu/ZnO composite nanoparticles with 10wt% Cu impurity were prepared by the use of sol-gel and gel combustion methods and their anti-microbial activity against the Escherichia coli (E.coli) as a microbial specimen was examined. The analyze of the precursor powders was done by X-ray powder diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) in order to characterize the structural of the nanoparticles. An average nanocrystallite size of 21nm was obtained for Cu<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>O, as estimated by the Scherrer's equation. TEM images revealed the formation of nanoparticles, which were distributed homogeneously in the ZnO matrix. Nanoparticles also, inhibited the growth of E. coli significantly.

61,6110,00

۱. مقدمه  
ضدباکتریایی نانوذرات فلزی به دلیل اندازه و نسبت سطح به حجم

بالای آنها باشد [1].

اکسید روی (ZnO) نیم رسانایی از نوع n می باشد که پهنای

گاف نواری آن ۳.۳ eV بوده و دارای ساختار بلوری ورتسایت

با کاهش اندازه ذرات از میکرومتر به نانومتر، خواص حاصل از

آنها می تواند به طور برجسته تغییر کند. تصور می شود که اثر

انجام شد تا ژل تر همگنی تشکیل گردد. ژل تر حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  -  $140^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد تا زیروژل به دست آید. زیروژل در کوره‌ای با دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت گرمادهی شد تا پسماندهای آلی از نمونه حذف شده و نانوکامپوزیت Cu/ZnO شکل گیرد.

## ۲.۲. روش احتراق ژل در این روش، نانوذرات از طریق یک

روش سل-ژلی نسبتاً ساده با آب به عنوان حلال تهیه می‌شوند. رسوب‌دهی، احتراق و کلسینگی سریع تنها در دو مرحله با هم ترکیب می‌شوند. ابتدا محلول آبی رقیق پلیمری PVA و محلول آبی اشباع شده‌ای از ۹۰ درصد وزنی نیترات روی ۶ آب و ۱۰ درصد وزنی نیترات مس ۳ آب به طور جداگانه تهیه شده و در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن با هم‌زن مغناطیسی قرار گرفته و مخلوط شدند. سپس تحت هم‌زدن شدید گرمادهی شده تا همه آب موجود تبخیر شود. دما را روی  $200^{\circ}\text{C}$  نگه داشته تا تخریب حرارتی پلیمر به طور کامل صورت گیرد. مواد نانو ساختار پس از کلسینه کردن پودر اولیه به مدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به دست آمدند.

## ۳.۲. مشخصه یابی نمونه‌ها پودرهای اکسید فلزی با استفاده

از میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف پراش اشعه X (XRD) مشخصه یابی شدند. اندازه ذره با رابطه شرر ( $d = 0.9\lambda / (B \cos \theta_B)$ ) تخمین زده شد. که در آن  $\lambda$  طول موج، B

شش گوسی می‌باشد [2-3]. ZnO به عنوان نمونه‌ای از نانوذرات معدنی چند عاملی فعالیت ضد میکروبی شدیدی را در برابر طیف گسترده‌ای از باکتری‌ها از خود نشان داده است. نفوذ از پوشش سلولی و تخریب غشای باکتری به محض تماس با نانوذرات نشان‌دهنده توقف رشد باکتری است [4-5].

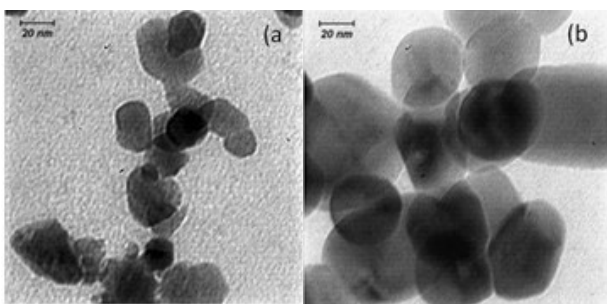
در این پروژه، ما به تهیه و مشخصه‌یابی نانوذرات کامپوزیتی  $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  که با دو روش سل-ژل و احتراق ژل تولید می‌شوند، می‌پردازیم. هدف اصلی ما، مطالعه فعالیت ضد میکروبی نانوذرات در برابر میکروارگانیسم‌هاست.

## ۲. کار آزمایشگاهی

### ۱.۲. روش سل - ژل در این روش سل با استفاده از نیترات

روی ۶ آب، نیترات مس ۲ آب، اتیلن گلیکول، اسید استیک، اتانول خالص و آب مقطر تهیه شد. ابتدا محلولی از ترکیب آب و اتانول با نسبت (۵۰:۵۰) برای حل نیترات روی و نیترات مس مورد استفاده قرار گرفت. بعد از مخلوط شدن کامل ترکیب با هم‌زن مغناطیسی، اتیلن گلیکول به عنوان عامل پلیمرساز و اسید استیک به عنوان عامل کمپلکس ساز به محلول اضافه شدند. محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $50^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد تا سل شفاف و همگنی به دست آید. سپس، محلول به مدت ۴ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  تحت عمل رفلاکس قرار گرفت. گرمادهی غیرمستقیم سل به دست آمده در حمام روغن به مدت ۱۶ ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$

شکل a,b) به ترتیب تصاویر TEM نمونه‌های تهیه شده از دو روش سل-ژل و احتراق ژل را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، مشاهده می‌شود که نانوذرات به صورت همگن در ماتریس ZnO توزیع شده‌اند و هیچ‌گونه گردآمدگی بین نانوذرات وجود ندارد. از آنالیز تصاویر مشاهده می‌شود که نانوذرات، شکل نسبتاً هم‌محوری را بدون داشتن لبه تیز به نمایش گذاشته‌اند. اندازه ذره در محدوده ۲۰-۳۲ نانومتر محاسبه شد.



شکل ۱: تصویر TEM از پودرهای نانوکامپوزیتی  $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  سنتز شده با روش (a) سل-ژل و (b) احتراق ژل کلسینه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$ . طرح پراش اشعه X نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های پراش در هر دو نمونه، مشخصه بلوری بودن آن‌ها را به خوبی نمایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که، اگرچه پیک‌های ZnO نمایان‌ترند اما، دو فاز ZnO و CuO نیز به طور مشترک وجود دارند. احتمالاً، گونه‌های  $\text{Cu}^{2+}$  به ماتریس ZnO مهاجرت کرده و موقعیت‌هایی را در وجوه قطبی آن اشغال کرده‌اند. قطر میانگین ذره‌ای هر دو نمونه، با رابطه شرر ۲۱ نانومتر تخمین زده شده است.

پهنای متوسط در نصف ارتفاع بیشینه و  $\theta_B$  زاویه براگ می‌باشد.

## ۴.۲. فعالیت ضد میکروبی $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$

عمل میکروب‌کشی با مشاهده میزان بقای باکتری E.coli اندازه‌گیری شد.

### ۴.۲.۱. تهیه ارگانیسیم باکتری E.coli به مدت یک شبانه روز

در محیط کشت LB در دمای  $37^\circ\text{C}$  تحت چرخش در یک شیکر رشد کرد.

### ۴.۲.۲. رشد یا عدم رشد باکتریایی در حضور

نانوذرات به منظور تست رشد یا عدم رشد باکتریایی در حضور نانوذرات، باکتری E.coli که در ۱۰۰ میلی لیتر LB رشد کرده بود با دوز مشخصی از نانوذرات تلفیق شد. سپس نمونه حاوی باکتری و نانوذرات در ارلن ریخته شده و روی سطح صاف شیکری با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و در دمای  $37^\circ\text{C}$  قرار داده شد. میزان رشد یا عدم رشد باکتری با اندازه‌گیری OD در طول موج ۶۰۰ نانومتر تعیین شد و منحنی رشد آن نیز ترسیم گردید.

## ۳. شرح نتایج

### ۱.۳. مشخصه‌یابی ساختاری نانوذرات کامپوزیتی

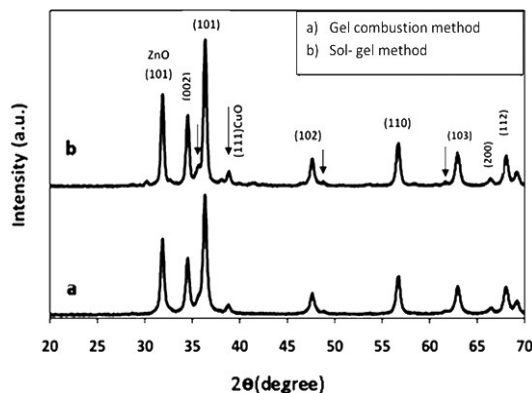
## $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$

### نتیجه گیری

در این پروژه نانوذرات کامپوزیتی  $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  با دو روش سل-ژل و احتراق ژل تهیه شدند. داده‌های TEM و XRD منجر به تعیین اندازه دانه در محدوده ۲۰-۳۲ نانومتر در هر دو روش شدند. نانوذرات مورفولوژی همگنی را با شکل تقریباً هم‌محوری از خود نشان دادند. خواص ضد میکروبی نمونه‌های حاصل از دو روش نیز با یکدیگر مقایسه شد. هر دو گروه از نانوذرات خواص ضد میکروبی خوبی دارند اما فعالیت ضد میکروبی نانوذرات سل-ژلی نسبتاً بهتر از نانوذرات حاصل از روش احتراق ژل است.

### مرجع‌ها

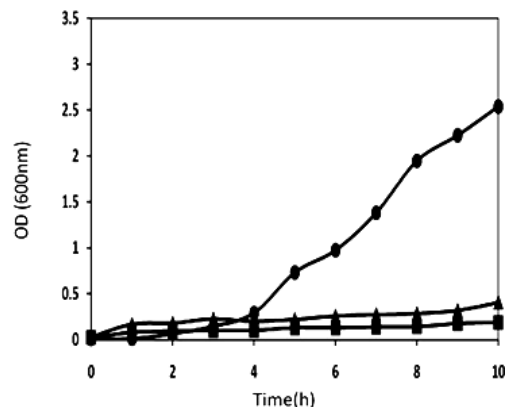
- [1] Guogang Ren<sup>a</sup>, Dawei Hu<sup>b</sup>, Eileen W.C. Cheng<sup>b</sup>, Miguel A. Vargas-Reus<sup>c</sup>, Paul Reip<sup>d</sup>, Robert P. Allaker<sup>e,\*</sup>; "Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications"; International Journal of Antimicrobial Agents 33 (2009) 587-590.
- [2] Benxia Li \*, Yanfen Wang; "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite"; Superlattices and Microstructures 47 (2010) 615\_623.
- [3] N. J. Awang, M. Aziz and A.R.M. Yusoff; "SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO DOPED THIN SOLID FILMS SUITABLE FOR SOLAR CELL"; Solid State Science and Technology, Vol. 16, No 1 (2008) 45-54.
- [4] Hailin Cong, Maciej Radosz, Brian Francis Towler, Youqing Shen \*; "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation"; Separation and Purification Technology 55 (2007) 281-291.
- [5] S. Shanmugam, B. Viswanathan\*, T.K. Varadarajan; "The preparation of metal oxygen molecular cluster embedded organic-inorganic nanocomposite and its rectification behavior"; Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 863-868.



شکل ۲: طرح پراش اشعه X پودرهای نانوکامپوزیتی  $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  سنتز شده با روش (a) احتراق ژل و (b) سل-ژل کلسینه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$

### ۲.۳. غیرفعال شدن باکتری توسط نانوذرات

فعالیت ضد میکروبی نانوذرات در برابر باکتری E.coli انجام شد. شکل ۳ خاصیت میکروپ کشی نانوذرات را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در یک زمان ثابت، هر دو نمونه سنتز شده رشد باکتری مورد آزمایش را کاهش داده‌اند. اما در مقایسه با نانوذرات سنتز شده با روش احتراق ژل، کاهش تعداد سلول‌ها توسط نانوذرات سل-ژلی نسبتاً بیشتر بوده است.



شکل ۳: منحنی رشد (●) باکتری E.coli (شاهد) و باکتری E.coli در حضور نانوذرات  $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$  سنتز شده با روش (▲) احتراق ژل و (■) سل-ژل