

بررسی خواص ساختاری و ضد باکتری نانوذرات اکسید مس با ناخالصی آهن

تهیه شده به روش سل - ژل

حسینی مشهدطرقی^{۱،۲*}؛ آسیه سادات^{۱،۲*}؛ شاه طهماسبی، ناصر^{۱،۲}؛ رضایی رکن آبادی، محمود^۱؛ مشرفی، منصور^۳؛ باقری محققى محمد مهدی^۴؛ آذیر، الهه^{۱،۲}؛ مداحی، پری سادات^{۱،۲}

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۲مرکز پژوهشی علوم فناوری نانو، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۳گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۴دانشکده فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان، دامغان

* A_hoseini25@yahoo.com

چکیده:

نانوذرات اکسید مس با درصد های متفاوت ناخالصی آهن ($Cu_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,0.05,0.10,0.15$)) توسط روش شیمیایی سل-ژل با اندازه متوسط ۴۰ نانومتر در دمای ۴۰۰°C تهیه شدند. آنالیز ساختاری و ریخت شناسی از نانوذرات بدست آمده به ترتیب توسط طیف پراش اشعه X و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. مطالعات اپتیکی و بررسی طیف جذبی نانوذرات سنتز شده با استفاده از اسپکتروفتومتر (UV-Vis) نشان می دهد که گاف انرژی اپتیکی نانوذرات بدست آمده، با افزایش درصد ناخالصی کاهش می یابد. در این تحقیق تاثیر افزودن ناخالصی آهن در ویژگی های ساختاری و ضد باکتری نمونه هامطالع شده و برای بررسی خواص ضد باکتری نانوذرات CuO:Fe، از باکتری *Escherichia coli* (E. Coli) استفاده شده است. کلید واژه: نانوذرات اکسید مس، سل-ژل، ضد باکتری، گاف انرژی اپتیکی

Investigation of structural and antibacterial properties of CuO:Fe nanoparticles prepared via sol-gel method

Hoseini Mashhad Toroghi, Asieh Sadat^{1,2*}; Shahtahmasbi, Nasser^{1,2}; Mashreghi, Mansour³; Rezaei Roknabadi, Mahmood¹; Bagheri Mohagheghi, Mohamad Mahdi⁴; Azhir, Elahe^{1,2}; Madahi, Parisadat^{1,2}

¹Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

²Nanoresearch Center, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

³Department of biology, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

⁴School of physics, Damghan University, Damghan, Iran

* A_hoseini25@yahoo.com

Abstract:

$Cu_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,0.05,0.10,0.15$) nanoparticles with average particle size of 40 nm were prepared by sol-gel method. The obtained nanoparticles have been characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and UV-Vis Spectroscopy. Optical studies show that the Optical band gap of the samples decrease with doping. X-ray diffraction patterns of the samples confirm the presence of cupric oxide (CuO) phase. The effects of dopant level on the physical and antibacterial properties of the NPs have been investigated. The effect of dopant incorporation on antimicrobial activities of CuO:Fe nanoparticles on *Escherichia coli* (E. Coli) was investigated.

PACS NO: 61,6110,7867,8105

مقدمه:

باند انرژی ۱/۷-۱/۲ eV در دمای اتاق و با پارامتر های شبکه $\beta = 99 / 54^\circ$ و $a = 4/6837 \text{ \AA}$, $b = 3/4226 \text{ \AA}$, $c = 1/1288 \text{ \AA}$ است [۲] در حالی که کوپروس اکساید یک رسانای نوع p با

دو شکل معمول اکسید مس، کوپروس اکساید (Cu_2O) و کوپریک اکساید (CuO) هستند [۱]. کوپریک اکساید یک نیم رسانای نوع P با ساختار شبکه تک میلی (monoclinic) دارای

آبی می‌باشد که با افزودن تدریجی نیترات آهن، محلول شفاف به رنگ سبز به دست می‌آید. از حمام روغن برای گرمادهی یکنواخت و غیر مستقیم استفاده شد. بعد از رفلاکس در محدوده دمای 110°C - 90°C به مدت ۴ ساعت، محلول همگنی حاصل شد که در نهایت بعد از حرارت دهی مستقیم در دمای 120°C به مدت ۷ ساعت و تبخیر افزودنی‌ها از ژل سبز رنگ در حضور لامپ IR، ژل خشک شده ای بدست می‌آید که با قرار دادن آن به مدت ۱ ساعت داخل کوره در دمای 160°C پودر نهایی حاوی نانوذرات، بعد از آسیاب شدن به دست آمد.

مشخصه یابی:

مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها توسط طیف سنج پراش اشعه X مدل (D8 Advance Bruker) در طول موج 154 nm / 0 ($\text{CuK}\alpha$) و در محدوده $2\theta \leq 80^{\circ}$ با گام 0.04° انجام شد. با استفاده از فرمول شرر [۱۵]، اندازه متوسط بلورک‌ها تخمین زده شد.

برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات بدست آمده از اسپکتروفوتومتر UV-vis مدل (UVD 2950) در محدوده ی طول موج 1100 nm - 300 nm استفاده شد.

از میکروپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (LEO 912 AB) برای مشخص نمودن مورفولوژی و تعیین اندازه نانو ذرات استفاده شد (شکل ۳).

جهت انجام تست ضدباکتری سوسپانسون حاوی نانوذرات (nanofluid) در آب دیونیزه با غلظت 1 g/l تهیه شد و بعد از قرار گرفتن در حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه یک مخلوط همگن به دست آمد، در نهایت سوسپانسیون حاوی نانوذرات برای استریل شدن به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 121°C اتوکلاو شد. آزمایش با اندازه گیری منحنی رشد باکتری گرم منفی (*E. Coli* (HB 101) در حضور نانوذرات انجام شد که پیشتر باکتری موردنظر در محیط کشت LB به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. برای انجام تست، تغییرات چگالی اپتیکی (Optical Density) برحسب زمان، هر یک ساعت و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (WPA LightWave S2000) در طول موج 600 nm ارزیابی شد.

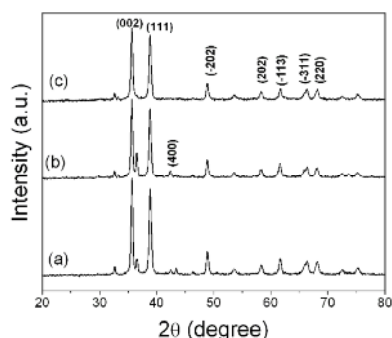
ساختار شبکه مکعبی با گاف انرژی مستقیم 2.0 eV است [۲, ۳]. ویژگی های بسیار خوب CuO موجب شده تا از آن در کاربرد های مختلفی همچون کاتالیست‌های غیرمتجانس، حسگرهای گازی، سوپچ های نوری، سلول های خورشیدی، رسانه های ذخیره مغناطیسی، الکتروود های لیتیوم-یون، ابزار نشر میدان و غیره استفاده گردد [۴-۸]. نانومواد اکسید فلزی همچون (CuO , Cu_2O)، اکسید آهن (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4) و اکسید روی (ZnO) دارای ویژگی های فیزیکی-شیمیایی منحصربفردی هستند که ناشی از تاثیر اندازه ی کوانتومی و سطح موثر وسیع می باشد به طوری که با حالت توده (Bulk) آنها متفاوت است [۹]. اخیرا از مواد آلی حاوی فلزات (نقره، مس، روی، تیتانیوم) به عنوان مواد ضد باکتری استفاده می شود. تاثیر ضدباکتری نانوذرات فلزی به دلیل اندازه بسیار کوچک و نسبت بالای سطح به حجم آنها است و این امکان را می دهد که مستقیما با غشاء میکروبی تماس داشته باشند و یون فلزی آزاد کنند [۱۰]. سنتز نانوذرات اکسید مس تاکنون توسط روش های مختلفی مانند سونوشیمیایی (sonochemical)، سل-ژل [۱۱, ۱۲]، الکتروشیمیایی [۱۳] و روش تجزیه گرمایی [۱۴] انجام شده است. تاکنون گزارشی مبنی بر تاثیر افزودن اکسید آهن (Fe_2O_3) در اکسید مس به عنوان ناخالصی و به منظور بررسی خاصیت ضد باکتری مشاهده نشده است. در این تحقیق سنتز نانوذرات اکسید مس با درصد های مختلف آهن (CuO:Fe) توسط روش سل-ژل با موفقیت انجام شد و علاوه بر ویژگی های ساختاری و اپتیکی، فعالیت های ضدباکتری نانوذرات نیز بررسی شد.

روش کار:

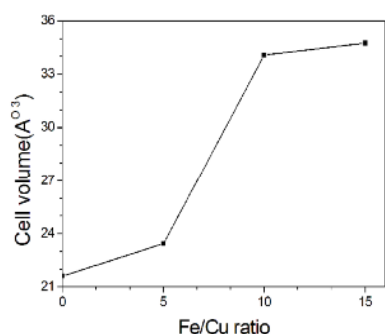
برای سنتز نانوذرات اکسید مس با ناخالصی آهن از طریق سل-ژل، از آب دیونیزه و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck, $\geq 99.9\%$) به نسبت مولی ۱:۱ به عنوان حلال، نیترات مس [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] و نیترات آهن [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] به عنوان مواد شروع کننده و اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به ترتیب به عنوان عامل کمپلکس ساز و پلیمرساز استفاده شد. محلول در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی همزده شد. رنگ محلول بدون اضافه کردن نیترات آهن

نتایج و بحث:

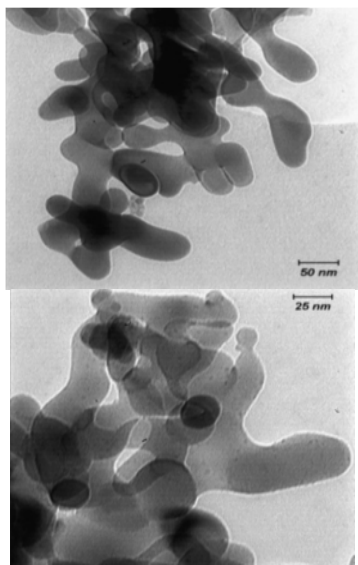
مطالعه ساختاری



شکل ۱. طیف XRD نانوذرات اکسید مس با 5% (a)، 10% (b) و 15% (c) نانوذرات آهن



شکل ۲. نمودار حجم سلول واحد براساس درصدهای مختلف آهن



شکل ۳. تصاویر TEM نانو ذرات CuO:Fe 10%

مطالعه اپتیکی:

شکل ۴ جذب اپتیکی نمونه ها را در دمای اتاق در محدوده طول موج ۳۰۰-۱۰۰۰ nm نشان می دهد. گاف انرژی اپتیکی نانوذرات با استفاده از رابطه تاوک (Tauc) $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ محاسبه

شکل ۱ طیف XRD نمونه های تهیه شده در دمای ۴۰۰ °C را نشان می دهد. مطابق با گزارشات [۱۶] دو پیک ارجح به ترتیب در $2\theta = 35/6$ مربوط به صفحه $[002]$ و $2\theta = 38/8$ در صفحه [۱۱۱] مشاهده می شوند که حاکی از حضور فاز اکسید مس (ساختار تک میلی) با گروه فضایی C2/c می باشد. همانطور که دیده می شود در نمونه های دارای ۵ و ۱۰٪ آهن به عنوان ناخالصی، پیک $[004]$ قابل مشاهده است در حالی که با افزایش ناخالصی تا ۱۵٪ این پیک حذف شده است. در نمونه ی با ۱۵٪ آهن، یون Fe^{+3} کاملاً در شبکه ی CuO قرار گرفته است و علت این امر را می توان مربوط به نزدیکی شعاع های یونی آنها دانست (۰/۷۳ nm برای اتم مس و ۰/۶۴ nm برای اتم آهن). برای بررسی بیشتر پارامترهای شبکه ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90 \neq \gamma$) برای ساختار تک میلی و هم چنین حجم سلول واحد شبکه طبق رابطه زیر محاسبه شد. نمودار تغییر حجم سلول شبکه براساس نسبت Fe/Cu در شکل ۲ رسم شده است.

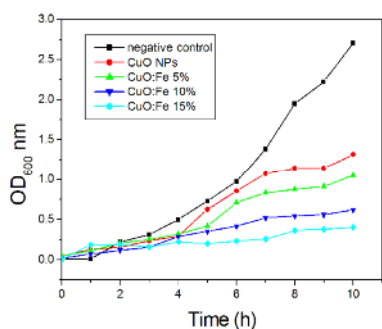
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right)$$

$$V = abc \sin \beta$$

به طوری که d فاصله بین صفحات بلوری h, k, l اندیس های میلر، a, b, c, β پارامترهای شبکه و V حجم سلول واحد است [۱۷] نتایج شکل ۲ نشان می دهد افزودن Fe_2O_3 به CuO باعث افزایش حجم سلول واحد می شود.

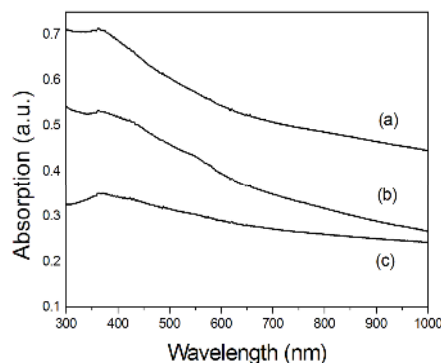
شکل ۳ تصویر TEM نمونه تهیه شده با ۱۰٪ ناخالصی را نشان می دهد. یک انباشتگی از نانوذرات قابل مشاهده است که تشکیل نانوذرات اکسید مس را مطابق با نتایج طیف XRD نشان می دهد. گستره اندازه نانو ذرات ۳۰-۶۰ nm می باشد.

بررسی شد. طیف XRD تشکیل ساختار تک‌میلی اکسید مس را نشان می‌دهد. مطالعات جذب اپتیکی نشان می‌دهد که با افزایش درصد ناخالصی، گاف اپتیکی کاهش می‌یابد. از تصویربرداری به روش TEM برای مطالعه مورفولوژی و اندازه نانوذرات استفاده شد که در توافق با نتایج XRD می‌باشد. بررسی آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش ناخالصی در نمونه‌ها، فعالیت ضد باکتری نانوذرات بیشتر می‌شود.



شکل ۵. منحنی رشد باکتری E.Coli در حضور نانوذرات اکسید مس با درصدهای مختلفی از ناخالصی آهن

شد. در این رابطه α همان ضریب جذب اپتیکی $h\nu$ انرژی فوتون فرودی A یک ثابت و E_g گاف انرژی است. برای نیم رساناهای با گذار مستقیم $n=1/2$ می‌باشد. با استفاده از طیف Uv-vis نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب $h\nu$ رسم کرده، E_g گاف انرژی به دست می‌آید. گاف اپتیکی نانوذرات اکسید مس نسبت به حالت توده ($1/2\text{ev}$; bulk) آن بزرگتر است و این به دلیل محدودیت‌های کوانتومی ناشی از اندازه ذرات است.



شکل ۴. منحنی جذب اپتیکی نانوذرات حاوی ۵% a) ۱۰% b) ۱۵% c) ناخالصی آهن

مراجع:

- [1] E. M. Alkoy and P. J. Kelly, *Vacuum*, **79**, 221 (2005).
- [2] lidia Armelao et al, *Thin Solid Films* **442** (2003) 48-52.
- [3] F. Marabelli, G.B. Parraviciny, F.S. Drioli, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1433.
- [4] J.A. Switzer, et a., *Nature* **425** (2003) 490
- [5] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. Kumar, S. Mozumdar, P.K. Patanjali, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1180.
- [6] X.P. Gao, et al, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5547
- [7] C.T. Hsieh, J.M. Chen, et al, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3383.
- [8] J. Chen, S. Deng, N. Xu, W. Zhang, X.S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 746
- [9] Zhanhu Guo et al, *Composites Science and Technology* **67** (2007)
- [10] Morones JR, et al. *Nanotechnology*, **16**: 23 2005; 46– 2036– 2044.
- [11] Kumar RV, Diamant Y, Gedanken A. *Chem Mater* 2000;12:2301
- [12] Kumar RV, Elgamiel R, Diamant Y, Gedanken A, Norwig J. *Langmuir* 2000;17:140
- [13] Xu JF, Ji W, Shen ZX, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, et al. *J Solid State Chem* 2000;147:516.
- [14] Borgohain K, et al, *Phys Rev* 2000;61:11093
- [15] Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Reading MA: Addison- Wesley; 1978
- [16] JCPDS card no. 45-937,19
- [17] Ratish K. Bedi, Iqbal Singh, *Applied material and interfaces*, **2**, NO. 5 (2010) 1361–1368

در شکل ۴ یک جذب بیشینه در محدوده ی طول موج ۴۰۰ nm-۳۲۰ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که گاف انرژی اپتیکی با افزایش نسبت Fe/Cu کاهش می‌یابد.

مطالعه اثرات ضدباکتری:

شکل ۵ منحنی رشد باکتری گرم منفی (*E. Coli* (HB 101) را در حضور نانوذرات طی ۱۰ ساعت نشان می‌دهد که با افزودن درصد ناخالصی آهن تا ۱۵٪، رشد باکتری تا حد قابل توجهی کند شده است. مکانیزم ضد باکتری نانوذرات اکسید مس به عملکرد یون های Cu^{+2} نسبت داده می‌شود که توسط باکتری جذب می‌شود.

نتیجه گیری:

نانوذرات CuO:Fe با گستره ی اندازه (۳۰-۶۰nm) با موفقیت توسط روش سل-ژل در دمای 40°C تهیه شدند. تاثیر افزودن ناخالصی آهن در ویژگی های ساختاری و ضد باکتری نمونه‌ها