

تأثیر pH و زمان فرایند هیدروترمال بر سنتز نانوذرات فریت منگنز

ثریا فرجی^۱، قاسم دینی^{۱*} و مریم زهرایی^۲

۱. گروه مهندسی نانو، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۲۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۹)

چکیده- نانوذرات فریت منگنز کاربردهای زیادی به‌ویژه در تشخیص و درمان پزشکی و همچنین جدایش بیومولکول‌ها دارند. در این پژوهش، تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH محلول واکنش و زمان فرایند هیدروترمال بر سنتز فاز اسپینل در نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده توسط آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS) تعیین شد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که زمان ۱۲ ساعت و pH=۱۱ برای تشکیل نانوذرات تک فاز فریت منگنز ($MnFe_2O_4$) مناسب است. بررسی‌های میکروسکوپی الکترونیکی روبشی گسیل میدانی، میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده را حدود ۵۰ نانومتر نشان داد. همچنین نتایج آزمون طیف‌سنجی پراکندگی انرژی نشان داد که حدود ۲۰ درصد منگنز در ساختار نانوذرات فریت منگنز در شرایط بهینه وجود دارد. بنابراین، نانوذرات فریت منگنز سنتز شده به‌روش هیدروترمال در این پژوهش، به‌دلیل کوچک بودن اندازه ذرات و توزیع اندازه باریک می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربردهای زیست پزشکی باشند.

واژه‌های کلیدی: فریت منگنز، نانوذرات، هیدروترمال، کاربردهای زیست پزشکی.

The Effect of pH and Duration of Hydrothermal Process on the Synthesis of Manganese Ferrite Nanoparticles

Soraya Faraji¹, Ghasem Dini^{1*} and Maryam Zahraei²

1. Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Advanced Sciences and Technologies, University of Isfahan, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: Manganese ferrite nanoparticles (NPs) have different applications, especially in medical diagnosis and treatment as well as the biomolecule separation. In this research, the effects of various parameters such as the pH of reaction solution and the hydrothermal process duration on the synthesis of spinel phase in NPs were evaluated. Crystal structure, chemical composition, morphology and size of synthesized particles were investigated by the X-ray diffraction (XRD) analysis and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). The XRD results showed that the process duration of 12 h and pH=11 were suitable for the formation of monophasic manganese ferrite NPs. The FE-SEM investigations showed that the average size of the synthesized NPs was about 50 nm. Moreover, the EDS analysis showed the presence of about 20% of manganese in the NPs structure. Hydrothermally synthesized manganese ferrite NPs in this research could be, therefore, a good candidate for the biomedical application due to their small size and narrow size distribution.

Keywords: Pseudopotential, Band structure, Density of states, Dielectric function, Refractive index, Loss function.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: g.dini@sci.ui.ac.ir

۱- مقدمه

فناوری نانو، کنترل اندازه ذرات در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر را امکان پذیر می سازد. خواص فیزیکی و شیمیایی مواد وابستگی زیادی به اندازه آنها دارد. در نتیجه، محققین تمرکز خود را بر توسعه روش های ساده و مؤثر برای سنتز نانوذرات با اندازه کنترل شده قرار داده اند. یکی از جنبه های مهم مواد در مقیاس نانو، سطح ویژه بالای آنها است و این سطح ویژه زیاد به طور چشمگیری برخی از خواص مغناطیسی آنها را نیز تغییر می دهد [۳-۱].

نانوذرات مغناطیسی به طور گسترده ای در زمینه های بیومغناطیسی از جمله تصویربرداری تشدید مغناطیسی^۱ (MRI) استفاده می شوند [۴]. MRI یکی از قدرتمندترین ابزارهای تشخیص پزشکی است که به طور ذاتی دارای حساسیت پایینی است [۵]. در بسیاری از موارد برای افزایش حساسیت می توان از عوامل کنتراست به منظور افزایش وضوح و تفسیر بهتر تصویر استفاده کرد [۶ و ۷].

نانوذرات فریت اسپینل (MFe_2O_4) ($M=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, \dots$) به دلیل خواص الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی از توجه ویژه ای برخوردار هستند [۸]. در این میان، مگنتیت (Fe_3O_4)، یکی از پرکاربردترین آنها در علم و صنعت است [۹]. در مگنتیت، کاتیون های دو ظرفیتی مانند Mn^{2+} ، Zn^{2+} و Mg^{2+} توانایی جانشینی با کاتیون Fe^{2+} را دارند که هرکدام می توانند خواص منحصر به فرد و کاربردی ویژه ای داشته باشند [۱۰]. نانوذرات فریت آهن حاوی منگنز به دلیل سهم بیشتر الکترون آزاد (۵ الکترون)، قوی ترین اثر کنتراست را در MRI دارند [۱۱ و ۱۲].

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی، روش های گوناگونی وجود دارد که دو گروه اصلی آنها روش های فیزیکی (مانند آلیاژسازی مکانیکی) و روش های شیمیایی (مانند سل-ژل، هم رسوبی و هیدروترمال) است [۱۳ و ۱۴]. روش هیدروترمال به دلیل سادگی، قیمت نسبتاً پایین، عاری بودن از آلودگی، کنترل هسته زایی، دمای عملیاتی پایین (در حضور حلال مناسب) و

تولید نانوذرات با بلورینگی بالا، یکی از روش های مناسب برای تولید نانوذرات است [۱۵ و ۱۶].

سیان و همکاران در سال ۲۰۰۷، اثر pH، دما و زمان در سنتز فریت های Mn-Zn به روش هیدروترمال را بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که دمای سنتز پایین تر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد برای تشکیل یک اسپینل تک فاز مناسب نیست. همچنین افزایش زمان موجب تبلور بهتر نانوذرات می شود [۱۷]. در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۰۹، اثر دما و زمان بر سنتز نانوذرات فریت های Mn-Zn در pH=۱۰/۵ بررسی شد. شرایط بهینه، زمان ۹ ساعت و دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. همچنین نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش دما تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد، شدت پیک های فاز اسپینل در الگوی به دست آمده از پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) افزایش یافته است [۱۸].

هر چند به تازگی پژوهشی در رابطه با سنتز نانوذرات اسپینل تک فاز $MnFe_2O_4$ به روش هیدروترمال برای کاربردهای تزئینی و بهبود جذب امواج الکترومغناطیس توسط چوب منتشر شده است [۱۹]، اما نیاز به انجام تحقیقات بیشتر در رابطه با سنتز نانوذرات فریت منگنز به روش هیدروترمال خصوصاً برای کاربردهای مهندسی پزشکی وجود دارد. بنابراین در این پژوهش، تشکیل نانوذرات اسپینل تک فاز $MnFe_2O_4$ به روش هیدروترمال و تأثیر برخی پارامترهای این فرایند مانند pH و زمان مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، برای سنتز نانوذرات $MnFe_2O_4$ از نمک های منگنز ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ، مرک، خلوص ۹۹/۹ درصد) و آهن ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، مرک، خلوص ۹۹/۹ درصد) به عنوان مواد اولیه و آمونیاک ۲۵ درصد (مرک) به عنوان عامل رسوب استفاده شد. به همین منظور، ابتدا دو گرم از نمک های منگنز و آهن با نسبت های مولی ۱ به ۲ در ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی با سرعت بالا حل شد. سپس آمونیاک قطره

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های فریت منگنز سنتز شده به روش هیدروترمال در pH و زمان‌های مختلف

نام نمونه	pH۱۱(۶)	pH۱۱(۹)	pH۱۱(۱۲)	pH۹(۱۲)	pH۱۰(۱۲)	pH۱۲(۱۲)
زمان (ساعت)	۶	۹	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲
pH	۱۱	۱۱	۱۱	۹	۱۰	۱۲

و با استفاده از نرم‌افزار MAUD^۴ انجام شد [۲۰]. برای بررسی ترکیب شیمیایی، اندازه و شکل ذرات سنتز شده از میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی^۵ (FE-SEM) مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی^۶ (EDS) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

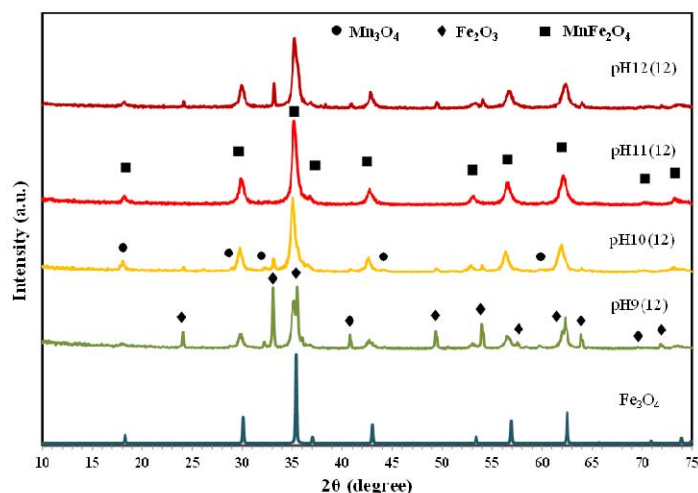
در این پژوهش، تأثیر برخی از پارامترهای سنتز (مانند pH محلول واکنش و زمان فرایند هیدروترمال) بر تشکیل فاز اسپینل بررسی شد. شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در pHهای مختلف در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. برای مقایسه بهتر، الگوی شبیه‌سازی شده Fe_2O_3 خالص با شماره ۰۱-۰۸۹-۰۶۹۱ از پایگاه داده الگوهای استاندارد پراش پرتو ایکس از ICDD^۷ ارائه شده است. همچنین نتایج آنالیز کمی الگوهای پراش پرتو ایکس شکل (۱) براساس روش ریتولد [۲۰] در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل (۱) و جدول (۲) دیده می‌شود، هنگامی که pH محلول برابر ۱۱ است، محصول نهایی بیشتر به فریت منگنز اسپینلی (PDF no. ۰۱-۰۷۳-۱۹۶۴) تک فاز نزدیک است، در حالی که با افزایش pH تا ۱۲ یا کاهش آن تا ۱۰، مقداری فازهای ناخواسته مانند Fe_2O_3 (PDF no. ۰۰-۰۰۱-۰۵۳) و Mn_2O_4 (PDF no. ۰۰-۰۱۶-۰۱۵۴) در محصول تشکیل می‌شود.

وجود فازهای ناخواسته در مقادیر pH پایین‌تر از ۱۰ به این دلیل است که در این گستره از pH، هیدروکسید منگنز به‌طور جزئی در محلول حل می‌شود که این موضوع به رسوب ناقص آن منجر می‌شود [۱۵]. در نتیجه همان‌گونه که در پژوهش‌های دیگر نیز تأیید شده است، pH محیط واکنش نقش مهمی در تشکیل فاز اسپینل بازی می‌کند [۲۱ و ۲۲]. علاوه بر این، با

قطره برای رسیدن به pH مورد نظر به محلول اضافه شد. بعد از ۱۰ دقیقه هم‌زدن، محلول به‌دست آمده در یک اتوکلاو با حجم مخزن ۷۰ میلی‌لیتر با جداره تفلونی ریخته شد و سپس اتوکلاو در آون با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. نتایج بررسی‌های گذشته نشان می‌دهد که دمای زیر ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل یک فاز اسپینل قوی مناسب نیست. بنابراین در این پژوهش دمای سنتز برای تمامی نمونه‌ها، ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد [۱۶ و ۱۷].

به‌منظور بررسی اثر pH، pHهای محلول به‌ترتیب ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تنظیم و سپس برای همه نمونه‌ها، اتوکلاو در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شد. علاوه بر این، به‌منظور بررسی اثر زمان فرایند هیدروترمال، سنتز نانوذرات در pH=۱۱ و زمان‌های ۶، ۹ و ۱۲ ساعت نیز انجام شد. نمونه‌های فریت منگنز سنتز شده به‌روش هیدروترمال در pHها و زمان‌های مختلف مطابق با جدول (۱) نامگذاری شد. برای آسانی، در نامگذاری مقدار pH بعد از کلمه pH و زمان سنتز داخل پرانتز نوشته شده است. پس از پایان زمان حرارت‌دهی و سرد شدن اتوکلاو در آون، محصول به‌دست آمده توسط آهنربای مغناطیسی جداسازی شد و برای خروج ناخالصی‌ها، چندین مرتبه محصول با آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت محصول در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت در آون خشک شد.

برای شناسایی فازی نمونه‌ها، آزمون پراش پرتو ایکس انجام شد. به‌همین منظور از پرتو ایکس $CuK\alpha$ با طول‌موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. سرعت آزمون پراش پرتو ایکس، ۰/۰۵ درجه بر ثانیه انتخاب و آزمون در دامنه ۱۰ تا ۷۵ درجه انجام شد. آزمون پراش پرتو ایکس کمی نمونه‌ها شامل محاسبه درصد وزنی فازها و پارامتر شبکه فریت منگنز به روش ریتولد^۳



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات فریت منگنز سنتز شده به روش هیدروترمال در pH های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲، دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و زمان ۱۲ ساعت (برای مقایسه، الگوی استاندارد مگنتیت (Fe₂O₃) نیز ارائه شده است)

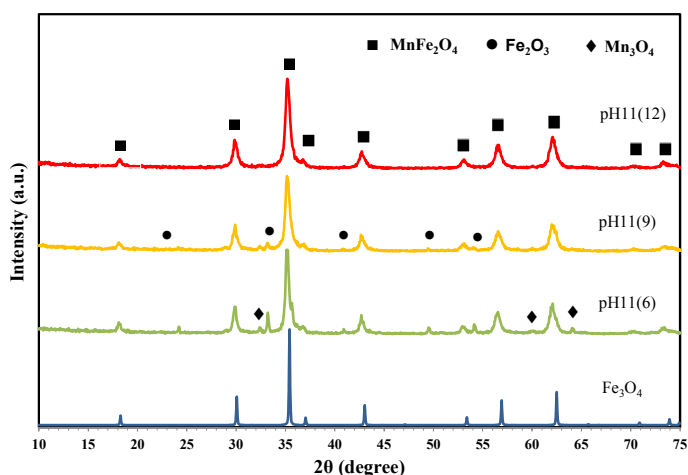
جدول ۲- درصد وزنی فازها در pH های مختلف

pH۱۲(۱۲)	pH۱۱(۱۲)	pH۱۰(۱۲)	pH۹(۱۲)	فاز
۸۸/۹	۱۰۰	۸۹/۴	۵۸/۵	MnFe ₂ O ₄ (%)
۱۱/۱	-	۶/۹	۳۶	Fe ₂ O ₃ (%)
-	-	۳/۷	۵/۵	Mn ₂ O ₄ (%)

طولانی تر و دمای بالاتر به تبلور ذرات فریت منگنز کمک می کند. نتایج آنالیز کمی الگوهای پراش پرتو ایکس شکل (۲) در جدول (۳) ارائه شده است. همان گونه که انتظار می رود، مجدداً می توان مشاهده کرد که نمونه pH۱۱(۱۲)، بیشتر به فریت منگنز اسپینلی تک فاز نزدیک است.

همچنین، از آنجا که ثابت شبکه های Fe₂O₃ و MnFe₂O₄ استاندارد در پایگاه داده ICDD با شماره کارت های ۰۱-۰۵۷-۰۰۳۵ و ۰۱-۰۸۹-۰۶۹۱ به ترتیب برابر با ۸/۳۹ و ۸/۵۱ آنگستروم است، انتظار می رود که با جانشینی Mn در ساختار Fe₂O₃، پارامتر شبکه افزایش پیدا کند. نتایج محاسبات پارامتر شبکه از الگوی پراش پرتو ایکس به روش ریتولد [۲۰] برای فریت منگنز سنتز شده در pH=۱۱ و زمان ۱۲ ساعت نشان می دهد که پارامتر شبکه برای این فاز برابر با ۸/۴۶ آنگستروم است. این مقدار به ثابت شبکه فریت منگنز نزدیک شده است

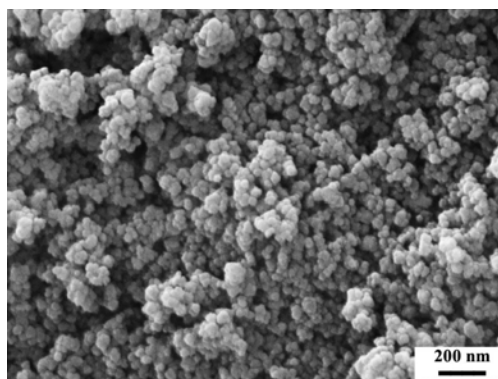
تنظیم pH محلول و رسیدن به میزان مناسب، نرخ جوانه زنی افزایش می یابد که نتیجه آن تشکیل ذرات در مقیاس نانومتری است. با این حال، افزایش بیش از حد pH بر سینتیک رشد تأثیرگذار است و در pH های زیاد، رشد ذرات موجود افزایش می یابد که نتیجه آن سنتز ذرات با اندازه های درشت است [۲۲]. همچنین، به دلیل احتمال تشکیل فازهای بلوری ناخواسته در طول فرایند سنتز، کنترل تشکیل نانوذرات فریت منگنز خالص تنها توسط پارامترهای دما و pH می تواند مشکل باشد. بنابراین، از پارامتر زمان نیز می توان برای کنترل فرایند استفاده کرد. برای بررسی تأثیر زمان فرایند هیدروترمال، واکنش در زمان های ۶، ۹ و ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و pH=۱۱ انجام شد. همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود، شدت پیک های مربوط به فریت منگنز با افزایش زمان، افزایش می یابد. دیگر بررسی ها [۱۵ و ۲۱] نیز نشان می دهند که زمان واکنش



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات فریت منگنز سنتز شده به روش هیدروترمال در زمان‌های ۶، ۹ و ۱۲ ساعت، دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و $\text{pH}=11$ (برای مقایسه، الگوی استاندارد مگنتیت (Fe_3O_4) نیز ارائه شده است)

جدول ۳- درصد وزنی فازها در زمان‌های مختلف

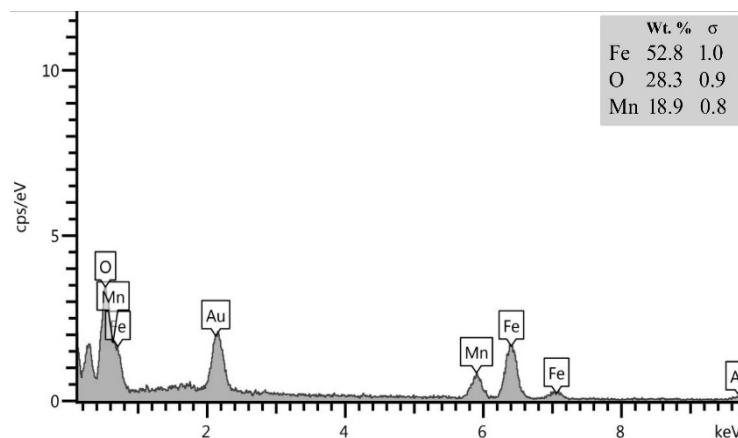
$\text{pH}11(12)$	$\text{pH}11(9)$	$\text{pH}11(6)$	فاز
۱۰۰	۸۴	۹۲	MnFe_2O_4 (%)
-	۱۱/۶	۴/۸	Fe_3O_4 (%)
-	۴/۴	۳/۲	Mn_3O_4 (%)



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات سنتز شده به روش هیدروترمال در $\text{pH}=11$ ، زمان ۱۲ ساعت و دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

نشان‌دهنده ریز بودن ذرات سنتز شده (در مقیاس نانو) باشد. برای بررسی دقیق‌تر این مسئله از میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. در شکل (۳) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه

که نشان‌دهنده ورود منگنز به شبکه Fe_3O_4 است. از سوی دیگر در هر دو شکل (۱) و (۲)، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در مقایسه با الگوی استاندارد Fe_3O_4 ، از پهن‌شدگی بیشتری برخوردار هستند که این پهن‌شدگی می‌تواند



شکل ۴- نتیجه آزمون طیف سنجی پراکندگی انرژی نانوذرات سنتز شده به روش هیدروترمال در $\text{pH}=11$ ، زمان ۱۲ ساعت و دمای 200°C درجه سانتی گراد

شبکه محاسبه شده برای این نمونه (همان گونه که در بالا به آن اشاره شد)، می تواند نشان دهنده تشکیل نانوذرات فریت منگنز باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات تک فاز فریت منگنز با میانگین اندازه ذرات حدود 50 nm و توزیع اندازه ذرات باریک به روش هیدروترمال که یک روش مستقیم و سازگار با محیط زیست است، با موفقیت سنتز شد. برای دستیابی به ساختار تک فاز فریت منگنز به روش هیدروترمال در دمای 200°C درجه سانتی گراد، می توان زمان ۱۲ ساعت و $\text{pH}=11$ (شرایط بهینه) را انتخاب کرد. نانوذرات سنتز شده به دلیل اندازه کوچک ذرات و توزیع اندازه باریک می تواند کاندیدای مناسبی برای کاربردهای زیست پزشکی باشد.

سنتز شده در $\text{pH}=11$ و زمان ۱۲ ساعت نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود ذرات به صورت کلوخه ای هستند. همچنین ذرات تقریباً کروی و از توزیع نسبتاً یکنواختی برخوردارند. اندازه گیری ها نشان می دهد که میانگین اندازه ذرات در حدود 50 nm است. این اندازه با پهن شدگی پیک های پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت منگنز نسبت به الگوی استاندارد در شکل های (۱) و (۲) نیز تطابق دارد.

همچنین در شکل (۴) نتیجه آزمون طیف سنجی پراکندگی انرژی نمونه سنتز شده در $\text{pH}=11$ و زمان ۱۲ ساعت نشان داده شده است. از شکل به خوبی مشخص است که نانوذرات سنتز شده از عناصر O ، Fe ، Mn تشکیل شده اند و مقدار منگنز در حدود 20% درصد است. البته وجود پیک های طلا در شکل (۴) مربوط به فرایند آماده سازی نمونه برای میکروسکوپی الکترونی روبشی است که در محاسبات در نظر گرفته نمی شود. وجود منگنز در ذرات سنتز شده و همچنین مقدار پارامتر

واژه نامه

5. field emission scanning electron microscope
6. energy-dispersive x-ray spectrometer
7. international centre for diffraction data

1. magnetic imaging resonance
2. X-ray diffraction
3. Rietveld
4. materials analysis using diffraction

مراجع

1. Poole, J. C. P., and Owens, F. J., *Introduction to Nanotechnology*, p. 165, John Wiley & Sons, New York, 2003.
2. Abbasi, E., Milani, M., Fekri Aval, S., Kouhi, M., Akbarzadeh, A., and Tayefi Nasrabadi, H., "Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Bio-applications and Properties", *Critical Reviews in Microbiology*, Vol. 42, pp. 173-180, 2016.
3. Kreyling W. G., Semmler-Behnke, M., and Chaudhry, Q. A., "Complementary Definition of Nanomaterial", *Nano Today*, Vol. 5, pp. 165-168, 2010.
4. Ling, D., Lee, N., and Hyeon, T., "Chemical Synthesis and Assembly of Uniformly Sized Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 48, pp. 1276-1288, 2015.
5. رستمی، ر. و رنجبر، م.، "انتخاب مارکر مناسب جهت به‌کارگیری در تعیین موقعیت بازوهای ربات کمک جراح در تصویربرداری تشدید مغناطیسی"، *مجله دانشکده پزشکی اصفهان*، سال ۹۲، شماره ۱۷۴، ص. ۳۱۸۶-۳۱۹۳، ۱۳۹۰.
6. Veisheh, O., Gunn, J. W., and Zhang, M., "Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 62, pp. 284-304, 2010.
7. Na, H. B., Song, I. C., and Hyeon, T., "Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents", *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 2133-2148, 2009.
8. Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Rios, R. R. V. A., Mussel, W. D. N., and Lago, R. M., "Fe_{3-x}Mn_xO₄ Catalysts: Phase Transformations and Carbon Monoxide Oxidation", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 259, pp. 253-259, 2004.
9. Galvao, W. S., Neto, D., Freire, R. M., and Fechine, P., "Super-paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: a Review of Synthesis and Biomedical Applications", *Solid State Phenomena*, Vol. 241, pp. 139-176, 2016.
10. Reddy, D. H. K., and Yun, Y. S., "Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 315, pp. 90-111, 2016.
11. Ai, H., "Layer-by-layer Capsules for Magnetic Resonance Imaging and Drug Delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 63, pp. 772-788, 2011.
12. Hao, D., Ai, T., Goerner, F., Hu, X., Runge, V. M., and Tweedle, M., "MRI Contrast Agents: Basic Chemistry and Safety", *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 36, pp. 1060-1071, 2012.
13. Liu, J., Qiao, S. Z., and Hu, Q. H., "Magnetic Nanocomposites with Mesoporous Structures: Synthesis and Applications", *Small*, Vol. 7, pp. 425-443, 2011.
۱۴. نیرهدی، ر.، عسجدی، ف.، سیفی شیروان ده، پ. و سلیمی، م.، "بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت نیکل تهیه شده به روش هیدروترمال"، *مجله مواد پیشرفته در مهندسی*، سال ۳۴، شماره ۱، ص. ۳۵-۴۳، بهار ۹۴.
15. Zahraei, M., Monshi, A., Del Puerto Morales, M., Shahbazi-Gahrouei, D., Amirnasr, M., and Behdadfar, B., "Hydrothermal Synthesis of Fine Stabilized Superparamagnetic Nanoparticles of Zn²⁺ Substituted Manganese Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, pp. 429-436, 2015.
16. Qiao, R., Yang, C., and Gao, M., "Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: from Preparations to in Vivo MRI Applications", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, pp. 6274-6293, 2009.
17. Xuan, Y., Li, Q., and Yang, G., "Synthesis and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 312, pp. 464-469, 2007.
18. Xiao, L., Zhou, T., and Meng, J., "Hydrothermal Synthesis of Mn-Zn Ferrites from Spent Alkaline Zn-Mn Batteries", *Particuology*, Vol. 7, pp. 491-495, 2009.
19. Wang, H., Yao, Q., Wang, C., Ma, Z., Sun, Q., Fan, B., Jin, C., and Chen, Y., "Hydrothermal Synthesis of Nanooctahedra MnFe₂O₄ Onto the Wood Surface with Soft Magnetism, Fire Resistance and Electromagnetic Wave Absorption", *Nanomaterials*, Vol. 7, pp. 118-128, 2017.
۲۰. دینی، ق. و عنایتی، م. ح.، *آنالیز کمی پراش پرتو ایکس به روش ریتولد با استفاده از نرم‌افزار MAUD*، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد اصفهان، ۱۷۰ ص، اصفهان، ۱۳۹۶.
21. Behdadfar, B., Kermanpur, A., Sadeghi-Aliabadi, H., Morales, M. P., and Mozaffari, M., "Synthesis of Aqueous Ferrofluids of Zn_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles by Citric Acid Assisted Hydrothermal-reduction Route for Magnetic Hyperthermia Applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 2211-2217, 2012.
22. Arami, H., Stephen, Z., Veisheh, O., and Zhang, M., "Chitosan-coated Iron Oxide Nanoparticles for Molecular Imaging and Drug Delivery", *Advances in Polymer Science*, Vol. 243, pp. 163-184, 2011.