

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولیم و کلسیم پوشش‌دهی شده با کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول

شیما سلطانی‌نژاد، سعید حسنی* و علیرضا مشرفی

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۵/۲۹)

چکیده: نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت به علت خواص مطلوب در گستره وسیعی از کاربردها از قبیل کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اگر چه عموماً نانوذرات مغناطیسی برای این کاربردها مناسب هستند، اما به علت سمی بودن، استفاده از آن‌ها با محدودیت‌هایی همراه است. بنابراین با اعمال یک لایه پوشش زیست سازگار سعی می‌شود تا آسیب‌های ناشی از سمیت این دسته از نانوذرات به حداقل برسد. در این راستا در پژوهش حاضر سعی شد تا ضمن تولید نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولیم و کلسیم به روش سل-ژل احتراقی، با پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول تحت پوشش‌دهی قرار گیرد. آزمون پراش پرتو ایکس به همراه آنالیز ریتولد تشکیل نانوذرات فریت کبالت خالص با متوسط اندازه بلورک‌های ۲۷ نانومتر را تأیید کرد. همچنین نتایج آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه به خوبی مؤید تشکیل لایه پوشش روی سطح نانوذرات پوشش‌دهی شده با کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول بودند. بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات نشان داد که اعمال لایه پوشش خواص مغناطیسی را تحت تأثیر قرار می‌دهد به گونه‌ای که مغناطش اشباع (M_s) از ۶۷/۹۳ به ۷۴/۶۱ emu/g افزایش می‌یابد. این در حالی است که نیروی پسماندزاد مغناطیسی (H_c) در نتیجه فرایند پوشش‌دهی از ۹۸۲/۸۶ به ۹۰۸/۱۳ Oe کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت، آنالیز ریتولد، آلاینده، سل-ژل، کیتوسان، پلی‌اتیلن گلیکول.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hasani@yazd.ac.ir

Synthesis and Characterization of Ca²⁺ and Gd³⁺ Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles Coated with Chitosan and Polyethylene Glycol

Sh. Soltani-Nezhad, S. Hasani* and A.R. Mashreghi

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, 89195-741 Yazd, Iran

ABSTRACT

Magnetic cobalt ferrite nanoparticles have been widely employed in various applications, such as medical applications due to their desirable characteristics. Although generally magnetic nanoparticles are appropriate for such employments, their applications are restricted due to their toxic properties. Hence, it is tried to decrease the toxic damages by using a biocompatible coating layer. For this purpose, in the present study, it was tried to synthesize Ca²⁺ and Gd³⁺ doped cobalt ferrite nanoparticles by the sol-gel auto-combustion method and coat them with chitosan and polyethylene glycol polymers. X-ray diffraction (XRD) pattern along with the Rietveld refinement results confirmed the formation of pure cobalt ferrite nanoparticles with the average crystallite size of 27 nm. Moreover, the results of both thermogravimetry (TGA) test and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy confirmed the formation of a coated layer of chitosan and polyethylene glycol polymers on the surface of nanoparticles. Magnetic characterization of the synthesized nanoparticles indicated that the formation of the coating layer can affect the magnetic properties, so that the saturation magnetization (M_s) increased from 67.93 to 74.61 emu/g. However, the coercivity (H_c) decreased from 982.86 to 908.13 Oe as a result of the formation of the coating layer.

Keywords: Cobalt ferrite, Rietveld refinement analysis, Doping, Sol-gel, Chitosan, Polyethylene glycol.

۱- مقدمه

نانوذرات فریت کبالت به علت دارا بودن خواصی مانند پایداری فیزیکی و شیمیایی مطلوب، نسبت سطح به حجم بالا و همچنین خواص مغناطیسی عالی (۱)، کاربردهای متعددی را به خود اختصاص داده‌اند که از آن جمله می‌توان در ساخت حافظه‌های مغناطیسی با چگالی بالا^۱ (۲)، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۲ (۳)، دارورسانی هدفمند^۳ (۴) و گرمادرمانی^۴ (۵)، اشاره نمود. به منظور استفاده از نانوذرات در کاربردهای زیستی علاوه بر خواص فوق، پایداری شیمیایی در محیط زیستی (۶)، عدم سمیت و عدم تجمع نانوذرات در ارگان‌های بدن و همچنین برهمکنش با پروتئین‌های پلاسمای خون (۷)، به شدت حائز اهمیت است. یکی از رایج‌ترین راهکارها که به این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرد، اعمال یک لایه پوشش روی سطح نانوذرات (ساختار هسته/پوسته) است (۸). در این بین مواد پلیمری از خواص زیست‌سازگاری/زیست تخریب‌پذیری مناسبی برخوردار هستند. از این رو در طی سال‌های اخیر اعمال پوشش‌های پلیمری مانند پلی‌وینیل

پیرولیدون^۵ (۹)، پلی‌اتیلن گلیکول^۶ (۱۰)، پلی‌وینیل الکل^۷ (۱۱)، نشاسته (۱۲ و ۱۳) و کیتوسان^۸ (۱۴) روی سطح نانوذرات و بررسی نحوه تأثیرگذاری آن‌ها در سوسپانسیون‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. در این بین کیتوسان به عنوان یک پلیمر طبیعی زیست سازگار، زیست تخریب‌پذیر، آب‌دوست و غیرسمی شناخته می‌شود و از این رو به طور گسترده‌ای در کاربردهای زیستی مورد توجه قرار گرفته است (۱۵). کیتوسان با ترکیب شیمیایی (C₆H₁₁NO₄)_n از استیل‌زدایی کیتین به وجود می‌آید. این پلیمر زیستی از واحدهای ساختاری پلی-β (۱۶) و ۲-آمینو-۲-دی‌اکسی-D-گلوکو پیرانوز تشکیل شده است (۱۶). کیتوسان در محلول‌های اسیدی پروتئین می‌شود و در نتیجه به راحتی می‌تواند در برهمکنش‌های شیمیایی مشارکت کند. نتایج بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که حضور یک لایه پوشش کیتوسان بر روی سطح نانوذرات فریت کبالت به منظور استفاده در گرمادرمانی و دارورسانی هدفمند منجر به دستیابی به پایداری بالا، شکل ظاهری یکنواخت و خواص مغناطیسی مطلوب در نانوذرات می‌شود (۹ و ۱۷). اصلاح شیمیایی یا

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در تولید نانوذرات هسته-پوسته تولید شده در این پژوهش

نام ماده	ترکیب شیمیایی	کد تجاری (CAS No)	خلوص	شرکت تولیدکننده
نیترات آهن نوناہیدرات	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	۷۷۸۲-۶۱-۸	٪۹۹/۹۹	مرک
نیترات کبالت هگزاهیدرات	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	۱۰۰۲۶-۲۲-۹	٪۹۹/۹۹	مرک
نیترات گادولنیم هگزاهیدرات	Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	۱۹۵۹۸-۹۰-۴	٪۹۹/۹۹	سیگما آلد ریچ
نیترات کلسیم تتراهیدرات	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	۱۳۴۷۷-۳۴-۴	٪۹۹/۹۹	مرک
اسید سیتریک	C ₆ H ₈ O ₇	۵۹۴۹-۲۹-۱	٪۹۹/۹۹	مرک
پلی اتیلن گلیکول (۲۰۰۰)	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	۸۲۱۰۳۷	٪۹۹/۹۹	مرک
کیتوسان (درجه استیلن زدایی ۷۵-۸۵٪)	(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n	۹۰۱۲-۷۶-۴	٪۹۹/۹۹	سیگما آلد ریچ
گلو تارالدهید	C ₅ H ₈ O ₂	۸۱۴۳۹۳	٪۹۹/۹۹	دایجونگ کره

همزمان با دو عنصر گادولنیم و کلسیم و همچنین ایجاد ساختار هسته/پوسته با استفاده از این نانوذرات (به‌عنوان هسته) و پلیمرهای کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول (به‌عنوان پوسته) مورد بررسی قرار نگرفته است. از این‌رو در پژوهش حاضر سعی می‌شود تا ضمن تولید نانوذرات فوق با استفاده از روش سل-ژل احتراقی، نانوذرات تولید شده با استفاده از کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول پوشش‌دهی شوند و در نهایت تأثیر حضور لایه‌های پوشش بر خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است. برای تولید نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولنیم و کلسیم از نمک نیترات‌های آهن، کبالت، گادولنیم و کلسیم استفاده شد. در حین فرایند سل-ژل، pH نیز با افزودن آمونیاک کنترل شد. از سوی دیگر به‌منظور پوشش‌دهی نانوذرات تولید شده از دو پلیمر کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. همچنین گلو تارالدهید نیز به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده در فرایند پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گرفت.

فیزیکی کیتوسان می‌تواند منجر به ارتقاء کاربرد آن شود. متداول‌ترین روش اصلاح کیتوسان اصلاح شیمیایی است که در آن فرایندهایی مانند کربوکسیل‌دار کردن، پیوند زدن عرضی و پیوند زدن با دیگر گروه‌های عاملی مورد توجه قرار می‌گیرد (۱۸). از سوی دیگر پلی اتیلن گلیکول علاوه بر کاهش تجمع یافتگی موجب حفاظت بیشتر نانوذرات در مقابل سیستم ایمنی بدن می‌شود (۱۹). همچنین پلی اتیلن گلیکول یک پلی اتر بسیار پرکاربرد است که دارای خواص ایده‌آلی مانند حلالیت بسیار خوب در محلول‌های آبی، آبدوستی مطلوب و سمیت بسیار کم است. از دیگر ویژگی‌های پلی اتیلن گلیکول، خاصیت ویژه آن در دارورسانی هدفمند است (۲۰). در نتیجه پگوله کردن^۹ بعد از پوشش‌دهی با کیتوسان می‌تواند خواص مطلوبی را به همراه داشته باشد (۲۱) که در اینجا منظور از پگوله کردن ایجاد پیوند کووالانسی و غیرکووالانسی یا ادغام پلی اتیلن گلیکول با مولکول‌ها و ابرساختارهای مولکولی دیگر است. همچنین نتایج بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات پگوله شده و پوشش‌دهی شده با کیتوسان کیفیت تصاویر MRI بهتری را به همراه دارد (۲۲). همان‌گونه که بیان گردید خصوصیات لایه پوشش به‌طور قابل توجهی بر کارایی نانوذرات در کاربردهای زیستی تأثیرگذار است. این در حالی است که تاکنون تولید نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده به‌صورت



شکل ۱- طرحواره‌ای از مراحل تولید و پوشش‌دهی نانوذرات.

۲-۲- فرایند تولید

به مدت ۳ ساعت با کمک همزن مغناطیسی هم زده شد تا در نتیجه آن یک ژل قهوه‌ای رنگ تولید شود. در ادامه، ژل حاصل در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت تحت حرارت‌دهی قرار گرفت تا عملیات احتراق در آن انجام شود. پس از طی این مرحله یک پودر خشک سیاه رنگ تولید شد که تحت عملیات کلسینه کردن در دمای 800°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت. در این مرحله نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولینیم و کلسیم تولید شد.

به منظور پوشش‌دهی نانوذرات تولید شده، ابتدا نانوذرات در محلول ۱٪ اسید سیتریک (به‌عنوان عامل فعال‌ساز سطحی) فعال‌سازی شدند. بدین منظور 2 g نانوذرات فریت کبالت در

در شکل (۱) طرحواره‌ای از فرایند تولید نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولینیم و کلسیم با ترکیب شیمیایی $\text{Co}_{0.992}\text{Ca}_{0.008}\text{Fe}_{1.99}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ به روش سل-ژل احتراقی و همچنین پوشش‌دهی آن با کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود به‌منظور تهیه نانوذرات در ابتدا نمک‌های نیترات فلزی با مقادیر مشخص در آب دو بار تقطیر حل شدند و در نتیجه آن یک محلول همگن حاصل شد. به این محلول اسید سیتریک (به‌عنوان سوخت) با نسبت ۱:۲ اضافه شد و پس از آن با افزودن آمونیاک pH در حدود ۱۰ تنظیم شد. محلول آبی شفاف حاصل در دمای 80°C

ذرات نیز با استفاده از آزمون وزن‌سنجی حرارتی^{۱۲} (TGA;) مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون در حضور اتمسفر نیتروژن و از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰ °C با نرخ گرمایش ۲۰ °C/min انجام شد. علاوه بر این، با استفاده از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۳} (FTIR;) (Avatar-Thermo) پیوندهای موجود در نانوذرات قبل و بعد از پوشش‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون در محدوده طول موج ۴۰۰۰-۴۰ cm⁻¹ انجام شد. ریزساختار و شکل ظاهری نانوذرات تولید شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^{۱۴} (FESEM; Mira3 Tescan) که به تجهیز طیف‌سنج تفکیک انرژی^{۱۵} مجهز بود، مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین اندازه نانوذرات نیز با استفاده از نرم‌افزار Digimizer (نسخه ۴.۹.۵) تعیین شد. خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده و همچنین تأثیر حضور پوشش پلیمری روی سطح آن‌ها با استفاده از آزمون مغناطش‌سنج نمونه نوسانی^{۱۶} ساخت شرکت مغناطش کویر کاشان در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. شایان ذکر است که در این آزمون حداکثر میدان یک تسلا (T) بود. برای تعیین توزیع و میانگین اندازه نانوذرات و همچنین پایداری کلئیدی آن‌ها از آنالیزهای تفرق نور پویا^{۱۷} و پتانسیل زتا^{۱۸} (Zetasizer nano-ZEN3600-) (Malvern) در دمای محیط و pH≈۷/۴ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های فازی و ساختاری

در شکل ۲- (الف) الگوی XRD مربوط به نانوذرات کلسینه شده ارائه شده است. همان‌گونه که قابل مشاهده است قله‌های موجود در این الگو به خوبی با کارت استاندارد ۰۰۶۴-۵۹۱-۹۶ JCPDS: انطباق دارد و از این‌رو تشکیل نانوذرات فریت کبالت تأیید می‌شود. عدم وجود قله اضافه‌ای در الگوی ثبت شده نشان‌دهنده تشکیل این نانوذرات به صورت خالص و تک فاز است و به عبارت دیگر در محصول هیچ‌گونه ناخالصی وجود ندارد. پیک‌های شاخص مشاهده شده در زوایای ۲θ برابر با

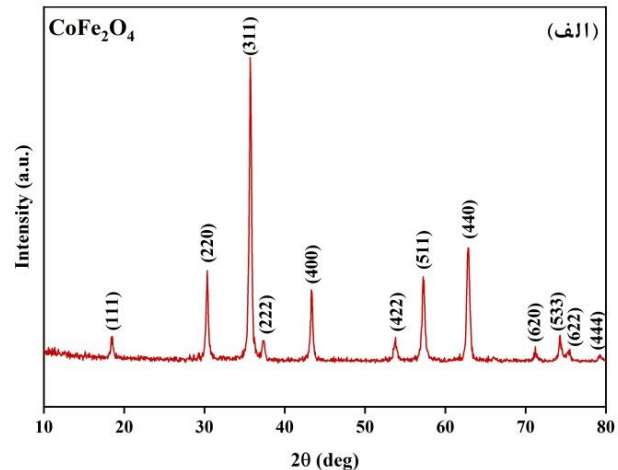
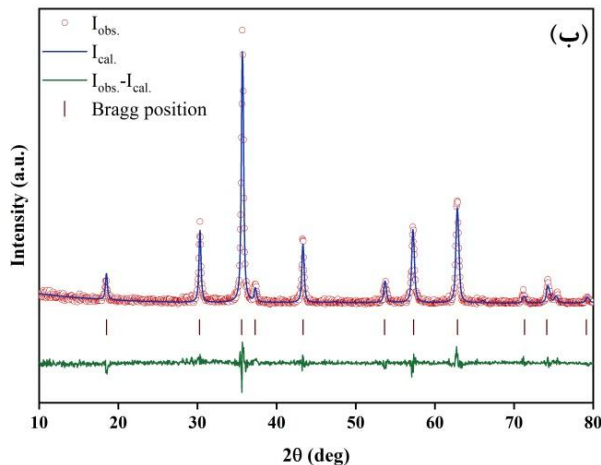
۸ ml محلول به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت^{۱۹} قرار گرفت و در ادامه چندین مرتبه با استفاده از آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. در مرحله دوم نانوذرات در ۸۰ ml آب مقطر پراکنده شدند و سپس به ۴۰ ml محلول کیتوسان (۰/۴ g) کیتوسان در محلول ۲٪ اسید استیک) اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ °C با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد. پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه سوسپانسیون حاصل با استفاده از همزن مکانیکی با تعداد دور ۳۵۰ rpm به مدت ۱ ساعت همزده شد تا فرایند پوشش‌دهی به خوبی انجام شود. در این مرحله ۴ ml ۰/۴ گلو تارالدهید به آن اضافه شد و ۳۰ دقیقه دیگر نیز این فرایند ادامه پیدا کرد. محصول نهایی در این مرحله چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد. در مرحله نهایی برای اعمال لایه پلی اتیلن گلیکول، در ابتدا ۰/۰۸ g پلیمر در ۵۰ ml آب مقطر حل شد. از سوی دیگر نانوذرات در ۵۰ ml آب مقطر پراکنده شدند و پس از آن به محلول پلیمری اضافه شد. سوسپانسیون حاصل در دمای محیط به مدت ۱ ساعت تحت همزن مکانیکی با تعداد دور ۳۵۰ rpm قرار گرفت. در نهایت به منظور حذف پلیمر اضافی، نانوذرات پوشش داده چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت در خشک کن (دمای ۳۰ °C به مدت ۲۴ ساعت) خشک شدند.

۳-۲- مشخصه‌یابی

برای بررسی فازهای تشکیل شده و همچنین خواص ساختاری نانوذرات تولید شده از آزمون پراش پرتوی ایکس^{۱۱} (XRD-) (Bruker S4) استفاده شد. این آزمون با استفاده از لامپ Cu (با طول موج ۱/۵۴۰۶ Å) انجام شد. همچنین الگوی XRD با کمک آنالیز ریتولد و با استفاده از نرم‌افزارهای MAUD-2.79 و PANalytical X'Pert HighScore Pluse-3.1.1 جهت تعیین نحوه توزیع کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به دنبال آن میانگین اندازه بلورک‌ها و پارامتر شبکه نیز با استفاده از این روش تعیین شدند. تشکیل پوشش پلیمری روی سطح نانو

جدول ۲- خواص ساختاری نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولیم و کلسیم

پارامتر شبکه (Å)		اندازه بلورک (nm)		ترکیب شیمیایی
ریتولد	رابطه (۲)	ریتولد	رابطه (۱)	
۸/۳۸۷۵	۸/۳۳۴۳	۲۷	۳۲	Co _{0.992} Ca _{0.008} Fe _{1.99} Gd _{0.01} O ₄



شکل ۲- الف) الگوی XRD مربوط به نانوذرات فریت کبالت، ب) نتایج حاصل از آنالیز ریتولد برای نانوذرات تولید شده.

این مقدار ارائه شده است.

از سوی دیگر اندازه پارامتر شبکه نیز با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه است.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۲)$$

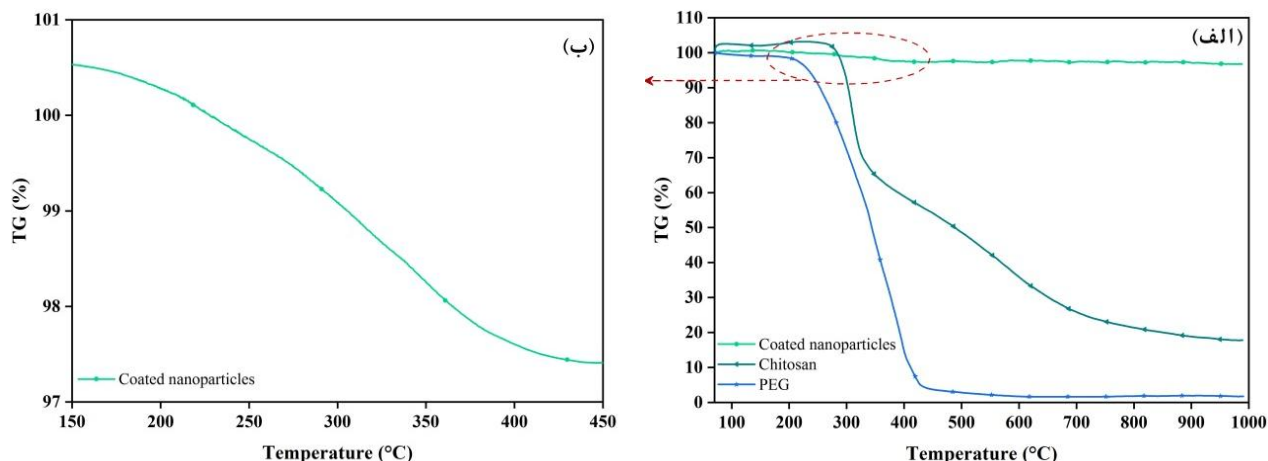
در این رابطه نیز a پارامتر شبکه، d فاصله بین صفحات بلوری و (hkl) اندیس میلر صفحه متناظر با پیک بیشینه در الگوی پراش است. مقدار پارامتر شبکه به دست آمده با استفاده از رابطه فوق در حدود $۸/۳۳۴۳ \text{ \AA}$ است که در جدول (۲) ارائه شده است و این مقدار با نتایج ارائه شده در تحقیقات قبلی (۲۴) و (۲۵) به خوبی همخوانی دارد.

به منظور بررسی دقیق‌تر و تأیید نتایج حاصل از روابط (۱) و (۲)، الگوی XRD ارائه شده در شکل (۲-الف) با استفاده از آزمون ریتولد^{۲۲} مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در شکل (۲-ب) ارائه شده است. علاوه بر آن با استفاده از آزمون ریتولد پارامترهای ساختاری شامل میانگین اندازه بلورکها، اندازه پارامتر شبکه در ساختار بلوری بررسی شد که

۶۲/۹۱، ۵۷/۲۶، ۵۳/۸۷، ۴۳/۳۵، ۳۷/۴، ۳۵/۶۱، ۳۰/۳۵، ۱۸/۴۴، ۷۱/۳۸، ۷۴/۴۴، ۷۵/۴۵ و ۷۹/۴۵ درجه، به ترتیب با صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳)، (۶۲۲) و (۴۴۴) مرتبط هستند. با توجه به این موضوع تشکیل ساختار بلوری اسپینلی معکوس فریت کبالت به خوبی اثبات می‌شود. علاوه بر این با استفاده از نتایج الگوی XRD و رابطه ویلیامسون- هال^{۱۹} (رابطه (۱)) میانگین اندازه بلورکها را می‌توان به دست آورد.

$$\beta \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + 4\epsilon \sin \theta \quad (۱)$$

در این رابطه D متوسط اندازه بلورکها، λ طول موج اشعه ایکس، k ثابت شرر^{۲۰} ($۰/۸۹$)، β پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن، ϵ کرنش و θ زاویه براگ^{۲۱} است. در این روش، در ابتدا نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4\sin \theta$ رسم می‌شود و از روی عرض از مبدا آن مقدار D محاسبه می‌شود. مقدار D محاسبه شده با استفاده از رابطه (۱) برای نانوذرات تولید شده در این پژوهش در حدود ۳۲ nm به دست آمد که در جدول (۲) نیز



شکل ۳- الف) منحنی‌های TGA مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده و پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول و

ب) منحنی TGA مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده با جزئیات بیشتر.

بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در نمونه تولید شده توزیع کاتیون‌ها در دو موقعیت به صورت $(\text{Co}_{0.253715}^{+2}\text{Ca}_{0.008}^{+2}\text{Fe}_{0.738285}^{+3})_A[\text{Co}_{0.738285}^{+2}\text{Fe}_{1.251715}^{+3}\text{Gd}_{0.01}^{+3}]_B$ است که این موضوع می‌تواند باعث تغییر خواص شود که در بخش‌های بعد به نحوه این تأثیرگذاری پرداخته خواهد شد.

۳-۲- رفتار حرارتی

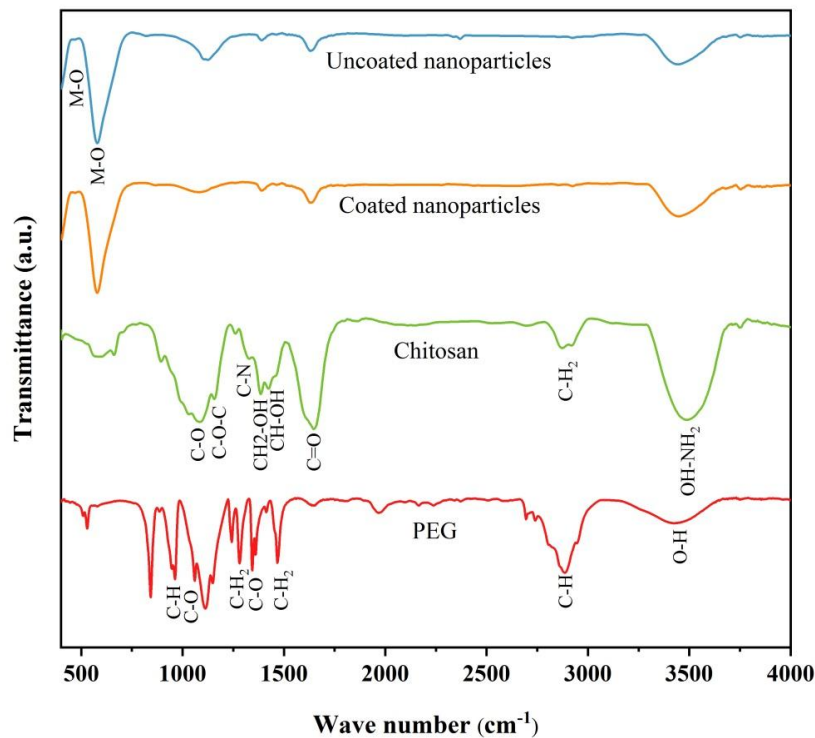
یکی از روش‌های اثبات شکل‌گیری لایه پوشش پلیمری روی سطح نانوذرات استفاده از روش TGA است. نتایج حاصل از این آزمون روی نانوذرات پوشش داده شده با استفاده از پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول به همراه نتایج مربوط به پلیمرهای مذکور در شکل (۳-الف) ارائه شده است. همچنین به منظور بررسی دقیق‌تر کاهش وزن نمونه اصلی، در شکل (۳-ب) بخشی از منحنی تغییرات وزن مربوط به این نمونه با جزئیات بیشتر نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌شود تجزیه کیتوسان در طی دو مرحله روی می‌دهد. در مرحله نخست که در محدوده دمایی $200-350^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد در حدود ۳۰٪ کاهش وزن و در مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی $350-750^\circ\text{C}$ حدود ۸٪ از وزن اولیه خود را از دست می‌دهد. از سوی دیگر نتایج ارائه شده در این شکل نشان می‌دهد که

نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقادیر به دست آمده با استفاده از روابط (۱) و (۲) با نتایج حاصل از آنالیز ریتولد به خوبی انطباق دارد.

نتایج تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که علاوه بر عوامل فرایندی (۲۶ و ۲۷) و حضور افزودنی‌ها (۲۸-۳۰)، آلییدن با عناصر دو یا سه ظرفیتی (۳۱-۳۵) بر خواص ساختاری و مغناطیسی بسیار مؤثر هستند. آلیش با عناصری مانند گادولیم و کلسیم به علت اینکه دارای شعاع یونی بزرگتری نسبت به آهن و کبالت هستند، می‌تواند منجر به افزایش طول پیوندها شود. بنابراین آلیش با عناصر ذکر شده منجر به ایجاد کرنش در شبکه، افزایش پارامتر شبکه و انبساط در ساختار بلوری می‌شود که این موضوع با نتایج تحقیقات قبلی (۳۶-۳۸) به خوبی همخوانی دارد. همچنین به علت ماهیت یون‌های گادولیم و کلسیم در ساختار فریت کبالت، آلیش با این دو عنصر منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها نیز می‌شود و کوچک بودن این پارامتر ساختاری نسبت به مقادیر ذکر شده برای فریت کبالت در سایر پژوهش‌ها (۳۶ و ۳۹) به این دلیل است.

از سوی دیگر آلیش با عناصر آلیاژی می‌تواند باعث تغییر در توزیع کاتیون‌ها در موقعیت‌های چهار- (A) و هشت- وجهی (B) شود. این موضوع با استفاده از آزمون ریتولد مورد



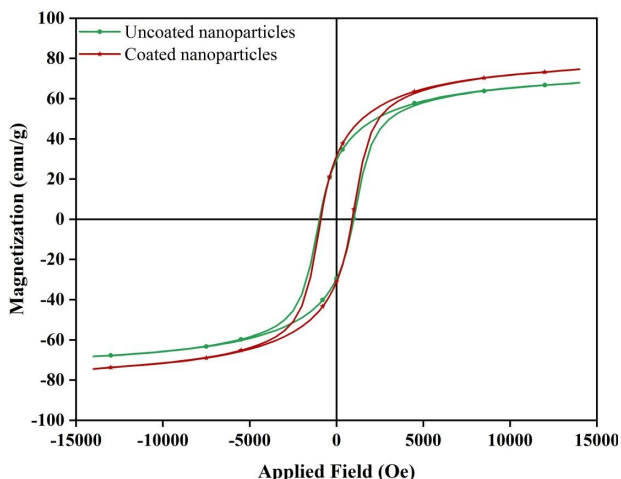
شکل ۴- طیف‌های FT-IR مربوط به نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده به همراه نتایج مربوط به پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول.

۳-۳- آنالیز FT-IR

در شکل (۴) طیف FT-IR مربوط به نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول به همراه طیف‌های مربوط به پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول ارائه شده است. همان‌گونه که در طیف‌های مربوط به نانوذرات مشاهده می‌شود دو پیک قوی کششی در محدوده طول موج 471 cm^{-1} (U_1) و 580 cm^{-1} (U_2) مشاهده می‌شود که این پیک‌ها به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن در موقعیت‌های چهار-وجهی (فرکانس بالاتر) و هشت-وجهی (فرکانس پایین‌تر) در شبکه فریت کبالت است (۳۹ و ۴۳). مشاهده این پیک‌ها به نوعی تشکیل ساختار اسپینل فریت کبالت را تأیید می‌کند.

پیک مشاهده شده در طول موج 3500 cm^{-1} به پیوند O-H مربوط است (۴۴). همچنین پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های 1400 و 2900 cm^{-1} نیز به ترتیب به پیوندهای CH_2

تجزیه پلی‌اتیلن گلیکول تنها در طی یک مرحله از دمای 200 تا 400 °C رخ می‌دهد. همچنین با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۳-ب) مشاهده می‌شود که نمونه پوشش‌دهی شده در محدوده دمایی 200 – 450 °C حدود ۳٪ کاهش وزن دارد که این کاهش وزن با محدوده دمایی تجزیه کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول به خوبی انطباق دارد. این موضوع با نتایج ارائه شده در پژوهش‌های قبلی نیز به خوبی همخوانی دارد (۴۲–۴۰). مقدار کاهش وزن اندک در منحنی TGA مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده مؤید ضخامت پایین لایه پوشش است که برای حفظ خواص مغناطیسی نانوذرات امری ضروری است. علاوه بر این همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در منحنی TGA مربوط به نانو ذره پوشش‌دهی شده کاهش وزن دیگری از دمای 500 °C مشاهده نمی‌شود که این موضوع نشان می‌دهد نانو ذره تولید شده از پایداری نسبتاً مطلوبی برخوردار است.



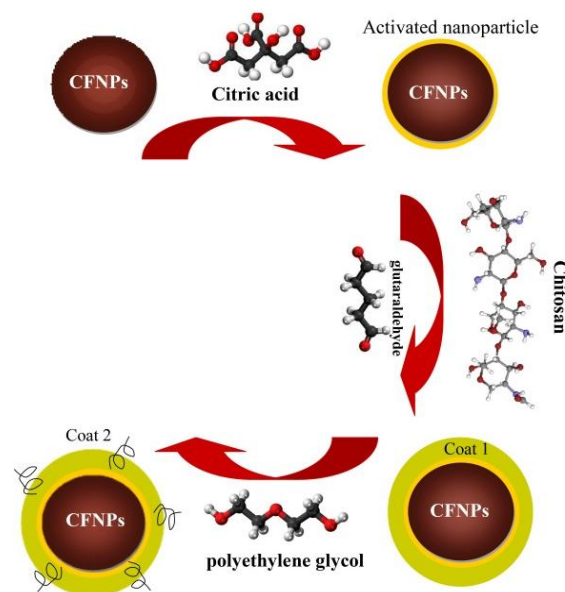
شکل ۶- منحنی‌های پسماند مربوط به نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده.

همچنین با توجه به pH محیط تعاملات الکترواستاتیکی نیز می‌تواند ایجاد شود. گلو تارالدهید نیز با برقراری پیوند ایمین بین گروه‌های آمینه کیتوسان به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عمل می‌کند. در مرحله نهایی نیز با تشکیل پیوند هیدروژنی بین پلی اتیلن گلیکول و کیتوسان، لایه دوم پوشش نیز روی سطح نانوذرات ایجاد می‌شود (۴۸ و ۴۹).

۳-۴- خواص مغناطیسی

شکل (۶) منحنی‌های پسماند مربوط به نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در نتیجه تشکیل لایه‌های پوشش پلیمری، خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که مغناطش اشباع (M_s) نانوذرات پوشش‌دهی شده (۷۴/۶۱ emu/g) نسبت به نانوذرات بدون پوشش (۶۷/۹۳ emu/g) به مراتب بیشتر است. این در حالی است که نیروی پسماند در نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده به ترتیب ۹۸۲/۸۶ و ۹۰۸/۱۳ Oe است.

نتایج بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که نحوه توزیع کاتیونی در ساختار بلوری، اندازه و شکل نانوذرات، کرنش شبکه، جنس پوشش، ناهمسانگردی بلوری و شکلی از جمله



شکل ۵- طرحواره‌ای از نحوه قرارگیری لایه‌های پوشش روی سطح نانوذرات فریت کبالت.

C-H در دو پلیمر اشاره دارد. علاوه بر این ارتعاشات کششی پیوند C-O در طول موج 1100 cm^{-1} مشاهده می‌شود، درحالی‌که ارتعاشات پیوند C=O در طول موج 1640 cm^{-1} قابل مشاهده است (۴۵ و ۴۶). علاوه بر این حضور برخی دیگر از پیک‌ها بر روی طیف نانوذرات پوشش‌دهی شده مربوط به تعامل بین گلو تارالدهید با دو پلیمر کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول است (۴۷). همچنین به علت تعاملات و پیوندهای برقرار شده بر روی سطح نانوذرات، پیک‌های مشخصه بر روی طیف نانو ذره پوشش‌دهی شده کمی جابجا شده‌اند و شدت آن‌ها افزایش یافته است. بنابراین حضور پیک‌های ذکر شده پوشش‌دهی نانوذرات توسط کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول را به‌خوبی تأیید می‌کند. شکل (۵) نیز طرحواره‌ای از نحوه قرارگیری لایه‌های پوشش روی سطح نانوذرات و همچنین نحوه تأثیرگذاری عوامل اصلاح‌کننده سطحی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مرحله نخست، سطح نانوذرات با گروه عاملی کربوکسیل اسید سیتریک فعال‌سازی می‌شود. در مرحله دوم گروه آمینه کیتوسان و گروه عاملی کربوکسیل اسید سیتریک با برقراری پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل می‌شوند.

مغناطیسی است. به بیان دیگر گشتاور مغناطیسی خالص به تفاوت گشتاور مغناطیسی بین موقیعت‌های چهار- و هشت- وجهی در ساختار فریت کبالت بستگی دارد. بنابراین آلاینده با دیگر عناصر می‌تواند باعث تغییر در گشتاور مغناطیسی شود. بر اساس توزیع کاتیونی به دست آمده، آلاینده با کلسیم و گادولیم منجر به مهاجرت کاتیون‌های کبالت و آهن در بین موقیعت‌های شبکه شده است. همچنین با توجه به ماهیت کاتیون‌های آلاینده و عدم مشاهده گشتاور مغناطیسی گادولیم در دمای پایین و با در نظر گرفتن گشتاور مغناطیسی کبالت ($3 \mu_B$) و آهن ($5 \mu_B$)، در نتیجه مغناطش کل (هسته مغناطیسی) کاهش می‌یابد (۵۵). این در حالی است که در بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده، اثر برهمکنش بین لایه پلیمری و نانوذرات در افزایش مغناطش بسیار مؤثر بوده است.

از سوی دیگر ناهمسانگردی مغناطیسی که خود به ناهمسانگردی بلوری، شکلی و سطحی بستگی دارد، یک پارامتر مؤثر بر خواص مغناطیسی است. ارتباط بین ناهمسانگردی مغناطیسی و نیروی پسماند با توجه به رابطه (۳) ارائه می‌شود.

$$K = \frac{H_c M_s \mu_0}{2} \quad (3)$$

در این رابطه K ناهمسانگردی مغناطیسی، μ_0 ضریب نفوذپذیری خلاء ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$)، H_c نیروی پسماندزادی مغناطیسی و M_s مغناطش اشباع است. ناهمسانگردی نمونه بدون پوشش و پوشش‌دهی شده به ترتیب $1/77 \times 10^5$ و $1/84 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ محاسبه شد که نشان می‌دهد با ایجاد لایه پوشش روی سطح نانوذرات مقدار ناهمسانگردی افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش ناهمسانگردی سطحی نانوذرات باشد.

۳-۵- بررسی ریزساختاری

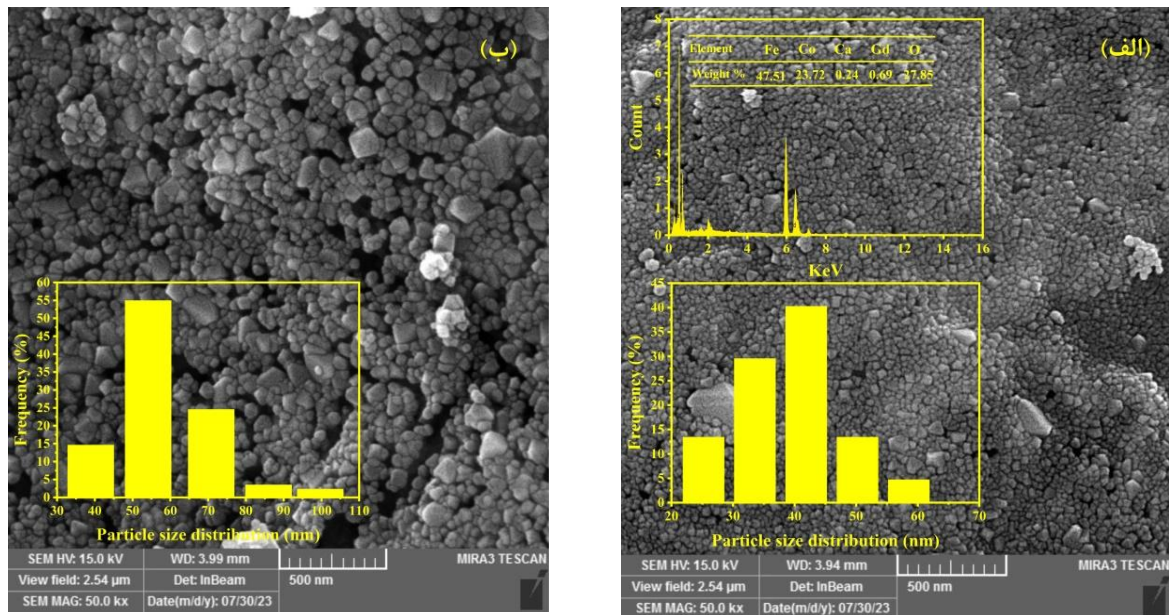
در شکل (۷) تصاویر FESEM نانوذرات بدون پوشش (الف) و پوشش‌دهی شده (ب) ارائه شده است. همچنین نتایج آنالیز EDS از نانوذرات تولید شده نیز در شکل (۷-الف) ارائه شده است که به خوبی تولید نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با

عوامل مؤثر بر خواص مغناطیسی هستند (۹). در این بین ایجاد یک لایه پوشش پلیمری روی سطح نانوذرات به شدت می‌تواند بر خواص مغناطیسی کلی ماده تأثیرگذار باشد که این موضوع در پژوهش‌های انجام شده قبلی به خوبی نشان داده شده است (۴۸، ۵۰ و ۵۱). به منظور مقایسه خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده در این پژوهش در شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی با نتایج به دست آمده در سایر تحقیقات (۹، ۱۳، ۱۷، ۴۵، ۵۰، ۵۲ و ۵۳) جدول (۳) ارائه شده است. در این جدول خواص مغناطیسی نانوذرات از جمله فریت کبالت در شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی با یکدیگر مقایسه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در این جدول چند نتیجه‌گیری می‌توان داشت. نخست اینکه مغناطش اشباع نانوذرات فریت کبالت آلاینده شده با گادولیم و کلسیم تولید شده در این پژوهش در هر دو شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی نسبت به نانوذرات فریت کبالت تولید شده در سایر پژوهش‌ها بیشتر است و حتی با مغناطش اشباع نانوذرات Fe_3O_4 قابل مقایسه است. نکته حائز اهمیت دیگر آن است که هر چند انتظار می‌رود با اعمال پوشش پلیمری، مغناطش اشباع نانوذرات کاهش یابد، اما در برخی از موارد، از جمله این پژوهش، مشاهده می‌شود که با اعمال لایه پوشش پلیمری این خاصیت مغناطیسی افزایش می‌یابد. برای این موضوع دلایل متعددی گزارش شده است. به عنوان مثال در مورد نانوذرات Fe_3O_4 جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی روی سطح نانوذرات (۵۲ و ۵۳)، به عنوان یکی از دلایل ذکر شده است. علاوه بر آن بازآرایی نانوذرات در بستر پلیمری (۵۳) و همچنین برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین سطح نانوذرات و لایه پوشش (۵۴) نیز به عنوان دلایل دیگر مطرح شده‌اند. چنین به نظر می‌رسد که خواص الکترواستاتیکی لایه پلی‌اتیلن گلیکول و برهمکنش آن با نواحی مغناطیسی لایه‌های سطحی نانوذرات فریت کبالت سبب افزایش مغناطش اشباع در نمونه‌های تولید شده در این پژوهش بعد از پوشش‌دهی شده است.

از سوی دیگر علاوه بر میانگین اندازه ذرات، توزیع کاتیون‌ها در شبکه فریت کبالت از دیگر عوامل مؤثر بر خواص

جدول ۳- خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت بدون پوشش و پوشش دهی شده در مقایسه با دیگر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه (۹، ۱۳، ۱۷، ۴۵، ۵۲، ۵۳ و ۵۰)

منبع	بعد از پوشش دهی				قبل از پوشش دهی				نوع پوشش	نانوذرات
	D (nm)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	D (nm)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)		
(۴۵)	۲۲/۲	۱۷/۲۸	۴۸/۶	۲۰/۵	۱۶/۸۵	۵۱/۶			کیتوسان	Fe ₃ O ₄
(۵۰)	۱۶/۶۹	۴۱/۷	۱۸/۱۸	۱۳/۷۷	۵۳/۲	۳۵/۸۶			پلی اتیلن گلیکول	Zn _{0.3} Fe _{2.7} O ₄
(۹)	۱۰۹	-	۳۰	۶	-	۶۵/۵			کیتوسان - پلی وینیل پیرولیدون	CoFe ₂ O ₄
(۱۷)	-	۱۰۰۰	۶۰	۱۳	۱۰۱۰	۶۲			کیتوسان	CoFe ₂ O ₄
(۵۲)	۷/۴	-	۵۸/۵	۶/۵	-	۵۲/۳			پلی اتیلن گلیکول	Fe ₃ O ₄
(۵۳)	۱۱/۱	-	۸۶/۹۳	۱۰/۹	-	۶۲/۹۵			کیتوسان	Fe ₃ O ₄
(۱۳)	-	۲۳۱	۶۹/۹	-	۳۲۹	۶۶/۴			نشاسته	CoFe ₂ O ₄
پژوهش حاضر	۵۸	۹۰۸/۱۳	۷۴/۶۱	۳۹	۹۸۲/۸۶	۶۷/۹۳			کیتوسان - پلی اتیلن گلیکول	CoFe ₂ O ₄



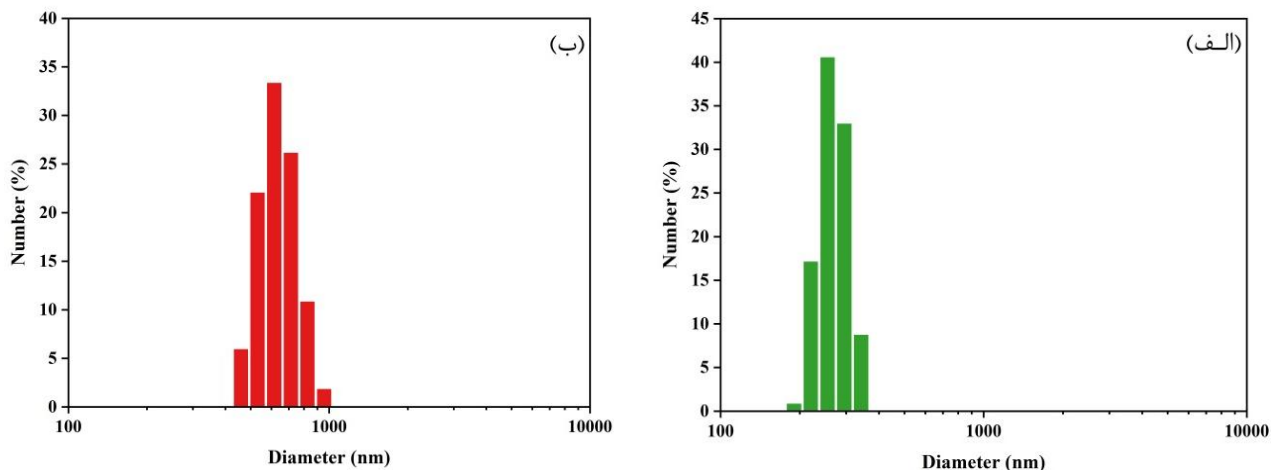
شکل ۷- تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات الف) قبل از پوشش‌دهی همراه با نتایج حاصل از آنالیز EDS و ب) بعد از پوشش‌دهی با کیتوسان و پلی اتیلن گلیکول.

بنابراین، نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که فرایند پوشش‌دهی به خوبی انجام گرفته است و یکنواختی پوشش‌دهی نانوذرات تأیید می‌شود.

۳-۶- بررسی پایداری کلئیدی

به طور کلی قطر هیدرودینامیکی نانوذرات، با شناسایی یک لایه نازک دو قطبی الکتریکی از حلال که سطح نانوذرات را احاطه کرده است، تعیین می‌شود. منحنی توزیع اندازه ذرات هیدرودینامیکی در شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میانگین اندازه ذرات هیدرودینامیکی در شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی به ترتیب ۲۹۶ nm و ۶۴۱ nm است و در نتیجه میانگین اندازه ذرات هیدرودینامیکی با اعمال لایه پوشش افزایش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده تشکیل لایه پلیمری روی سطح نانوذرات در نتیجه پوشش‌دهی است. البته لازم به ذکر است که به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی پلیمرهای سطح نانوذرات و مولکول‌های آب در ظاهر ضخامت نامتعارفی برای پوشش مشاهده می‌شود. در هر صورت این آزمون تنها

عناصر گادولیم و کلسیم را نشان می‌دهد. همچنین نمودار مربوط به توزیع اندازه نانوذرات در شرایط قبل و بعد از پوشش‌دهی نیز در این تصاویر ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوذرات تولید شده دارای توزیع اندازه ذرات یکنواخت و شکل ظاهری تقریباً کروی و همگن هستند. از سوی دیگر نتایج حاکی از آن است که میانگین اندازه ذرات برای نانوذرات بدون پوشش و پوشش‌دهی شده به ترتیب ۳۹ و ۵۸ nm است که این اختلاف می‌تواند به دلیل تشکیل لایه پلیمری روی سطح نانوذرات باشد. از طرف دیگر همان‌طور که مشاهده می‌شود، به علت برهمکنش‌های مغناطیسی بین نانوذرات و نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات، تمایل به تجمع نانوذرات به یکدیگر بالا است. ضمن اینکه در نانوذرات بدون پوشش تجمع بیشتری نسبت به نمونه پوشش‌دهی شده مشاهده شد. به عبارت دیگر در نانوذرات پوشش‌دهی شده به علت قرار گرفتن لایه پوشش پلیمری روی سطح، تجمع ذرات در کنار یکدیگر کاهش می‌یابد. همچنین از این تصاویر مشخص می‌شود که نانوذرات پوشش‌دهی شده تقریباً دارای شکل ظاهری مشابهی با نمونه‌های بدون پوشش هستند.



شکل ۸- منحنی‌های DLS مربوط به نانوذرات الف) قبل و ب) بعد از پوشش‌دهی.

آنالیز حرارتی و وزن‌سنجی حرارتی نیز شکل‌گیری لایه‌های پوشش روی سطح نانوذرات را به‌خوبی تأیید کرد، به‌گونه‌ای که در حین حرارت‌دهی تا دمای 500°C حدود ۳٪ از جرم نمونه‌ها کاهش می‌یافت که این موضوع در نتیجه تجزیه لایه‌های پوشش پلیمری بود. همچنین تشکیل نانوذرات و شکل‌گیری لایه‌های پلیمری در حین فرایند پوشش‌دهی با استفاده از طیف‌های FTIR و منحنی TGA به‌خوبی تأیید شد. نتایج بررسی خواص مغناطیسی نیز نشان داد که مغناطش اشباع نمونه در نتیجه ایجاد پوشش پلیمری از کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول افزایش می‌یابد. مشاهدات ساختاری نشان داد که با اعمال لایه پوشش بر روی نانوذرات تجمع آن‌ها به‌صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز پایداری کلئیدی نشان داد که نانوذرات پوشش‌دهی شده دارای پایداری بیشتری هستند به‌گونه‌ای که در این نانوذرات پتانسیل زتا افزایش یافته است.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری مسئولین دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد به‌خصوص آزمایشگاه سنتز مواد پیشرفته قدردانی می‌کنند.

به‌عنوان یک آزمون کیفی برای بررسی تشکیل/عدم تشکیل پوشش مدنظر قرار می‌گیرد. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده، تشکیل لایه پوشش کیتوسان پگیله شده روی سطح نانوذرات به‌خوبی تأیید می‌شود. علاوه بر این، با ارائه پتانسیل زتا می‌توان نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین نانوذرات را مورد بررسی قرار داد. این پارامتر بیانگر پایداری ذرات است و به خواص سطحی و اندازه نانوذرات بستگی دارد (۱۰ و ۵۰). نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که مقدار پتانسیل زتا برای نانوذرات پوشش‌دهی شده ($-27/1\text{ mV}$) در مقایسه با نانوذرات بدون پوشش ($-25/6\text{ mV}$) بیشتر است. این موضوع افزایش پایداری کلئیدی نانوذرات در نتیجه تشکیل لایه پوشش پلیمری روی سطح نانوذرات را تأیید می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سعی شد تا نانوذرات فریت کبالت آلیایش یافته با گادولینیم و کلسیم از طریق روش سل-ژل تولید گردند و تأثیر حضور پوشش‌های دو پلیمر، یعنی کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول، بر روی سطح آن‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج بررسی‌های فازشناسی در مرحله نخست نشان داد که نانوذرات آلیایش یافته یک ساختار مکعبی اسپینلی تک فاز دارند و اثر حضور هیچ‌گونه ناخالصی در آن‌ها مشاهده نشد. نتایج آزمون

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص،

شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

واژه‌نامه

1. high-density recording media
2. magnetic resonance imaging (MRI)
3. targeted drug delivery
4. hyperthermia
5. polyvinylpyrrolidone (PVP)
6. polyethylene glycol (PEG)
7. polyvinyl alcohol (PVA)
8. chitosan
9. PEGylation
10. Ultrasonic
11. X-ray diffraction (XRD)
12. thermogravimetry analysis (TGA)
13. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
14. field emission scanning electron microscope (FESEM)
15. energy dispersive spectroscopy (EDS)
16. vibrating sample magnetometry (VSM)
17. dynamic light scattering (DLS)
18. zeta potential
19. Williamson-Hall
20. Scherrer's constant
21. Bragg
22. Rietveld analysis

مراجع

1. Sharifianjazi F, Moradi M, Parvin N, Nemati A, Jafari Rad A, Sheysi N, et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review. *Ceram Int*. 2020;46(11):18391–412.
2. Datt G, Sen Bishwas M, Manivel Raja M, Abhyankar AC. Observation of magnetic anomalies in one-step solvothermally synthesized nickel-cobalt ferrite nanoparticles. *Nanoscale*. 2016;8(9):5200–13.
3. Comanescu C. Magnetic Nanoparticles: Current Advances in Nanomedicine, Drug Delivery and MRI. *Chem*. 2022;4(3):872–930.
4. Hassanzadeh-Tabrizi SA, Norbakhsh H, Pournajaf R, Tayebi M. Synthesis of mesoporous cobalt ferrite/hydroxyapatite core-shell nanocomposite for magnetic hyperthermia and drug release applications. *Ceram Int*. 2021;47(13):18167–76.
5. Heydaryan K, Almasi Kashi M, Montazer AH. Tuning specific loss power of CoFe₂O₄ nanoparticles by changing surfactant concentration in a combined co-precipitation and thermal decomposition method. *Ceram Int*. 2022;48(12):16967–76.
6. Markides H, Rotherham M, El Haj AJ. Biocompatibility and toxicity of magnetic nanoparticles in regenerative medicine. *J Nanomater*. 2012;2012:13–5.
7. Nam PH, Lu LT, Linh PH, Manh DH, Thanh Tam LT, Phuc NX, et al. Polymer-coated cobalt ferrite nanoparticles: Synthesis, characterization, and toxicity for hyperthermia applications. *New J Chem*. 2018;42(17):14530–41.
8. Ma JZ, Liu YH, Bao Y, Liu JL, Zhang J. Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design. *Adv Colloid Interface Sci*. 2013;197–198:118–31.
9. Suárez J, Daboin V, González G, Briceño S. Chitosan-polyvinylpyrrolidone CoFe_{3-x}O₄ (0.25 ≤ x ≤ 1) nanoparticles for hyperthermia applications. *Int J Biol Macromol*. 2020;164:3403–10.
10. Faraji S, Dini G, Zahraei M. Polyethylene glycol-coated manganese-ferrite nanoparticles as contrast agents for magnetic resonance imaging. *J Magn Magn Mater*. 2019;475:137–45.
11. Mokhosi SR, Mdlalose W, Mngadi S, Singh M, Moyo T. Assessing the structural, morphological and magnetic properties of polymer-coated magnesium-doped cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles for biomedical application. *J Phys Conf Ser*. 2019;1310(1).
12. Krasitskaya V V., Kudryavtsev AN, Yaroslavtsev RN, Gerasimova Y V., Velikanov DA, Bayukov OA, et al. Starch-Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Affinity Purification of Recombinant Proteins. *Int J Mol Sci*. 2022;23(10).
13. Šuljagić M, Vulić P, Jeremić D, Pavlović V, Filipović S, Kilanski L, et al. The influence of the starch coating on the magnetic properties of nanosized cobalt ferrites obtained by different synthetic methods. *Mater Res Bull*. 2021;134:111117.
14. Yu S, Xu X, Feng J, Liu M, Hu K. Chitosan and chitosan coating nanoparticles for the treatment of brain disease. *Int J Pharm*. 2019;560:282–93.
15. Asgharnasl S, Eivazzadeh-Keihan R, Radinekiyan F, Maleki A. Preparation of a novel magnetic bionanocomposite based on factionalized chitosan by

- creatine and its application in the synthesis of polyhydroquinoline, 1,4-dihydropyridine and 1,8-dioxo-decahydroacridine derivatives. *Int J Biol Macromol.* 2020;144:29–46.
16. Park BK, Kim MM. Applications of chitin and its derivatives in biological medicine. *Int J Mol Sci.* 2010;11(12):5152–64.
 17. Nam PH, Phuc NX, Manh DH, Tung DK, Nguyen VQ, Nam NH, et al. Physical characterization and heating efficacy of chitosan-coated cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures.* 2021;134:114862.
 18. F. Mohammadi, J.Safari. Properties, modification methods and applications of chitosan, nano chitosan and their derivatives. *J Appl Res Chem.* 2022;1:1–20.
 19. Talebniya, Sh, Saeri, M, Sharifi, I, Doostmohammadi A. Synthesis and Characterization of an Environmentally-Friendly Hybrid Nanocomposite Coating. *J Adv Mater Eng.* 2021;40(1):1–25.
 20. Mahmoudi M, Sant S, Wang B, Laurent S, Sen T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Adv Drug Deliv Rev.* 2011;63(1–2):24–46.
 21. Liu G, Li K, Luo Q, Wang H, Zhang Z. PEGylated chitosan protected silver nanoparticles as water-borne coating for leather with antibacterial property. *J Colloid Interface Sci.* 2017;490:642–51.
 22. Ghosal K, Chatterjee S, Thomas S, Roy P. A detailed review on synthesis, functionalization, application, challenges, and current status of magnetic nanoparticles in the field of drug delivery and gene delivery system. *AAPS PharmSciTech.* 2022;24(1):25.
 23. Verma KC, Goyal N, Singh M, Singh M, Kotnala RK. Hematite α -Fe₂O₃ induced magnetic and electrical behavior of NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles. *Results Phys.* 2019;13:102212.
 24. Afshari M, Rouhani Isfahani A, Hasani S, Davar F, Jahanbani Ardakani K. Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Int J Appl Ceram Technol.* 2019;16(4):1612–21.
 25. Rouhani AR, Esmaeil-Khanian AH, Davar F, Hasani S. The effect of agarose content on the morphology, phase evolution, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol-gel autocombustion method. *Int J Appl Ceram Technol.* 2018;15(3):758–65.
 26. Fernandes de Medeiros IA, Lopes-Moriyama AL, de Souza CP. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. *Ceram Int.* 2017;43(5):3962–9.
 27. Caldeira LE, Guaglianoni WC, Venturini J, Arcaro S, Bergmann CP, Bragança SR. Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) ceramics prepared via sol-gel synthesis. *Ceram Int.* 2020;46(2):2465–72.
 28. Fallah B, Hasani S, Mashreghi A. The Effect of Honey Addition on the Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Auto-Combustion Method. *J Adv Mater Technol.* 2023;11(4):1–18.
 29. Erhardt CS, Caldeira LE, Venturini J, Bragança SR, Bergmann CP. Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Ceram Int.* 2020;46(8):12759–66.
 30. Hashemi SM, Hasani S, Jahanbani Ardakani K, Davar F. The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *J Magn Magn Mater.* 2019;492:165714.
 31. chakradhary.v.k, Ansari.A AM. synthesis and characterization of nickel cobalt ferrite nanoparticles via heat treatment method. *Adv Mater Proc.* 2016;1(1):76–80.
 32. Omelyanchik A, Singh G, Volochaev M, Sokolov A, Rodionova V, Peddis D. Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by the sol-gel citrate self-combustion method. *J Magn Magn Mater.* 2019;476:387–91.
 33. Muscas G, Jovanović S, Vukomanović M, Spreitzer M, Peddis D. Zn-doped cobalt ferrite: Tuning the interactions by chemical composition. *J Alloys Compd.* 2019;796:203–9.
 34. Tahar L Ben, Artus M, Ammar S, Smiri LS, Herbst F, Vaulay MJ, et al. Magnetic properties of CoFe_{1.9}RE_{0.1}O₄ nanoparticles (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho) prepared in polyol. *J Magn Magn Mater.* 2008;320(23):3242–50.
 35. Peymani-Motlagh SM, Moeinian N, Rostami M, Fasihi-Ramandi M, Sobhani-Nasab A, Rahimi-Nasrabadi M, et al. Effect of Gd³⁺, Pr³⁺ or Sm³⁺-substituted cobalt-zinc ferrite on photodegradation of methyl orange and cytotoxicity tests. *J Rare Earths.* 2019;37(12):1288–95.
 36. Kumar R, Kar M. Correlation between lattice strain and magnetic behavior in non-magnetic Ca substituted nano-crystalline cobalt ferrite. *Ceram Int.* 2016;42(6):6640–7.
 37. Pervaiz E. Influence of Rare Earth (Gd³⁺) on Structural , Gigahertz Dielectric and Magnetic Studies of Cobalt ferrite. *Phys Conf Ser.* 2013;439:12015.
 38. Javed F, Abbas MA, Asad MI, Ahmed N, Naseer N, Saleem H, et al. Gd³⁺ doped coFe₂O₄ nanoparticles for targeted drug delivery and magnetic resonance imaging. *Magnetochemistry.* 2021;7(4):1–16.
 39. Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, Havlica J, Kalina L, Urbánek P, et al. Sonochemical synthesis of Gd³⁺

- doped CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties. *Ultrason Sonochem.* 2018;40:773–83.
40. Mohammadi MA, Asghari S, Aslibeiki B. Surface modified Fe₃O₄ nanoparticles: A cross-linked polyethylene glycol coating using plasma treatment. *Surfaces and Interfaces.* 2021;25:101271.
 41. Kim DH, Nikles DE, Johnson DT, Brazel CS. Heat generation of aqueously dispersed CoFe₂O₄ nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia. *J Magn Mater.* 2008;320(19):2390–6.
 42. Anila I, Mathew MJ. Study on the physico-chemical properties, magnetic phase resolution and cytotoxicity behavior of chitosan-coated cobalt ferrite nanocubes. *Appl Surf Sci.* 2021;556:149791.
 43. Imanipour P, Hasani S, Afshari M, Sheykh S, Seifoddini A, Jahanbani-Ardakani K. The effect of divalent ions of zinc and strontium substitution on the structural and magnetic properties on the cobalt site in cobalt ferrite. *J Magn Mater.* 2020;510:166941.
 44. Esmaeili A, Alizadeh Hadad N. Preparation of ZnFe₂O₄-chitosan-doxorubicin hydrochloride nanoparticles and investigation of their hyperthermic heat-generating characteristics. *Ceram Int.* 2015;41(6):7529–35.
 45. Patil RM, Shete PB, Thorat ND, Otari S V., Barick KC, Prasad A, et al. Superparamagnetic iron oxide/chitosan core/shells for hyperthermia application: Improved colloidal stability and biocompatibility. *J Magn Mater.* 2014;355:22–30.
 46. Lickmichand M, Shaji CS, Valarmathi N, Benjamin AS, Arun Kumar RK, Nayak S, et al. In vitro biocompatibility and hyperthermia studies on synthesized cobalt ferrite nanoparticles encapsulated with polyethylene glycol for biomedical applications. *Mater Today Proc.* 2019;15:252–61.
 47. Arévalo-Cid P, Isasi J, Caballero AC, Martín-Hernández F, González-Rubio R. Effects of shell-thickness on the powder morphology, magnetic behavior and stability of the chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr.* 2022;61(4):300–12.
 48. Nasiri M, Hassanzadeh-Tabrizi SA. Synthesis and Characterization of Folate-decorated Cobalt Ferrite Nanoparticles Coated with Poly(Ethylene Glycol) for Biomedical Applications. *J Chinese Chem Soc.* 2018;65(2):231–42.
 49. Esmaeili A, Ghobadianpour S. Antibacterial activity of Carum copticum extract loaded MnFe₂O₄ nanoparticles coated with PEGylated chitosan. *Ind Crops Prod.* 2016;91:44–8.
 50. Zargar T, Kermanpur A, Labbaf S, Houreh AB, Esfahani MHN. PEG coated Zn_{0.3}Fe_{2.7}O₄ nanoparticles in the presence of α -Fe₂O₃ phase synthesized by citric acid assisted hydrothermal reduction process for magnetic hyperthermia applications. *Mater Chem Phys.* 2018;212:432–9.
 51. Morawski F de M, Caon NB, Sousa KAP, Fata FL, Parize AL, Jost CL. Hybrid chitosan-coated manganese ferrite nanoparticles for electrochemical sensing of bifenox herbicide. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(5):106298.
 52. Karaagac O, Köçkar H. Improvement of the saturation magnetization of PEG coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J Magn Mater.* 2022;551:169140.
 53. Saber Braim F, Noor Ashikin Nik Ab Razak N, Abdul Aziz A, Qasim Ismael L, Kayode Sodipo B. Ultrasound assisted chitosan coated iron oxide nanoparticles: Influence of ultrasonic irradiation on the crystallinity, stability, toxicity and magnetization of the functionalized nanoparticles. *Ultrason Sonochem.* 2022;88:106072.
 54. Andrzejewski B, Bednarski W, Kaźmierczak M, Łapiński A, Pogorzelec-Glaser K, Hilczer B, et al. Magnetization enhancement in magnetite nanoparticles capped with alginic acid. *Compos Part B Eng.* 2014;64:147–54.
 55. Hou YH, Huang YL, Hou SJ, Ma SC, Liu ZW, Ouyang YF. Structural, electronic and magnetic properties of RE₃₊-doping in CoFe₂O₄: A first-principles study. *J Magn Mater.* 2017;421:300–5.