

# سنتر الکتروشیمیایی و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانو کامپوزیت آهن اکسید دوپه شده با $Mn^{2+}$ / گرافن اکسید کاهیده

مصطفی آقا زاده\*، حمزه فراتی راد

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

**چکیده:** در این مقاله، نانو کامپوزیت آهن اکسید نانو ذره دوپه شده با  $Mn^{2+}$  / گرافن اکسید کاهیده ( $Mn-IONS@RGO$ ) برای اولین بار از طریق یک فرآیند سنتر الکتروشیمیایی ساخته شد. فرآیند سنتر الکتروشیمیایی بر پایه رشد الکتروشیمیایی نانوذره‌های آهن اکسید بر روی ورقه‌های گرافن اکسید کاهیده روی الکتروود کاتد رسوب داده شده، می‌باشد. الگوهای پراش پرتو ایکس ( $XRD$ ) نانو کامپوزیت سنتر شده ساختار بلوری مگنتیت را نشان می‌دهد. در ساختار نانو کامپوزیت سنتر شده، ریخت‌شناسی نانوذره‌های آهن اکسید و دوپ شدن کاتیون‌های  $Mn^{2+}$  دوپه شده در ساختار کریستالی آن‌ها و حضور ورقه‌های گرافن اکسید از طریق مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ( $FE-SEM$ ) و آنالیزهای طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ( $EDS$ ) و اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه ( $FT-IR$ ) تایید شدند. نمونه‌ی  $Mn-IONS$  مرکب از ذره‌های کروی با اندازه‌های دانه بین ۲۰-۲۵ نانومتر با ترکیب عنصری ۷۱/۳۶ درصد وزنی آهن، ۷/۷۱ درصد منگنز و ۲۰/۹۳ درصد اکسیژن مشخص گردید. همچنین، نمونه‌ی  $Mn-IONS@RGO$  ترکیب عنصری متشکل از ۵۹/۱۵ درصد وزنی آهن، ۸/۴۲ درصد وزنی منگنز، ۲۳/۶۷ درصد اکسیژن و ۸/۷۶ درصد وزنی کربن بود. حضور منگنز و کربن در ترکیب عنصری نمونه‌ی  $Mn-IONS@RGO$  به ترتیب موید دوپه شدن  $IONS$  با کاتیون‌های منگنز و تشکیل نانوذره‌های  $Mn-IONS$  روی لایه‌های  $RGO$  از طریق فرایند سنتر الکتروشیمیایی است. ماهیت سوپر پارامغناطیس نانو کامپوزیت سنتر شده از طریق آنالیز مغناطیس سنجی نمونه مرتعش ( $VSM$ ) و منحنی  $M-H$  تعیین شد. نانو کامپوزیت تهیه شده ویژگی‌های مغناطیسی برابر با  $M_s = 31/86 \text{ emu.g}^{-1}$ ،  $M_r = 0/07 \text{ emu.g}^{-1}$  و  $H_{ci} = 2/29 \text{ G}$  را نشان داد.

**کلمات کلیدی:** آهن اکسید، دوپنت، گرافن اکسید، سنتر الکتروشیمیایی، نانو کامپوزیت.

**KEYWORDS:** Iron oxide; Doping; Graphene oxide; Electrochemical synthesis; Nanocomposite

## مقدمه

نانومواد مغناطیسی در زمینه‌های گوناگون زیست پزشکی، حذف رنگ، الکتروکاتالیست، ابرخازن‌ها، باتری‌ها و غیره مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۵و۴]. در بین نانوذره‌های اکسیدهای مغناطیسی، اکسیدهای مبتنی بر آهن یعنی مگنتیت، هماتیت و مگهمیت به عنوان

در دهه‌های اخیر، اکسیدهای فلزی نانو ساختار و کامپوزیت‌های آنها به روش‌های گوناگون سنتر و کاربردهای بالقوه آنها در زمینه‌های گوناگون از جمله ذخیره انرژی، زیست پزشکی، الکتروکاتالیست، سنسور و غیره بررسی شده است [۱-۳]. در این راستا، استفاده عملی

\*E-mail: maghazadeh@aeoi.org.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

برای درمان سرطان در بارگیری کنترل شده برون‌تنی داروها<sup>۴</sup> و درمان‌های هدفمند استفاده شده است. به عنوان مثال، نانوکامپوزیت سوپراامغناطیس IONs@GO به عنوان حامل انتقال دارو به سلول‌های توموری استفاده شده و نتایج ارزیابی نشان داده است که سطح ویژه بالای گرافن اکساید، حمل موثر دارو توسط IONs را مهیا می‌سازد [۱۵]. از این رو، در چند سال اخیر نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن با نانوذره‌های مغناطیسی روندهای تحقیقاتی را به خود جلب کرده‌اند. تحقیقات نشان داده است که اندازه، ترکیب هسته و پوشش سطحی IONs نحوه پاسخ‌دهی مغناطیسی آن‌ها را در برابر یک میدان مغناطیسی خارجی تحت تاثیر قرار داده و لذا بر عملکرد آنها در بسیاری از کاربردهای زیست - پزشکی (از جمله مغناطیس درمانی تومورهای بدخیم<sup>۵</sup>، هایپرترمیا<sup>۶</sup> و دارو رسانی هدفمند<sup>۷</sup>) تاثیرگذار است [۱۶]. اصلاح سطح نانوذره‌های IONs با پلیمرهای سازگار درون تنی و یا دوپ کردن آنها با کاتیون‌های فلزی (M-IONs, M=Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>,...) ناهمسان‌گردی مغناطیسی<sup>۸</sup> و گشتاور مغناطیسی<sup>۹</sup> آن‌ها را در حضور میدان اعمالی تغییر داده و تغییر گشتاور مغناطیسی عملکرد آنها را به عنوان عامل کنتراست در تصویربرداری MRI تغییر می‌دهد [۱۷]. هم‌چنین، هر دو ویژگی ناهمسان‌گردی مغناطیسی و گشتاور مغناطیسی، توان حرارتی نانوذره‌های آهن اکسید را زمانی که در معرض میدان‌های مغناطیسی نوسانی فرکانس بالا قرار می‌گیرند، را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۷]. این اثرات، اهمیت دوپه کردن کاتیون‌های فلزی در ساختار آهن اکسید را آشکار می‌سازد. برای دوپ کردن IONs با کاتیون‌های فلزی، منگنز می‌تواند کاندیدای خوبی باشد. تحقیقات تایید کرده است که دوپ کردن Mn<sup>2+</sup> در ساختار کریستالی IONs بر هر دو مولفه سرعت جذب ویژه<sup>۹</sup> (SAR) و ثابت ناهمسان‌گردی مغناطیسی<sup>۱۰</sup> (K) موثر است. این دو پارامتر نقش اصلی را در کاربردهایی نظیر گرمادرمانی (هایپرترمیا)، دارورسانی و کنترل تحویل دارو دارند [۱۸]. به همین دلیل، منگنز برای دوپ کردن در آهن اکسید انتخاب شد.

تاکنون، نانوذره‌های آهن اکسید از طریق فرایندهای معمول رسوب‌دهی همزمان، هیدروترمال و تجزیه حرارتی تهیه شده و در همه این روش‌ها کنترل اندازه نانوذره‌های آهن اکسید سنتز شده

بهترین کاندید برای استفاده در این حوزه‌ها معرفی شده است که به دلیل هزینه پایین تولید، رفتار مغناطیسی مناسب، تخلخل بالا، حالت‌های اکسیداسیونی گوناگون، سطح ویژه بزرگ و پاسخ مغناطیسی قوی می‌باشد [۶]. هم‌چنین، تحقیقات نشان داده است که ترکیب نانوذره‌های مغناطیسی و مواد گرافنی می‌تواند کارایی نانوکامپوزیت تهیه شده را در کاربردهای ذکر شده در بالا افزایش دهد [۷].

گرافن و ترکیبات مرتبط با آن مواد نویدبخشی برای کاربردهای گوناگون در زمینه‌ی حسگرهای نوری/الکتروشیمیایی، ذخیره انرژی، کاتالیزور، حسگر، تصویربرداری زیستی، دستگاه‌های الکترونیکی و غیره هستند که به دلیل قابلیت‌های منحصر به فرد الکتروشیمیایی، نوری، الکتریکی، شیمیایی و الکترونیکی آنها است [۸]. گرافن و مشتقات آن را می‌توان با مولکول‌های زیستی گوناگون زیست‌عاملی‌سازی کرد، جایی که بهبود در پایداری، حل‌پذیری، زیست‌سازگاری و انتخاب‌پذیری آن‌ها مشاهده می‌شود [۹]. در نانومواد مغناطیسی مبتنی بر گرافن، ویژگی‌هایی مانند کنژوگه شدن پیوندهای  $\pi$ - $\pi$  برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و سطح ویژه بزرگ، بارگذاری داروهای خاص را ساده می‌کند و کارایی و ثمربخشی بالایی را در تحویل مواد بارگذاری شده به سلول‌های هدف را ارائه می‌دهد [۱۰]. لذا، کامپوزیت نانوذره‌های آهن اکسید (IONs) با نانوساختارهای مبتنی بر گرافن، تحقیقات عظیمی را در زیست پزشکی به سمت خود جذب کرده است و نانوکامپوزیت تشکیل شده قادر به اصلاح مشکلات مربوط به نانوذره‌های بدون پوشش آهن اکسید بوده و قابلیت‌های ذاتی هر دو جزء کامپوزیت را نشان می‌دهد [۱۱، ۱۲]. توزیع کنترل شده IONs بر روی صفحات یا لایه‌هایی با ساختار گرافن مانند (به عنوان مثال: گرافن متخلخل، گرافن اکساید، گرافن دوپ شده با S,N و گرافن اکساید احیا شده) رویکرد جدیدی را در تهیه مواد نانوکامپوزیتی با عملکرد هم‌افزایی عالی در کاربردهای زیست پزشکی ذکر شده فراهم می‌آورد بطوریکه نانوماده جدید سنتز شده هم در زمینه‌های تشخیصی و هم در زمینه‌های درمانی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۱۳]. به عنوان مثال، نانوکامپوزیت آهن اکسید/گرافن اکساید (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO) بعنوان ماده کنتراست T2<sup>۲</sup> در تصویربرداری غیرتهاجمی رزونانس مغناطیسی انواع سلول‌های زیستی استفاده شده و افزایش سیگنال خوبی مشاهده شده است [۱۴]. علاوه بر این، مشتقات مرتبط با گرافن به عنوان حامل‌های تحویل زیستی<sup>۳</sup>

(۱) Iron oxide nanoparticles (IONs)

(۲) Bio-delivery carriers

(۳) Magnetic therapy targeting malignant tumors

(۴) Magnetic anisotropy

(۵) Specific absorption rate (SAR)

(۶) T2 contrast agent

(۷) in vitro controlled drug loading

(۸) Targeted drug delivery

(۹) Specific absorption rate (SAR)

(۱۰) Magnetic anisotropy constant (K)

ورقه‌ای با میانگین طول صفحات ۲-۵ میکرونی و ضخامت ۱۰ نانومتر و سطح ویژه ۶۲۵ مترمربع بر گرم بوده است. تمامی مواد با خلوص خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتر الکتروشیمیایی کامپوزیت اکسید آهن دوپه شده با $Mn^{2+}$ / گرافن اکسید

آهن نیترات (III) ( $0/05$  g)، آهن کلرید (II) ( $0/025$  g) و منگنز نیترات ( $0/01$  g) در ۲۰۰ cc آب دیونیزه حل شدند. مقدار ۲۰ میلی‌گرم اکسید گرافن به این محلول اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در حمام التراسونیک به هم زده شد. محلول آماده شده به‌عنوان الکترولیت در آزمایشات رسوب‌دهی الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. لازم به توضیح است تمامی پارامترهای موثر اعم از غلظت نمک‌ها، دانسیته جریان اعمالی، جنس الکترودهای آندی و کاتدی، دما و ... بر اساس داده‌های تجربی گزارش شده در مقالات قبلی ما انتخاب شده است [۲۷-۲۴]. شماتیک مراحل تهیه نمونه‌ها در شکل ۱ آورده شده است. سنتر الکتروشیمیایی در یک سل الکتروشیمیایی (بشر ۲۵۰ سی سی) دو الکترودی و در مد جریان ثابت انجام گردید. لازم به ذکر است که انجام فرآیند سنتر الکتروشیمیایی در سیستم دو الکترودی نسبت به سیستم سه الکترودی دارای مزایای ساده‌تری است. قابل انجام در مقیاس بزرگتر و عدم نیاز به الکتروود مرجع می‌باشد. همچنین اندازه و سطح الکترودها را می‌توان به دلخواه تغییر داد. با توجه به اینکه کنترل ترمودینامیکی خاصی در تولید محصول در سطح کاتد مد نظر نمی‌باشد و براحتی با اعمال جریان به سیستم دو الکترودی، رسوبات اکسید آهن قابل دستیابی است لذا بخاطر سهولت در انجام فرآیند سنتر، سیستم دو الکترودی جریان ثابت انتخاب گردید. در سل الکتروشیمیایی دو الکترودی، ورقه‌ی فولاد زنگ‌نزن و صفحات گرافیت به ترتیب به‌عنوان الکترودهای کاتد و آند مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۱). برای انجام سنتر و اعمال جریان به سل الکتروشیمیایی، منبع تغذیه DC قابل برنامه‌ریزی گودویل (مدل GW instek PSP 603) مورد استفاده گردید. لذا فرآیند سنتر الکتروشیمیایی به صورت جریان ثابت و در دانسیته جریان ثابت برابر با  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  انجام شد. با توجه به اینکه عموماً در روش سنتر الکتروشیمیایی، جریان را می‌توان تا زمانی که سیستم اعمال کرد که رسوب از سطح کاتد کنده و به داخل محلول نریزد. بر اساس این اصل اولیه، زمان پایان اعمال جریان سنتری ۲۰ دقیقه تعیین گردید. دمای حمام الکترولیتی هم بصورت انتخابی  $50^\circ \text{C}$  در نظر گرفته شد. آزمایشات سنتر محصول با اعمال در دانسیته جریان ثابت برابر با  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  به مدت ۲۰ دقیقه صورت پذیرفت.

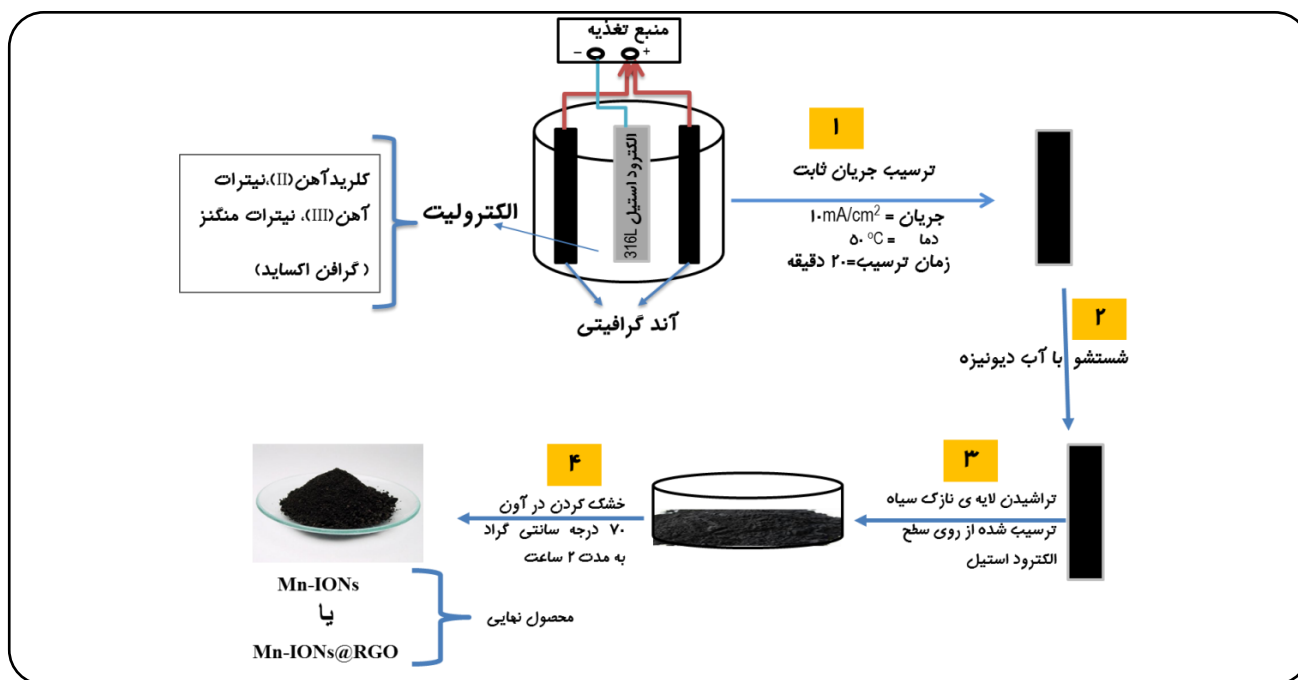
یکی از اهداف اصلی بوده است چراکه ویژگی‌های مغناطیسی IONs کاملاً تحت تاثیر اندازه ذره‌ها بوده و نقش کلیدی را در حوزه‌های کاربردی آنها بازی می‌کند [۲۱-۱۹]. اما آنچه مسلم است اکثر روش‌های شیمیایی بالا، زمان‌بر بوده و نیاز به مواد اولیه و یا واکنشگرهای گران قیمت و بعضاً سمی و شرایط سنتزی دما بالا داشته و نیاز به چندین مرحله خالص‌سازی و شستشو دارند. درحالی‌که، فرآیندهای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی آندی و کاتدی به صورت چشمگیری در سال‌های اخیر توسعه داده شده‌اند و به‌عنوان مسیر سنتر کارآمد و آسانی برای تولید انواع نانومواد غیرآلی معرفی شده و از طریق روش‌های الکتروشیمیایی مواد گوناگونی از قبیل اکسیدها، هیدروکسیدها، فسفات‌ها، کالکوزن‌ها و همچنین فلزات و آلیاژهای فلزی سنتر شده است [۲۲]. این روش، نیاز به تجهیزات پیچیده نداشته و شرایط دما - فشار خاصی را لازم ندارد و همچنین درطول فرآیند سنتر محصول بر روی یک بستر فلزی رسوب می‌کند که فرآیندهای شستشو و جمع‌آوری نهایی محصول را ساده‌تر می‌کند [۲۳].

در این پژوهش، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی کاتدی برای تهیه نانوکامپوزیت آهن اکسید دوپ شده با کاتیون‌های  $Mn^{2+}$  و رشد یافته بر روی لایه‌های گرافن اکساید کاهیده ( $Mn\text{-IONs@RGO}$ ) به کار گرفته شد. شایان ذکر است که سنتر الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت  $Mn\text{-IONs@RGO}$  تاکنون گزارش نشده است و این مقاله اولین گزارش در مورد سنتر الکتروشیمیایی این نانوکامپوزیت می‌باشد که مهم‌ترین جنبه نوع‌آوری این پژوهش می‌باشد. ویژگی‌های مغناطیسی و ساختاری نانوکامپوزیت ساخته شده با آنالیزهای FT-IR، XRD، FE-SEM و VSM ارزیابی شدند. نتایج این آنالیزها، هسته‌زایی و رشد نانوذره‌های  $Mn\text{-IONs}$  را بر روی لایه‌های RGO تایید کردند. هدف اصلی این مقاله، انجام سنتر الکتروشیمیایی تک‌مرحله‌ای نانوکامپوزیت  $Mn\text{-IONs@RGO}$  و بررسی تاثیر دوپ کردن کاتیون‌های منگنز و کامپوزیت کردن آنها با گرافن اکساید در ویژگی‌های مغناطیسی IONs می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

آهن نیترات (III) نه‌آبه ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، ۹۹/۹ درصد)، آهن کلرید (II) چهارآبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، ۹۹ درصد) و منگنز نیترات شش‌آبه ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، ۹۹/۵ درصد) از کمپانی سیگما الدریج خریداری شدند. گرافن اکسید (GO) از کمپانی ایرانی مدیکال شیمی خریداری شد. گرافن اکساید خریداری شده دارای ریخت‌شناسی



شکل ۱- مراحل تهیه نمونه‌های Mn-IONs و Mn-IONs@RGO

## نتایج و بحث

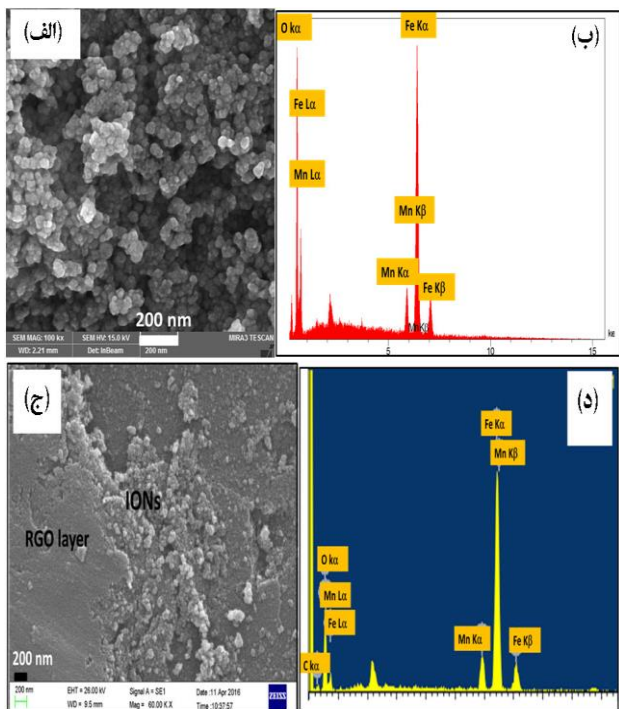
### بررسی ساختار کریستالی با طیف سنجی اشعه ایکس

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای سنتز شده Mn-IONs، گرافن اکسید و نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در الگوهای پراش در نمونه‌ی Mn-IONs که در شکل ۲ الف آورده شده است را می‌توان به صفحه‌های کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۶۲۲) آهن اکسید با فاز مگنتیت نسبت داد. این صفحات کریستالی به ترتیب در زوایای پراشی  $30.28^\circ$ ،  $35.67^\circ$ ،  $43.45^\circ$ ،  $53.78^\circ$ ،  $57.21^\circ$ ،  $62.58^\circ$  و  $74.06^\circ$  قرار دارند. هیچ‌گونه پیک اضافی در این الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. همچنین، موقعیت تمامی پیک‌های مشاهده شده دقیقاً با پیک‌های فاز مگنتیت آهن اکسید ( $Fe_3O_4$ ) با ساختار اسپینل مکعبی (شماره کارت JCPDS برابر با ۰۳۱۵-۰۸۸-۰۱) هم‌خوانی دارد [۱۵ و ۱۴]. در مورد گرافن اکسید یک پیک مشخص در زاویه پراشی  $9.95^\circ$  دیده می‌شود که مربوط به صفحه کریستالی (۰۰۱) آن می‌باشد (شکل ۲ ب). در الگوی XRD نانوکامپوزیت سنتز شده (شکل ۲ ج)، پیک‌های مشخصه آهن اکسید و گرافن اکسید کاملاً دیده می‌شوند. پیک‌های واقع در زوایای پراشی  $30.19^\circ$ ،  $35.58^\circ$ ،  $43.45^\circ$ ،  $53.48^\circ$ ،  $57.02^\circ$ ،  $62.65^\circ$  و  $73.95^\circ$  مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۶۲۲)

پس از رسوب‌دهی، لایه‌ی سیاه رنگ تشکیل شده روی الکتروود فولادی با کاردک پلاستیکی جمع‌آوری شد و چندین مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. پودر حاصله به مدت ۲ ساعت در آون در دمای  $70^\circ C$  خشک شد (شکل ۱). پودر خشک شده به عنوان نانوکامپوزیت نهایی به اسم Mn-IONs@RGO نام‌گذاری شد. همچنین، آزمایشات رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در الکتروولیت حاوی فقط نمک‌های آهن نیترات (III)، آهن کلرید (II) و منگنز نیترات (بدون حضور گرافن اکساید) انجام شد و مراحل بالا در این مورد نیز تکرار شد و نمونه به دست آمده Mn-IONs نام‌گذاری شد. سرانجام، این دو نمونه‌ی تهیه شده با تکنیک‌های گوناگون مشخصه‌یابی و مورد ارزیابی قرار گرفت.

### مشخصه‌یابی نمونه

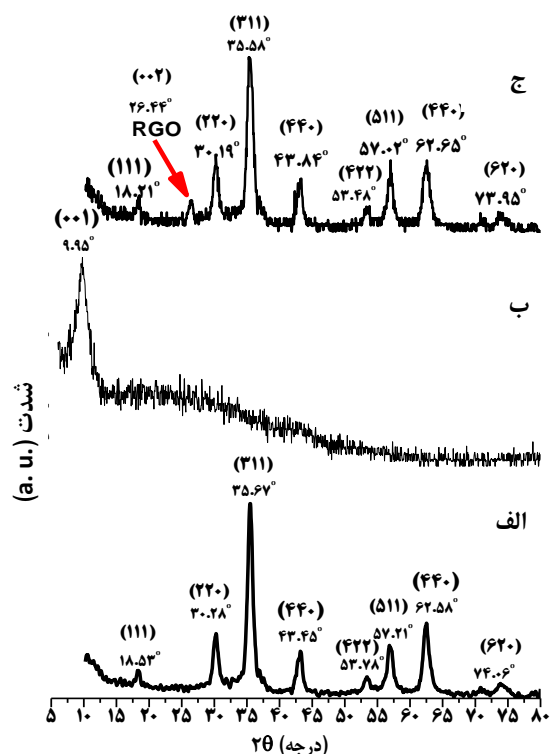
آنالیز FT-IR با سرعت روبش  $4\text{ cm}^{-1}$  در محدوده  $400$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه بروکر (مدل Bruker Vector 22) انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل Mira 3-XMU) با ولتاژ اعمالی  $100\text{ kV}$  برای مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس برای کامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل Phillips PW-1800) استخراج شد. اطلاعات مغناطیسی مانند نمودار VSM و پارامترهای مربوطه از پودر آماده شده با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (مدل Meghnatis Daghigh Kavir) انجام شد.



شکل ۳- تصاویر FE-SEM و طیف‌های آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده: (الف و ب) Mn-IONs و (ج و د) نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO.

غالباً به هم چسبیده و دارای ماهیت آگلومره هستند. طیف آنالیز عنصری نمونه‌ی Mn-IONs حضور عناصر آهن، اکسیژن و منگنز را در این نمونه تایید می‌کند. حضور منگنز مبین دوپه شدن نانوذره‌های اکسید آهن با کاتیون‌های منگنز می‌باشد. تصویر FE-SEM نمونه‌ی نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO در شکل ۳ ج نشان داده شده است. این نمونه دارای ریخت‌شناسی لایه‌ای - صفحه‌ای بوده و همچنین ریخت‌شناسی کروی - ذره‌ای نیز در تصویر FE-SEM دیده می‌شود. لذا، همان‌طور که در داخل تصویر FE-SEM درج شده است ریخت‌شناسی لایه‌ای مربوط به گرافن اکساید می‌باشد که نانوذره‌های آهن اکسید روی آن‌ها هسته‌زایی و رشد یافته‌اند. اندکی آگلومراسیون نیز در تصویر SEM ذره‌های آهن اکسید دیده می‌شود. میانگین اندازه نانوذره‌های آهن اکسید در حدود ۲۰ نانومتر است (شکل ۳ ج). طیف آنالیز عنصری در شکل ۳ د به وضوح حضور عناصر آهن، منگنز، کربن و اکسیژن را نشان می‌دهد. مقدار درصدی این عناصر در جدول (۱) لیست شده است.

داده‌های حاصل از طیف‌های آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ لیست شده است. نانوذره‌های Mn-IONs حاوی ۷۱/۳۶ درصد وزنی آهن، ۷/۷۱ درصد منگنز و ۲۰/۹۳ درصد اکسیژن هستند (ردیف ۱ در جدول ۱). این داده‌ها، جایگزینی یون‌های  $Mn^{2+}$  با  $Fe^{2+}$  را نشان داده و موید دوپه شده کاتیون‌های منگنز



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای تهیه شده: (الف) Mn-IONs، (ب) گرافن اکساید و (ج) نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO.

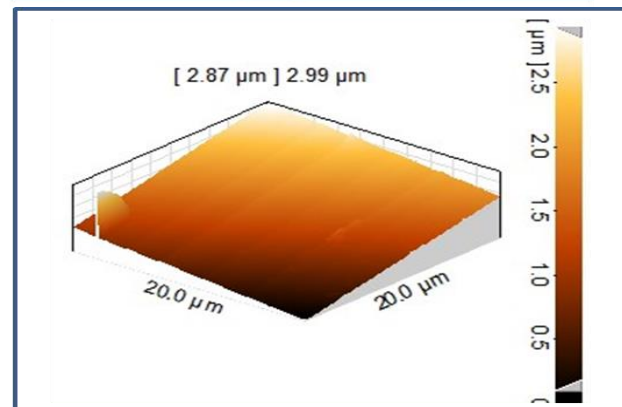
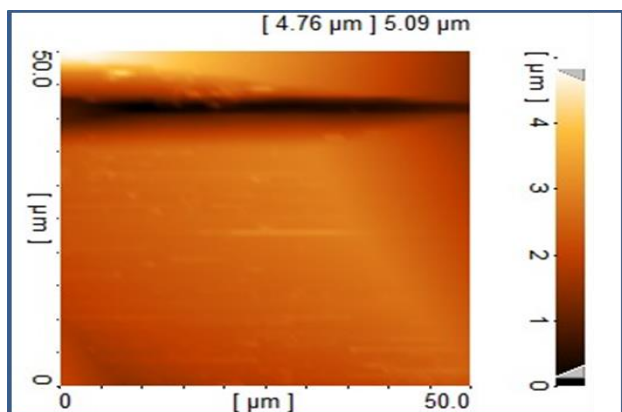
فاز مگنتیت آهن اکسید هستند و هم‌چنین پیک واقع در زاویه پراشی برابر با  $26/44^\circ$  مربوط به RGO می‌باشد. میانگین اندازه بلوری نانوذره‌های سنتز شده با استفاده از روش دباي - شرر و رابطه  $D = k\lambda / \beta \cos \theta$  محاسبه گردید که در این رابطه  $D$  میانگین اندازه بلورینه‌ها،  $k$  عدد ثابت با مقدار معمول  $0/9$ ،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  تابشی ( $0/154$  نانومتر)،  $\beta$  پهناي پیک در نصف بیشینه ارتفاع آن و  $\theta$  نیز زاویه براگ می‌باشد. با استفاده از اطلاعات پیک  $(311)$ ، میانگین اندازه کریستالی ذره‌های آهن اکسید در نمونه‌ی Mn-IONs و نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO به ترتیب برابر با  $6/8$  و  $5/2$  نانومتر به دست آمد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که ذره‌های آهن اکسید سنتز شده در حضور کاتیون‌های  $Mn^{2+}$  و ورقه‌های گرافن اکسید دارای ساختار کریستالی مگنتیت می‌باشد.

### بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی

ویژگی‌های ریخت‌شناسیکی و طیف‌های آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده (Mn-IONs و نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طوری که در تصویر شکل ۳ الف دیده می‌شود نمونه‌ی Mn-IONs دارای ذره‌های کروی با اندازه‌های ۲۵-۲۰ نانومتر است. هم‌چنین باید ذکر کرد که نانوذره‌های Mn-IONs

جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده

ردیف	نام نمونه	درصد وزنی (%)				درصد اتمی (%)		
		آهن	منگنز	اکسیژن	کربن	آهن	منگنز	اکسیژن
۱	Mn-IONs	۷۱/۳۶	۷/۷۱	۲۰/۹۳	—	۴۶/۸۷	۵/۱۵	۴۷/۹۸
۲	Mn-IONs@RGO	۵۹/۱۵	۸/۴۲	۲۳/۶۷	۸/۷۶	۳۰/۹۶	۴/۴۸	۴۳/۲۵



شکل ۴- تصاویر AFM نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO.

نیز طی فرآیند الکتروفورتهایی همراه با اکسید آهن در سطح کاتد رسوب می‌کند [۲۸ و ۲۹]. در طرف آندی نیز واکنش اکسیداسیون مولکول‌های آب (واکنش ۳) اتفاق می‌افتد:



#### بررسی ترکیب نمونه سنتز شده با طیف سنج مادون قرمز

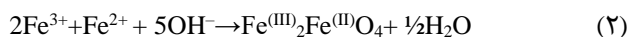
طیف‌های مادون قرمز نمونه‌ی Mn-IONs و نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO در شکل ۵ نشان داده شده است. برای هر دونمونه، یک باند جذبی پهن در عدد موجی  $555 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که ناشی از ارتعاشات باندهای Fe-O-Fe و/یا Fe-O-Mn در موقعیت‌های چهاروجهی و یا ارتعاش پیوندهای Fe-O-Fe در موقعیت‌های هشت وجهی

با برخی کاتیون‌های آهن (II) در ساختار مگنتیت است [۱۸]. هم‌چنین باید ذکر کرد که ترکیب عنصری نمونه‌ی Mn-IONs در سازگاری کامل با ترکیب عنصری فاز مگنتیت آهن اکسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) با ۷۲/۳۶ درصد وزنی آهن و ۲۷/۶۴ درصد وزنی اکسیژن) می‌باشد [۲۱]. نمونه‌ی کامپوزیتی دارای ترکیب عنصری متشکل از اتم‌های آهن با ۵۹/۱۵ درصد وزنی، منگنز با ۸/۴۲ درصد وزنی، اکسیژن با ۲۳/۶۷ درصد وزنی و کربن با ۸/۷۶ درصد وزنی است. حضور آهن و اکسیژن مربوط به وجود ذره‌های آهن اکسید با ساختار کریستالی مگنتیت در نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO است. حضور منگنز دلیل قطعی بر دوپه شدن کاتیون‌های این عنصر در درون ساختار کریستالی مگنتیت است. هم‌چنین، حضور RGO در نمونه کامپوزیتی سنتز شده نیز از طریق وجود کربن در آنالیز عنصری این نمونه تایید می‌گردد (جدول ۱، ردیف ۲). بنابراین، این نتایج تاییدکننده تشکیل تک‌مرحله‌ای نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO از طریق فرآیند سنتز الکتروشیمیایی است. شکل ۴ تصاویر AFM نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. در این تصاویر ریخت‌شناسی لایه‌ای RGO کاملاً مشخص می‌باشد. هم‌چنین حضور برخی ذره‌ها نیز در روی لایه گرافن اکساید کاهیده کاملاً مشهود است که موید به نانوذره‌ها Mn-IONs می‌باشد. برای ترسیب کاندی محصول در سطح الکترواستیل می‌توان مکانیسم زیر را پیشنهاد داد [۲۴]:

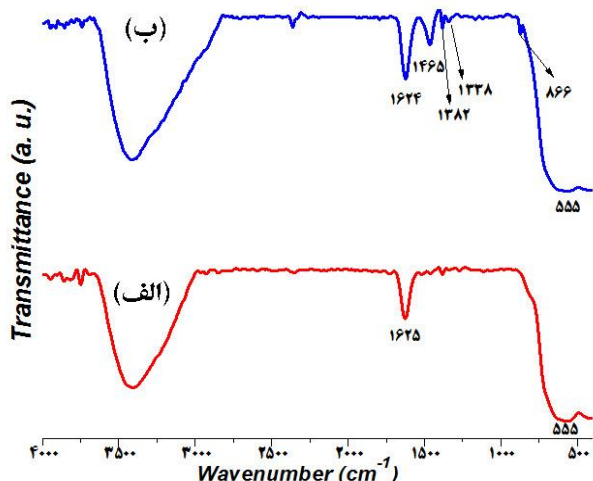
مرحله اول: تولید الکتروشیمیایی باز



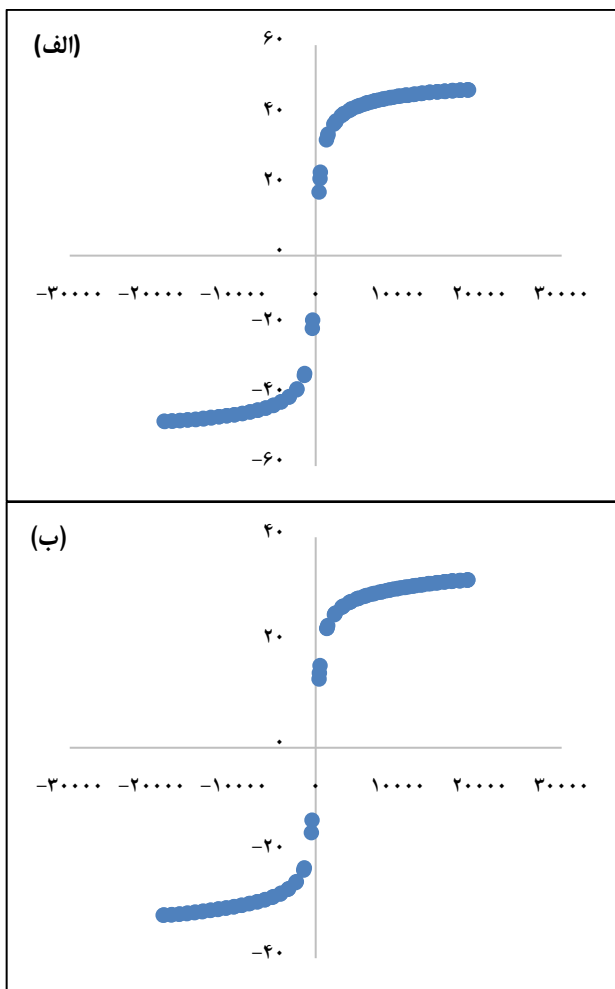
مرحله دوم: واکنش شیمیایی کاتیون‌های آهن با باز تولید شده در سطح کاتد



در مرحله اول، طبق واکنش کاندی ۱ آب در سطح الکترواستیل 316L احیا شده و یون‌های  $\text{OH}^-$  تولید می‌شوند و مقدار pH در طرف کاندی بالا می‌رود، سپس، کاتیون‌های آهن (II) و آهن (III) با یون‌های  $\text{OH}^-$  موجود در سطح کاتد واکنش داده و اکسید آهن طبق واکنش ۲ تشکیل می‌شود. لازم به توضیح است که گرافن اکساید



شکل ۵- طیف‌های مادون قرمز نمونه‌های سنتز شده: (الف) Mn-IONs و (ب) نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO.



شکل ۶- منحنی‌های مغناطیسی شدن نمونه‌های سنتز شده: (الف) Mn-IONs و (ب) نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO.

ساختار بلوری  $Fe_3O_4$  است [۲۲ و ۲۳]. برای نمونه‌ی Mn-IONs، پیک‌های جذب در  $1625\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل چسبیده به نانوذره‌ها آهن اکسید است [۲۲]. پیک‌های ظاهر شده در طیف مادون قرمز نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO شامل باندهای جذبی قوی بین  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  ناشی از نوسان کششی پیوند O-H و باندهای جذب در محدوده‌ی  $1164\text{ cm}^{-1}$  که ناشی از اتصال گرافن اکسید به باندهای ارتعاش کششی فنیل-کربونیل باندهای C-C است [۳۰-۳۳]. در طیف نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO هیچ‌گونه پیکی در حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده کاهش GO به RGO در طول سنتز الکتروشیمیایی مگنتیت روی الکتروکاتد است. باندهای جذبی مشخصه‌ی گروه‌های کربوکسیل GO در  $3425\text{ cm}^{-1}$  (نوسان کششی O-H)،  $1624\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش اسکلتی دومین‌های گرافیت غیراکسیدی) دیده می‌شوند. همچنین، ارتعاش خمشی پیوند O-H گروه‌های کربوکسیل در عدد موجی  $1384\text{ cm}^{-1}$ ، نوسانات کششی پیوندهای C=C در  $1666\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی C-OH در  $1465\text{ cm}^{-1}$  و مدهای ارتعاشی  $-CH_2$  در  $1338\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند [۳۲-۳۴]. این نتایج طیف سنجی مادون قرمز کاملاً تشکیل نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO از طریق سنتز الکتروشیمیایی را تایید می‌کند.

#### بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها

ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ی Mn-IONs و نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO سنتز شده از طریق مغناطیس سنجی نمونه مرتعش و ثبت منحنی‌های هیستریزیس (M-H) در میدان اعمالی  $2000\text{ Oe}$  تا  $30000\text{ Oe}$  ارزیابی شد. خاصیت مغناطیسی ماده را باید اساساً ناشی از حرکت الکترون دانست. ممان مغناطیسی به وجود آمده ناشی از حرکت الکترون می‌تواند جهت و شدت معینی داشته باشد. خاصیت مغناطیسی هم تحت تأثیر اندازه بزرگی ممان مغناطیسی است و هم تحت تأثیر جهتی که بردارهای مغناطیسی اتخاذ می‌کنند. اساساً نظم مغناطیسی ناشی از جهت گیری بردارهای مغناطیسی است. ممان‌های مغناطیسی ممکن است به صورت موازی و یا به صورت غیر موازی با زوایای گوناگون آرایش پیدا کنند. وقتی ماده‌ای تحت میدان مغناطیسی قرار گیرد گشتاورهای آن ماده در جهت میدان قرار می‌گیرند. وقتی همه گشتاورهای ماده در جهت میدان قرار گرفتند مغناطش به حالت اشباع می‌رسد، تا نقطه عطف مغناطش برگشت پذیر است ولی بعد از نقطه عطف اگر میدان معکوس اعمال شود مقداری از گشتاورها از جهت میدان اعمال شده منحرف می‌شوند، اما مقداری

جدول ۲- مقایسه پارامترهای مغناطیسی منتشر شده برای برای نانوذره‌ها آهن اکسید و نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش.

نام نمونه	اشباع مغناطیسی (emu/g)	وادارندگی مغناطیسی (G)	وادارندگی مغناطیسی مثبت (G)	وادارندگی مغناطیسی منفی (G)	پسماند مغناطیسی (emu/g)	پسماند مغناطیسی منفی (emu/g)	پسماند مغناطیسی مثبت (emu/g)	مرجع
نانوذره‌ها آهن اکسید	۷۲/۹۶	۱۴/۶	-۴۱/۸۷	-۱۲/۶۶	۰/۹۵	۰/۸۳	۲/۷۳	[۲۱]
Mn-IONs	۴۷/۲۵	۴/۸۴	۲۵/۸۵	۱۵/۸۵	۰/۲۲	-۱/۱۵	-۰/۷۱	مقاله حاضر
Mn-IONs@RGO	۳۱/۸۶	۲/۲۹	-۱۱/۶۴	-۷/۰۱	۰/۰۷	۰/۳۵	-۰/۲۱	مقاله حاضر

همان طوری که در شکل ۳ دیده می‌شود، مقادیر پسماند مغناطیسی (Mr) برای IONs دوپه نشده، Mn-IONs و Mn-IONs@RGO به ترتیب برابر با ۰/۹۵، ۰/۲۲ و ۰/۰۷ emu g<sup>-1</sup> به دست آمد (جدول ۲). این مقادیر Mr مشخص می‌کند که نانوذره‌ها آهن اکسید دوپه شده با یون‌های منگنز، Mr پایین‌تری را نشان می‌دهند و در نتیجه پاسخ مغناطیس شدن آن‌ها در میدان مغناطیسی در مقایسه با رفتار مغناطیسی IONs خالص بهتر است. همچنین، با اضافه کردن RGO، مقدار Mr کوچک‌تر می‌شود (به عبارت دیگر، از ۰/۲۲ emu g<sup>-1</sup> به ۰/۰۷ emu g<sup>-1</sup> کاهش می‌یابد). روند مشابهی برای پارامتر وادارندگی (Hci) نمونه‌ها مشاهده می‌شود که عبارت است از: Mn-IONs@RGO > Mn-IONs > IONs خالص. قابل ذکر است که وادارندگی مغناطیسی نمونه‌ی کامپوزیتی در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر پایین‌تر است که منتج از کامپوزیت کردن آهن اکسید با RGO است (به عبارت دیگر، مقدار Hci از ۴/۸۴ G به ۲/۲۹ G کاهش یافته است). این داده‌ها، عملکرد بهتر نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهند و موید رفتار مغناطیسی بهتر نانو کامپوزیت Mn-IONs@RGO می‌باشند که به دلیل ریخت شناسی غیر آگلومره (شکل ۳) و رفتار تک دامنه نانوذره‌ها Mn-IONs ترسیب شده روی ورقه‌های RGO می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، روش الکتروشیمیایی کاتدی برای تهیه کامپوزیت نانوذره‌ها آهن اکسید دوپ شده با کاتیون‌های منگنز و گرافن اکساید کاهیده مورد استفاده قرار گرفته است. این نانو کامپوزیت به صورت کاتدی با اعمال جریان ثابت در یک سیستم دو الکترودی روی کاتد فولادی رسوب داده شد. نتایج آنالیز عنصری تایید کرد که در نانوذره‌ها Mn-IONs تقریباً ۸ درصد کاتیون‌های Fe<sup>2+</sup> در موقعیت‌های هشت - وجهی (اکتاهدرال) با کاتیون‌های Mn<sup>2+</sup> و با حفظ ساختار اسپینل معکوس آهن اکسید جایگزین شده‌اند. همچنین، محاسبه اندازه بلوری با رابطه شرر مشخص نمود که ذره‌های آهن اکسید در نمونه‌ی Mn-IONs و نانو کامپوزیت Mn-IONs@RGO

از آنها نیز در جهت میدان باقی می‌مانند. در منحنی‌های M-H، حلقه هیستریزس وسیله تعیین مشخصات مغناطیسی ماده است و پارامترهای گوناگونی از آن تعیین می‌شود. از اولین ربع M-H، پارامتر اشباع مغناطیسی (Ms) را می‌تواند اندازه گیری شود. اما اکثر اطلاعات مفید از ربع دوم قابل استخراج است. به طوری که می‌توان فقط ربع دوم منحنی هیستریزس را رسم کرد و تمامی اطلاعات را از آن به دست آورد. میدانی که توسط ماده سنتز شده پس از مغناطیس شدن ایجاد می‌گردد پسماند مغناطیسی (Mr) نامیده می‌شود. میدان معکوسی که لازم است تا مغناطیس القا شده در ماده را به صفر برساند نیروی وادارندگی القایی (Hci) نامیده می‌شود. لذا با داشتن منحنی‌های M-H نانوذره‌ها سنتز شده می‌توان کلیه ویژگی‌های مغناطیسی آن‌ها را به دست آورد. شکل ۶ منحنی‌های عملکرد نمونه‌های سنتز شده در حضور میدان اعمالی و در غیاب آن را نشان می‌دهد. همچنین، پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از منحنی‌های هیستریزس که شامل مقادیر اشباع مغناطیسی (Ms)، مغناطیس باقیمانده (Mr) و وادارندگی مغناطیسی (Hci) نمونه‌ها هستند در جدول ۲ لیست شده است. منحنی M-H نانو کامپوزیت Mn-IONs@RGO ماهیت سوپر پارامغناطیس آن را نشان می‌دهد. مقادیر Ms، Mr و Hci برای نانو کامپوزیت Mn-IONs@RGO به ترتیب برابر با ۳۱/۸۶ emu g<sup>-1</sup>، ۰/۰۷ emu g<sup>-1</sup> و ۲/۲۹ G بود. این داده‌ها ماهیت سوپر مغناطیسی کامپوزیت تهیه شده را تایید می‌کند. این اطلاعات با مقادیر محاسبه شده برای نانوذره‌ها آهن اکسید خالص، Mn-IONs و Mn-IONs@RGO مقایسه شده است و اطلاعات مغناطیسی برای این سه نمونه در جدول (۲) گزارش شده است.

مقایسه اشباع مغناطیسی نمونه‌های آهن اکسید نشان می‌دهد که مقدار Ms آهن اکسید با دوپه شده Mn<sup>2+</sup> کاهش می‌یابد. این شاید ناشی از ماهیت مغناطیسی ضعیف Mn در مقایسه با آهن باشد. به هر جهت، مقدار Ms نانو کامپوزیت آهن اکسید/گرافن اکساید در مقایسه با Mn-IONs بزرگتر است که ناشی از اندازه ذره‌ها بزرگتر نانوذره‌ها آهن اکسید تشکیل شده در حضور ورقه‌های RGO می‌باشد



IONs در نمونه‌ی کامپوزیتی بوده و به دوپ شدن آن‌ها با کاتیون‌های فلزی و جایگذاری آن روی ورقه‌های گرافن اکسید کاهیده برمی‌گردد.

دارای میانگین اندازه دانه بندی ۶/۸ و ۵/۲ نانومتر هستند. مقادیر Mr و Hci برای نانوکامپوزیت Mn-IONs@RGO به ترتیب برابر با ۰/۰۷ emu g<sup>-1</sup> و ۲/۲۹ G اندازه‌گیری گردید درحالی‌که این مقادیر برای نمونه‌ی Mn-IONs برابر با ۰/۲۲ emu g<sup>-1</sup> و ۴/۸۴ G بودند. کاهش مقادیر Mr و Hci موید بهبود رفتار سوپرپارامغناطیسی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸

## مراجع

- [1] Talaat A., Suraj M.V., Byerly K., Wang A., Wang Y., Lee J.K., Ohodnicki P.R., Review on Soft Magnetic Metal and Inorganic Oxide Nanocomposites for Power Applications, *J. Alloys Compd.*, **870**: 159500 (2021).
- [2] Marelgin Beyene A., Moniruzzaman M., Karthikeyan A., Min T., Curcumin Nanoformulations with Metal Oxide Nanomaterials for Biomedical Applications, *Nanomater.*, **11(2)**: 460: (2021).
- [3] Anwar H., Abbas B., Mustafa A., Anjum F., Ahmad F., Naz I. [Investigation of Doping Effect on Structural, Optical, Antibacterial, and Toxicity Properties of Iron Doped Copper Oxide Nanostructures Prepared by Co-Precipitation Route](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **41(3)**: 777-786 (2022).
- [4] Anik M.I., Khalid Hossain M., Hossain I., Mahfuz A.M.U.B., Tayebur Rahman M., Ahmed I., Recent Progress of Magnetic Nanoparticles in Biomedical Applications: A Review, *Nano Select*, **2(6)**: 1146-1186 (2021).
- [5] Materón E.M., Miyazaki C.M., NiravJoshi O.C., Picciani P.H.S., Dalmaschio C.J., Davis F., Shimizu F.M., Magnetic Nanoparticles in Biomedical Applications: A Review, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **6**: 100163 (2021).
- [6] Akhtar K., Shah A., Zubair N., Javed K., [Chemical Dynamics of Monodispersed Iron Oxide Nanoparticles](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38(5)**: pp. 21-30 (2019).
- [7] Lamichhane N., Sharma S., Anita P., Verma K., Roy I., Sen T., Iron Oxide-Based Magneto-Optical Nanocomposites for in Vivo Biomedical Applications, *Biomed.*, **9(3)**: 288 (2021).
- [8] Anwar, H., Amin, A., Iqbal, M., Haseeb, M., Hanif, S., Khalid, M., Sajid, H., Abbas, B., Hassan, M., Dissanayake, M., [Investigation of Evolution in Synthesis of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide for Maximum Yield](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*. doi: 10.30492/ijcce.2022.537090.4889.
- [9] Patil T.V., Patel D.K., Dutta S.D., Ganguly K., Lim K.-T., Graphene Oxide-Based Stimuli-Responsive Platforms for Biomedical Applications, *Molecules*, **26(9)**: 2797 (2021).
- [10] Magne T.M., de Oliveira Vieira T., Rebelo Alencar L.M., Maia Junior F.F., Gemini-Piperni S., Carneiro S.V., Fechine L.M.U. D., Freire R.M., Santos-Oliveira R., Graphene and Its Derivatives: Understanding the Main Chemical and Medicinal Chemistry Roles for Biomedical Applications, *J. Nanostructure Chem.*, (2021) <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00444-3>

- [11] Kohzadi S., Najmoddin N., Baharifar H., Shaban M., Functionalized SPION Immobilized on Graphene-Oxide: Anticancer and Antiviral Study, *Diamond Related Mater.*, **127**: 109149 (2022).
- [12] Karimi S., Namazi H., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEG-Coated Dendrimer Modified Graphene Oxide Nanocomposite as a pH-Sensitive Drug Carrier for Targeted Delivery of Doxorubicin, *J. Alloys Compd.*, **879**: 160426 (2021).
- [13] Lee X.J., Lim H.N., Gowthaman N.S.K., AbdulRahman M.B., Che Abdullah C.A., Muthoosamy K., In-Situ Surface Functionalization of Superparamagnetic Reduced Graphene Oxide –Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite Via Ganoderma Lucidum Extract for Targeted Cancer Therapy Application, *Appl. Surf. Sci.*, **512**: 145738 (2020).
- [14] Zan P., Yang C., Sun H., Zhao L., Lv Z., He Y., One-Pot Fabricating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Nanocomposite with Excellent Biocompatibility and Non-Toxicity as a Negative MR Contrast Agent, *Colloids Surf. B*, **145**: 208-216 (2016).
- [15] Karthika V., AlSalhi M.S., Devanesan S., Gopinath K., Arumugam A., Govindarajan M., Chitosan Overlaid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO Nanocomposite for Targeted Drug Delivery, Imaging, and Biomedical Applications, *Sci. Rep.*, **10**: 18912 (2020).
- [16] Taheri-Kafrani A., Shirzadfar H., Abbasi Kajani A., Kudhair B.K., Mohammed L. J., Mohammadi S., Lotfi F., Functionalized Graphene Oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite: A Biocompatible and Robust Nanocarrier for Targeted Delivery and Release of Anticancer Agents, *J. Biotechnol.*, **331**: 26-3610 (2021).
- [17] Fang W., Zhu W., Chen H., Zhang H., Hong S., Wei W., Zhao T., MRI Enhancement and Tumor Targeted Drug Delivery Using Zn<sup>2+</sup>-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core/Mesoporous Silica Shell Nanocomposites, *ACS Appl. Bio. Mater.*, **3(3)**: 1690-1697 (2020).
- [18] Luo Y., Zhang W., Liao Z., Yang S., S. Yang, Li X., Zuo F., Luo J., Role of Mn<sup>2+</sup> Doping in the Preparation of Core-Shell Structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Upconversion Nanoparticles and Their Applications in T1/T2-Weighted Magnetic Resonance Imaging, Upconversion Luminescent Imaging and Near-Infrared Activated Photodynamic Therapy, *Nanomater.*, **8(7)**: 466 (2018).
- [19] Samrot A.V., SaiSahithya C., Selvarani J., Purayil S.K., Ponnaiah P., A Review on Synthesis, Characterization and Potential Biological Applications of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Curr. Res. Green Sustainable Chem.*, **4**: 100042 (2021).
- [20] Cotin G., Piant S., Mertz D., Felder-Flesch D., Begin-Colin S., Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, Synthesis, Functionalization and Application, *Metal Oxides*, **2**: 43-88 (2018).
- [21] Nguyen M., Tran H.-V., Xu S., Randall Lee T., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications, *Appl. Sci.*, **11(23)**: 11301 (2021).

- [22] Li G.R., Xu H., Lu X.F., Feng J.X., Tong Y.X., Su C. Y., Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Nanoscale*, **5**: 4056-4069 (2013).
- [23] Schotten C., Nicholls T. P., Bourne R.A., Kapur N., Nguyen N.B, Willans C. E., Making Electrochemistry Easily Accessible to the Synthetic Chemist, *Green Chem.*, **22**: 3358-3375 (2020).
- [24] Aghazadeh M., Karimzadeh I., Ganjali M.R., Behzad A., [Mn<sup>2+</sup>-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: A Novel Preparation Method, Structural, Magnetic and Electrochemical Characterizations](#), *J. Mater. Sci. Mater. Elec.*, **28(23)**: 18121–18129 (2019).
- [25] Aghazadeh M., One-Step Cathodic Electrosynthesis of Surface Capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ultra-Fine Nanoparticles from Ethanol Medium Without Using Coating Agent, *Mater. Lett.*, **211**: 225-229 (2018).
- [26] Aghazadeh M., Ganjali M.R., Samarium-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Improved Magnetic and Supercapacitive Performance: A Novel Preparation Strategy and Characterization, *J. Mater. Sci.*, **53(1)**: 295-308 (2018).
- [27] Karimzadeh I., Rezagholipour Dizaji H., Aghazadeh M., Preparation, Characterization and PEGylation of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles from Ethanol Medium Via Cathodic Electrochemical Deposition (CED) Method, *Mater. Res. Express*, **3(9)**: 095022 (2016).
- [28] Ma Y., Han J., Wang M., Chen X., Jia S., Electrophoretic Deposition of Graphene-Based MATERIALS: A REVIEW of Materials and Their Applications, *J. Materiomics*, **4**: 108-120 (2018).
- [29] Keshavarz M. R., Hassanajili S., [Effect of Graphene Oxide Reduction with L-Ascorbic Acid on Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Graphene Oxide-Epoxy Nanocomposites](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **40(3)**: 731-742 (2021).
- [29] Quezada-Rentería J.A., Cházaro-Ruiz L.F., Rangel-Mendez J.R., Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO) Films Onto Carbon Steel by Cathodic Electrophoretic Deposition: Anticorrosive Coating, *Carbon*, **22**: 266-275 (2017).
- [30] Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A., Alipanahpour Dil E., [Screening and Optimization of Highly Effective Ultrasound-Assisted Simultaneous Adsorption of Cationic Dyes Onto Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanoparticle-Loaded Activated Carbon](#), *Ultrason. Sonochem.*, **34**: 1-12 (2017).
- [31] Jiao Y., Zhang H., Dong T., Shen P., Cai Y., Zhang H., Zhang S., [Improved Electrochemical Performance in Nanoengineered Pomegranate-Shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO Nanohybrids Anode Material](#), *J. Mater. Sci.*, **52**: 3233–3243 (2017).
- [32] Liu L., Zhu X., Zeng Y., Wang H., Lu Y., Zhang J., Yin Z., Chen Z., Yang Y., Li L., [An Electrochemical Sensor for Diphenylamine Detection Based on Reduced Graphene](#)

- Oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Molecularly Imprinted Polymer with 1,4-Butanediyl-3,3'-bis-1-vinylimidazolium Dihexafluorophosphate Ionic Liquid as Cross-Linker, *Polymers*, **10(12)**: 1329-1348 (2018).
- [33] Li Y., Zhao C., Wen Y., Wang Y., Yang Y., Adsorption Performance and Mechanism of Magnetic Reduced Graphene Oxide in Glyphosate Contaminated Water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**: 21036–21048. (2020).
- [34] Yang X., Chen W., Huang J., Zhou Y., Zhu Y., Li C., Rapid Degradation of Methylene Blue in a Novel Heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@TiO<sub>2</sub>-CATALYZED PHOTO-FENTON System, *Sci. Rep.*, **5**: 10632-10649 (2015).