



Investigation of the Formic Acid Concentration on Structural Properties of KTiOPO_4 Nanoparticles

Elaheh Gharibshahian^{1*}, Fatemeh Shokri², Majid Jafar Tafreshi³

¹Assistant Professor, Department of Physics, Technical and Vocational University, Tehran, Iran.

²MSc Student, Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran.

³Associate Professor, Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran.

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 04.11.2023

Revised: 08.01.2023

Accepted: 10.04.2023

Keyword:

Potassium Titanyl Phosphate

Formic Acid

Size Control

Capping Agent

Co-precipitation Method

Surface Functionalization

*Corresponding Author:

Elaheh Gharibshahian

Email:

gharibshahian.e@gmail.com

ABSTRACT

KTiOPO_4 (KTP) nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method. Different mole ratios (1:1, 3:2, 2:1, 3:1, and 4:1) of formic acid as a capping agent were used to control nanoparticle size, size distribution, and surface functionalization. The effect of formic acid concentration on structural properties, grain size, and structural quality of obtained nanoparticles was examined using XRD and FT-IR analyses. The smallest grain size (48nm) and the lowest lattice strain (0.0015) were obtained using the 4:1 mole ratio of formic acid. 1:1 and 2:1 mole ratios of the capping agent showed the lowest impurity absorption. The highest impurity absorption was observed at obtained nanoparticles using a 4:1 mole ratio of formic acid. Increasing the formic acid concentration by up to a 3:1 mole ratio resulted in the formation of two phases of production (KTP nanoparticles and $\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_1$). Using formic acid resulted in the surface functionalization of obtained KTP nanoparticles by hydroxyl and carboxyl groups. The particle size of samples and their polydispersion index (PDI) were studied using SEM. Using formic acid resulted in to increase in the particle size and uniformity of size distribution. The best uniformity of size distribution (1/10), and the smallest particle size(156nm) were observed using a 2:1 mole ratio of formic acid.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

KTiOPO₄(KTP) is known as an attractive material because of its high nonlinear optical, high optical damage threshold, thermally stable phase-matching, large linear electro-optic, and low dielectric constants that make it worthwhile, and interesting for second harmonic generation in lasers and various electro-optical applications such as modulators and *Q* switches. Recently, scientists have focused on producing KTP nanostructures for various applications such as second harmonic generation, boilable, charged nanofiltration membranes, and biological imaging.

Co-precipitation is known as an appropriate, cheap, and simple method for the size and shape control of nanoparticles(NPs). NPs' properties change with their size and shape. Precise control of the size and shape of nanocrystals can be manipulated and their properties altered as desired for different applications. A capping agent is used to control the size and shape of nanocrystals. A capping agent with selective adsorption to specific crystal faces controls the growth kinetic of single-crystal and plays an important role in the morphology and size of nanocrystals.

Formic acid (HCOOH) is an organic compound and the simplest carboxylic acid, with a structure H-C(=O)-O-H. It is an important intermediate in chemical synthesis. Formic acid is known as a capping agent and an effective reductant, to produce nanocrystals with well-controlled shapes and size distribution.

Methodology

(a) Aqueous solution of titanyl chloride, which was produced by dissolving Ti(OH)₄ powder in HCl (6N) solution, (b)Potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄), (c)Potassium carbonate (K₂CO₃), and (d) Formic acid as capping agents with high purity were used as raw materials.

To produce KTP NPs, an aqueous titanyl chloride solution was mixed well with a selected capping agent in 1:1 mole ratio for titanium ion. Then, an aqueous solution of potassium dihydrogen phosphate with a solution concentration equal to 0.5M was added to the reaction solution dropwise. Finally, potassium carbonate was added to obtain a white precipitate at pH≈6. The precipitate was washed with distilled water several times and dried at 100°C under ambient conditions. The produced amorphous powder was calcined at 700 °C for 2h. The structural characteristics of the obtained NPs using formic acid as a capping agent are given in Table 1.

Table1. The structural characteristics of obtained NPs using formic acid as a capping agent.

Sample	Lattice constant			Lattice strain	Grain size Scherer (nm)	Grain size William (nm)	PDI	Card NO.
	a	b	c					
S	10.58	12.81	6.40	0.0015	51.17	55.44	1.26	00-35-0802
FO1:1	12.81	6.39	10.58	0.0038	51.68	59.30	1.23	080-0893-0893
FO3:2	12.81	6.39	10.58	0.0066	53.68	65.00	1.15	080-0893-0893
FO2:1	12.81	6.39	10.58	0.0027	60.95	60.26	1.10	080-0893-0893
FO3:1	12.81	6.39	10.58	0.0064	53.50	59.00	1.11	080-0893-0893
FO4:1	12.81	6.39	10.58	0.0016	48.39	44.70	1.12	080-0893-0893

Results and Discussion

X-Ray diffraction analysis showed an increase in the formic acid concentration until the 2:1 mole ratio, increasing the grain size and single-phase formation observed. Increasing the capping agent mole ratio to a 3:1 ratio resulted in a decrease in the grain size, and the formation of the two phases of KTP NPs and $C_4H_7KO_{100}$ with an increase in the formic acid concentration to a 4:1 mole ratio, the percentage of $C_4H_7KO_{10}$ was increased and the size of synthesized KTP NPs became smaller. The highest lattice strains were obtained for samples synthesized with 3:2 and 3:1 mole ratios of the capping agent. For the 3:1 mole ratio of the formic acid, primary nuclei coated with the formic molecular chain and obtained KTP NPs showed high lattice strain. Increasing the formic acid concentration to a 4:1 mole ratio resulted in the formation of new phases namely H_7KO_{10} and $KH_2(CH_3COO)_3$, and the lattice strain decreased.

The formation of characteristic bonds associated with the KTP structure in the wavenumber range $1200-600\text{ cm}^{-1}$ was confirmed by FT-IR spectra for all the samples. 4:1 and 1:1 mole ratios of capping agent resulted in the highest and the lowest impurity absorption, respectively. The broad absorption peaks in the range of $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ indicated the absorbed O-H and the absorption peaks around $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ belong to COO- bonds coordinated with KTP NPs. The weak peak observed at $2350-1970\text{ cm}^{-1}$ belongs to C-H stretching bonds coordinated to KTP NPs. Using a 1:1 mole ratio of formic acid, the greatest deformation of the characteristic bonds of TiO_6 octahedral units and PO_4 tetrahedral units in the KTP structure was observed. Increasing the capping agent concentration and impurity absorption, and improving the structural quality of obtained NPs were demonstrated. Hydroxyl and carboxyl groups are hydrophilic and increase cell adhesion and proliferation. Therefore, it was expected that NPs functionalized with these groups would result in better biological properties and biocompatibility.

Figure 1 shows FE-SEM images of synthesized KTP NPs without and using different mole ratios of formic acid as a capping agent.

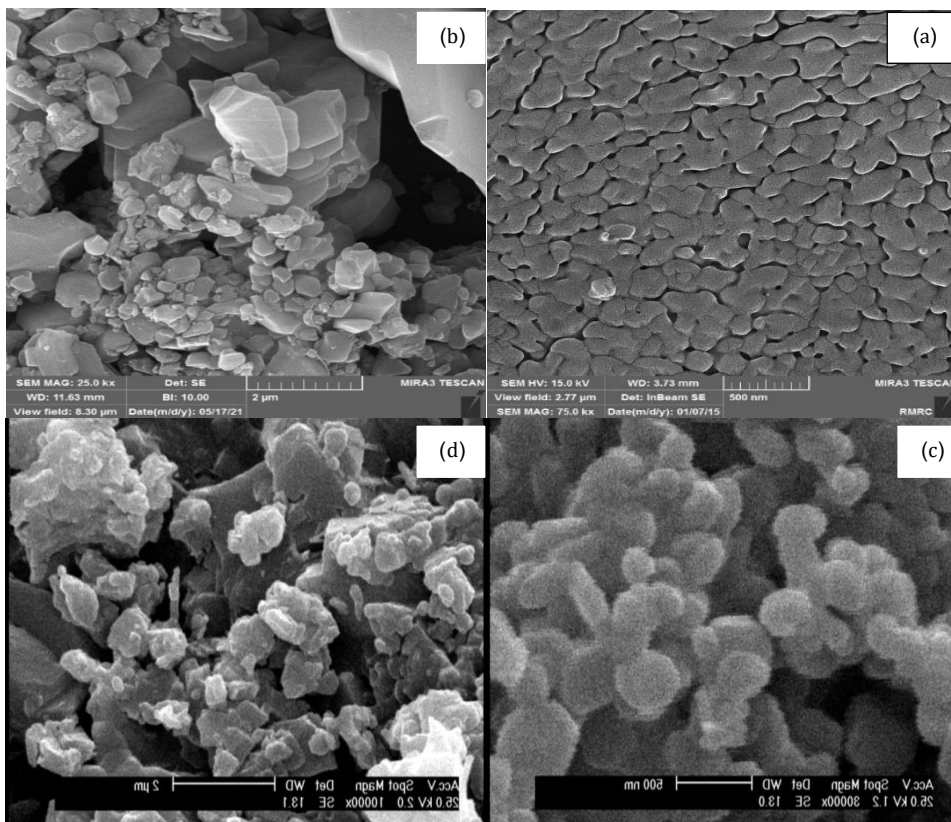


Figure 1. FE-SEM images of obtained KTP NPs a) without, and using b) 1:1, c) 2:1, d) 4:1 mole ratio of formic acid as capping agent.

Figure 1 demonstrates that with an increase in the formic acid concentration to 2:1, uniformity of size distribution increased and particle size decreased. Using 3:1 and 4:1 mole ratios of formic acid, due to the aggregation of organic chains, resulted in increasing the particle size and decreasing the uniformity of size distribution after calcination.

Conclusion

KTP NPs were synthesized by the co-precipitation method. The effect of formic acid as a capping agent on particle size, size distribution, and surface functionalization was studied. It was observed that using formic acid as a capping agent resulted in increasing the particle size and improving the uniformity of size distribution. Crystal lattice rotation was observed for all the samples. Using 4:1 and 2:1 mole ratios of formic acid resulted in the lowest lattice strain. Synthesized KTP NPs using 3:1 and 4:1 mole ratios showed the highest impurity absorption. Strong absorption peaks belonging to hydroxyl and carboxyl groups were observed in the mentioned samples. Using 1:1 and 2:1 mole ratios of capping agent resulted in the lowest impurity absorption.

بررسی اثر غلظت عامل پوششی اسید فرمیک بر ویژگی‌های ساختاری نانوذرات KTiOPO_4

الهه غریب شاهیان^{۱*}، فاطمه شکری^۲، مجید جعفر تفرشی^۳

- ۱- استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.
- ۲- دانشجوی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.
- ۳- دانشیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

نانوذرات KTP به روش هم رسوبی سنتز گردید. عامل پوششی اسیدفرمیک با نسبت‌های مولی ۱:۱، ۳:۲، ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱ به جهت سنتز مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر استفاده از غلظت‌های مختلف اسید فرمیک بر ویژگی‌های ساختاری، اندازه دانه، و کیفیت ساختاری نانوذرات بدست آمده با استفاده از آنالیزهای FT-IR و XRD مورد بررسی قرار گرفت. کوچکترین اندازه دانه (۴۸ nm) و کمترین کرنش وارد بر شبکه بلوری (۰/۰۰۱۵) با استفاده از نسبت مولی ۴:۱ از عامل پوششی بدست آمد. نسبت ۱:۱ و ۲:۱ از عامل پوششی کمترین جذب ناخالصی را نشان دادند. بیشترین جذب ناخالصی در نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی ۴:۱ مشاهده گردید. افزایش غلظت اسید فرمیک تا نسبت مولی ۳:۱ و بیشتر منجر به تشکیل دوفاز KTP و $\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_{10}$ گردید. استفاده از اسیدفرمیک منجر به عاملدار شدن سطح نانوذرات با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل شد. اندازه نانوذرات KTP سنتز شده و اندیس پراکندگی آن‌ها با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. استفاده از اسید فرمیک به عنوان عامل پوششی منجر به افزایش اندازه ذره و یکنواختی در توزیع اندازه ذرات گردید. یکنواخت‌ترین توزیع اندازه ذرات (PDI=۱/۱۰) و کوچکترین اندازه ذره (۱۵۶ nm) با استفاده از نسبت مولی ۲:۱ از اسیدفرمیک بدست آمد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۲۲

بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۵/۱۰

پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۷/۱۲

کلید واژگان:

شبکه‌های خودروبی
مسیریابی جغرافیایی
مسیریابی مبتنی بر مکان
مسیریابی مبتنی بر تقاضا

*نویسنده مسئول: الهه غریب شاهیان

پست الکترونیکی:

gharibshahian.e@gmail.com

مقدمه

پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$ یا KTP) یک بلور نوری غیرخطی عالی است. این بلور به طور عمده جهت دو برابر کردن بسامد لیزر Nd:YAG مورد استفاده قرار می‌گیرد و دارای خواص با ارزشی از جمله پایداری دمایی بالا، مشخصات مکانیکی خوب، عبوردهی در محدوده وسیعی از طول موج‌ها، ضریب اپتیکی غیر خطی بزرگ، آستانه آسیب لیزری بالا و پذیرش زاویه ای وسیع می‌باشد که آن را ماده ای مناسب برای لیزرهای صنعتی و پزشکی و کاربردهای دیگر ساخته است [۱؛ ۲]. به سبب خواص جالب مواد در مقیاس نانو که آن‌ها را متمایز از حالت توده ای کرده است [۳؛ ۴]، در سال‌های اخیر توجه دانشمندان بر روی تولید نانو ساختارهای KTP به جهت تولید هارمونیک مرتبه دوم با بازدهی بالا [۵]، همچنین بعنوان موادی مستعد در ساخت غشاهای نانوفیلتری و کاربردهای بیولوژیکی متمرکز شده است [۶؛ ۷]. روش هم رسوبی یک روش ساده و مرسوم در سنتز نانو ذرات معدنی است که در یک واسطه آبی و در یک محدوده تغییر دما و pH انجام می‌گیرد و از نظر تولید تجاری و سهولت در بدست آوردن میزان بالایی محصول یک روش شناخته شده است [۸؛ ۹]. اندازه، شکل و خواص نانو ذرات به میزان بالایی متأثر از شرایط سنتز از جمله pH، غلظت، دما و سرعت هم زدن می‌باشد، بنابراین با کنترل پارامترهای سنتز می‌توان به نانو ذراتی با ویژگی‌ها و خواص دلخواه دست یافت [۱۰؛ ۱۱]. در تهیه نانو بلورها از محلول و به روش هم رسوبی، انتخاب عامل پوششی از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا جذب این عامل‌ها بر سطح نانو بلور، نقش مهمی را در کنترل اندازه نانو ذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آن‌ها ایفا می‌کند [۱۲]. همچنین محققین استفاده از عامل پوششی را به جهت عاملدار کردن سطح و افزایش زیست سازگاری در کاربردهای پزشکی گزارش کرده‌اند [۱۳]. در این کار پژوهشی نانو ذرات KTP به روش هم رسوبی و با استفاده از اسید فرمیک به عنوان عامل پوششی سنتز گردید.

اسید فرمیک (HCO_2H) ساده‌ترین ساختار را در بین اسیدهای کربوکسیلیک دارد و می‌تواند به عنوان یک کاهنده موثر با قدرت بالایی در کنترل شکل، اندازه و توزیع اندازه مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان یک ماده بایو و یک کاهنده موثر، اسید فرمیک توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. واکنش پذیری آن به عنوان یک عامل کاهنده، به دلیل وجود گروه CHO می‌باشد. مسیر دقیق اکسیداسیون اسید فرمیک به نوع فلز، دمای واکنش و مقدار pH در سیستم واکنش بستگی دارد. اسید فرمیک می‌تواند به عنوان یک عامل کاهنده نسبتاً قوی برای سنتز نانو بلورهای فلزی در یک محلول آبی مورد استفاده قرار گیرد [۵] و قابلیت انحلال در آب و اکثر حلال‌های آلی قطبی را داراست. اسید فرمیک یک اسید قطبی است و از آنجایی که این اسید هم گیرنده پیوند هیدروژنی (کربونیل $C=O$) و هم اهداکننده پیوند هیدروژنی (هیدروکسیل OH) را داراست، در پیوند هیدروژنی نیز شرکت می‌کنند. گروه هیدروکسیل و کربونیل با هم گروه عاملی کربوکسیل را تشکیل می‌دهند که میتوانند با تشکیل زنجیره ای از مولکول‌های قطبی اندازه و توزیع اندازه نانوذرات را کنترل نمایند. همچنین بهبود کیفیت نوری و خواص غیرخطی بلورها با اضافه کردن ناخالصی غیرمتقارن و قطبی اسید فرمیک (FA) توسط محققین گزارش شده‌است [۱۴].

در پژوهش اخیر نانوذرات KTP با استفاده از غلظت‌های مختلف از عامل پوششی اسیدفرمیک سنتز گردید. تاثیر استفاده از عامل پوششی اسیدفرمیک و تغییر غلظت آن بر خواص ساختاری و اندازه دانه نانو ذرات KTP سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. تشکیل ساختار بلوری، کیفیت ساختاری و گروه‌های عاملی ایجادشده بر روی سطح نانوذرات با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR) (بررسی شد. همچنین آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به جهت بررسی اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات نانوذرات بدست آمده مورد استفاده قرار گرفت.

روش تجربی

به جهت سنتز نانوذرات KTP، HCl (۶N) به پودر سفید رنگ $Ti(OH)_4$ اضافه شده و محلول شیری رنگ بدست آید. اسید فرمیک به عنوان عامل پوششی به جهت کنترل خواص ساختاری و تغییر خواص سطح نانوذرات با نسبت‌های مولی مختلف اسیدفرمیک به یون TiO^{2+} (۱:۱، ۳:۲، ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱) به محلول اضافه گردید و برای رسیدن به یکنواختی

کامل محلول با سرعت بالا هم زده شد. در نهایت محلول آبی پتاسیم دی هیدروژن فسفات به آرامی به این محلول اضافه شده و pH محلول با استفاده از K_2CO_3 بر روی ۶-۵ تنظیم گردید. رسوب سفید رنگی بدست آمد که چندین مرتبه با آب دیونیزه به جهت از بین بردن یونهای ناخالصی کلراید شسته شد و نهایتاً در دمای $100^\circ C$ خشک گردید. پودر اولیه بدست آمده ساختار آمورف را نشان می‌دهد. این پودر در دمای $700^\circ C$ به مدت چندین ساعت کلسینه گردید و نانوبلورهای KTP بدست آمدند. مشخصات ساختاری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی اسیدفرمیک در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات ساختاری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از نسبت‌های مولی مختلف عامل پوششی اسیدفرمیک.

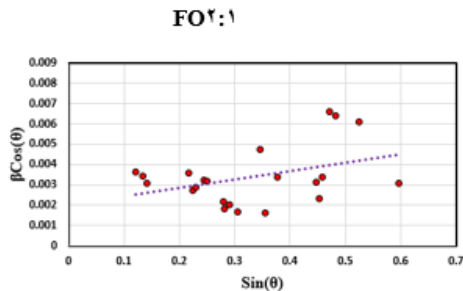
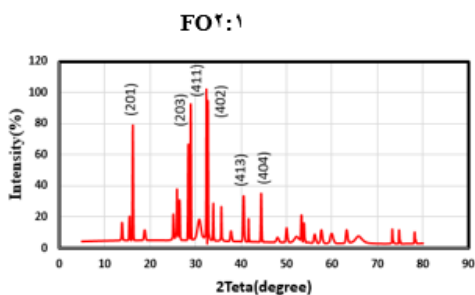
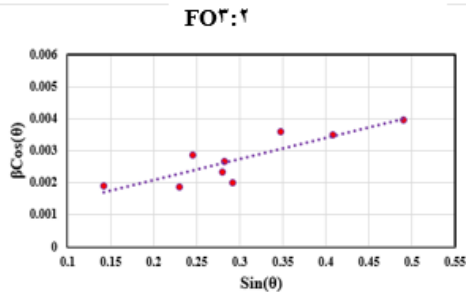
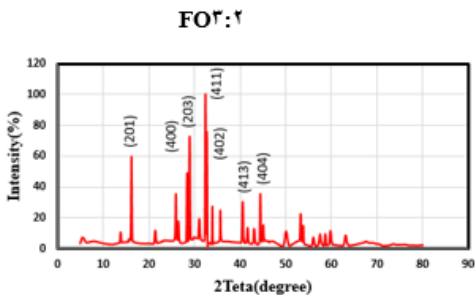
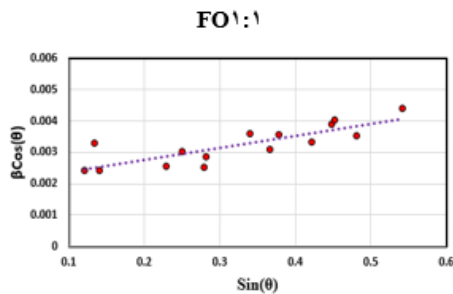
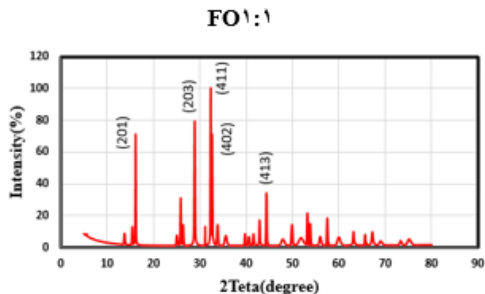
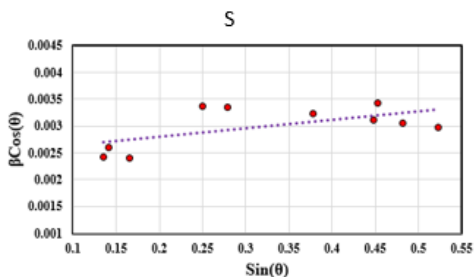
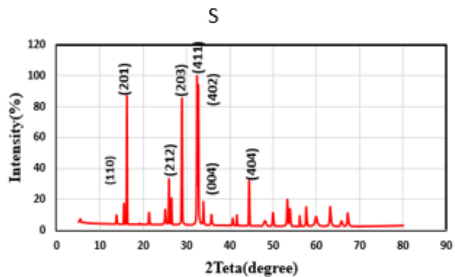
PDI	اندازه ذره (nm)	شماره کارت مرجع	کرنش وارد بر شبکه	اندازه دانه رابطه ویلیامسون (nm)	اندازه دانه رابطه شرر (nm)	ثابت شبکه			کد نمونه
						a	b	c	
۱/۲۶	۱۰۰/۰۰	۰۸۰۲-۳۵-۰۰	۰/۰۰۱۵	۵۵/۴۴	۵۱/۱۷	۱۰/۵۸	۱۲/۸۱	۶/۴۰	S
۱/۲۳	۲۰۰/۵۸	۰۸۹۳-۰۸۹۳-۰۸۰	۰/۰۰۳۸	۵۹/۳۰	۵۱/۶۸	۱۲/۸۱	۶/۳۹	۱۰/۵۸	۱:۱FO
۱/۱۵	۱۸۰/۳۴	۰۸۹۳-۰۸۹۳-۰۸۰	۰/۰۰۶۶	۶۵/۰۰	۵۳/۶۸	۱۲/۸۱	۶/۳۹	۱۰/۵۸	۳:۲FO
۱/۱۰	۱۵۶/۰۰	۰۸۹۳-۰۸۹۳-۰۸۰	۰/۰۰۲۷	۶۰/۲۶	۶۰/۹۵	۱۲/۸۱	۶/۳۹	۱۰/۵۸	۲:۱FO
۱/۱۱	۱۶۰/۵۰	۰۸۹۳-۰۸۹۳-۰۸۰	۰/۰۰۶۴	۵۹/۰۰	۵۳/۵۰	۱۲/۸۱	۶/۳۹	۱۰/۵۸	۳:۱FO
۱/۱۲	۱۶۲/۴۷	۰۸۹۳-۰۸۹۳-۰۸۰	۰/۰۰۱۶	۴۴/۷۰	۴۸/۳۹	۱۲/۸۱	۶/۳۹	۱۰/۵۸	۴:۱FO

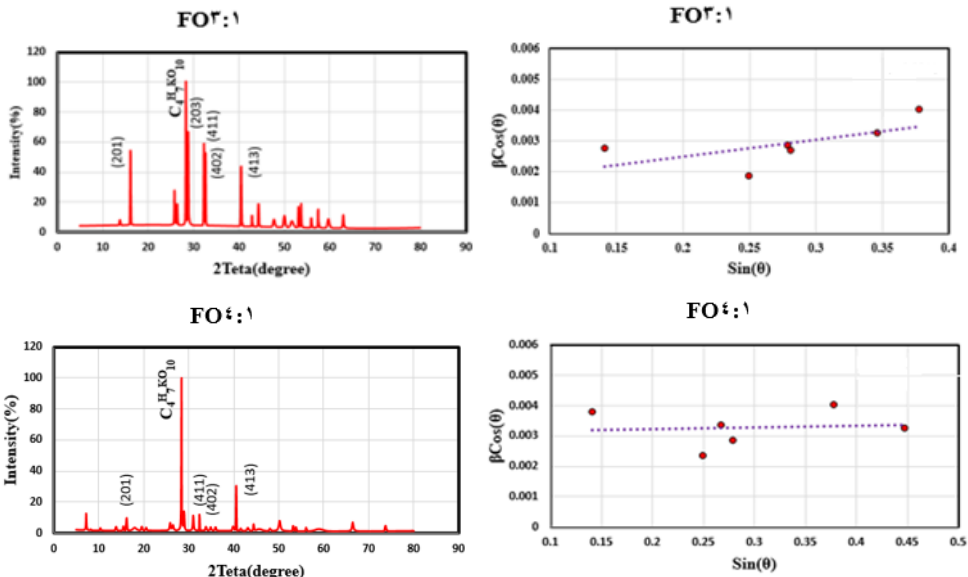
نمونه‌های بدست آمده با استفاده از تفرق سنج اشعه X مدل Advanced Bruker D8 (اشعه $\lambda = 1.5405$) $CuK\alpha$ و سرعت اسکن 0.65 min^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. اندازه دانه، فاز ساختاری و ثابت شبکه نانوذرات KTP بدست آمده با استفاده از طیف‌های اشعه X محاسبه گردید. طیف تبدیل فوریه فروسرخ در بازه $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از طیف سنج S-SHIMADZU 8400 ثبت گردید. تشکیل ساختار KTP در نانوذرات سنتز شده به وسیله آنالیز FT-IR مورد تایید قرار گرفت. مورفولوژی، اندازه ذره و توزیع اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی HITACHI S4160 مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف از اسیدفرمیک در شکل ۱ نشان داده شده است. تمامی طیف‌ها تشکیل نانوذرات KTP با فاز اورتورومبیک را تایید می‌کنند. استفاده از اسیدفرمیک منجر به چرخش شبکه بلوری گردید.





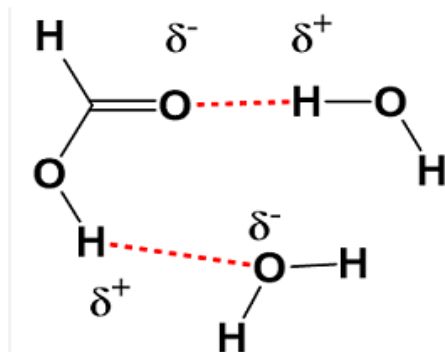
شکل ۱. طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات KTP سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی اسیدفرمیک.

اندازه دانه و کرنش وارد بر شبکه برای نانوذرات سنتز شده با استفاده از معادله دبی-شرر (معادله ۱) [۱۵؛ ۱۶] و معادله ویلیامسون (معادله ۲) [۱۷] بدست آمد، که در این روابط D اندازه دانه، λ طول موج اشعه (1.5405 \AA) و K یک مقدار ثابت (۰/۹)، β پهنای قله در نیمه ارتفاع، ε کرنش وارد بر شبکه و θ زاویه براگ می‌باشد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

$$\beta \cos(\theta) = 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (2)$$

همانطوری که از جدول ۱ مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت عامل پوششی اسیدفرمیک تا نسبت ۲:۱ افزایش اندازه دانه و تشکیل تک فاز KTP مشاهده گردید. با افزایش غلظت عامل پوششی به ۳:۱، تشکیل دوفاز KTP (با ساختار اورتورومبیک) و $C_4H_7KO_{10}$ را خواهیم داشت و اندازه دانه کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت مولی اسیدفرمیک به ۴:۱، درصد تشکیل $C_4H_7KO_{10}$ بیشتر گردیده و اندازه دانه نانو ذرات KTP سنتز شده کوچکتر خواهد شد. اسیدفرمیک دارای دو سر واکنش پذیر کربونیل و هیدروکسیل می‌باشد. گروه هیدروکسیل منجر به کاهش یون Ti^{3+} می‌گردد. مولکول‌های آب می‌توانند با گروه کربونیل پیوند ضعیف برقرار کرده و منجر به تعادل الکتروستاتیک مولکول‌های اسیدفرمیک گردند. آب تأثیر قوی بر پایداری نسبی اسید فرمیک ایزومرها، کمپلکس‌های اسید-آب و حالت‌های گذار دارد. پایداری نسبی انتقال حالات یون نقش مهمی در تعیین مسیر تجزیه سریعتر دارند [۱۸]. شکل ۲ پایداری مولکول اسیدفرمیک در محیط آبی را نشان می‌دهد.

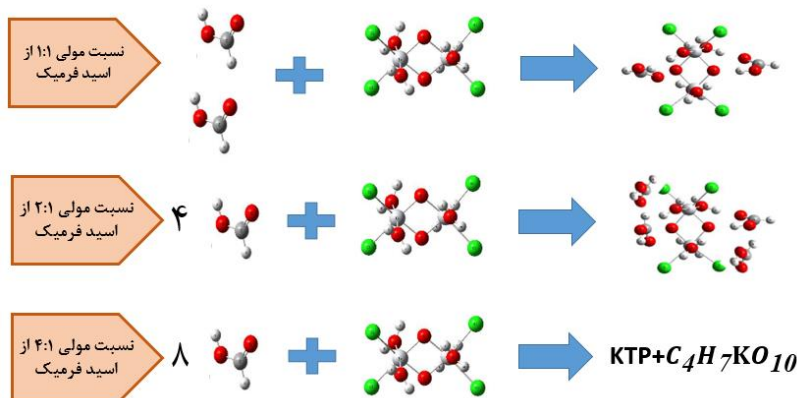


شکل ۲. کمپلکس اسید فرمیک-آب [۱۵].

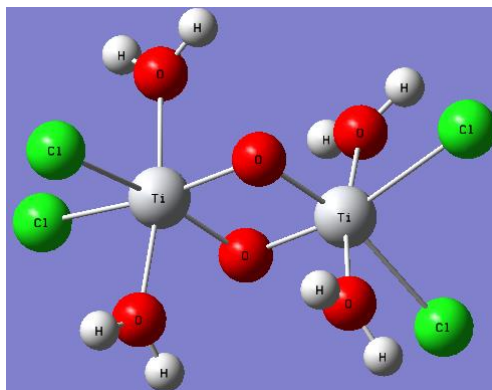
با توجه به معادله واکنش (۳) و ساختار $TiOCl_2$ در محیط آبی (شکل ۴) با افزایش نسبت مولی اسیدفرمیک، به تدریج میزان تاثیر مولکول‌های آب در محلول سنتز بر پایداری نسبی مولکول‌های اسیدفرمیک کاهش یافته و عامل کربونیل فعال منجر به جذب مونومر بیشتر و افزایش اندازه دانه میگردد. در نسبت‌های بزرگتر از ۲:۱، به دلیل کافی نبودن میزان مولکول‌های آب برای تشکیل کمپلکس آب-اسید و عدم تعادل الکتروستاتیک مولکول‌های اسیدفرمیک، مولکول‌های اسید فرمیک از دو سر قطبی فعال با یکدیگر پیوند برقرار کرده و زنجیره‌هایی از مولکول اسیدفرمیک را میسازند. وجود این زنجیره‌ها در محلول سنتز منجر به تشکیل ترکیب $C_4H_7KO_{10}$ بعد از اضافه شدن (۰/۵ M) KH_2PO_4 در نسبت‌های مولی ۳:۱ و ۴:۱ از اسیدفرمیک گردید. نتایج XRD نیز تشکیل دوفاز KTP و $C_4H_7KO_{10}$ در نانوذرات سنتز شده نهایی را تایید کردند. همچنین تشکیل زنجیره ملکولی اسید فرمیک در اطراف هسته اولیه در نسبت‌های بزرگتر از ۲:۱ منجر به کاهش اندازه دانه گردید.



طرحواره‌ای از فرآیندها عاملدار شدن مولکول $TiOCl_2$ به‌وسیله غلظت‌های مختلف از اسید فرمیک در شکل ۳ آورده شده‌است.

شکل ۳. طرحواره‌ای از فرآیندها عاملدار شدن مولکول $TiOCl_2$ به‌وسیله غلظت‌های مختلف از اسید فرمیک.

بیشترین کرنش وارد بر شبکه به ترتیب برای نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی ۳:۲ و ۳:۱ از اسید فرمیک بدست آمد. همانطوری که در کار قبل اشاره شد [۱۹] $TiOCl_2$ در محیط آبی ساختاری مطابق شکل ۴ خواهد داشت. باتوجه به احتمال کاهش یون Ti^{2+} توسط اسید فرمیک، مولکول‌های اسید فرمیک در دو حالت متقارن با یون‌های Ti^{2+} تشکیل پیوند می‌دهند. مولکول سوم به دلیل قطبیت با یکی از مولکول‌های متصل به یون Ti^{2+} پیوند واندروالس برقرار خواهد کرد. حدس می‌زنیم عدم تقارن در هسته اولیه منجر به ایجاد بالاترین کرنش در نسبت مولی ۳:۲ شده است.

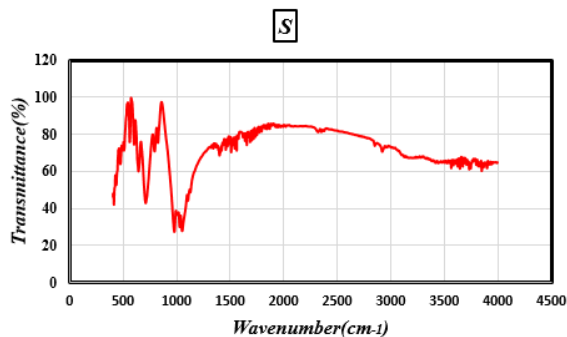


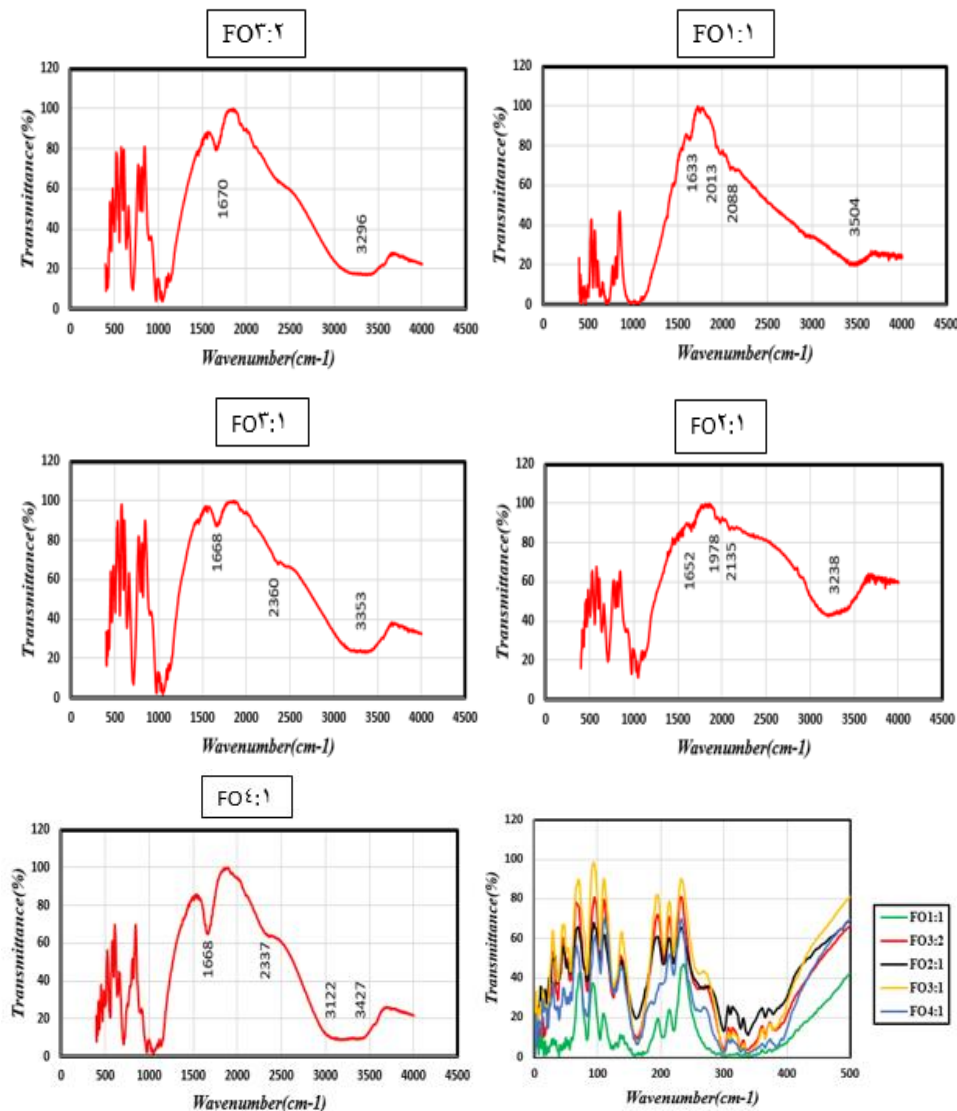
شکل ۴. ساختار مولکولی $TiOCl_2$ در محیط آبی.

در نسبت مولی ۳:۱ از عامل پوششی، هسته اولیه پوشیده شده با زنجیره مولکولی اسید فرمیک، کرنش شبکه بالایی را در هسته اولیه نشان داد. افزایش غلظت بیشتر اسید فرمیک تا نسبت ۴:۱ منجر به تشکیل فاز جدید $C_4H_7KO_{10}$ و $KH_2(CH_3COO)_3$ و کمترین کرنش وارد بر شبکه بلوری گردید.

آنالیز تبدیل فوریه فروسرخ

شکل ۵ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی اسید فرمیک با نسبت‌های مولی مختلف را نشان می‌دهد. تمامی طیف‌ها تشکیل ساختار KTP را تایید کردند.





شکل ۵. طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های سنتز شده با استفاده از نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی اسیدفرمیک.

پیوندهای مشخصه ساختار KTP در محدوده طول موجی $600-1200 \text{ cm}^{-1}$ برای همه نمونه‌ها مشاهده شد. شش پیوند مشاهده شده در 974 cm^{-1} ، 995 ، 1027 ، 1050 و 1100 بر ارتعاشات کششی نامتقارن در واحد PO_4 دلالت دارد [۲۰] سه قله مشاهده شده در 820 ، 785 و 712 cm^{-1} به نوسانات Ti-O در واحد اکتاهدرال TiO_6 نسبت داده می‌شود. قله‌های مشاهده شده در محدوده $350-660 \text{ cm}^{-1}$ به مدهای تیهگن PO_4 و اتصالات بین واحدهای TiO_6 و PO_4 دلالت دارد [۲۱]. نسبت‌های ۴:۱ و ۱:۱ به ترتیب بیشترین و کمترین جذب ناخالصی را نشان می‌دهند.

قله پهن و نسبتاً قوی مشاهده شده در $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ بر جذب یون OH در ترکیب دلالت دارد. قله جذب در $1650-1600 \text{ cm}^{-1}$ بر پیوند COO⁻ هماهنگ شده با KTP دلالت دارد. قله‌های ضعیف مشاهده شده در $1970-2350 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به ارتعاشات کششی C-H هماهنگ شده با هسته اولیه می‌باشد. بیشترین تغییر شکل و تضعیف قله‌های مشخصه واحدهای اکتاهدرال TiO₆ و تتراهدرال PO₄ در ساختار KTP در نمونه سنتز شده با نسبت مولی ۱:۱ از عامل پوششی اسیدفرمیک مشاهده گردید. با افزایش نسبت مولی عامل پوششی بهبود کیفیت ساختاری نانوذرات سنتز شده همراه با افزایش ناخالصی نشان داده شد. اسیدفرمیک دارای دو گروه عاملی هیدروکسیل و کربونیل می‌باشد که در غلظت‌های کمتر با Ti-O و P-O پیوند کووالانسی قوی برقرار کرده و منجر به تضعیف پیوندهای مشخصه در ساختار KTP می‌گردد. در غلظت‌های بالاتر از اسیدفرمیک، این مولکول‌ها با یکدیگر تشکیل زنجیره‌های مولکولی داده و با برقراری پیوند واندروالس با هسته اولیه رشد آن را کنترل می‌کند. بنابراین بعد از کلسینه بطور کامل حذف نشده و منجر به عامل دار شدن سطح نانوذرات سنتز شده خواهند شد. گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل آبدوست بوده و چسبندگی و تکثیر سلولی را افزایش می‌دهند. بنابراین انتظار داریم نانوذرات عامل‌دار شده با این گروه‌ها خواص بیولوژیکی و زیست‌سازگاری بهتری را نشان دهند [۲۲-۲۴].

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

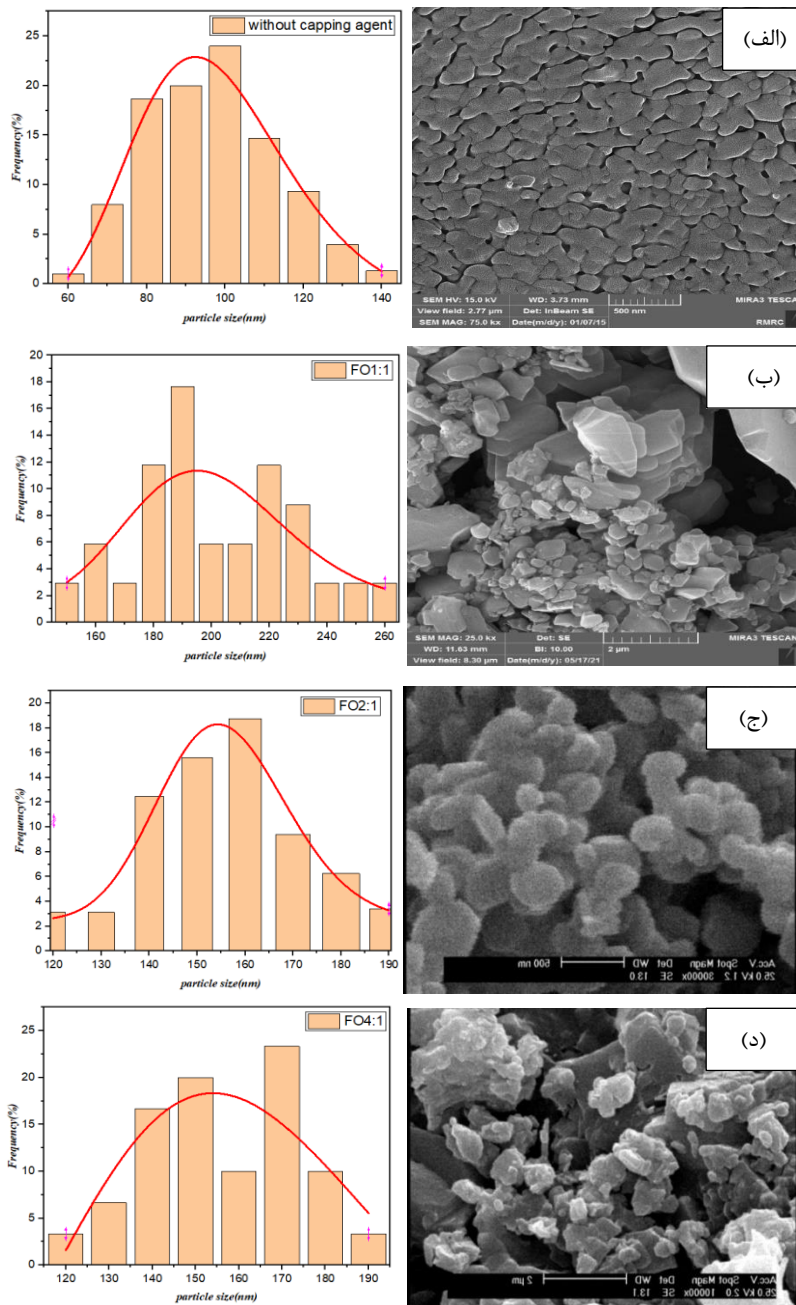
شکل ۶ تصاویر FE-SEM نانوذرات KTP سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از نسبت‌های مولی مختلف از عامل پوششی اسیدفرمیک را نشان می‌دهد. توزیع اندازه نانوذرات سنتز شده با استفاده از نرم‌افزار Image-J مورد بررسی قرار گرفت. اندیس پراکندگی (PDI) با استفاده از معادلات ۴ و ۵ و ۶ برای نمونه‌های بدست آمده محاسبه گردید [۲۵].

$$D_n = \frac{\sum d_i}{n} \quad (4)$$

$$D_w = \frac{\sum (d_i)^4}{\sum (d_i)^3} \quad (5)$$

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (6)$$

در روابط فوق، d_i قطر ذرات و n تعداد ذرات می‌باشد.



شکل ۶. تصاویر FE-SEM و منحنی توزیع اندازه نانوذرات KTP سنتز شده (الف) بدون استفاده از عامل پوششی، (ب) با استفاده از نسبت مولی ۱:۱، (ج) ۲:۱، (د) ۴:۱ از عامل پوششی اسید فرمیک.

همانطوری که از شکل ۶ و جدول ۱ مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت اسید فرمیک تا نسبت ۲:۱ یکنواختی توزیع اندازه افزایش یافته و اندازه ذره کاهش می‌یابد. در نسبت‌های مولی ۳:۱ و ۴:۱ به دلیل تجمع زنجیره‌های آلی، اندازه ذره بعد از کلسینه افزایش یافته و یکنواختی توزیع اندازه کاهش می‌یابد.

بدلیل انباشتگی ناشی از زنجیره‌های آلی، ریخت شناسی نانوذرات در نسبت‌های ۳:۱ و ۴:۱ از عامل پوششی اسیدفرمیک بسیار نامنظم می‌باشد. در نسبت ۲:۱ از عامل پوششی اشکال منظم با ریخت‌شناسی کروی مشاهده گردید که نشان می‌دهد هسته‌های اولیه توسط عامل پوششی در این نسبت به خوبی پوشش داده شده‌اند. در نسبت ۱:۱ اگرچه در برخی نانوذرات رشد تک‌بعد مشاهده گردید ولی غلظت عامل پوششی به‌جهت کنترل شکل همه نانوذرات کافی نیست.

نتیجه‌گیری

نانوذرات KTP با استفاده از روش هم رسوبی سنتز گردید. اثر اسید فرمیک به عنوان عامل پوششی برای کنترل اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و عامل دار کردن سطح نانوذرات به جهت کاربردهای بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفت. در تمام نمونه‌های سنتز شده با استفاده از عامل پوششی اسیدفرمیک، اندازه نانوذرات سنتز شده افزایش و یکنواختی توزیع اندازه آن‌ها بهبود یافت. استفاده از اسید فرمیک منجر به چرخش شبکه بلوری گردید. استفاده از نسبت‌های مولی ۴:۱ و ۳:۱ از اسیدفرمیک کمترین کرنش‌های وارد بر شبکه بلوری را نشان دادند. نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مولی ۳:۱ و ۴:۱ بیشترین جذب ناخالصی را نشان دادند. قله‌های جذب قوی متعلق به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در این نمونه‌های مشاهده گردید. نمونه‌های سنتز شده با نسبت مولی ۱:۱ و ۲:۱ از اسید فرمیک کمترین جذب ناخالصی را نشان دادند. قله‌های جذب متعلق به گروه هیدروکسیل در این نمونه‌ها نشان داده شد. با توجه به نتایج تحقیقات انجام شده استفاده از نسبت مولی ۲:۱ از اسید فرمیک منجر به تولید نانوذرات KTP با اندازه ذرات کوچکتر، توزیع اندازه یکنواخت‌تر همراه با سطوح عامل‌دار شده نانوذرات با گروه‌های هیدروکسیل گردید که این نانوذرات را به جهت کاربرد در تصویربرداری‌های پزشکی مناسب می‌سازد.

References

- [1] Gharibshahian, E., Jafar Tafreshi, M., & Fazli, M. (2009). Growth of KTiOPO_4 crystals by flux technique and their characterization. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 47(5), 356-361. https://www.researchgate.net/publication/239924896_Growth_of_KTiOPO_4_crystals_by_flux_technique_and_their_characterization
- [2] Malekfar, R., Ahmadi, G., Cheraghi, A., Rohollahnejad, J., Sahraiyian, F., & Khazadeh, M. (2009). Micro-Raman scattering of KTP (KTiOPO_4) nanocrystallites synthesized by modified sol-gel Pechini method. *Vibrational Spectroscopy*, 51(2), 308-312. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.08.004>
- [3] Blessi, S., Sonia, M. M. L., Vijayalakshmi, S., & Pauline, S. (2014). Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method. *ChemTech Research*, 6(3), 2153-2155. [https://sphinxσαι.com/2014/vol6pt3/19/\(2153-2155\)ICMCT14.pdf](https://sphinxσαι.com/2014/vol6pt3/19/(2153-2155)ICMCT14.pdf)
- [4] Hayati, A., & Khodadad, S. (2018). Dependence of LaNiOCO Nanocomposite Dielectric Constant with Annealing Temperature. *Quarterly Scientific Journal of Technical and Vocational University*, 15(2), 57-66. https://karafan.tvu.ac.ir/article_100523.html?lang=en&lang=en
- [5] Le Xuan, L., Chauvat, D., Slablab, A., Roch, J-F., Wnuk, P., & Radzewicz, C. (2010). KTiOPO_4 single nanocrystal for second-harmonic generation microscopy. In Y. Masuda (Ed.), *Nanocrystals*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/10093>

- [6] Abrabri, M., Larbot, A., Persin, M., Sarrazin, J., Rafiq, M., & Cot, L. (1998). Potassium titanyl phosphate membranes: surface properties and application to ionic solution filtration. *Journal of Membrane Science*, 139(2), 275-283. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00259-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00259-7)
- [7] Nguyen, D. T. T., & Lai, N. D. (2019). Deterministic Insertion of KTP Nanoparticles into Polymeric Structures for Efficient Second-Harmonic Generation. *Crystals*, 9(7), 365. <https://doi.org/10.3390/cryst9070365>
- [8] Alaei, M., Rashidi, A. M., & Bakhtiari, I. (2014). Preparation of High Surface Area ZrO₂ Nanoparticles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33(2), 47-53. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2014.10752>
- [9] Yasemian, A. R. (2021). Magnetic Hyperthermia Investigation Of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Quarterly Scientific Journal of Technical and Vocational University*, 17(4), 281-289. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.128407>
- [10] Kumar, H., Manisha, S. P., & Sangwan, P. (2013). Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique. *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 3(3), 155-160. https://www.ripublication.com/ijcce_spl/ijccev3n3spl_05.pdf
- [11] Serrano-García, R., Purcell-Milton, F., McCarthy, S., & Gun'ko, Y. K. (2018). Synthesis and Magnetic Properties of L-Alanine Capped CoFe₂O₄ Nanoparticles. *ChemistrySelect*, 3(17), 4726-4729. <https://doi.org/10.1002/slct.201800681>
- [12] Gharibshahian, E., Jafar Tafershi, M., & Fazli, M. (2018). Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-precipitation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 116, 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.01.015>
- [13] Basnet, P., Samanta, D., Chanu, T. I., Jha, S., & Chatterjee, S. (2020). Glycine-A bio-capping agent for the bioinspired synthesis of nano-zinc oxide photocatalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 2949-2966. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02839-z>
- [14] Anis, M., Shirsat, M. D., Muley, G., & Hussaini, S. S. (2014). Influence of formic acid on electrical, linear and nonlinear optical properties of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 449, 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.007>
- [15] Madari, N., Gharibshahian, E., & Tafreshi, M. J. (2022). Novel synthesis of KTP nanoparticles by combustion method using urea and glycine fuels. *Applied Physics A*, 128(1), 87. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05216-y>
- [16] Shahriari, E., & Motamedi Nasab, A. (2021). Photoluminescence and Nonlinear Optical Properties of Copper Doped Zinc Sulfide Thin Film. *Quarterly Scientific Journal of Technical and Vocational University*, 18(Special Issue 1), 189-203. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.244868.1163>
- [17] Harabbi, K. H., & Ihsan, A. A. (2015). Restriction of Particle Size and Lattice Strain through X-ray Diffraction Peak Broadening Analysis of ZnO Nanoparticles. *Advances in Physics Theories and Applications*, 49, 34-45. <https://iiste.org/Journals/index.php/APTA/article/view/26934>
- [18] Akiya, N., & Savage, P. E. (1998). Role of water in formic acid decomposition. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 44(2), 405-415. <https://doi.org/10.1002/aic.690440217>

- [19] Gharibshahian, E., Yazdani, M. S., & Tafreshi, M. J. (2022, November 16). *Experimental and theoretical (computational) investigation of the effect of oxalic acid as capping agent on the morphology of KTP nanoparticles* [Conference Session]. 5th national Congress of Chemistry and Nanochemistry from Research to Technology, Tehran, Iran. <https://civilica.com/doc/1560086/>
- [20] Jacco, J. C. (1986). The infrared spectra of KTiOPO_4 and a $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ glass. *Materials Research Bulletin*, 21(10), 1189-1194. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90046-2)
- [21] Kannan, C. V. (2002). *Investigations on the growth of KTiOPO_4 , RbTiOPO_4 and LiB_3O_5 single crystals and their electrical and optical characterization* [Ph.D., Anna University]. Chennai, Tamil Nadu, India. <https://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/77231>
- [22] Bonakdara, S., Orang, F., Rafienia, M., & Imani, R. (2008). Comparison of the Effect of Hydrophilicity on Biocompatibility and Platelet Adhesion of Two Different Kinds of Biomaterials. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 4(1), 37-44. <https://doi.org/10.22037/ijps.v4.39813>
- [23] Borah, R., Kumar, A., Das, M. K., & Ramteke, A. (2015). Surface functionalization-induced enhancement in surface properties and biocompatibility of polyaniline nanofibers. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(60), 48971-48982. <https://doi.org/10.1039/C5RA01809A>
- [24] Ren, J., Braileanu, G., Gorgojo, P., Valles, C., Dickinson, A., Vijayaraghavan, A., & Wang, T. (2021). On the biocompatibility of graphene oxide towards vascular smooth muscle cells. *Nanotechnology*, 32(5), 055101. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc1a3>
- [25] Nematollahzadeh, A., Abdekhodaie, M. J., & Shojaei, A. (2012). Submicron nanoporous polyacrylamide beads with tunable size for verapamil imprinting. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1), 189-199. <https://doi.org/10.1002/app.35426>