



مواد و فناوری‌های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

شاپا چاپی: ۲۷۸۳-۰۸۱۰
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۰۸۲۹

دوره ۱۰، شماره ۱، بهار ۱۴۰۰

- ۱-۱۲ ساخت و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای با به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای انتقال‌دهنده الکترون TiO_2/WO_3 ، $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ و SnO_2/WO_3
مژگان کاظم‌زاده عطوفی، مهدی رنجبر، احمد کرمانپور، نیما تقوی‌نیا، مهسا حیدری
- ۱۳-۲۳ بهینه‌سازی حذف نترات از محلول‌های آبی به کمک زئولیت سلسله مراتبی ZSM اصلاح شده با آمین با استفاده از روش سطح پاسخ
سمیرا صالحی، سید مجتبی حسینی‌فرد
- ۲۵-۳۲ رهایش عملکرد بالای داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین با استفاده از نانوالیاف سیلیکای اصلاح شده
رقیه سلطانی ناصری، حبیب حمیدی‌نژاد، محمدرضا سازگار
- ۳۳-۴۴ اثر میزان فسفر و عملیات حرارتی دما بالا و دما پایین بر خصوصیات پوشش نانو کامپوزیتی Ni-P-GO الکترولس روی آلیاژ منیزیم
مهرداد حناچی، زهرا سادات سیدرئوفی
- ۴۵-۵۲ بهبود عملکرد سلول خورشیدی CuInS_2 ساخته شده مبتنی بر محلول با بهینه‌سازی شرایط لایه نشانی فیلم جاذب
سارا مشحون، امیرحسین چشمه خاور، مهدی دهقانی، فریبا تاج آبادی، نیما تقوی‌نیا
- ۵۳-۶۳ اثر دوپ کردن یون مس بر ساختار و خواص ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی
فرزانه ناصریان، عبدالرضا شیخ مهدی مسگر، زهرا محمدی
- ۶۵-۷۴ ساخت مبدل انرژی ارتعاشی به الکتریکی با به‌کارگیری فروسیال Fe_3O_4
مرضیه اثنا عشری، بابک هاشمی
- ۷۵-۸۴ ساخت و بررسی خواص داربست استخوانی کامپوزیتی بر پایه نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون و فیبروئین ابریشم سولفون
نگین واحدی، ژامک نورمحمدی، نیلوفر پهلوانی، سحر نخستین حسینی

فهرست

- ۱-۱۲ ساخت و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای با به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای انتقال‌دهنده الکترون $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ، TiO_2/WO_3 و SnO_2/WO_3
مژگان کاظم‌زاده عطوفی، مهدی رنجبر، احمد کرمانپور، نیما تقوی‌نیا، مهسا حیدری
- ۱۳-۲۳ بهینه‌سازی حذف نیترات از محلول‌های آبی به کمک زئولیت سلسله مراتبی ZSM
اصلاح شده با آمین با استفاده از روش سطح پاسخ
سمیرا صالحی، سید مجتبی حسینی‌فرد
- ۲۵-۳۲ رهایش عملکرد بالای داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین با استفاده از نانوالیاف
سیلیکای اصلاح شده
رقیه سلطانی ناصری، حبیب حمیدی‌نژاد، محمدرضا سازگار
- ۳۳-۴۴ اثر میزان فسفر و عملیات حرارتی دما بالا و دما پایین بر خصوصیات پوشش نانو
کامپوزیتی Ni-P-GO الکترولس روی آلیاژ منیزیم
مهرداد حناچی، زهرا سادات سیدرئوفی
- ۴۵-۵۲ بهبود عملکرد سلول خورشیدی CuInS_2 ساخته شده مبتنی بر محلول با بهینه‌سازی شرایط
لایه نشانی فیلم جاذب
سارا مشحون، امیرحسین چشمه خاور، مهدی دهقانی، فریبا تاج آبادی، نیما تقوی‌نیا
- ۵۳-۶۳ اثر دوپ کردن یون مس بر ساختار و خواص ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی
فرزانه ناصریان، عبدالرضا شیخ مهدی مسگر، زهرا محمدی
- ۶۵-۷۴ ساخت مبدل انرژی ارتعاشی به الکتریکی با به‌کارگیری فروسیال Fe_3O_4
مرضیه اثنا عشری، بابک هاشمی
- ۷۵-۸۴ ساخت و بررسی خواص داربست استخوانی کامپوزیتی بر پایه نانوالیاف
پلی‌کاپرولاکتون و فیبروئین ابریشم سولفونه
نگین واحدی، ژامک نورمحمدی، نیلوفر پهلوانی، سحر نخستین حسینی



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای با به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای انتقال‌دهنده الکترون TiO_2/WO_3 ، $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ و SnO_2/WO_3

مژگان کاظم‌زاده عطوفی^۱، مهدی رنجبر^{۲*}، احمد کرمانپور^۳، نیما تقوی‌نیا^۴، مهسا حیدری^۵

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ استاد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۵ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSCs)، تخلیه مؤثر الکترون‌ها و کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره در فصل مشترک لایه انتقال‌دهنده الکترون (ETL)/پروسکایت، برای دستیابی به عملکرد بالاتر ضروری است. در این پژوهش، اثر حضور یک لایه بسیار نازک اکسید فلزی با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر بر روی ETL اصلی با ضخامت ۵۰ نانومتر در بهبود عملکرد فتوولتاییکی سلول، مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، مجموعه کاملی از ساختارهای دولایه‌ای برای سه ماده اکسید فلزی ETL رایج در PSC یعنی TiO_2 ، SnO_2 و WO_3 به روش دقیق و تکرارپذیر کندوپاش بسامد رادیویی، لایه‌نشانی شد و عملکرد آن‌ها به‌عنوان ETL در سلول، مورد مقایسه قرار گرفت. مشخصه‌یابی‌های ساختاری و الکتریکی سلول‌ها و ETL‌های مختلف، توسط پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی UV-vis، آنالیز مت-شاکتی و نمودارهای J-V مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که به‌کارگیری ساختارهای دولایه‌ای $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ -UTL، TiO_2/WO_3 -UTL و SnO_2/WO_3 -UTL با ایجاد صف‌بندی مؤثرتر ترازهای انرژی، بازدهی سلول را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، با استفاده از ساختارهای دولایه‌ای معکوس آن‌ها یعنی $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -UTL، SnO_2/WO_3 -UTL و WO_3/TiO_2 -UTL بازدهی سلول‌ها کاهش یافت. نتایج حاصل‌شده، یک رهیافت ساده و امیدبخش را برای طراحی مؤثرتر ادوات فتوولتاییکی با عملکرد بهبودیافته پیشنهاد می‌دهد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۹/۰۹/۱۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸

کلیدواژه‌ها:

سلول خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای،

کندوپاش بسامد رادیویی،

SnO_2

WO_3

TiO_2



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>

URL: http://www.jamt.ir/article_126424.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 1-12

Synthesis and Optimization of Planar Perovskite Solar Cells Using $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 and SnO_2/WO_3 Electron Transport Bilayer Structures

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، اصفهان، اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده فیزیک، تلفن: ۰۳۱-۳۳۹۱۳۷۵۴، دورنگار: -

پیام نگار: ranjbar@iut.ac.ir

Please cite this article as: Kazemzadeh Otoufi, M., Ranjbar, M., Kermanpur, A., Taghavinia, N., Heydari, M., "Synthesis and optimization of planar perovskite solar cells using $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 and SnO_2/WO_3 electron transport bilayer structures", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 1-12. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Mozhgan Kazemzadeh Otoufi ¹, Mehdi Ranjbar ^{2*}, Ahmad Kermanpur ³, Nima Taghavinia ⁴, Mahsa Heydari ⁵¹ Ph. D. Candidate, Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran² Associate Professor, Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran³ Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran⁴ Professor, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran⁵ Ph. D. Student, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2020-04-03

Revised in revised form: 2020-12-08

Accepted: 2021-05-29

Keywords:

Planar Perovskite Solar Cell,

RF Sputtering,

TiO₂,SnO₂,WO₃

Abstract In perovskite solar cells (PSCs), effective electron extraction and reduction of electron-hole pair recombination at the electron transport layer (ETL)/perovskite interface is essential for obtaining higher performance. In this research, the presence effect of a metal oxide ultra-thin layer (< 10 nm thick) on the major ETL (\approx 50 nm thick) in improving the photovoltaic performance of the cell was investigated. For this purpose, a complete set of bilayer structures for the three common ETL metal oxide materials TiO₂, SnO₂ and WO₃, were provided using the accurate and reproducible radio-frequency (RF) sputtering deposition method, and their performance as ETL in the cell was compared. Structural and electrical characterizations of different cells and ETLs were examined by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-vis spectroscopy, Mott-Schottky analysis and J-V diagrams. The use of TiO₂/SnO₂-UTL, TiO₂/WO₃-UTL and SnO₂/WO₃-UTL bilayer structures has been shown to significantly increase cell efficiency by creating more efficient energy band alignment. On the other hand, using their inverted bilayer structures, SnO₂/TiO₂-UTL, WO₃/TiO₂-UTL, and WO₃/SnO₂-UTL, resulted in reduced cell efficiency. The results suggest a simple and promising approach to design more efficient photovoltaic devices with improved performance.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.225445.1084>
[URL: http://www.jamt.ir/article_126424.html](http://www.jamt.ir/article_126424.html)
۱- مقدمه

در جهان امروز که عصر الکترونیک نام دارد، انرژی الکتریکی به علت قابلیت تبدیل آسان و پاک به سایر انرژی‌های موردنیاز، بالاترین میزان توجه و تقاضا را در میان ملت‌ها به خود اختصاص داده است [۱ و ۲]. این درحالی است که توفیق بشر امروز در تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریکی و بهره‌برداری از این منبع انرژی پاک و غنی، علی‌رغم نیاز جدی بدان، تاکنون بسیار ناچیز بوده است. در میان انواع مختلف ادوات فتوولتاییکی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC) بیش از همه، نیازهای فعلی را برآورده می‌سازند. بازدهی تبدیل توان این سلول‌ها، رشد چشمگیری را (از ۳/۸ تا ۲۵/۲ درصد) تنها در طول یک دهه از خود نشان داده‌اند [۳].

لایه انتقال‌دهنده الکترون^۱ (ETL)، سهم بسزایی را در دستیابی به بازدهی‌های بالا در PSC ها ایفاء می‌کند [۴ و ۵]. مشخصات لایه انتقال‌دهنده الکترون شامل صف‌بندی سطوح انرژی، تحرک‌پذیری بار، حالت‌های تله‌ای و پارامترهای وابسته به ریخت‌شناسی، نوع ماده و خصوصیات فصل مشترک وابسته به آن، در تعیین عملکرد فتوولتاییکی این سلول‌ها نقش بسیار حیاتی دارد [۶ و ۷]. هرچند در اغلب PSC های پربازده از ETL های مزومتخلخل استفاده می‌شود [۷]، اما به‌کارگیری این لایه‌ها مشکلاتی از قبیل پیچیده نمودن فرآیند ساخت و چالشی

نمودن تولید آن‌ها به روش پوشش‌دهی چرخشی در ابعاد بزرگ را نیز در پی دارد [۸ و ۹]. از این‌رو، به‌کارگیری ساختار صفحه‌ای برای این سلول‌ها به دلیل قابلیت تولید آن‌ها به‌صورت ساده و ورقه‌ای، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۰-۱۳]. با این وجود، می‌دانیم که PSC های صفحه‌ای، اغلب بازدهی کمتر و پسماند^۳ بالاتری را در مقایسه با PSC های نوع مزومتخلخل از خود نشان می‌دهند که به دلیل وجود عیوب^۴ در ETL و تماس‌های مستقیم بین پروسکایت و لایه FTO^۵ می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

بهینه‌سازی لایه انتقال‌دهنده الکترون به‌طورکلی با ایجاد تغییر در ماده تشکیل‌دهنده آن و یا در مرز فصل مشترک آن با لایه پروسکایت انجام می‌شود. پژوهش‌هایی که تاکنون در این راستا انجام شده است را می‌توان به‌طورکلی به ۵ شاخه: انتخاب بهینه ماده تشکیل‌دهنده ETL، استفاده از روش آلیش‌دهی و یا ایجاد کامپوزیت جهت ارتقای کیفیت ماده تشکیل‌دهنده ETL، اصلاح لایه انتقال‌دهنده الکترون به‌لحاظ ریخت‌شناسی و خواص فیزیکی آن و مهندسی مطلوب فصل مشترک میان ETL و لایه پروسکایت در ساختار PSC های مسطح؛ تفکیک کرد [۷ و ۱۶]. باز ترکیب بار، اغلب در مرز بین لایه پروسکایت و ETL اتفاق می‌افتد. مهندسی فصل مشترک به‌عنوان یک روش مؤثر در افزایش بازدهی سلول‌ها شناخته شده است که تاکنون در انواع مختلفی مانند اضافه نمودن

³ Hysteresis⁴ Defects⁵ Fluorine-Doped Tin Oxide¹ Perovskite Solar Cell² Electron Transport Layer

۲- کارهای آزمایشگاهی

۲-۱- اچ کردن و شستشوی زیرلایه‌ها

زیرلایه‌های FTO به ابعاد مربعی $1/4 \times 1/4$ سانتی‌متر ابتدا توسط پودر روی و محلول اسید کلریدریک رقیق‌شده ی ۲ مولار، به روش شیمیایی اچ شدند. بعدازآن، زیرلایه‌ها در حمام اولتراسونیک به ترتیب در محلول‌های آب صابون، آب دی یونیزه، محلول بسیار رقیق اسید کلریدریک، استون خالص، اتانول خالص و ایزوپروپانول؛ در هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه؛ شستشو یافته و در نهایت پیش از پوشش‌دهی لایه انتقال‌دهنده الکترون و برای تمیز شدن بیشتر سطح، به مدت نیم‌ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند.

۲-۲- پوشش‌دهی لایه‌های نازک و یا بسیار نازک از TiO_2

WO_3 و SnO_2

لایه‌های TiO_2 با استفاده از هدف^۴ فلزی Ti (با خلوص ۹۹٫۵ درصد، قطر دو اینچ، ضخامت ۵ میلی‌متر و از شرکت Loterios ایتالیا) تهیه شدند. در روش کندوپاش، پس از رسانیدن خلأ تا مقدار 6×10^{-4} تور^۵ در محفظه، ورود گازهای آرگون و اکسیژن به ترتیب به عنوان گازهای کار و واکنشی به میزان ۴ sccm و ۲ sccm، توسط دو دستگاه کنترل‌کننده دبی جرمی^۶ (MFC) به صورت جداگانه کنترل شد؛ به طوری که در نهایت فشار کلی گاز داخل محفظه در حین لایه‌نشانی برابر 1.05×10^{-2} تور بود. پیش از انجام لایه‌نشانی (پیش از کنار رفتن شاتر^۷) نیز، سطح هدف به مدت ۱۰ دقیقه پیش، کندوپاش شد. در حین لایه‌نشانی، توان دستگاه برابر ۱۰۰ وات، دمای نگهدارنده زیرلایه به مقدار ۲۰۰ درجه سلسیوس و فاصله زیرلایه‌ها از هدف برابر ۷ سانتی‌متر بود.

در لایه‌نشانی‌های SnO_2 نیز شرایط و پارامترهای لایه‌نشانی کاملاً مشابه با آنچه در مورد TiO_2 گفته شد، کنترل گردید با این تفاوت که در لایه‌نشانی آن از یک هدف سرامیکی SnO_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، قطر ۲ اینچ،

تک‌لایه‌های خودآراییده [۷، ۱۷ و ۱۸]، وارد نمودن ملکول‌های ارگانیکی [۱۹] و اصلاح سطح ETL [۴ و ۲۰] مورد مطالعه قرار گرفته است. اضافه نمودن یک لایه بسیار نازک از برخی نیم‌رساناهای اکسید فلزی شفاف (مانند ZnO ، SrO و MgO) نیز به عنوان یک روش توانمند در بهبود بیرون کشیدن الکترون و کاهش بازترکیب بار، معرفی شده است [۷، ۱۶ و ۲۱]. نمونه‌هایی از استفاده موفقیت‌آمیز این راهبرد در ایجاد صف‌بندی مؤثرتر ترازهای انرژی [۲۵-۲۲]، بسترسازی مناسب جهت تشکیل باکیفیت‌تر لایه پروسکایت [۲۶]، کاهش چگالی حالت‌های تله‌ای [۲۳] و جلوگیری از برهم‌کنش‌های شیمیایی نامطلوب [۲۲] در گزارشات علمی دیده می‌شود.

در پژوهش حاضر، هدف اصلی، بررسی اثر حضور UTL^۱‌هایی با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر از یک نیم‌رسانای اکسید فلزی با شکاف^۲ نواری پهن در فصل مشترک لایه اصلی انتقال‌دهنده الکترون و پروسکایت می‌باشد. این مطالعه، نه تنها یک گزینه مناسب جهت افزایش بازدهی PSC‌ها به شمار می‌آید بلکه در به دست آوردن یک نگرش و درک بهتر و عمیق‌تر از سازوکار انتقال الکترون در این‌گونه از ادوات فتونیک نیز بسیار مفید است. مطالعه این ساختارهای دولایه‌ای برای سه نیم‌رسانای نوع n متداول و پرکاربرد به عنوان انتقال‌دهنده الکترون در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی یعنی TiO_2 ، SnO_2 و WO_3 به صورت یک مجموعه کامل و متناظر با یکدیگر مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد سلول‌های مختلف مبتنی بر آن‌ها مقایسه شد. به منظور مقایسه مطلوب عملکرد ETL‌های مختلف، از روش دقیق، تکرارپذیر و صنعت سازگار (به لحاظ امکان لایه‌نشانی در ابعاد وسیع) کندوپاش^۳ بسامد رادیویی، در انجام لایه‌نشانی آن‌ها استفاده شد. همچنین جهت حصول اطمینان از نتایج، اثر حضور UTL‌های مختلف با دو ضخامت مختلف ۴ و ۱۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، معلوم شد که با به کارگیری مطلوب این‌گونه ساختارهای دولایه‌ای می‌توان مشخصات فتوولتاییکی و عملکرد سلول‌ها را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد.

⁴ Target

⁵ Torr

⁶ Mass Flow Controller

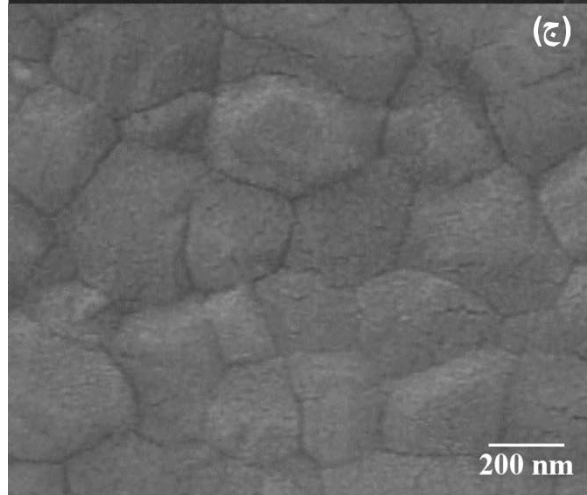
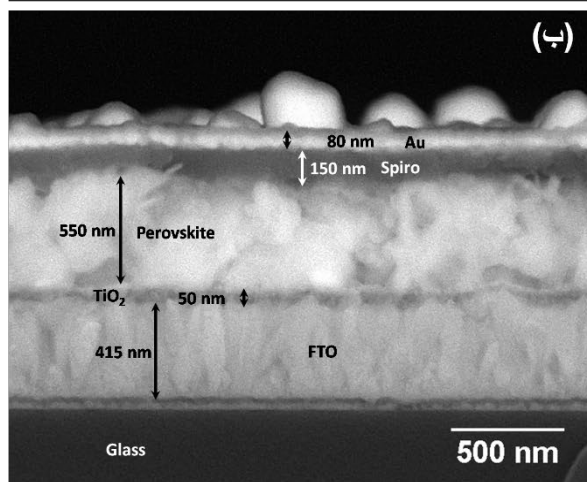
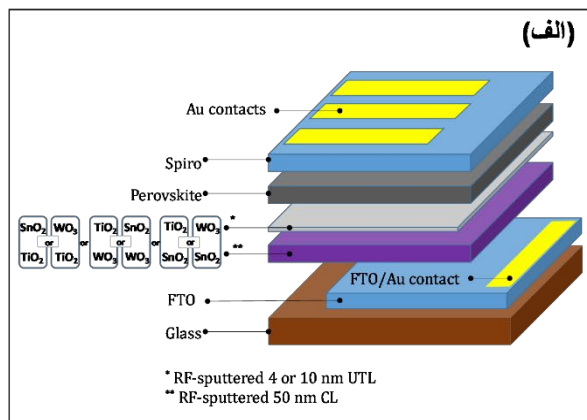
⁷ Shutter

¹ Ultra-Thin Layer

² Gap

³ Sputtering

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FE-SEM) از چندین نمونه‌ی شکل ۲ (الف-ج)، نرخ لایه‌نشانی برای SnO₂، TiO₂ و WO₃ به ترتیب برابر با ۳، ۱۳/۰ و ۱ آنگستروم بر ثانیه به دست آمد. براساس تصاویر برش عرضی معلوم شد که نرخ لایه‌نشانی‌ها مستقل از زیرلایه است.



شکل ۱. (الف) طرح کلی از انواع سلول‌های ساخته شده، (ب) تصویر برش عرضی FE-SEM از یک سلول نوعی و (ج) تصویر از طرف بالا از لایه پروسکایت مورد استفاده در سلول‌ها

ضخامت ۳ میلی‌متر از شرکت Sindhauer Materials GmbH (آلمان) استفاده شد.

لایه‌های WO₃ با استفاده از یک هدف فلزی W (با خلوص ۹۹٫۹۵ درصد، قطر ۲ اینچ، ضخامت ۰٫۵ میلی‌متر از شرکت Plansee آلمان) تهیه شدند. در این پوشش‌دهی‌ها نیز شرایط و پارامترهای لایه‌نشانی، کاملاً مشابه با دو مورد از پیش گفته شده، برقرار شد؛ با این تفاوت که در حین لایه‌نشانی، ورود گازهای آرگون و اکسیژن به میزان یکسان ۴ sccm و فشار کلی گاز داخل محفظه برابر با ۱/۱۸×۱۰^{-۲} تور بود. همه لایه‌نشانی‌ها؛ چه با به‌کارگیری یک هدف فلزی و چه با استفاده از یک هدف سرامیکی اکسید فلزی؛ در حضور فشار جزئی گاز واکنشگر اکسیژن انجام شد تا استوکیومتری لایه‌ها حفظ شده و از تشکیل ساختارهای نامطلوبی مانند SnO، TiO، WO₂ و WO (به جای SnO₂، TiO₂، WO₃) جلوگیری شود.

شکل ۱ (الف)، طرح‌واره‌ای از انواع سلول‌های ساخته شده و مورد مطالعه در این پژوهش با لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی مختلف را نشان می‌دهد. کلیه لایه‌های اکسید فلزی مورد اشاره در بالا، در کمتر از ۱۸ ساعت و پیش از انجام لایه نشانی‌های بعدی، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت‌دهی شده و سپس به آرامی سرد شدند؛ چراکه این دما به‌عنوان یک دمای بهینه‌یافته جهت آنیل نمودن ETL های از نوع SnO₂ [۲۷]، TiO₂ [۲۸ و ۲۹] و یا WO₃ [۳۰] در گزارشات علمی معرفی شده است. عامل مؤثر دیگر، کنترل ضخامت لایه‌های اکسید فلزی انتقال‌دهنده الکترون است که نقش مهمی را در عملکرد سلول ایفاء می‌کند [۱۶]. از آنجا که ضخامت بهینه‌یافته ۵۰ نانومتر برای ETL های اکسید فلزی در سلول‌های با ساختار صفحه‌ای در مقالات معرفی شده است [۲۴ و ۳۱]، تلاش نمودیم تا همین ضخامت را برای لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی اصلی به‌دست آوریم. از سوی دیگر برای لایه‌های بسیار نازک، بهترین اثربخشی برای لایه‌های با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر، گزارش شده است [۷ و ۲۴]. بنابراین، در این پژوهش اثر حضور UTL های ۴ و ۱۰ نانومتری در فصل مشترک، مورد مطالعه قرار گرفت. روش کنترل ضخامت، براساس تنظیم زمان با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای لایه‌نشانی بود. با استفاده از تصاویر برش عرضی

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopes

سپس ۵۰ میکرولیتر از محلول یدید سزیوم CsI (با خلوص ۹۹٫۹۹۹ درصد، Sigma-Aldrich) (۱٫۵ میلی مول) در DMSO (۱ میلی لیتر) در ۹۵۰ میکرولیتر از محلول بالا حل شد. در مرحله بعد، این محلول پروسکایتی سه‌کاتیون بر روی زیرلایه‌های FTO/ETL به روش پوشش‌دهی چرخشی ابتدا در ۱۰۰۰ rpm/10 s و سپس در ۶۰۰۰ rpm/30 s لایه‌نشانی شد.

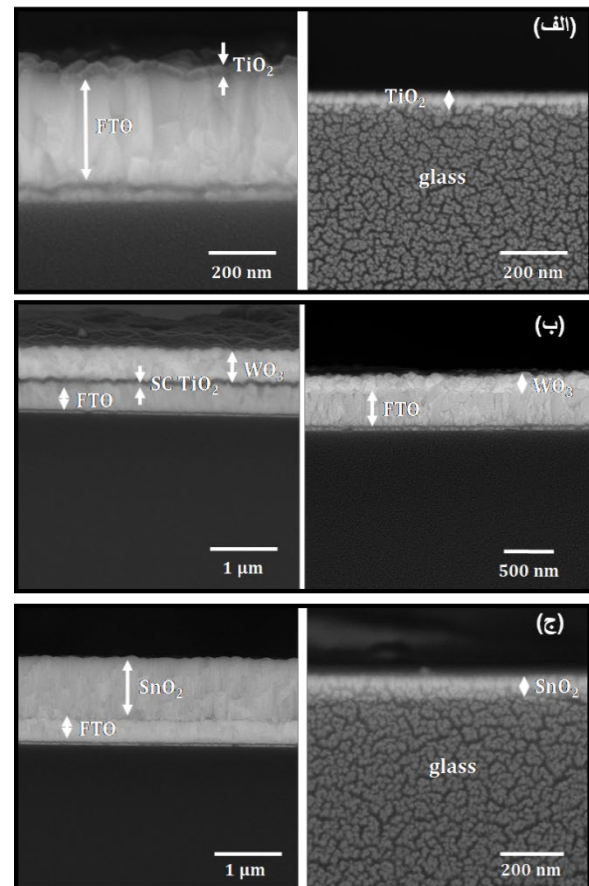
در ۱۵ ثانیه پایانی، ۲۰۰ میکرولیتر از ضد حلال اتیل استات به آرامی بر روی زیرلایه ریخته شد و در نهایت، لایه‌ها بلافاصله در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس بر روی گرمکن به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده شدند.

۲-۴- پوشش‌دهی لایه انتقال‌دهنده حفره و الکتروود طلا

بلافاصله پس از تکمیل حرارت‌دهی پروسکایت، لایه انتقال‌دهنده حفره اسپایرومتد^۱ (۰٫۹۹ درصد) بر روی این ساختار چندلایه، با فرایند پوشش‌دهی چرخشی دیگری در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. محلول مورد استفاده در این مرحله شامل ۷۲٫۳ میلی‌گرم پودر اسپایرومتد در ۱ میلی‌لیتر کلروبنزن بود که با ۱۷٫۵ میکرولیتر از محلول ۵۲۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از نمک لیتیوم بیس (تریفلوئورومتیل-سولفونیل) ایمید (Li-TFSI) (۹۹٫۵ درصد، Sigma-Aldrich) در استونیتریل و ۲۸٫۸ میکرولیتر از ۴-ترشیوبوتیل پیریدین (TBP) (۹۶ درصد، Sigma-Aldrich) آلاینده شده بود. در نهایت، لایه طلا با ضخامت ۸۰ نانومتر به‌عنوان الکتروود مقابل، روی لایه انتقال‌دهنده حفره، تحت خلأ بالا با استفاده از یک دستگاه تبخیر حرارتی DTT (Nano-Structured Coatings Co.) لایه‌نشانی شد.

۲-۵- مشخصه‌یابی‌ها

برای مطالعه ساختار بلوری لایه‌های مختلف از دستگاه پراش پرتوایکس با مدل ASEWARE AW-DX300 با لامپ $\text{CuK}\alpha$ با طول‌موج (۱٫۵۴۰۶) آنگستروم استفاده شد. تصاویر FE-SEM از نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از مدل TESCAN-Mira3 با وضوح بالا تهیه شد. جذب و عبور لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی مختلف ساخته‌شده توسط دستگاه PerkinElmer مدل Lambda 25



شکل ۲. تصاویر برش عرضی نوعی FE-SEM از لایه‌های فشرده (الف) TiO_2 ، (ب) WO_3 و (ج) SnO_2 پوشش‌دهی شده به روش کندوپاش بسامد رادیویی بر روی زیرلایه‌های متنوع، که در کالیبراسیون کنترل ضخامت مورد استفاده قرار گرفت

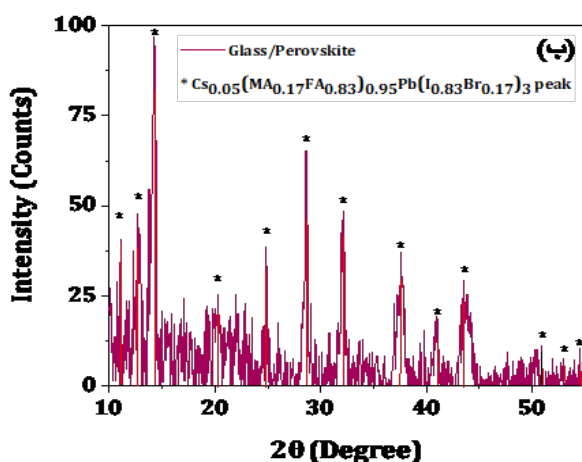
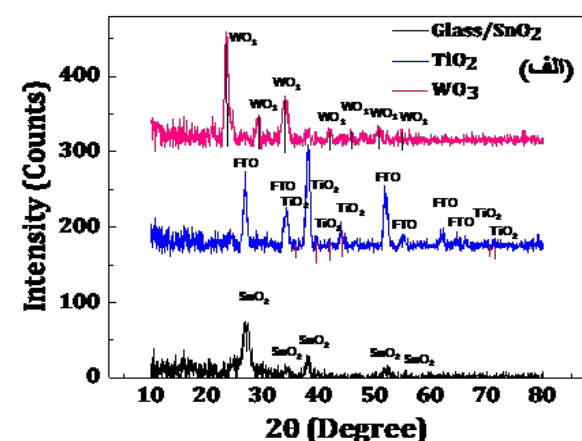
۲-۳- لایه‌نشانی پروسکایت

جهت پوشش‌دهی لایه جاذب نور پروسکایتی با فرمول $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ بر روی لایه‌های ETL، از روش لایه‌نشانی چرخشی تک‌مرحله‌ای استفاده شد. بدین منظور، محلول اولیه با اضافه نمودن فرمامیدینیوم یدید $\text{FAI}(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I})$ (۹۸ درصد، Dyesol) به میزان (۱ میلی مول)، یدید سرب PbI_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، TCI) (۱٫۵ میلی مول)، متیل آمونیوم برمید $\text{MABr}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br})$ (۹۸ درصد، Dyesol) (۱ میلی مول) و برمید سرب PbBr_2 (با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد، IRASOL) (۱٫۵ میلی مول) به دو حلال بدون آب دی‌متیل فرمامید DMF (با خلوص ۹۹٫۵ درصد، Merck) و دی‌متیل سولفوکساید DMSO (با خلوص ۹۹٫۹ درصد، Merck) (ترکیب‌شده با نسبت حجمی ۴:۱، DMF:DMSO) تهیه شد.

^۱ Spiro-OMeTAD

که از انطباق آن‌ها با الگوهای استاندارد (ICSD cards)، ساختار مربوط به لایه‌های مختلف تعیین شد. جدول (۱) پارامترهای به‌دست‌آمده از مشخصه‌یابی XRD را برای لایه‌های مختلف نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در بررسی‌های مربوط به انطباق‌سنجی الگوهای پراش پرتوایکس نمونه‌ها با الگوهای کارت‌های استاندارد، هیچ‌گونه علائمی از تشکیل دیگر ترکیبات مربوط به اکسیدهای فلزی مانند SnO، TiO، WO و یا WO₂ مشاهده نمی‌شود.

شکل ۳ (ب) الگوی پراش پرتوایکس لایه پروسکایت ساخته‌شده را نشان می‌دهد که برای آن، تشکیل ساختار پروسکایتی با فرمول $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ از تطابق با مقالات ثابت می‌شود [۳۲]. این مشخصه‌یابی همراه با تصویر برش عرضی سلول (شکل ۱ (ب)) و تصویر از بالای لایه پروسکایت (شکل ۱ (ج))، کیفیت بالای لایه پروسکایت ساخته‌شده در سلول‌ها را به‌خوبی ثابت می‌کند.



شکل ۳. نمودار نتایج XRD به‌دست‌آمده از (الف) لایه‌های فشرده اکسید فلزی با ضخامت ۵۰ نانومتر و (ب) لایه پروسکایت مورد استفاده در سلول‌های ساخته شده

UV/VIS Spectrometer با تابش پرتو در محدوده طول‌موج ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر ثبت شد. آنالیز مت-شاتکی^۱ از لایه‌های اصلی انتقال‌دهنده الکترونی TiO₂، SnO₂ و WO₃، در یک سلول از جنس کوارتز و در داخل محلول ۰/۵ مول بر لیتر از نمک سولفات سدیم (Na₂SO₄) حل‌شده در آب (با pH برابر ۶) و با ترکیبی از سه الکتروود مختلف، توسط دستگاه Metrohm-Autolab Potentiostat انجام شد. الکتروودهای کار، مرجع و شمارنده در این اندازه‌گیری به‌ترتیب: لایه اکسید فلزی/FTO، Ag/AgCl (۳ مول بر کیلوگرم KCl) و پلاتین (Pt) بودند. اسکن با بسامد سیگنال ۱۰۰۰ هرتز و سرعت ۵۰ mV/s در تاریکی انجام شد. منحنی‌های J-V سلول‌ها با استفاده از یک دستگاه Sharif Solar SIM-1000 کالیبره‌شده توسط یک فتودیود تورلنز (Thorlabs Photodiode) تحت تابش نور شبیه‌سازی شده با خورشید به مقدار ۱/۵ AM (100 mW/cm²) گرفته شد. نمودارهای J-V با سرعت اسکن ۵ mV s⁻¹ توسط یک دستگاه اندازه‌گیری (Keithley 2400) ثبت شد. این اندازه‌گیری‌ها با ماسک نمودن سطح فعال سلول‌ها با یک ناحیه باز به مساحت ۰/۰۹ سانتی متر مربع صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پراش پرتوایکس

نتایج مشخصه‌یابی XRD از لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی مختلف ساخته شده یعنی SnO₂، WO₃ و TiO₂ لایه‌نشانی شده، در شکل ۳ (الف) گزارش شده است. هرچند کلیه لایه‌های مورد بررسی در این شکل دارای ضخامت ۵۰ نانومتر می‌باشند، اما با توجه به آنکه شرایط لایه‌نشانی به روش کندوپاش در مورد ضخامت‌های کمتر از ۱۰ نانومتر نیز به‌صورت یکسان حفظ می‌شود، این ساختار به لایه‌های بسیار نازک مورد بررسی در این پژوهش با ضخامت‌های کمتر از ۱۰ نانومتر نیز نسبت داده می‌شود.

داده‌های XRD^۲ برای لایه‌های مختلف با نرم‌افزار X'Pert Pro MPD مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت

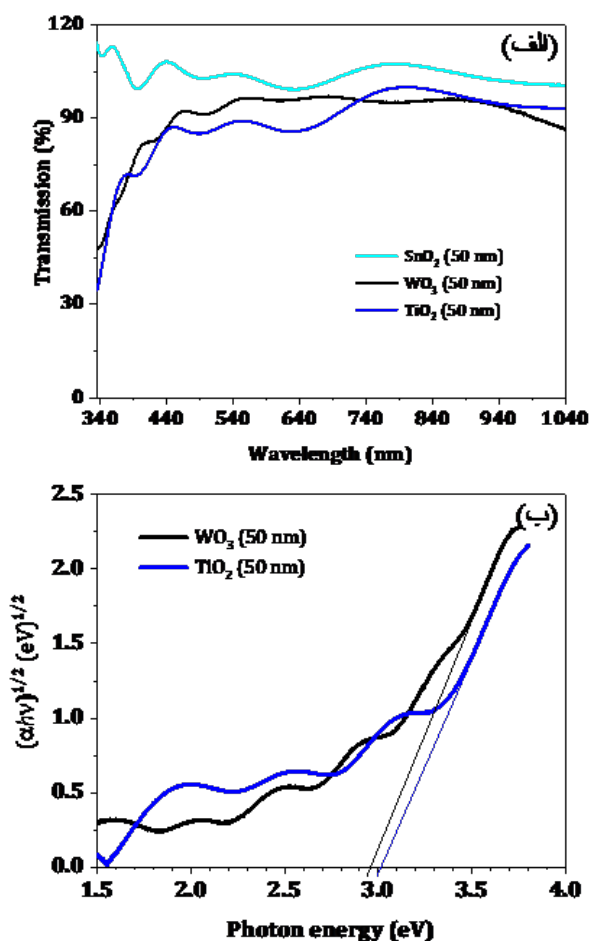
^۱ Mott-Schottky Analysis

^۲ X-Ray Diffraction

جدول ۱. پارامترها و نتایج به دست آمده از مشخصه‌یابی XRD لایه‌های اکسید فلزی پوشش‌یافته به روش کندوپاش بسامد رادیویی

کد مرجع	شبکه بلوری	نام ICSD	نام معدنی	زاویه پرتو X	فرمول شیمیایی
۰۱-۰۷۷-۰۴۴۷	تتراگونال	Tin Oxide	Cassiterite, Syn	۰٫۲°	SnO ₂
۰۱-۰۸۸-۱۱۷۵	تتراگونال	Titanium Oxide	Rutile-Synthetic	۰٫۹°	TiO ₂
۰۰-۰۰۵-۰۳۶۳	مونوکلینیک	Tungsten Oxide	...	۰٫۲°	WO ₃

۳-۲- طیف‌سنجی ماوراء بنفش مرئی^۱ (UV-vis)



شکل ۴. طیف‌های UV-vis عبوری از لایه‌های اکسید فلزی متفاوت پوشش‌دهی شده و (ب) گاف‌های نواری سنجیده برای آنها

۳-۳- آنالیز مت-شاتکی

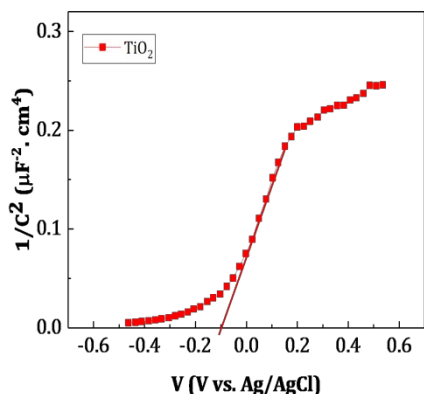
شکل ۵ نمودارهای آزمون مت-شاتکی مربوط به لایه‌های اکسید فلزی SnO₂، TiO₂ و WO₃ به ضخامت ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. در این نمودارها شیب مثبت منحنی، نشان‌دهنده نوع n بودن نیم‌رسانای موردبررسی می‌باشد. مقادیر

شکل ۴ (الف)، طیف عبور ماوراء بنفش مرئی مربوط به لایه‌های اکسید فلزی مختلف موردبررسی با ضخامت ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود کلیه منحنی‌های عبوری در این نمودار، چندین قله پی‌درپی از خود نشان می‌دهند که اثباتی بر یکنواخت بودن ETL‌های لایه‌نشانی شده است [۳۳]. از سوی دیگر، شفافیت بالای ۸۰ درصد در کل ناحیه مرئی برای این لایه‌های اکسید فلزی، نشان‌دهنده مطلوب بودن استفاده از آنها به‌عنوان انتقال‌دهنده الکترون جهت فراهم کردن امکان جذب کافی در پروسکایت می‌باشد [۳۴]. استفاده دیگری که از طیف عبوری لایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی اصلی می‌شود، محاسبه گاف نواری آنها، براساس فرمول تاوک به صورت رابطه (۱) می‌باشد (شکل ۴ (ب)):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

که در آن برای گذارهای مجاز غیرمستقیم $m=2$ بوده و برای گذارهای مجاز مستقیم $m=0.5$ است. براساس مقالات، گاف انرژی برای لایه‌های نازک از هر دو نوع WO₃ [۳۵] و TiO₂ [۳۶ و ۳۷] به صورت مجاز غیرمستقیم در نظر گرفته می‌شود. شایان ذکر است که محاسبه گاف نواری برای WO₃ و TiO₂ به صورت مجاز مستقیم نیز انجام گرفت؛ اما مقادیری به‌دور از انتظار براساس آن حاصل شد. در مورد لایه‌های SnO₂، از آنجاکه براساس داده‌های طیف عبوری، به نظر می‌آید مد بازتابی بر مد عبوری آن غالب می‌باشد، گاف نواری برای این‌گونه از لایه‌ها محاسبه نشده است.

¹ Ultraviolet-Visible Spectroscopy



شکل ۵. نمودارهای آنالیز مت-شاتکی از لایه‌های اکسید فلزی پوشش‌دهی شده بر زیرلایه FTO

جدول (۲) مقادیر محاسبه‌شده لبه‌های انرژی براساس نتایج طیف ماوراء بنفش مرئی و مت-شاتکی را نشان می‌دهد که از آن برای ترسیم صف‌بندی ترازهای انرژی در سلول استفاده شده است. به‌علاوه مقادیر محاسبه‌شده برای N_D و V_{fb} به همراه مقادیر ورودی ϵ_r و N_c در محاسبات مت-شاتکی در جدول (۳) ارائه شده‌اند.

جدول ۲. مقادیر لبه‌های انرژی سنجیده براساس نتایج مت-شاتکی و UV-Vis برای لایه‌های فشرده اکسید فلزی پوشش‌یافته به روش کندوپاش بسامد رادیویی

لایه نازک	E_c (eV)	E_g (eV)	E_v (eV)
TiO ₂	-۴٫۹۴	۳٫۰۱	-۷٫۹۵
SnO ₂	-۴٫۶۹	۳٫۵۰*	-۸٫۱۹
WO ₃	-۴٫۵۹	۲٫۹۲	-۷٫۵۱

* براساس مرجع [۲۷]

جدول ۳. مقادیر به‌کاررفته برای پارامترهای ورودی و محاسبه‌شده براساس فرمول‌ها در اندازه‌گیری‌های مت-شاتکی

لایه	N_D (cm ⁻³)	V_{fb} (eV)	ϵ_r	N_c (cm ⁻³)
TiO ₂	$1,88 \times 10^{18}$ (exp)*	-۴٫۷۹ (exp)	۳۱ [۳۹]	$6,67 \times 10^{20}$ [۴۰]
SnO ₂	$2,42 \times 10^{19}$ (exp)	-۴٫۷۴ (exp)	۷٫۲۵ [۴۱]	$3,61 \times 10^{18}$ [۴۲]
WO ₃	$3,68 \times 10^{19}$ (exp)	-۴٫۶۰ (exp)	۵٫۷۶ [۴۳]	$1,96 \times 10^{19}$ [۴۴]

* به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی مت-شاتکی

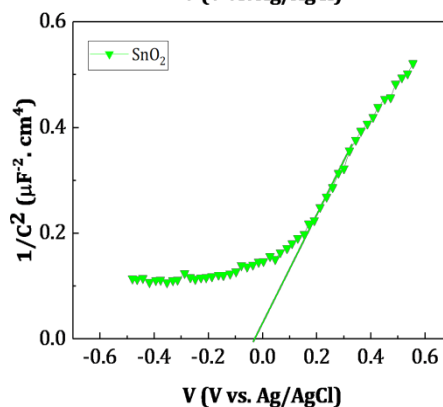
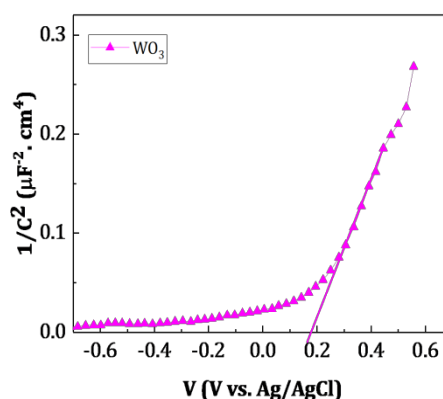
N_D و V_{fb} با استفاده از معادله مت-شاتکی در رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$1/C^2 = 2 / (\epsilon_0 \epsilon_r e N_D) (V - V_{fb} - kT/e) \quad (2)$$

که در آن N_D ، e ، ϵ_0 ، ϵ_r و V_{fb} به ترتیب غلظت حامل‌های بار، بار الکترون، گذردهی خلأ، ثابت دی‌الکتریک نیم‌رسانا، پتانسیل سطح فرمی و پتانسیل اعمال‌شده را نشان می‌دهند [۳۸]. براساس شیب و طول از مبدأ خط برازش‌شده با قسمت خطی نمودارها (شکل ۵) می‌توان به ترتیب N_D و موقعیت سطح فرمی (V_{fb}) (بسته به مرجع Ag/AgCl) را به‌دست آورد. سپس با استفاده از رابطه (۳):

$$E_c = V_{fb} + kT \ln(N_D/N_c) \quad (3)$$

که در آن N_c چگالی حالت‌های انرژی در نوار ظرفیت می‌باشد، می‌توان مقدار کمینه نوار رسانش E_c را برای لایه‌های مختلف محاسبه کرد. سپس با داشتن مقدار E_c و مقدار گاف نواری که براساس داده‌های UV-Vis برای لایه‌ها محاسبه شد، مقدار بیشینه نوار ظرفیت E_v نیز محاسبه می‌شود.

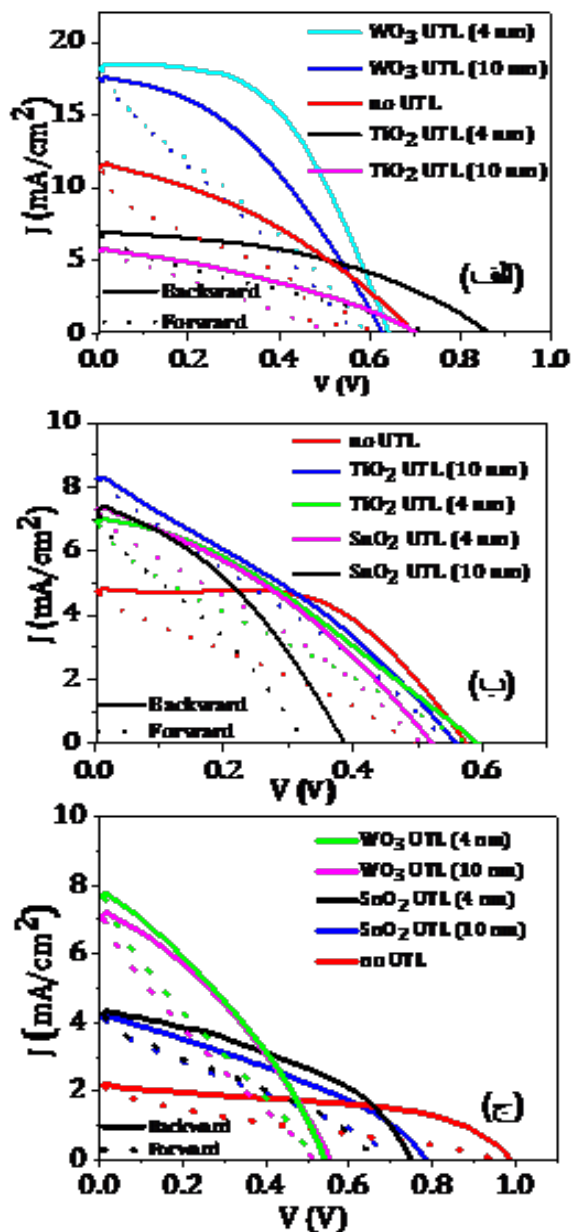


۳-۴- مطالعه مشخصه‌یابی‌های فتوولتاییکی سلول‌ها

نمودار مشخصه‌یابی J-V ی سلول‌های ممتاز (شامپیون) مورد مقایسه در شکل ۶ (الف-ج) ارائه شده است. همچنین به منظور مقایسه بیشتر، پارامترهای فتوولتاییکی این سلول‌ها در جدول (۴) نشان داده شده است. از آنجایی که همواره بازدهی‌ها در حالت اسکن معکوس بالاتر از اسکن مستقیم است، بازدهی‌های ارائه شده و مورد بررسی، مربوط به اسکن معکوس می‌باشد. در شکل می‌بینیم که به کارگیری ساختارهای دولایه‌ای SnO_2 - TiO_2 -CL/ WO_3 -UTL، TiO_2 -CL/ SnO_2 -UTL و CL/WO_3 -UTL موجب افزایش مطلوب بازدهی می‌شود و به وارونه به کارگیری ساختارهای معکوس یعنی دولایه‌ای‌های WO_3 - SnO_2 -CL/ TiO_2 -UTL، SnO_2 -CL/ TiO_2 -UTL و WO_3 -CL/ TiO_2 -UTL، اثر نامطلوب کاهش بازدهی را نشان می‌دهند. همچنین دیده می‌شود که در همه موارد UTL‌های با ضخامت کمتر (۴ نانومتر)، اثربخشی بیشتری بر افزایش بازدهی نسبت به UTL‌های با ضخامت بیشتر (۱۰ نانومتر) داشته‌اند. به علاوه مشاهده می‌شود که با اضافه شدن UTL‌های WO_3 بر روی لایه‌های فشرده ۵۰ نانومتری (از جنس SnO_2 یا TiO_2)، هرچند V_{oc} کاهش می‌یابد، اما J_{sc} به قدری افزایش می‌یابد که در مجموع، شاهد افزایش بازدهی در سلول هستیم.

نتایج به دست آمده از به کارگیری این ساختارهای دولایه‌ای که به صورت ایجاد اثرات مطلوب بر افزایش بازدهی و یا اثرات نامطلوب کاهش بازدهی مشاهده شد، به خوبی بر اساس صف بندی نوارهای انرژی، قابل تحلیل است. شکل ۷ (الف)، نمایی از لبه‌های انرژی محاسبه شده برای لایه‌های اکسید فلزی را بر اساس نتایج مت-شاتکی و طیف‌سنجی ماوراء بنفش مرئی (جدول ۲) نشان می‌دهد. با بررسی کلیه حالت‌های مربوط به افزایش بازدهی با اضافه شدن لایه بسیار نازک اکسید فلزی و همین‌طور حالت‌های کاهش بازدهی، ارتباط کامل آن‌ها با نحوه صف بندی ترازهای انرژی ثابت می‌شود. از این مطالعه درمی‌یابیم که هرگاه مقدار کمینه نوار رسانش^۱ (CBM) لایه بسیار نازک، مابین مقادیر مربوط به آن برای لایه پروسکایت و لایه فشرده اکسید فلزی انتقال‌دهنده الکترونی اصلی ۵۰ نانومتری قرار گیرد (شکل ۷ (ب))،

الکترون‌های نورالقایی، سد انرژی کوتاه‌تری را در مقابل خود یافته و در نتیجه به‌طور روان‌تری به الکترود انتهایی FTO منتقل می‌شوند [۲۸]. به این ترتیب با کمتر شدن تجمع بار، باز ترکیب کاهش یافته و در نهایت بازدهی سلول افزایش می‌یابد [۴۵]. بالعکس در مواردی که صف بندی ترازهای انرژی به گونه‌ای باشد که مقدار کمینه نوار رسانش لایه بسیار نازک، کمتر از مقدار کمینه نوار رسانش لایه فشرده داشته باشد (شکل ۷ (ج))، سدی در مقابل انتقال الکترون به وجود آمده و احتمال باز ترکیب بار بیشتر می‌شود [۴۶].

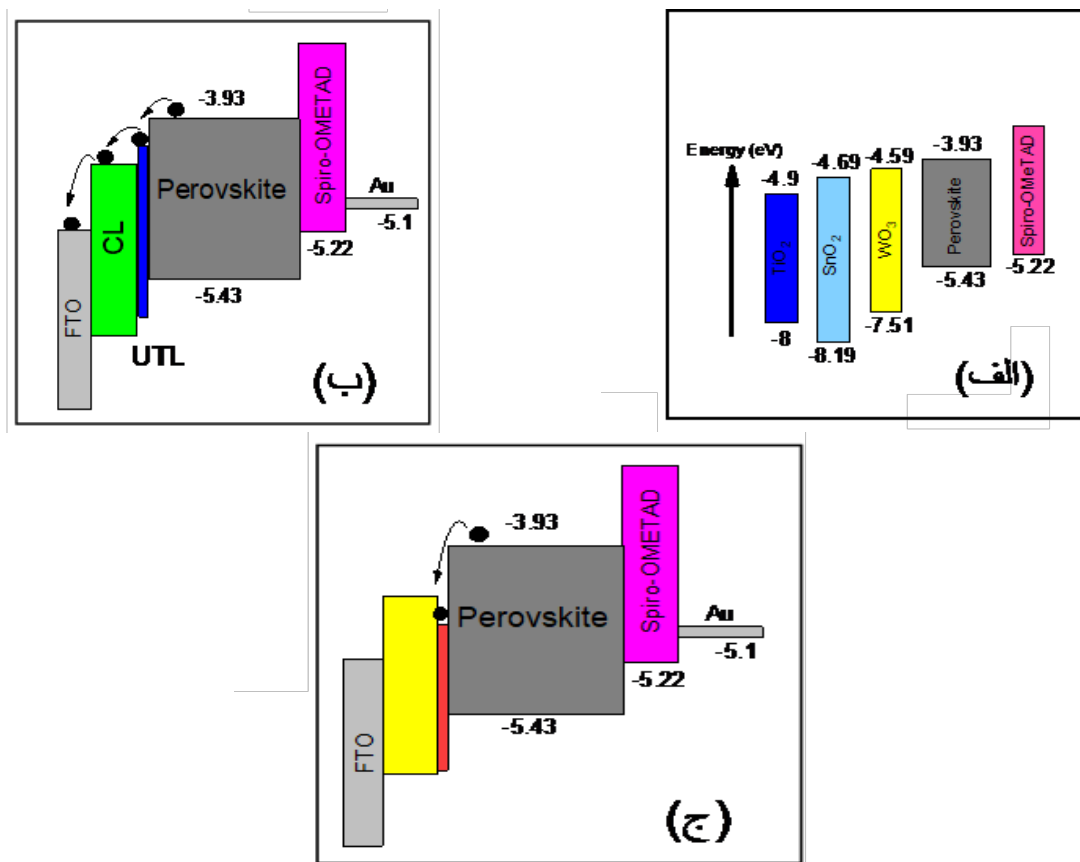


شکل ۶. مقایسه عملکرد فتوولتاییکی مربوط به سلول‌های شامپیون بر پایه (الف) SnO_2 و (ب) WO_3 و (ج) TiO_2

¹ Conduction Band Minimum

جدول ۴. پارامترهای فتولتاییکی PSC‌های شامپیون در حالت اسکن معکوس

لایه اصلی	UTL	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
SnO ₂	WO ₃ (۴ nm)	۱۸٫۰۳	۰٫۶۴	۰٫۵۳	۶٫۱۰
	WO ₃ (۱۰ nm)	۱۷٫۴۶	۰٫۶۳	۰٫۴۰	۴٫۴۵
	فاقد UTL	۱۱٫۳۶	۰٫۷۰	۰٫۳۶	۲٫۹۰
	TiO ₂ (۴ nm)	۶٫۷۰	۰٫۸۶	۰٫۴۵	۲٫۵۷
	TiO ₂ (۱۰ nm)	۵٫۶۳	۰٫۷۰	۰٫۳۶	۱٫۴۱
WO ₃	فاقد UTL	۴٫۶۷	۰٫۵۷	۰٫۵۹	۱٫۵۷
	TiO ₂ (۱۰ nm)	۸٫۲۱	۰٫۵۶	۰٫۳۲	۱٫۴۷
	TiO ₂ (۴ nm)	۶٫۸۰	۰٫۵۷	۰٫۳۵	۱٫۳۷
	SnO ₂ (۴ nm)	۷٫۲۰	۰٫۵۲	۰٫۳۶	۱٫۳۳
	SnO ₂ (۱۰ nm)	۷٫۲۳	۰٫۳۹	۰٫۳۸	۱٫۰۶
TiO ₂	WO ₃ (۴ nm)	۷٫۶۲	۰٫۵۴	۰٫۳۴	۱٫۳۹
	WO ₃ (۱۰ nm)	۷٫۰۱	۰٫۵۵	۰٫۳۵	۱٫۳۶
	SnO ₂ (۴ nm)	۴٫۲۰	۰٫۷۵	۰٫۴۳	۱٫۳۴
	SnO ₂ (۱۰ nm)	۴٫۱۱	۰٫۷۹	۰٫۳۴	۱٫۱۲
	فاقد UTL	۲٫۱۴	۰٫۹۹	۰٫۵۱	۱٫۰۸



شکل ۷. نمودارهای طرح کلی از (الف) جایگاه سکوی انرژی لایه‌های مختلف سلول در مقایسه با یکدیگر و نحوه‌ی صاف‌بندی، (ب) مطلوب و (ج) نامطلوب نوارهای انرژی با اضافه شدن لایه بسیار نازک اکسید فلزی

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- Farzan, H., "The study of thermostat impact on energy consumption in a residential building by using TRNSYS", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 6, (2019), 15-20. <https://dx.doi.org/10.30501/JREE.2019.95531>
- Torknik, F. S., Choi, G. M., Maghsoudipour, A., Kianpour Rad, M., "Nanostructuring platinum nanoparticles on Ni/Ce0.8Gd0.2O2-δ anode for low temperature solid oxide fuel cell via single-step infiltration: A case study", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 4, (2018), 45-51. <https://dx.doi.org/10.30501/ACP.2018.90833>
- Web., Available at: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Ke, W., Fang, G., Wan, J., Tao, H., Liu, Q., Xiong, L., Qin, P., Wang, J., Lei, H., Yang, G., Qin, M., Zhao, X., Yan, Y., "Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells", *Nature Communications*, Vol. 6, (2015), 6700-6706. <https://doi.org/10.1038/ncomms7700>
- Liu, H., Huang, Z., Wei, S., Zheng, L., Xiao, L., Gong, Q., "Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells", *Nanoscale*, Vol. 8, (2016), 6209-6221. <https://doi.org/10.1039/C5NR05207F>
- Salehi, A., Sadrnezhad, S., "Comparison of carbon nitride nanosheets synthesized by thermal and ultrasonic thermal (combined) methods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 1-7. (In Farsi). <https://dx.doi.org/10.30501/JAMT.2020.93224>
- Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., Fang, G., "Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, (2016), 3970-3990. <https://doi.org/10.1039/C5TA09011C>
- Eslami Afrooz, I., Chuan Ching, D. L., "Effect of novel swirl distributor plate on hydrodynamics of fluidized bed gasifier", *International Journal of Engineering*, Vol. 32, (2019), 1358-1365. <https://dx.doi.org/10.5829/IJE.2019.32.10A.04>
- Li, X., Bi, D., Yi, C., Décoppet, J. -D., Luo, J., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M., "A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells", *Science*, Vol. 353, (2016), 58-62. <https://science.sciencemag.org/content/353/6294/58>
- Chen, W., Wu, Y., Yue, Y., Liu, J., Zhang, W., Yang, X., Chen, H., Bi, E., Islam, A., Grätzel, M., Han, L., "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers", *Science*, Vol. 35, (2015), 944-948. <https://science.sciencemag.org/content/350/6263/944>
- Jiang, Q., Zhang, L., Wang, H., Yang, X., Meng, J., Liu, H., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X., You, J., "Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC (NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells", *Nature Energy*, Vol. 2, (2017), 16177. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.177>
- Tan, H., Jain, A., Voznyy, O., Lan, X., De Arquer, F. P. G., Fan, J. Z., Quintero-Bermudez, R., Yuan, M., Zhang, B., Zhao, Y., Fan, F., Li, P., Na Quan, L., Zhao, Y., Lu, Z. -H., Yang, Z., Hoogland, S., Sargent, E. H., "Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation", *Science*, Vol. 355, (2017), 722-726. <https://science.sciencemag.org/content/355/6326/722>
- Wu, Y., Yang, X., Chen, W., Yue, Y., Cai, M., Xie, F., Bi, E., Islam, A., Han, L., "Perovskite solar cells with 18.21 % efficiency and area over 1 cm² fabricated by heterojunction engineering", *Nature Energy*, Vol. 1, (2016), 16148. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.148>
- Choi, J., Song, S., Hörantner, M. T., Snaith, H. J., Park, T., "Well-defined nanostructured, single-crystalline TiO₂ electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells", *ACS Nano*, Vol. 10, (2016), 6029-6036. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01575>
- Edri, E., Kirmayer, S., Henning, A., Mukhopadhyay, S., Gartsman, K., Rosenwaks, Y., Hodes, G., Cahen, D., "Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor)", *Nano Letters*, Vol. 14, (2014), 1000-1004. <https://doi.org/10.1021/nl404454h>

دولایه‌های انتقال‌دهنده الکترونی TiO₂/SnO₂، TiO₂/WO₃ و SnO₂/WO₃ به‌طور جداگانه در ساختار سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به‌کار برده شدند. این‌گونه لایه‌های کامپوزیتی می‌تواند فواید مربوط به هر دو لایه را در خود جمع کرده و به‌این‌ترتیب کاربرد وسیع‌تری را در ادوات فتوولتاییکی از خود نشان دهد. ساختارهای از نوع TiO₂/SnO₂-UTL، TiO₂/WO₃-UTL و SnO₂/WO₃-UTL به همراه جاذب پروسکایت، ساختار نوارهای انرژی مؤثرتری را نسبت به حالت بهینه‌نیافته ایجاد می‌کند که با جلوگیری از جمع و بازترکیب بار در فصل مشترک، منجر به افزایش بازدهی سلول می‌شود. برخلاف آن، برای دولایه‌های با ساختار معکوس یعنی SnO₂/TiO₂-UTL، WO₃/TiO₂-UTL و WO₃/SnO₂-UTL شاهد کاهش بازدهی در سلول‌ها بودیم که تصدیقی بر سهم عمده صف‌بندی ترازهای انرژی در این بهینه‌سازی عملکرد سلول‌هاست. بهترین عملکرد در این پژوهش برای سلول‌های برپایه SnO₂ CL/WO₃ (۴ نانومتر) مشاهده شد که با به‌کارگیری این ساختارها به بازدهی بالاتر از ۶ درصد برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی صفحه‌ای دست یافتیم. همچنین نشان داده شد که UTL‌های با ضخامت کمتر، در بهبود بخشی به عملکرد PSC‌ها مؤثرتر بوده‌اند. نتایج مربوط به این پژوهش نشان می‌دهد که با به‌کارگیری یک روش ساده در مهندسی فصل مشترک می‌توان به ادوات فتوولتاییکی بهینه‌یافته باقابلیت بسیار بالاتری دست یافت.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل فراهم کردن امکانات لازم جهت انجام لایه‌نشانی‌ها با روش کندوپاش بسامد رادیویی، از آزمایشگاه پوشش‌های نانو ساختار دانشگاه صنعتی شریف برای مساعدتی که در به انجام رسانیدن لایه‌نشانی‌ها و آزمون‌های مشخصه‌یابی داشته‌اند و همچنین از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری ایران برای تأمین بخشی از بودجه لازم در انجام این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

31. Noh, M. F. M., Teh, C. H., Daik, R., Lim, E. L., Yap, C. C., Ibrahim, M. A., Ludin, M. A., Yusoff, A. R. B. M., Jang, J., Teridi, M. A. M., "The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 6, (2018), 682-712. <https://doi.org/10.1039/C7TC04649A>
32. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency", *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, (2016), 1989-1997. <https://dx.doi.org/10.1039/C5EE03874J>
33. Swanepoel, R., "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 17, (1984), 896. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3735/17/10/023/meta>
34. Wang, K., Shi, Y., Dong, Q., Li, Y., Wang, S., Yu, X., Wu, M., Ma, T., "Low-temperature and solution-processed amorphous WO_x as electron-selective layer for perovskite solar cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, (2015), 755-759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00010>
35. Ganbavle, V., Agawane, G., Moholkar, A., Kim, J., Rajpure, K., "Structural, optical, electrical, and dielectric properties of the spray-deposited WO₃ thin films", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23, (2014), 1204-1213. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0873-3>
36. Lim, S., Huang, N. M., Lim, H. N., Mazhar, M., "Surface modification of aerosol-assisted CVD produced TiO₂ thin film for dye sensitised solar cell", *International Journal of Photoenergy*, (2014). <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/586707>
37. Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M., Cab, C., de Coss, R. d., Oskam, G., "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, Vol. 19, (2008), 145605. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/14/145605/meta>
38. Li J., Wu, N., "Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review", *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, (2015), 1360-1384. <https://doi.org/10.1039/C4CY00974F>
39. Berberich, L., Bell, M., "The dielectric properties of the rutile form of TiO₂", *Journal of Applied Physics*, Vol. 11, (1940), 681-692. <https://doi.org/10.1063/1.1712721>
40. Kormann, C., Bahemann, D. W., Hoffmann, M. R., "Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, (1988), 5196-5201. <https://doi.org/10.1021/j100329a027>
41. Yıldırım, M. A., Yıldırım, S. T., Sakar, E. F., Ateş, A., "Synthesis, characterization and dielectric properties of SnO₂ thin films", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 133, (2014), 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.035>
42. Button, K. J., Fonstad, C. G., Dreybrodt, W., "Determination of the electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance", *Physical Review B*, Vol. 4, (1971), 4539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.4539>
43. Paliwal, A., Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V., "Optical properties of WO₃ thin films using surface plasmon resonance technique", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, (2014), 043104. <https://doi.org/10.1063/1.4862962>
44. Berak J. M., Sienko, M., "Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 2, (1970), 109-133. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90040-X)
45. Roh, S. -J., Mane, R. S., Min, S. -K., Lee, W. -J., Lokhande, C., Han, S. -H., "Achievement of 4.51 % conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 89, (2006), 253512. <https://doi.org/10.1063/1.2410240>
46. Minemoto T., Murata, M., "Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 133, (2015), 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.036>
47. Mohammadian-Sarcheshmeh, H., Mazloun-Ardakani, M., "Recent advancements in compact layer development for perovskite solar cells", *Heliyon*, Vol. 4, (2018), 00912. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00912>
48. Abrusci, A., Stranks, S. D., Docampo, P., Yip, H. -L., Jen, A. K. -Y., Snaith, H. J., "High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers", *Nano Letters*, Vol. 13, (2013), 3124-3128. <https://doi.org/10.1021/nl401044q>
49. Wojciechowski, K., Stranks, S. D., Abate, A., Sadoughi, G., Sadhanala, A., Kopidakis, N., Rumbles, G., Li, C. -Z., Friend, R. H., Jen, A. K. -Y., Snaith, H. J., "Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells", *ACS Nano*, Vol. 8, (2014), 12701-12709. <https://doi.org/10.1021/nn505723h>
50. Yang, D., Zhou, X., Yang, R., Yang, Z., Yu, W., Wang, X., Li, C., Liu, Z. (F.), Chang, R. P. H., "Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells", *Energy & Environmental Science*, Vol. 9, (2016), 3071-3078. <https://doi.org/10.1039/C6EE02139E>
51. Li, Y., Zhu, J., Huang, Y., Liu, F., Lv, M., Chen, S., Hu, L., Tang, J., Yao, J., Dai, S., "Mesoporous SnO₂ nanoparticle films as electron-transporting material in perovskite solar cells", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 28424-28429. <https://doi.org/10.1039/C5RA01540E>
52. Osali, S., Esfahani, H., Karami, H. R., "Photoluminescence and IR properties of Al doped ZnO nanofibers." *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 9-17. (In Farsi). <https://dx.doi.org/10.30501/JAMT.2020.104190>
53. Kulkarni, A., Jena, A. K., Chen, H. -W., Sanehira, Y., Ikegami, M., Miyasaka, T., "Revealing and reducing the possible recombination loss within TiO₂ compact layer by incorporating MgO layer in perovskite solar cells", *Solar Energy*, Vol. 136, (2016), 379-384. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.07.019>
54. Lu, H., Tian, W., Gu, B., Zhu, Y., Li, L., "TiO₂ electron transport bilayer for highly efficient planar perovskite solar cell", *Small*, Vol. 13, (2017), 1701535. <https://doi.org/10.1002/smll.201701535>
55. Xu, X., Zhang, H., Shi, J., Dong, J., Luo, Y., Li, D., Meng, Q., "Highly efficient planar perovskite solar cells with a TiO₂/ZnO electron transport bilayer", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, (2015), 19288-19293. <https://doi.org/10.1039/C5TA04239A>
56. Otoufi, M. K., Ranjbar, M., Kermanpur, A., Taghavinia, N., Minbashi, M., Forouzandeh, M., Ebadi, F., "Enhanced performance of planar perovskite solar cells using TiO₂/SnO₂ and TiO₂/WO₃ bilayer structures: Roles of the interfacial layers", *Solar Energy*, Vol. 208, (2020), 697-707. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.035>
57. Kogo, A., Ikegami, M., Miyasaka, T., "A SnO_x-brookite TiO₂ bilayer electron collector for hysteresis-less high efficiency plastic perovskite solar cells fabricated at low process temperature", *Chemical Communications*, (2016). <https://doi.org/10.1039/C6CC02589G>
58. Qiu, L., Liu, Z., Ono, L. K., Jiang, Y., Son, D. Y., Hawash, Z., He, S., Qi, Y., "Scalable fabrication of stable high efficiency perovskite solar cells and modules utilizing room temperature sputtered SnO₂ electron transport layer", *Advanced Functional Materials*, (2018), 1806779. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806779>
59. Huang, X., Hu, Z., Xu, J., Wang, P., Wang, L., Zhang, J., Zhu, Y., "Low-temperature processed SnO₂ compact layer by incorporating TiO₂ layer toward efficient planar heterojunction perovskite solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 164, (2017), 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.010>
60. Lu, G., He, F., Pang, S., Yang, H., Chen, D., Chang, J., Lin, Z., Zhang, J., Zhang, C., "A PCBM-modified TiO₂ blocking layer towards efficient perovskite solar cells", *International Journal of Photoenergy*, (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/2562968>
61. Eze, V. O., Seike, Y., Mori, T., "Efficient planar perovskite solar cells using solution-processed amorphous WO_x/fullerene C60 as electron extraction layers", *Organic Electronics*, Vol. 46, (2017), 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.04.024>



مقاله کامل پژوهشی

بهینه‌سازی حذف نیترات از محلول‌های آبی به کمک زئولیت سلسله مراتبی ZSM اصلاح شده با آمین با استفاده از روش سطح پاسخ

سمیرا صالحی^۱، سید مجتبی حسینی‌فرد^{۲*}

^۱گروه بهداشت، ایمنی و محیط زیست، شرکت پتروپارس، تهران، تهران، ایران
^۲استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

چکیده در این تحقیق، زئولیت سلسله مراتبی ZSM، تهیه و به منظور استفاده در حذف یون نیترات، به وسیله تترا اتیلن پنتا آمین، اصلاح شد. ویژگیهای ساختاری جاذب‌های سنتز شده، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و تجزیه و تحلیل جذب-واجذب N₂، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زئولیت سلسله مراتبی اصلاح شده با تترا اتیلن پنتا آمین، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت سلسله مراتبی اصلاح نشده در حذف یون نیترات دارد. ظرفیت جذب بالاتر زئولیت آمین‌دار شده، به دلیل حضور گروه‌های آمینی تترا اتیلن پنتا آمین است که منجر به افزایش سایت‌های فعال جاذب و برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و آنیون‌های نیترات می‌شود. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD)، در ۲۲ آزمایش و ۵ سطح، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. مقادیر بهینه برای بیشینه ظرفیت حذف، غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، مقدار ۰/۰۰۵ گرم جاذب، زمان ۲۵ دقیقه و pH=۴ به دست آمد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۲/۱۳
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۱۳
پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۱۲

کلیدواژه‌ها:

زئولیت،
تترا اتیلن پنتا آمین،
نیترات،
جذب،
روش سطح پاسخ



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>

URL: http://www.jamt.ir/article_126422.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 13-23

Optimization of Nitrate Removal from Aqueous Solutions with ZSM Hierarchical Zeolite Modified with Amine Using Response Surface Method

Samira Salehi¹, Mojtaba Hosseinfard^{2*}

¹ Department of Health, Safety and Environment, Petropars Company, Tehran, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Energy, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-05-02
Revised in revised form: 2020-06-02
Accepted: 2021-06-02

Abstract

In this study, the ZSM hierarchical zeolite was prepared and modified by tetraethylenepentamine to be used to remove nitrate ions. The features of synthesized adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results showed that the modified

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: m.hosseini@merc.ac.ir

Please cite this article as: Salehi, S., Hosseinfard, M., "Optimization of nitrate removal from aqueous solutions with ZSM hierarchical zeolite modified with amine using response surface method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 13-23. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Keywords:

Zeolite,
Tetraethylenepentamine,
Nitrate,
Adsorption,
Response Surface Methodology (RSM)

hierarchical zeolite with the tetraethylenepentamine had a higher adsorption capacity than that of the unmodified hierarchical zeolite in the removal of nitrate ion. The higher adsorption capacity of the amine modified zeolite is due to the presence of amine groups of tetraethylenepentamine, which leads to an increase in the active sites of adsorbent and an electrostatic interaction between the adsorbent surface and nitrate anions. The effect of four parameters including concentration, adsorbent dose, pH and contact time on the nitrate removal using Central composite design approach-based response surface methodology (RSM-CCD) and was investigated and optimized in 22 experiments and 5 levels. Optimal values for a maximum adsorption capacity were 50 milligrams per liter of nitrate, 0.005 g of adsorbent, 25 min and pH = 4.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.229517.1088>

URL: http://www.jamt.ir/article_126422.html

۱- مقدمه

ترکیبات آن، به اثبات رسیده است. این مشکلات، در دام‌ها نیز، شایع‌تر است و مواردی از قبیل کمبود ویتامین آ، اشکال در تولید مثل، سقط جنین و کاهش تولید شیر، در نتیجه بالا بودن نیتروژن در آب و علوفه آبیاری شده با فاضلاب، گزارش شده است [۸]. در نتیجه این خطرات و مشکلات، محققان به این نتیجه رسیدند تا روش ایمن و کارآمدی، برای حذف مؤثر نیترات، ارائه دهند [۹ و ۱۰].

با توجه به تنوع روش‌های حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی، از جمله نیترات‌زدایی بیولوژیکی، اسمز معکوس، جذب، الکترودیالیز، احیای کاتالیستی، تبادل یون و روش‌های تلفیقی، انتخاب روشی مناسب و مقرون به صرفه و دارای کاربرد آسان جهت حذف نیترات، از اهمیت خاصی برخوردار است [۱۱]. در میان این روش‌ها، جذب با استفاده از یک جاذب زیست‌دوست، ارزان‌قیمت و با کارایی بالا، انتخاب بسیار مناسبی است.

ژئولیت‌ها، ترکیباتی با ساختار متخلخل و خواص فیزیکی-شیمیایی ارزشمند هستند. آن‌ها به‌عنوان جاذب، به‌طور گسترده‌ای در فرایند جداسازی و تصفیه، مورد استفاده قرار می‌گیرند. ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلورین فلز قلیایی، با فرمول کلی $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ هستند که n ظرفیت کاتیون و M ، یون فلزی در هر قفس آلومینوسیلیکات است؛ به عبارت دیگر، ژئولیت، ساختار سه بعدی حفره‌دار چهاروجهی از سیلیکا و آلومینا است [۱۲]. چهاروجهی‌های آلومینا، یک بار منفی خالص را حمل نموده و نیازمند این هستند که با یک کاتیون، مانند Na^+ ، موازنه شوند [۱۳]. کاتیون‌ها، در ساختار ژئولیت، اندازه‌ی دهانه‌ی حفره را مشخص می‌سازند و بسته به نوع کاتیون، ژئولیت‌های با دهانه حفره مشخص، می‌توانند ایجاد شوند. اندازه حفرات، یکی از مهم‌ترین عوامل در تعیین کاربرد ژئولیت‌ها، به‌شمار می‌رود. اگر حفره، بیش از حد بزرگ یا کوچک باشد، ممکن است

آلودگی‌های نیتراتی، از جمله مواردی محسوب می‌شود که می‌تواند کیفیت آب‌های زیرزمینی را کاهش دهد. تحقیقات انجام شده، نشان می‌دهد که در بسیاری از مناطق دنیا، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی، توسط نیترات، به‌صورت یک مشکل جدی، مطرح است. نیترات، یک یون چند اتمی است که جرم مولکولی آن، $62/0049$ گرم بر مول است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری، حاصل می‌شود [۳-۱]. با اینکه نیترات، یک ماده شیمیایی معدنی آنیونی محسوب می‌شود، ولی آلودگی با نیترات را در زمره آلودگی با مواد آلی می‌شناسند؛ چون حاصل از فرایندهای بیولوژیکی است. نیترات، مثل سولفات و کلرید، جزو عوامل سختی دائم آب، محسوب می‌شود و به‌طور طبیعی، بخشی از چرخه نیتروژن است [۴].

نیترات، ماده‌ای غیرضروری، برای انسان است و افزایش مقدار آن به بیش از حد استاندارد، باعث اثرات نامطلوب بهداشتی می‌شود [۵]. هموگلوبینا، عارضه‌ای است که نیترات در بدن نوزادان، توسط باکتری‌های دستگاه گوارش، به دلیل قلیایی بودن دستگاه گوارش، به نیتريت تبدیل شده و نیتريت تولیدی نیز، جذب خون شده و باعث می‌شود که آهن دو ظرفیتی هموگلوبین، تبدیل به آهن سه ظرفیتی شده و در نتیجه، هموگلوبین، به مت هموگلوبین، تبدیل شود و در این حالت، قابلیت پیوند آن با اکسیژن، کاهش یافته و در بیمار، کمبود حاد اکسیژن، نمایان گردد و پوست کودک، به صورت آبی رنگ، دیده شود که به آن، بیماری بچه آبی می‌گویند [۶ و ۷]. از دیگر علائم افزایش مت هموگلوبین، می‌توان به سردرد، خواب‌آلودگی و اشکال در تنفس، اشاره نمود. در بزرگسالان، علاوه بر عارضه فوق، احیای نیترات در دستگاه گوارش و تبدیل آن به نیتريت، می‌تواند باعث پیوند نیتريت، با آمین‌های نوع دوم و سوم شده و تشکیل نیتروزامین دهد که سرطان زایی

که در آن C_0 و C_e ، غلظت‌های اولیه و نهایی ترکیب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و V ، حجم محلول بر حسب لیتر و W ، جرم جاذب بر حسب گرم است.

۲-۳- اندازه‌گیری میزان نیترات

برای اندازه‌گیری نیترات، روش‌های متعددی وجود دارد که رایج‌ترین آن، روش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش است. این روش، برای آب‌های غیر آلوده و آب‌هایی که مواد آلی آن کم است، مناسب است. جهت محاسبه غلظت باقی‌مانده نیترات، جذب در طول موج ۲۷۵ نانومتر، اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۴- سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5

سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5، تحت شرایط هیدروترمال، در اتوکلاوی با پوشش خارجی استیل، انجام شد. تترا اتیل اورتو سیلیکات، به‌عنوان منبع سیلیس، سدیم آلومینات، به‌عنوان منبع آلومینا و تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH)، به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار برای تهیه H/ZSM-5، به‌کار برده شد. فرمول ژل این ژئولیت، به صورت $39 \text{ TPAOH} : 101 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 7215 \text{ H}_2\text{O}$ است [۱۵]. مخلوط حاصله از فرمول ژل، به مدت ۱۸ ساعت، در دمای اتاق، هم‌زده شد. سپس، محلول حاصل، به اتوکلاو، منتقل و به مدت ۴۵ ساعت، در آون با دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس، قرار گرفت. پودر سفید رنگ حاصل، با قیف بوختر و پمپ مکنده، صاف و با آب دو بار تقطیر شده، شستشو داده شد تا pH آن، تا حدود ۷-۸، کاهش پیدا کند. پودر ژئولیت حاصل، در آون، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، خشک شد و به صورت H/ZSM-5، نام‌گذاری گردید.

۲-۵- سنتز ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5 اصلاح‌شده با آمین

۱ گرم تترا اتیلن پنتا آمین (TEPA)، در ۵۰ گرم اتانول، به مدت ۴۰ دقیقه، هم‌زده شد؛ سپس، ۱ گرم H/ZSM-5، تحت شرایط محیطی، به آن اضافه شد. پس از مدت ۴ ساعت رفلاکس، حلال مخلوط مورد نظر، تبخیر شد و جامد حاصله،

روی فعالیت مواد، تأثیر منفی بگذارد. به طور معمول، ژئولیت‌ها، ترکیباتی با اندازه حفرات در مقیاس میکرو هستند که این اندازه حفره، می‌تواند برای فرایند جذب، مناسب نباشد و در طول فرایند جذب، مشکل انسداد حفرات، پیش آید. با سنتز ژئولیت‌های سلسله مراتبی که دارای حفرات در مقیاس میکرو و مزو هستند، می‌توان کارایی جاذب ژئولیتی را به میزان قابل توجهی، افزایش داد.

در این مطالعه، ژئولیت سلسله مراتبی ZSM-5، سنتز شد و با استفاده از تترا اتیلن پنتا آمین، اصلاح گردید و برای حذف یون نیترات از محیط‌های آبی، مورد استفاده قرار گرفت. خواص ساختاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزهای دستگاهی مختلف، شناسایی شد. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت اولیه یون نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف یون نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD) [۱۴]، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت.

۲- فعالیت تجربی

۲-۱- مواد

پتاسیم نیترات (۹۹٪)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، سدیم آلومینات خشک، تترا اتیل اورتو سیلیکات (۹۸٪) و تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (۱۰٪) مولار در آب، از شرکت مرک^۱ و تترا اتیلن پنتا آمین (۹۸٪)، از شرکت سیگما آلدریج^۲، خریداری شده است.

۲-۲- مطالعات فرایند جذب

آزمون‌های جذب، به منظور بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر حذف نیترات، با استفاده از ژئولیت ZSM-5 و ژئولیت ZSM-5 آمین‌دار شده، انجام شد و مقدار نیترات باقی‌مانده در فاز جاذب (q_e)، بر حسب میلی‌گرم بر گرم، با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

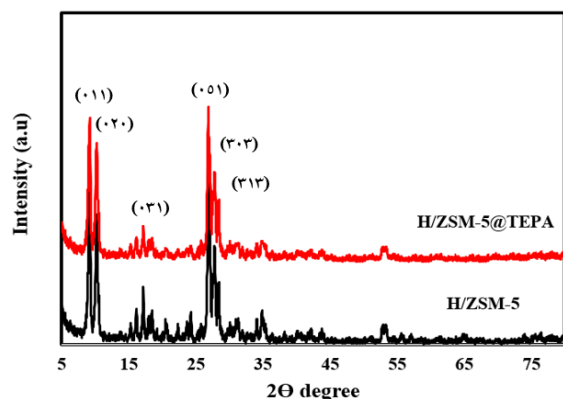
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

^۱ Merck

^۲ Sigma Aldrich

۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۲)، الگوهای XRD زئولیت‌های H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA سنتز شده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک‌های موجود در موقعیت‌های 2θ برابر با ۹، ۱۰، ۱۷، ۲۶، ۲۷ و ۲۸ درجه، مربوط به صفحات (۰۱۱)، (۰۲۰)، (۰۳۱)، (۰۲۰)، (۰۱۱) و (۳۱۳) است و می‌توان به زئولیت H/ZSM-5 نسبت داد که دلیلی بر صحت سنتز زئولیت H/ZSM-5 است [۱۶]. همچنین، به دلیل عدم حضور پیک‌های مربوط به ناخالصی‌ها، داده‌های حاصل از الگوی XRD، نشان‌دهنده خلوص بالا و بلوری بودن زئولیت‌های سنتز شده است. همان‌طور که در الگوی XRD این ترکیبات مشاهده می‌شود، پس از اصلاح با آمین، ساختار ترکیب اولیه، حفظ شده و فقط شدت پیک‌ها، به مقدار اندکی، کاهش یافته است.



شکل ۲. الگوی XRD جاذب‌های سنتز شده

۳-۱-۳- طیف سنجی FT-IR

طیف FT-IR مواد مزوپروس، نشان‌دهنده گروه‌های عاملی موجود در سطح داخلی حفرات است. در شکل (۳)، جذب مربوط به ارتعاشات کششی Si-O گروه‌های سیلانول و ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si در حوالی $500-1000\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. همچنین، جذب مولکول‌های آب، در طول موج‌های حدود 3440 cm^{-1} ، به خوبی قابل مشاهده است [۱۷ و ۱۸]. در مورد ترکیب اصلاح شده، ارتعاشات مربوط به NH_2 ، در طول موج $3450-3250\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که توسط پیک پهن مولکول‌های آب، پوشیده شده است و ارتعاشات مربوط به NH، در محدوده $1460-1560\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود [۱۹ و ۲۰].

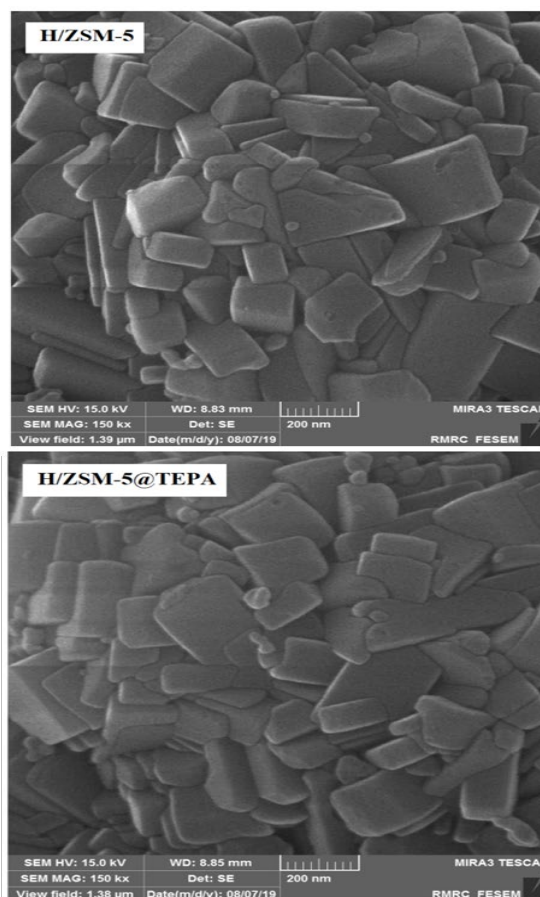
به مدت ۱ ساعت، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، خشک شد و به صورت H/ZSM-5@TEPA، نام‌گذاری گردید.

۳- نتایج و بحث

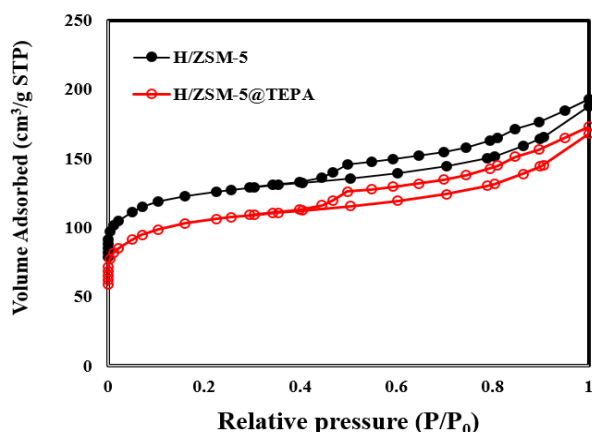
۳-۱- شناسایی نانوجاذب‌های سنتز شده

۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

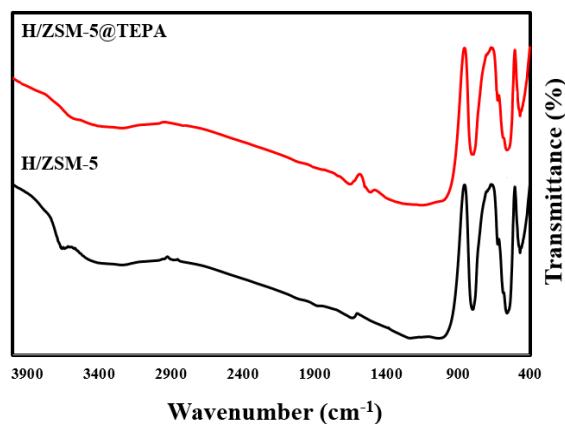
تصاویر SEM بررسی ساختار زئولیت‌های سنتزی H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA، در شکل (۱) نشان داده شده است. تصاویر SEM زئولیت H/ZSM-5، مؤید تبلور این ماده با بلورهای تقریباً مکعبی شکل زئولیت است. نتایج نشان می‌دهد که مورفولوژی زئولیت در جاذب زئولیتی، بعد از اصلاح با آمین، به طور کامل، حفظ شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، H/ZSM-5، دارای توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواختی است و بعد از اصلاح با آمین هم، توزیع اندازه ذرات، نسبت به H/ZSM-5، تغییری نکرده است و ساختار بلوری و یکنواختی توزیع اندازه ذرات، مشابه زئولیت قبل از اصلاح است.



شکل ۱. تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده



شکل ۴. ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن جاذب‌های سنتز شده



شکل ۳. طیف FT-IR جاذب‌های سنتز شده

۳-۱-۴- جذب-وا جذب نیتروژن

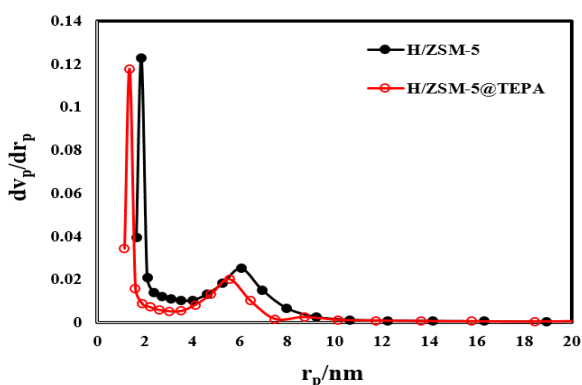
در شکل (۴)، منحنی جذب و وا جذب نیتروژن، برای تعیین تخلخل و بررسی مساحت سطح ویژه ترکیبات سنتز شده، ارائه شده است. ایزوترم دمای جذب و وا جذب زئولیت‌های H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA، از نوع (I) و (IV) آیوپاک تبعیت می‌کند که تأییدی بر ساختار تخلخل‌های میکرو و مزو در زئولیت‌های سنتز شده است.

مساحت سطح ویژه BET و حجم و اندازه تخلخل در

H/ZSM-5@TEPA، در اثر اصلاح زئولیت پایه با آمین، اندکی کاهش یافته است. این کاهش مساحت، نتیجه پرشدن بخشی از تخلخل‌ها، در اثر قرارگرفتن آمین در ساختار زئولیت‌های اصلاح شده است. جدول (۱)، خصوصیات به‌دست آمده از آزمایش‌های جذب و وا جذب نیتروژن، برای زئولیت‌های H/ZSM-5 و H/ZSM-5@TEPA را نشان می‌دهد.

جدول ۱. خصوصیات حاصل از آزمایش‌های جذب-وا جذب نیتروژن

جاذب‌ها	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	A _{BJH} (nm)
H/ZSM-5	۴۶۲/۵۱	۰/۰۱	۱/۹۵-۵/۹۵
H/ZSM-5@TEPA	۴۱۰/۱۸	۰/۰۸	۱/۸۰-۵/۷۵



شکل ۵. توزیع اندازه حفرات جاذب‌های سنتز شده

توزیع اندازه حفرات، به روش بارت-جوینر-هالند، به‌دست آمد (شکل ۵). نتایج، برای ترکیب H/ZSM-5، توزیع اندازه حفرات یکنواخت، در حدود ۱/۹۵ nm و تخلخل در گستره مزو را نمایان می‌سازد. این نتایج نیز، تأییدی بر ساختار H/ZSM-5 است که دارای حفرات میکرو-مزو است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اندازه حفرات، بعد از عامل‌دار کردن، کاهش می‌یابد (۱/۸۰ nm). در حقیقت، عامل‌دار کردن، منجر به کاهش در ارتفاع جذب و تغییر در اندازه حفرات می‌شود که به دلیل قرار گرفتن گروه‌های عاملی، درون حفرات ترکیب H/ZSM-5 است. با این حال، ساختار تخلخل‌های میکرو و مزو، حتی بعد از اصلاح کردن سطح نیز، باقی می‌ماند.

۳-۲- بررسی میزان کارایی جاذب‌های سنتز شده

به‌منظور بررسی میزان کارایی اصلاح جاذب، جذب گونه جذب شونده، در شرایط یکسان، روی جاذب اصلاح شده و جاذب اصلاح شده برای یون نیترات، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی، در شکل (۶)، نمایش داده شده است.

آزمایشگاهی، داده‌های مربوط به ظرفیت جذب، به‌عنوان پاسخ، به نرم‌افزار Design-Expert 11.0.3.0، وارد شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در نهایت، شرایط بهینه، با رسم نمودارهای مربوطه، مشخص شد.

۳-۴- نتایج آزمایشات پیشنهاد نرم‌افزار و بررسی مدل حذف یون نیترات

نتایج حاصل از ۲۰ آزمایش صورت گرفته، در جدول (۲)، گزارش شده است. هر ردیف از جدول، یک آزمایش را نشان داده و ظرفیت جذب یون نیترات، به‌عنوان پاسخ، تعریف شده است.

۳-۵- انتخاب مدل برازش داده‌ها جهت حذف یون نیترات

پس از انجام آزمایش‌های لازم، مدل مناسبی به‌عنوان فرض نرم‌افزار، برای بررسی اثر هر یک از متغیرها و بهینه‌سازی، ارائه می‌شود تا نرم‌افزار، طبق آن مدل، رفتار پاسخ مورد نظر را تحت شرایط مختلف، پیش‌بینی کند. به این جهت، مدل‌های پیش‌فرضی در این نرم‌افزار، وجود دارد. پس از وارد کردن نتایج حاصل از آزمایشات و بررسی متغیرهای مهم مدل‌ها، مدل درجه دوم، به‌دلیل مقدار p-value و خطای خطی‌سازی مناسب ($R^2=0/9995$)، به‌عنوان مدل انتخابی برای برازش داده‌ها، پیشنهاد شد.

تحلیل ظرفیت جذب یون نیترات، بر اساس مقادیر کدگذاری‌شده، صورت گرفت و معادله‌ی نهایی آن، در رابطه زیر که توسط نرم‌افزار ارائه شد، گزارش شده است.

$$\text{Adsorption capacity} = + 36.50 + 12.00 A - 9.75 B - 8.50 C + 2.00 D - 3.75 AB + 0.0000 AC - 2.25 AD + 0.2500 BC + 0.7500 BD + 0.0000 CD - 0.0625 A^2 - 0.1875 B^2 - 0.4375 C^2 + 0.9375 D^2$$

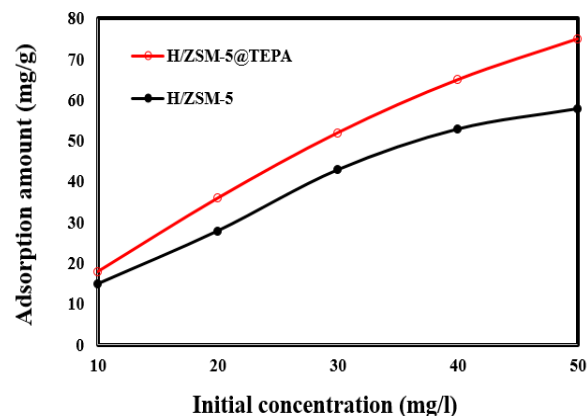
A، غلظت اولیه یون نیترات (mg/L)، B، مقدار جاذب (g)، pH = C و D، زمان تماس (min) است.

در این معادله، ضریب تک متغیری، تنها روی همان متغیر، مؤثر بوده و ضریب با دو متغیر، تعامل بین دو متغیر را شامل می‌شود. همچنین، مثبت بودن ضرایب، بیان‌کننده تأثیر مستقیم متغیرها در جذب یون نیترات و منفی بودن آن‌ها به معنای تأثیر معکوس این ضرایب در فرایند جذب است.

H/ZSM-5@TEPA، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به H/ZSM-5 است.

زئولیت اصلاح شده، به‌دلیل افزایش سایت‌های فعال که منجر به افزایش تعداد تعامل الکترواستاتیک بین سطح و یون نیترات می‌شود، دارای راندمان حذف بیشتری نسبت به زئولیت اصلاح نشده است. لازم به ذکر است که سطح H/ZSM-5@TEPA، حاوی گروه هیدروکسیل و آمین است که به‌راحتی، در pH پایین (در محلول‌های اسیدی)، پروتونه می‌شوند و گروه‌های مثبت را تشکیل می‌دهند. برهمکنش الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح و بار منفی نیترات، منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود.

با توجه به این که جاذب اصلاح شده با آمین، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب اصلاح نشده است، جاذب زئولیتی H/ZSM-5@TEPA، به‌عنوان جاذبی مناسب برای ادامه مطالعات، انتخاب شد.



شکل ۶. جذب یون نیترات بر روی جاذب‌های سنتز شده

۳-۳- تحلیل داده‌ها

به‌منظور طراحی آزمایش برای حذف یون نیترات از محیط آبی توسط H/ZSM@TEPA، طبق مقالات علمی، چهار متغیر مستقل، انتخاب شد و مورد مطالعه قرار گرفت. متغیرهای مورد بررسی، شامل غلظت اولیه نیترات بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب بر حسب گرم، زمان تماس بر حسب دقیقه و pH اولیه محلول است و بر اساس فرمول $N = 2(n-1) + 2n + nc$ ، در ۲۰ آزمایش، اجرا شد. برای هر متغیر، پنج سطح، با مقادیر کد شده «+۲، +۱، ۰، -۱ و -۲» در نظر گرفته شد و پس از طراحی آزمایش و طی مراحل

جدول ۲. طرح آزمایش‌ها (شرایط و پاسخ‌ها) جهت حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

ردیف	متغیر ۱	متغیر ۲	متغیر ۳	متغیر ۴	پاسخ
	A: غلظت اولیه (mg/L)	B: دوز جاذب (g)	C: pH	D: زمان تماس (min)	ظرفیت جذب (mg/g)
۱	۴۰	۰/۰۲	۸	۱۵	۲۷
۲	۲۰	۰/۰۱	۴	۱۵	۳۶
۳	۴۰	۰/۰۲	۴	۱۵	۴۳
۴	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۳۷
۵	۲۰	۰/۰۱	۸	۱۵	۱۹
۶	۴۰	۰/۰۱	۴	۳۵	۷۰
۷	۲۰	۰/۰۲	۴	۳۵	۳۲
۸	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۳۶
۹	۲۰	۰/۰۲	۸	۳۵	۱۶
۱۰	۴۰	۰/۰۱	۸	۳۵	۵۳
۱۱	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۳۷
۱۲	۳۰	۰/۰۱۵	۱۰	۲۵	۱۷
۱۳	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۳۶
۱۴	۳۰	۰/۰۰۵	۶	۲۵	۵۵
۱۵	۵۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۶۰
۱۶	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۴۵	۴۴
۱۷	۳۰	۰/۰۱۵	۲	۲۵	۵۲
۱۸	۳۰	۰/۰۲۵	۶	۲۵	۱۶
۱۹	۳۰	۰/۰۱۵	۶	۵	۳۶
۲۰	۱۰	۰/۰۱۵	۶	۲۵	۱۲

۳-۶- تجزیه و تحلیل واریانس

آنالیز واریانس (ANOVA)، به منظور تحلیل آماری نتایج و به عنوان معیاری از اهمیت و کفایت مدل، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج تحلیل واریانس نرم افزار، در جدول (۳) خلاصه شده و مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدار پایین $p (< 0/0001)$ ، همراه با مقدار F برابر با $631/58$ ، نشان دهنده اهمیت و تأثیرگذاری بالای مدل است، به طوری که تنها $0/01$ درصد، احتمال دارد که مقدار F در مدل حذف یون نیترات، ناشی از نویز باشد.

Lake of Fit با مقدار $1/20$ ، بیانگر قابل توجه نبودن آن

است. علاوه بر این، $45/45$ درصد احتمال وجود دارد که این میزان از LOF، به علت اختلال و نویز رخ داده باشد. بی تأثیر بودن این متغیر (بیشتر از $0/1$)، امری مطلوب به شمار می رود.

میزان دقت کافی برای این مدل، $87/66$ گزارش شده است که معیاری از بازه پاسخ پیش بینی شده، نسبت به خطای آن و یا به عبارت دیگر، نسبت سیگنال به نویز است. مقدار مناسب برای آن، 4 یا بیشتر است که این مدل نیز، دارای مقدار مناسبی بوده و داده‌های تجربی، مطابقت خوبی با مدل، نشان می دهند.

جدول ۳. آنالیز واریانس در تعیین متغیرهای مؤثر و غیرمؤثر (ANOVA)

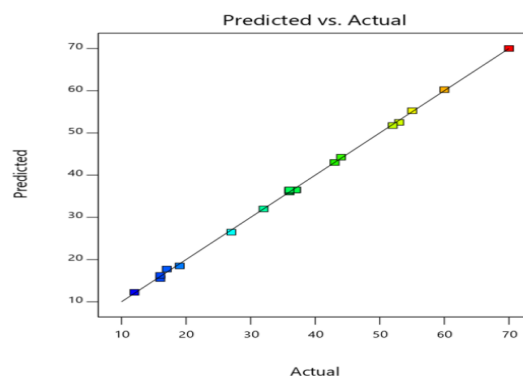
	p-value	F-value	Mean Square	df	Sum of Squares	
			۰/۸۰۰۰	۱	۰/۸۰۰۰	Block
Significant	۰/۰۰۰۱<	۶۳۱/۵۸	۳۴۷/۳۷	۱۴	۴۸۶۳/۲۰	Model
	۰/۰۰۰۱<	۲۰۹۴/۵۵	۱۱۵۲/۰۰	۱	۱۱۵۲/۰۰	A
	۰/۰۰۰۱<	۱۳۸۲/۷۳	۷۶۰/۵۰	۱	۷۶۰/۵۰	B
	۰/۰۰۰۱<	۲۱۰۱/۸۲	۱۱۵۶/۰۰	۱	۱۱۵۶/۰۰	C
	۰/۰۰۱۶	۵۸/۱۸	۳۲/۰۰	۱	۳۲/۰۰	D
	۰/۰۰۰۵	۱۰۲/۲۷	۵۶/۲۵	۱	۵۶/۲۵	AB
	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	AC
	۰/۰۰۳۷	۳۶/۸۲	۲۰/۲۵	۱	۲۰/۲۵	AD
	۰/۳۹۴۳	۰/۹۰۹۱	۰/۵۰۰۰	۱	۰/۵۰۰۰	BC
	۰/۱۱۳۲	۴/۰۹	۲/۲۵	۱	۲/۲۵	BD
	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	CD
	۰/۷۰۵۱	۰/۱۶۵۳	۰/۰۹۰۹	۱	۰/۰۹۰۹	A ²
	۰/۲۸۶۹	۱/۴۹	۰/۸۱۸۲	۱	۰/۸۱۸۲	B ²
	۰/۰۴۶۶	۸/۱۰	۴/۴۵	۱	۴/۴۵	C ²
	۰/۰۰۳۷	۳۷/۱۹	۲۰/۴۵	۱	۲۰/۴۵	D ²
			۰/۵۵۰۰	۴	۲/۲۰	Residual
Not significant	۰/۴۵۴۵	۱/۲۰	۰/۶۰۰۰	۲	۱/۲۰	Lack of Fit
			۰/۵۰۰۰	۲	۱/۰۰۰۰	Pure Error
				۱۹	۴۸۶۶/۲۰	Cor Total

۳-۷- نمودارهای عیب‌یابی

شکل (۷)، داده‌های پیش‌بینی شده و واقعی را در

نزدیکی خط $y = x$ ، نشان می‌دهد که با ضریب همبستگی نسبتاً بالا، پراکنده شده‌اند. در این شکل، تطابق مناسب داده‌های آزمایشگاهی و نرم‌افزاری، تأیید شده است که این امر، نمایانگر تناسب مدل، با داده‌های تجربی است. بنابراین، صحت مدل انتخابی، از نظر نمودار عیب‌یابی نیز، مورد تأیید است.

شکل (۷)، داده‌های پیش‌بینی شده را بر حسب داده‌های واقعی نشان می‌دهد که از آن، به‌عنوان نمودار عیب‌یابی یاد می‌شود. با استفاده از نمودارهای عیب‌یابی، می‌توان صحت مدل را مورد مطالعه و بررسی، قرار داد.



شکل ۷. نمودار عیب‌یابی یون نیترات با استفاده از جاذب

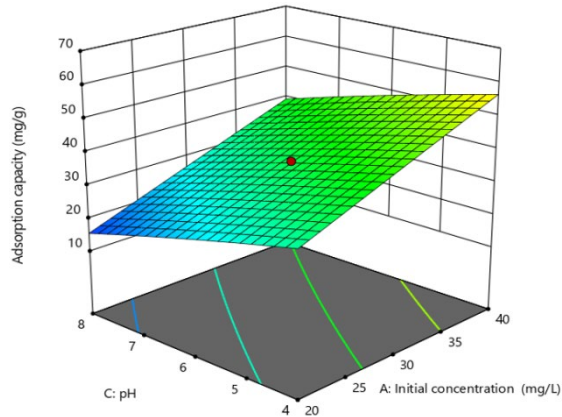
H/ZSM@TEPA

۳-۸- بررسی اثر هم‌زمان متغیرهای مؤثر بر میزان حذف

یون نیترات (نمودارهای سه‌بعدی)

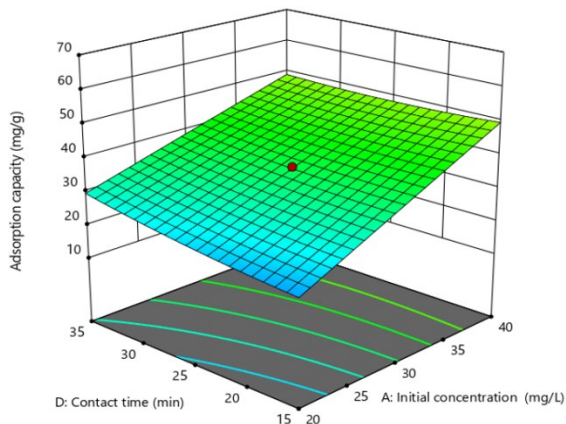
جهت بررسی چگونگی تأثیر هم‌زمان متغیرهای مختلف و برهمکنش آن‌ها روی پاسخ (ظرفیت جذب یون نیترات)، در طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM)، از نمودارهای سه‌بعدی استفاده می‌شود. این نمودارها، تغییرات تعاملی دو

این، درحالی است که در pH اسیدی، سطح جاذب، دارای بار مثبت است؛ به همین دلیل، برهمکنش الکترواستاتیکی بین گونه نیترات و سطح باردار مثبت، ایجاد می‌شود و لذا جاذب، افزایش می‌یابد.



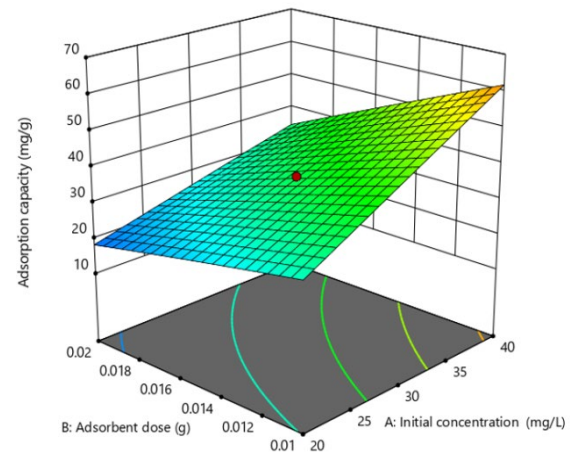
شکل ۹. اثر برهمکنش pH و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

تأثیر تعاملی زمان تماس و غلظت بر میزان جذب یون نیترات، در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، زمان تعادل برای جاذب اصلاح شده با آمین، بسیار سریع و ۲۵ دقیقه است. جذب سریع، ناشی از پیوند سطحی گونه‌ها به سطح جاذب است. این باور وجود دارد که وقتی فرایند جذب سریع باشد، مرحله محدود کننده سرعت، مربوط به فرایند انتقال در فاز مایع، نظیر نفوذ در توده محلول، نفوذ از مجاورت فیلم جذبی به ذرات جامد و یا نفوذ در حفره‌های پر شده از محلول است.



شکل ۱۰. اثر برهمکنش زمان تماس و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

متغیر را در مقابل پاسخ، در شرایطی که دو متغیر دیگر، ثابت و در مقدار بهینه خود هستند، نشان می‌دهد.



شکل ۸. اثر برهمکنش مقدار جاذب و غلظت در میزان حذف یون نیترات با استفاده از جاذب H/ZSM@TEPA

همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب یون نیترات، مستقیماً به غلظت اولیه آن، وابسته است، به‌طوری که افزایش غلظت اولیه، با بالا بردن گرادیان جرمی، احتمال تعامل بین یون نیترات و سایت‌های فعال جاذب را بیشتر کرده و منجر به افزایش میزان جذب می‌شود. همچنین، در غلظت ثابت یون نیترات، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲۵ گرم، ظرفیت جذب، به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد که این، به دلیل اشباع نشدن تمام سایت‌های فعال جذبی، در سطح جاذب است.

تأثیر تعاملی pH و غلظت بر میزان جذب یون نیترات، در شکل (۹)، به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که از این نمودار سه‌بعدی استنباط می‌شود، میزان جذب یون نیترات توسط H/ZSM@TEPA، در شرایط اسیدی، بیشینه بوده و با کاهش قدرت اسیدی محلول، کاهش می‌یابد. در pH بازی، برای جذب روی مکان‌های فعال جاذب، با یون‌های OH⁻ نیترات، به رقابت می‌پردازد و همین موضوع، باعث کاهش جذب یون نیترات روی جاذب می‌شود. علاوه بر این، در pH بازی، مکان‌های باردار منفی، بیشتر از مکان‌های باردار مثبت است و در نتیجه، دفع الکترواستاتیکی بین مکان‌های باردار منفی سطح جاذب، با یون نیترات، ایجاد می‌شود و این، باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب‌ها، در pH بازی می‌شود.

با توجه به این‌که جاذب اصلاح شده با آمین دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب اصلاح نشده است، جاذب زئولیتی H/ZSM-5@TEPA به‌عنوان جاذبی مناسب برای ادامه مطالعات، انتخاب شد. تأثیر چهار متغیر عملیاتی، شامل غلظت اولیه نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس، بر فرایند حذف یون نیترات، با استفاده از روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی (RSM-CCD)، در ۲۰ آزمایش و ۵ سطح، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. با توجه به داده‌های حاصل، معادله مدل و تابع شایستگی ارائه شده توسط نرم‌افزار، مقادیر بهینه متغیرها برای بیشینه ظرفیت جذب در بازه مورد مطالعه، غلظت اولیه یون نیترات ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه، ۰/۰۰۵ گرم جاذب H/ZSM-5@TEPA و pH=۴، تعیین گردید. مطابق نتایج حاصل از این پژوهش، می‌توان نانوکامپوزیت H/ZSM-5@TEPA را به‌عنوان جاذبی مؤثر در حذف نیترات معرفی کرد.

۵- سپاسگزاری

این طرح تحقیقاتی، با استفاده از اعتبار ویژه پژوهشی (گرنه شماره ۹۹۱۱۹۴۰) پژوهشگاه مواد و انرژی، انجام شده است.

مراجع

- Kang, J. -K., Kim, S. -B., "Synthesis of quaternized mesoporous silica SBA-15 with different alkyl chain lengths for selective nitrate removal from aqueous solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 295, (2020), 109967. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109967>
- Lazaratou, C. V., Vayenas, D. V., Papoulis, D., "The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review", *Applied Clay Science*, Vol. 185, (2020), 105377. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377>
- Salehi, S., Hosseinfard, M., "Removal of phosphate from aqueous media by lanthanum modified nanochitosan", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 9-18. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>
- Tyagi, S., Rawtani, D., Khatri, N., Tharmavaram, M., "Strategies for nitrate removal from aqueous environment using nanotechnology: A review", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 21, (2018), 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005>
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., Abu Hassan, M. A., "Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review", *Desalination*, Vol. 285, (2012), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>
- Yazdi, F., Anbia, M., Salehi, S., "Characterization of functionalized chitosan-clinoptilolite nanocomposites for nitrate removal from aqueous media", *International Journal of*

با استفاده از داده‌های حاصل، معادله مدل و تابع شایستگی، نقطه بهینه، تعیین شد و مقادیر بهینه متغیرها، با هدف حداکثر میزان جذب در بازه مورد مطالعه، عبارتند از: ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نیترات، ۰/۰۰۵ گرم جاذب H/ZSM@TEPA، زمان تماس ۲۵ دقیقه و pH=۴.

۳-۹- مقایسه جاذب‌های سنتز شده با سایر جاذب‌ها

یکی از مواردی که در طراحی هر جاذب باید مدنظر قرار داد، کارایی آن جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌های رایج است. در جدول (۴)، این مقایسه با جاذب‌های دیگر، انجام شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب سنتز شده، دارای ظرفیت جذب قابل توجهی، در مقایسه با جاذب‌های دیگر است.

جدول ۴. مقایسه جاذب سنتز شده با جاذب‌های دیگر

مراجع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب‌ها
[۱۰]	۲۳/۵۸	Chitosan/zeolite Y/nano ZrO ₂
[۲۱]	۷۴/۰۰	Amine-lignocellulosic
[۲۲]	۱۶/۳۹	Modified steel slag
[۲۳]	۵۰/۶۸	Chitosan/PEG polymer
[۲۴]	۱۵/۰۰	Magnetic biochar
[۲۵]	۱۴/۷۶	HTDMA modified bentonite
[۲۶]	۲۷/۸۴	La-derived Aeglemarmelos
[۲۷]	۲۲/۱۴	Amine-magnetic alginate beads
[۲۸]	۲۳/۷۹	Chitosan with epichlorohydrin
[۲۹]	۳۶/۹	SBA-15-NH ₃ -G
مطالعه حاضر	۷۰/۰۰	NCT@GO/H-Zr

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، زئولیت سلسله مراتبی H/ZSM-5، تهیه شد و به‌منظور استفاده در حذف یون نیترات، توسط تترائیلن پنتا آمین (H/ZSM-5@TEPA)، اصلاح گردید. خواص ساختاری زئولیت‌های سنتز شده، با استفاده از آنالیزهای دستگاهی XRD، SEM، FT-IR و تجزیه و تحلیل جذب و واجذب N₂، مورد شناسایی قرار گرفت.

18. Salehi, S., Hosseinfard, M., "Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: Characteristics and mechanism", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 4637-4664. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03094-w>
19. Narayanan, S., Vijaya, J. J., Sivasanker, S., Ragupathi, C., Sankaranarayanan, T., Kennedy, L. J., "Hierarchical ZSM-5 catalytic performance evaluated in the selective oxidation of styrene to benzaldehyde using TBHP", *Journal of Porous Materials*, Vol. 23, No. 3, (2016), 741-752. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0129-8>
20. Salehi, S., Hosseinfard, M., "Evaluation of CO₂ and CH₄ adsorption using a novel amine modified MIL-101-derived nanoporous carbon/polysaccharides nanocomposites: Isotherms and thermodynamics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 410, (2021), 128315. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128315>
21. Orlando, U., Baes, A., Nishijima, W., Okada, M., "Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity", *Chemosphere*, Vol. 48, No. 10, (2002), 1041-1046. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00147-9)
22. Yang, L., Yang, M., Xu, P., Zhao, X., Bai, H., Li, H., "Characteristics of nitrate removal from aqueous solution by modified steel slag", *Water*, Vol. 9, No. 10, (2017), 757. <https://doi.org/10.3390/w9100757>
23. Rajeswari, A., Amalraj, A., Pius, A., "Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 9, (2016), 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.12.002>
24. Dewage, N. B., Liyanage, A. S., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., Mlsna, T., "Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ dispersed on Douglas fir biochar", *Bioresource Technology*, Vol. 263, (2018), 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.001>
25. Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., "Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption", *Applied Clay Science*, Vol. 48, No. 1-2, (2010), 92-96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>
26. Kumar, I. A., Jeyaprabha, C., Meenakshi, S., Viswanathan, N., "Hydrothermal encapsulation of lanthanum oxide derived Aegle marmelos admixed chitosan bead system for nitrate and phosphate retention", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 130, (2019), 527-535. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.106>
27. Kumar, I. A., Viswanathan, N., "Micro-encapsulation and hydrothermal tuning of amine decorated magnetic alginate hybrid beads for nitrate and phosphate remediation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 102, (2019), 283-296. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.06.017>
28. Józwiak, T., Filipkowska, U., Szymczyk, P., Kuczajowska-Zadrożna, M., Mielcarek, A., "The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 104, (2017), 1280-1293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.011>
29. Hamoudi, S., Belkacemi, K., "Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling", *Fuel*, Vol. 110, (2013), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.066>
30. Salehi, S., Hosseinfard, M., "Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 8859-8883. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5>
31. Bhatnagar, A., Sillanpää, M., "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, No. 2, (2011), 493-504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>
32. Murnane, J. G., Fenton, O., Healy, M. G., "Impacts of zeolite, alum and polyaluminum chloride amendments mixed with agricultural wastes on soil column leachate, and CO₂ and CH₄ emissions", Vol. 206, (2018), 398-408. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.046>
33. Teimouri, A., Ghanavati Nasab, Sh., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., Najafi Chermahini, A. R., "Chitosan/zeolite Y/nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 93, Part A, (2016), 254-266. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.089>
34. Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W., Kandasamy, J., Ngo, H., Vigneswaran, S., "Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes", *Science of The Total Environment*, Vol. 565, (2016), 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.194>
35. Ye, Y. -L., Fu, M. -Q., Chen, H. -L., Zhang, X. -M., "Effect of acidity on the catalytic performance of ZSM-5 zeolites in the synthesis of trioxane from formaldehyde", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 48, No. 3, (2020), 311-320. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)301-014](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)301-014)
36. Reeve, P. J., Fallowfield, H. J., "Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms", *Journal of Environmental Management*, Vol. 205, (2018), 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>
37. Besharatlou, S., Anbia, M., Salehi, S., "Optimization of sulfate removal from aqueous media by surfactant-modified layered double hydroxide using response surface methodology", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 262, (2021), 124322. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124322>
38. Wan, Z., Wu, W., Chen, W., Yang, H., Zhang, D., "Direct synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite and its performance in catalyzing methanol to gasoline conversion", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 50, (2014), 19471-19478. <https://doi.org/10.1021/ie5036308>
39. Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Liu, S., Du, Y., Xiao, F. -S., "Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 340, No. 1-3, (2009), 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.013>
40. Tajer, M., Anbia, M., Salehi, S., "Fabrication of polyacrylonitrile hybrid nanofiber scaffold containing activated carbon by electrospinning process as nanofilter media for SO₂, CO₂, and CH₄ adsorption", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 40, No. 1, (2021), e13498. <https://doi.org/10.1002/ep.13498>



مقاله کامل پژوهشی

رهایش عملکرد بالای داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین با استفاده از نانوالیاف سیلیکای اصلاح شده

رقیه سلطانی ناصری^۱، حبیب حمیدی نژاد^{۲*}، محمدرضا سازگار^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

^۲ استادیار، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

^۳ استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۱۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۹/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۱۲

کلیدواژه‌ها:

الکتروسی،

نانوالیاف اصلاح شده،

دوکسوروبیسین،

رهایش دارو

چکیده داروی دوکسوروبیسین (DOX) که برای درمان تومورهای بدخیم سرطان استفاده می‌شود، دارای سمیت بالایی است که با کنترل رهایش دارو به سلول‌های تومور، در زمان و مکان مناسب، می‌توان شاهد کاهش سمیت داروی آزاد شده و اثرات جانبی آن بود. در این پژوهش، به بررسی رهایش داروی دوکسوروبیسین از نانوالیاف SiO₂/DOX، در شرایط آزمایشگاهی، پرداخته شد. نانوالیاف حاصل از نانوذرات SiO₂/DOX، به روش الکتروسی، برای بررسی رهایش داروی ضدسرطانی دوکسوروبیسین، استفاده شد. با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، الگوی پراش نانوالیاف SiO₂/DOX، مؤید ماهیت آمورف برای SiO₂ بود. بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، نشان داد که قطر و طول تقریبی نانوالیاف، به ترتیب ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر و چند ده میکرومتر است. بر مبنای آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی ایکس (EDX)، مقدار عناصر سیلیکون، اکسیژن، کربن، نیتروژن و کلر موجود در نمونه‌ها، به ترتیب: ۳۰،۱۸، ۳۱،۸۴، ۲۹،۸۳، ۴،۴۱ و ۳،۷۵ درصد بود. آنالیز Xmap، توزیع همگنی از عناصر سیلیکون، اکسیژن، کربن، کلر و نیتروژن را در نانوالیاف، نشان داد. گونه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی نانوالیاف، با آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آشکارسازی شد و نتایج، نشان داد که سیلیکون، دارای قله‌هایی در ۱۰۹۰ cm⁻¹ و ۸۰۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و کششی متقارن در پیوند Si-O-Si است و ارتعاشاتی از Si-OH، در محدوده ۳۲۰۰ و ۳۶۰۰ cm⁻¹، ظاهر شد. نتایج، نشان‌دهنده رهایش آهسته و پیوسته‌ای از دارو، در شرایط آزمایشگاهی و دمای ۳۷ درجه سلسیوس و pH برابر ۵/۴ است که می‌توان از SiO₂/DOX به‌عنوان حامل دارو در سامانه‌های درمان هدفمند داروهای ضدسرطان، استفاده کرد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253581.1135>

URL: http://www.jamt.ir/article_126411.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 25-32

Synthesis and Characterization of Modified SiO₂ Nanofibers to Evaluate the Release of Doxorubicin (DOX) Anticancer Drug

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک حالت جامد، تلفن: ۰۱۱-۳۵۳۰۲۴۸۵، دورنگار: ۰۱۱-۳۵۳۰۲۴۸۵

پیام نگار: h.hamidinezhad@umz.ac.ir

Please cite this article as: Soltani Naseri, R., Hamidinezhad, H., Sazegar, M. R., "Synthesis and characterization of modified SiO₂ nanofibers to evaluate the release of doxorubicin (DOX) anticancer drug", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 25-32. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253581.1135>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Roghayeh Soltani Naseri ¹, Habib Hamidnezhad ^{2*}, Mohammad Reza Sazegar ³¹ M. Sc. Student, Department of Solid State Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran² Assistant Professor, Department of Solid State Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran³ Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2020-11-01

Revised in revised form: 2020-12-11

Accepted: 2021-06-02

Keywords:Electrospinning,
Modified Nanofiber,
Doxorubicin,
Drug Release

Abstract Doxorubicin (DOX), which is used to treat malignant cancerous tumors, has a high toxicity that by controlling the release of the drug into tumor cells, at the right time and place, the toxicity of the released drug and its side effects can be reduced. In this study, we investigated the release of doxorubicin from SiO₂/DOX nanofibers in vitro. Electrospun synthesized nanofibers from SiO₂/DOX nanoparticles, were used to investigate the release of doxorubicin anticancer drug. X-ray diffraction (XRD) technique showed amorphous structure for nanofibers. According to field emission scanning electron microscopy (FESEM) images, the diameter and approximate length of the synthesized nanofibers were 300-400 nm and several tens of micrometers. Based on the analysis of X-energy diffraction (EDX) spectroscopy, the amount of silicon, oxygen, carbon, nitrogen and chlorine in the samples were: 30.18, 31.84, 29.83, 4.41, and 3.75 percent in the samples, respectively. Xmap analysis showed the homogeneous distribution of silicon, oxygen, carbon, chlorine and nitrogen atoms in nanofibers. Functional species and chemical bonds of nanofibers were detected by FT-IR analysis and showed that silicon has peaks at 1090, 804 cm⁻¹ are related to asymmetric tensile, symmetric tensile vibrations at the Si-O-Si bond. Moreover, vibrations of Si-OH were appeared in the range of 3200 and 3600 cm⁻¹. Drug release to applicant synthesized nanofibers, was investigated in vitro at 37 °C and pH=5.4. As a result, the produced nanofibers have the best and longest release time at pH=5.4 and can be used as drug carriers in targeted treatment anticancer drugs.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253581.1135>
[URL: http://www.jamt.ir/article_126411.html](http://www.jamt.ir/article_126411.html)
۱- مقدمه

در نتیجه‌ی آن، داروی DOX، در مرکز الیاف، توزیع شد و با افزایش مقدار DOX در الیاف، سرعت رهایش، کاهش یافت. در مطالعه دیگری، سیستم رهاسازی داروی DOX بر روی نانوذرات با قابلیت تبدیل^۴ (UCNPs)، به منظور انتقال هدفمند دارو و تصویربرداری سلولی، توسط وانگ و همکاران^۵ [۱۰]، توسعه داده شد که به موجب آن، زمینه‌های بیشتری برای مطالعه بارگذاری و آزادسازی دارو با تنظیم PH، فراهم شده است. همچنین، مراحل رهایش دارو توسط نانوالیاف PLA/pearl (polylacticacid) که نتایج آن، نشان‌دهنده مهار نسبتاً خوبی از سلول‌های هلا^۶ است، توسط دای و همکاران^۷ [۱۱]، انجام شد. از مطالعات دیگری که درباره دارورسانی هدفمند صورت گرفته است می‌توان به پژوهش‌های زانگ و همکاران^۸ [۱۲] که روی نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂^۹ انجام شد، اشاره کرد. در کاری دیگر، هام^{۱۰}، هو^{۱۱} و همکاران [۱۳]، نانوذرات مغناطیسی پلی‌کاپرولاکتون را به روش امولسیون آبی-آلی، تهیه کردند و خصوصیات آن را مورد بررسی قرار دادند. دونگ چون هیون^{۱۲} و همکاران [۱۴]، در تحقیقی دیگر، به منظور بارگذاری و رهایش دارو، به تهیه ذرات پلی‌کاپرولاکتون توخالی بارگذاری شده با نانوذرات مغناطیسی پرداختند و از نظر

سرطان، یکی از عوامل مهم مرگ و میر در جهان است و به دلیل پیچیدگی‌هایی که در نرخ پیشرفت آن وجود دارد، در درمان آن، از روش‌های متفاوتی، همچون شیمی‌درمانی، پرتودرمانی، جراحی و هورمون‌درمانی استفاده می‌شود. شیمی‌درمانی، روشی مؤثر در درمان سرطان است که با هدف نابودسازی سلول‌های سرطانی، انجام می‌شود [۱ و ۲]. داروی دوکسوروبیسین^۱ (DOX)، از جمله داروهای شیمی‌درمانی است که در درمان انواع سرطان‌ها، شامل سرطان پستان، ریه، معده، تیروئید، تخمدان و غیره، استفاده می‌شود. داروی دوکسوروبیسین، مشکلاتی نظیر حلالیت ضعیف، دفع سریع، ثبات محدود و عدم انتخاب دارد [۳ و ۴]؛ به علاوه، این دارو، ویژگی‌هایی همچون چربی‌دوستی بالا و نیمه‌عمر طولانی دارد که در بدن، موجب افزایش دوز مصرفی برای درمان می‌گردد که سبب افزایش عوارض جانبی آن شده و به سلول‌های سالم بدن نیز آسیب می‌رساند [۵ و ۶]. به این منظور، بهره‌گیری از روش‌های مؤثر رهایش هدفمند دارو در محل تومور، برای کاهش عوارض جانبی ناشی از مصرف دارو، کاهش دوز مصرفی و تحویل هدفمند به تومورهای سرطانی، بسیار حائز اهمیت است [۷ و ۸]. شیولینگ و همکاران^۲ [۹]، به بررسی غلظت‌های مختلفی از داروی دوکسوروبیسین در نانوالیاف پلی‌لاکتیک اسید-پلی‌اتیلن گلیکول^۳ (PEG-PLA) پرداختند که

⁴ Upconversion Nanoparticles⁵ Wang et al.⁶ Hela⁷ Dai et al.⁸ Zhang et al.⁹ Silica Coated Magnetite¹⁰ Haam¹¹ Huh¹² Dong Choon Hyun et al.¹ Doxorubicin² Xiuling et al.³ Poly Ethylene Glycol/Poly Lactic Acid

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، اتانول و هیدروکلریک اسید (HCl)، از مرک^۱، تهیه شد. دستگاه‌های استفاده شده جهت آنالیز، شامل طیف‌سنج مرئی-ماوراء بنفش^۲ (UV-Vis) (مدل Optizen POP محصول شرکت Mecasys)، برای اندازه‌گیری میزان داروی آزاد شده، پراش‌سنج اشعه ایکس (مدل Philips PW1730-Holland)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Japan Hitachi S-4800)، طیف‌سنج پراش انرژی ایکس^۳ (EDX)،^۴ X-map و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Shimadzu 4300-Japan) در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ بود. وسایل مورد استفاده در این پژوهش، شامل دستگاه الکتروروسی، ترازوی دیجیتال، کیسه دیالیز، PH متر دیجیتال (مدل HANNA HI3220) و همزن مغناطیسی است.

۲-۲- روش‌ها

ابتدا محلول نانوذره SiO_2/DOX ، به وسیله حل کردن تترا اتیل اورتو سیلیکات، اتانول و هیدروکلریک اسید، به ترتیب با نسبت‌های مولی $0.2 : 10 : 0.4$ با 0.7 گرم پلی وینیل پیرولیدون، به همراه غلظت 2 میلی‌لیتر داروی دوکسوروبیسین، در دمای اتاق، سنتز شد. سپس، برای تهیه نانوالیاف مورد نظر، محلول ژل‌مانندی از نانوذرات اکسید سیلیکون با داروی DOX، به سرنگ الکتروروسی، تزریق شد. نرخ تغذیه محلول الکتروروسی، 0.1 میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله سرسوزن تا سطح جمع‌کننده نانوالیاف، 10 سانتی‌متر، تنظیم شد و ولتاژ 20 کیلوولت، به دستگاه، اعمال شد. برای بررسی ساختار و مشخصه‌یابی نانوالیاف تولید شده، آنالیزهای^۵ XRD، EDS،^۶ X-map،^۷ FT-IR و^۷ FE-SEM، روی نانوالیاف SiO_2/DOX ، انجام شد. برای بررسی میزان رهائش داروی دوکسوروبیسین، مقدار 0.2 گرم از نانوالیاف سنتز شده، درون کیسه دیالیز، با

آزمایشگاهی و بالینی، آن را مورد ارزیابی قرار دادند.

برای حل مشکلات اثربخشی محدود، توزیع زیستی ناچیز، عدم انتخاب‌گری داروها، محافظت داروها در سیستم گردش خون، افزایش دسترسی زیستی برای داروهای کم‌محلول در آب، رهاسازی کنترل شده و انتقال هدفمند دارو به بافت‌های هدف، می‌توان از نانوالیاف، به‌عنوان حامل دارو، استفاده کرد [۱۵ و ۱۶]. به‌طور کلی، دارو می‌تواند به دلیل انتشار از میان بافت پلیمری یا پاسخ به محرک‌های محیط، به‌صورت کنترل شده، آزاد شود [۱۷]. نانوالیاف، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، از سایر ساختارهای یک‌بعدی، متمایزند. از این رو، برای فناوری‌های جدید، بسیار مفید هستند. نسبت سطح به حجم بالا، چگالی پایین و نسبت سطح به جرم بالا، از ویژگی‌های نانوالیاف است که آن‌ها را برای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف پزشکی، تصویربرداری، شناسایی سلول‌های سرطانی، مهندسی بافت، دارورسانی هدفمند و غیره، مناسب می‌سازد [۱۸ و ۱۹]. روش الکتروروسی، روشی ساده و آسان، برای تهیه نانوالیافی با منافذ به هم پیوسته زیاد و با قطر مختلف در مقیاس نانو است که برای گستره وسیعی از مواد، قابل استفاده است. نانوالیاف تولید شده به این روش، از قابلیت‌هایی همچون ریخت‌شناسی قابل تنظیم، قدرت مکانیکی و انعطاف‌پذیری بالا برخوردارند که تنها، از نیروی الکتریکی، برای ساخت نانوالیاف، استفاده می‌شود [۲۰-۲۳]. نانوالیاف SiO_2 ، به دلیل زیست‌سازگاری با محیط بدن، غیر سمی بودن، ویژگی‌های جذب، ثبات شیمیایی بالا، جذب سطحی و آبدوست بودن، گزینه مناسبی برای استفاده در دارورسانی هدفمند است [۲۳-۲۸].

در این پژوهش، ابتدا نانوذرات SiO_2/DOX به روش سل-ژل، سنتز شد. سپس، برای ساخت نانوالیاف اکسید سیلیکون و داروی دوکسوروبیسین، محلول پلیمری، به دستگاه الکتروروسی، تزریق شد. بعد از بررسی و مطالعه ریخت‌شناسی و ساختار نانوالیاف ساخته شده، با اندازه‌گیری بازه زمانی رهائش این دارو از نانوالیاف، مدت‌زمان رهاسازی داروی DOX در این نانوالیاف، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

¹ Merck

² Ultraviolet-Visible Spectrophotometry

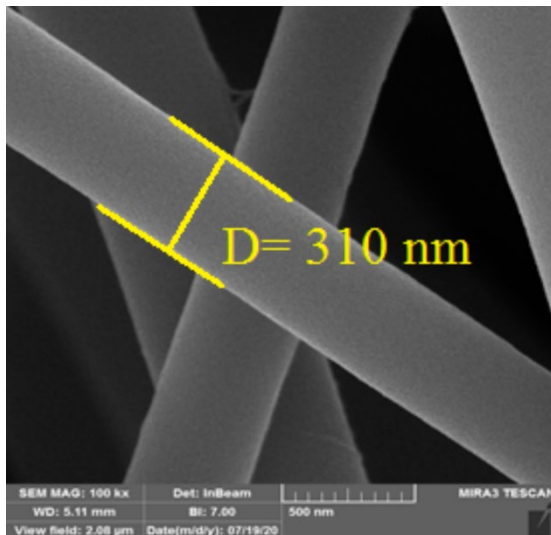
³ Energy Dispersive X-ray

⁴ X-Ray Map

⁵ X-Ray Diffraction

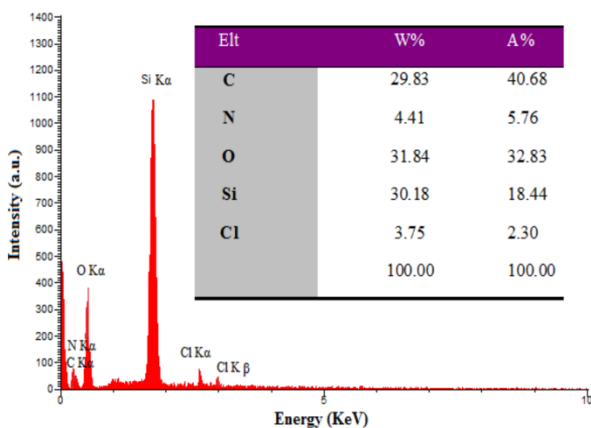
⁶ Field Emission Scanning Electron Microscope

⁷ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان از نانوالیاف SiO₂/DOX

پیدایش قله‌های مربوط به عناصر کربن، سیلیکون، اکسیژن، نیتروژن و کلر، تأکیدی بر سنتز نانوالیاف SiO₂/DOX است. مطابق با این شکل، عنصر سیلیکون، بیشترین مقدار و شدت را در نانوالیاف سنتز شده دارد. براساس جدول شکل (۲)، درصد عناصر سیلیکون، اکسیژن، کربن، نیتروژن و کلر موجود در نمونه نانوالیاف ساخته شده، به ترتیب ۳۰/۱۸، ۳۱/۸۴، ۲۹/۸۳، ۴/۶۱ و ۳/۷۵ است.



شکل ۲. آنالیز EDX نانوالیاف SiO₂/DOX

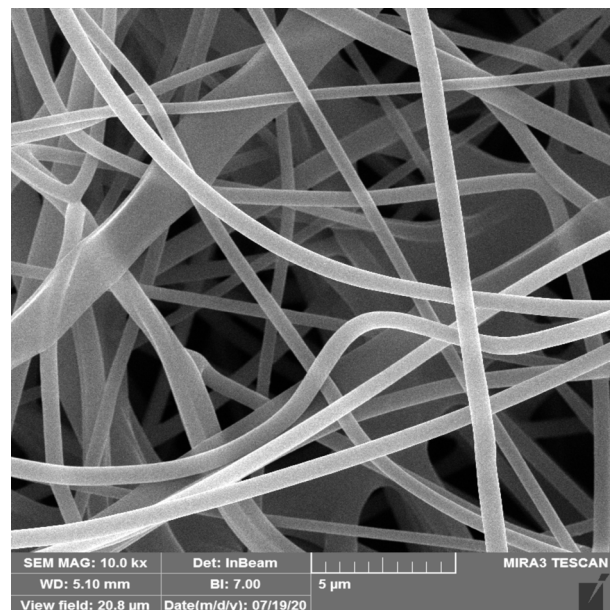
آنالیز Xmap از نمونه‌ها، جهت بررسی توزیع عناصر در نانوالیاف، تهیه شد. شکل (۳)، آنالیز Xmap توزیع عناصر موجود در نانوالیاف SiO₂/DOX را نشان می‌دهد. تصاویر Xmap، نشان‌دهنده توزیع تقریباً همگن با پراکندگی یکنواخت از عناصر سیلیکون، اکسیژن، کربن، نیتروژن و کلر است.

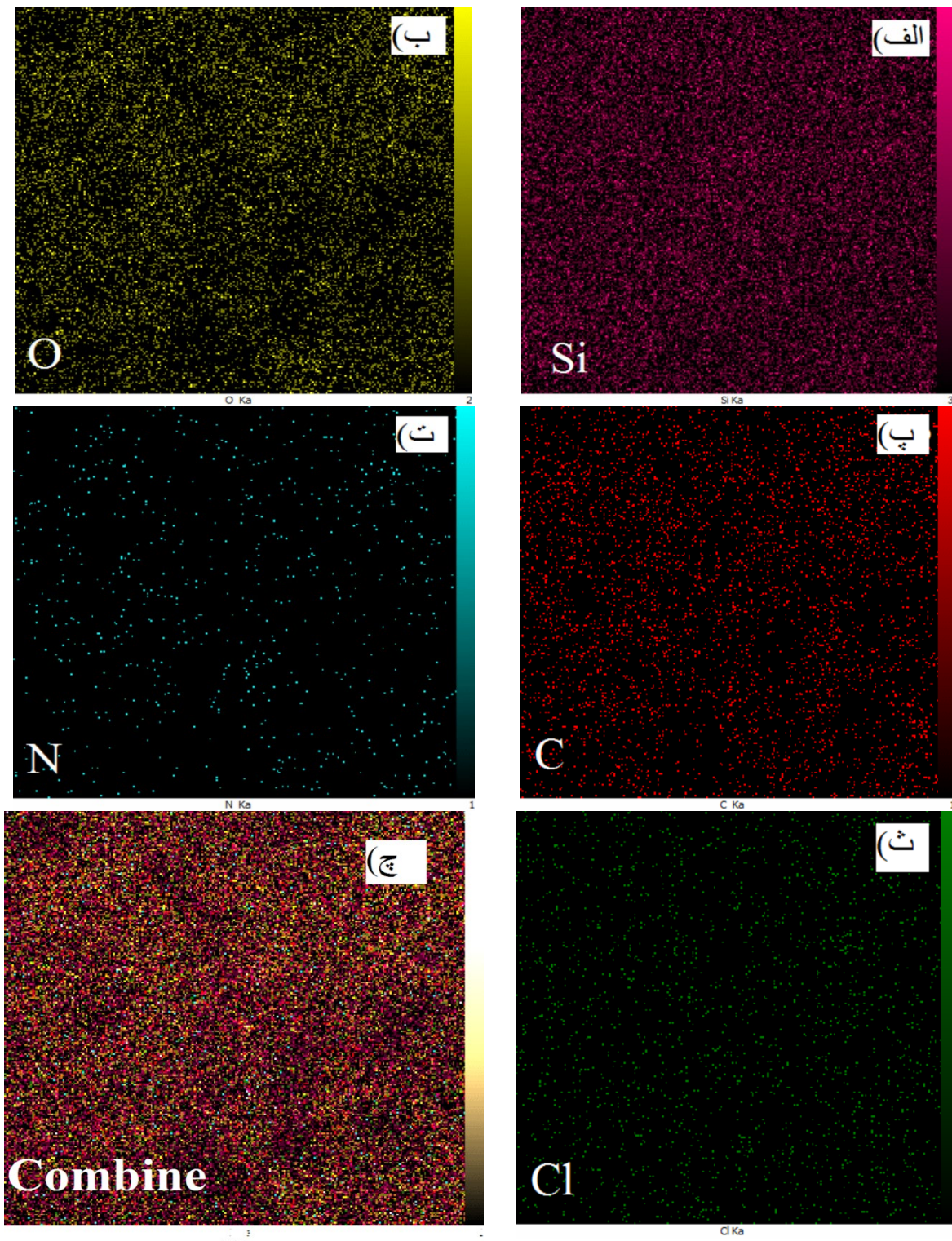
Cut off=۱۲۰۰۰، قرار داده و درون محلول بافری با pH برابر ۵/۴، شناور شد. محلول بافری، روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰ دور در دقیقه، قرار داده شد و مقدار داروی رهایش شده، در بازه‌های زمانی کنترل شده و شرایط یکسانی از نظر pH و دما، مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصویربرداری توسط دستگاه FE-SEM، برای بررسی ریخت‌شناسی نانوالیاف SiO₂/DOX، انجام شد. شکل (۱)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان از نانوالیاف SiO₂/DOX را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر شکل (۱)، نانوالیاف سنتز شده، به صورت پیوسته و دارای چگالی بالا و کاملاً درهم‌تنیده و متراکم هستند. نقص‌هایی، مانند گسستگی الیاف و یا تولید گره‌های متعدد در طول الیاف و وجود تغییرات قطر در طول الیاف، مشاهده نمی‌شود. بنابراین، این نانوالیاف SiO₂/DOX سنتز شده، به شکل استوانه‌ای و دارای قطری تقریباً یکسان، در امتداد طول خود است. قطر نانوالیاف SiO₂/DOX، به طور متوسط، بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر، اندازه‌گیری شده است.

آنالیز EDS از نانوالیاف SiO₂/DOX، به منظور بررسی نوع و درصد عناصر موجود در نانوالیاف سنتز شده، تهیه شد. شکل (۲)، طیف EDS و جدول عناصر تشکیل‌دهنده نانوالیاف را نشان می‌دهد.



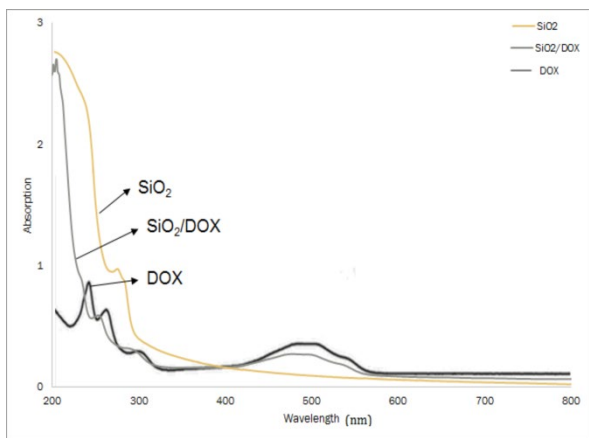


شکل ۳. تصاویر Xmap تهیه شده از نانوالیاف SiO_2/DOX

دارد [۲۹]. شکل (۴)، نشان می‌دهد که نانوالیاف SiO_2/DOX ، با مقدار کمی جابجایی، دارای پیک پهنی در $22/5$ درجه است که ماهیت آمورف نانوالیاف را تأیید می‌کند. عدم وجود قله‌های دیگر، نشان می‌دهد که در نمونه ساخته شده، ناخالصی وجود ندارد.

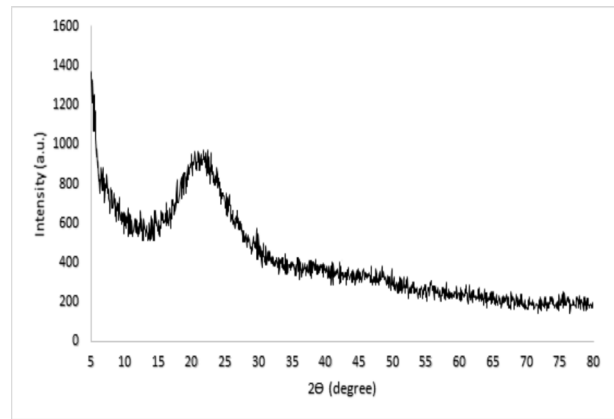
برای بررسی ساختاری نانوالیاف ساخته شده در این پژوهش، از آنالیز XRD، استفاده شد. شکل (۴)، الگوی پراش XRD نانوالیاف SiO_2/DOX را با استفاده از خط طیفی $\text{Cu K}\alpha$ در گستره زاویه‌ای (θ) ۵ تا ۸۰ درجه، نشان می‌دهد. براساس پژوهش‌های انجام شده، SiO_2 آمورف، قله پهنی، در ۲۲ درجه

نانوالیاف سیلیکای اولیه و نانوساختار سنتز شده نهایی حاوی دارو را از محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، نشان می‌دهد. چون بارگذاری دارو در نانوالیاف، در مقیاس کمی انجام شده است، از این رو، میزان افزایش بارگذاری دارو، می‌تواند در اندازه ارتفاع این قله‌ها در طیف به دست آمده، مؤثر باشد. در نانوالیاف، قله پهن جذبی ظاهر شده در ناحیه ۴۸۰ نانومتر برای داروی دوکسوروبیسین، در ناحیه ۴۹۵ نانومتر، ظاهر شده است که این مربوط به پدیده انتقال قرمز (Red shift) است که حاصل انباشته شدن و تجمع مولکول‌های دوکسوروبیسین در سطح نانوالیاف است که این خود، به دلیل برهم‌کنش دهنده-گیرنده حالت پایه، بین دارو و سیلیکاست [۳۲].



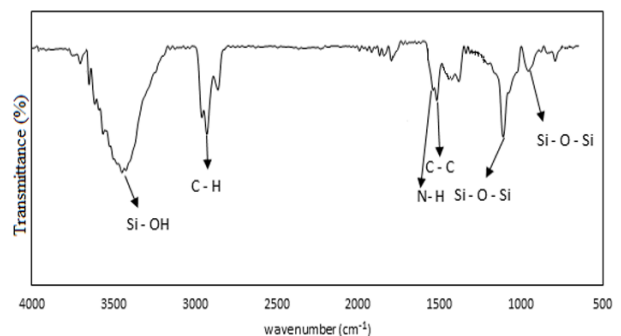
شکل ۶. طیف جذبی ماوراءبنفش-مرئی نانوالیاف سیلیکای اولیه، نانوساختار سنتز شده نهایی حاوی دارو و داروی خالص دوکسوروبیسین

برای رهاسازی دارو، مقدار معینی از نانوالیاف حاوی دارو، در کیسه دیالیز، با Cut off=۱۲۰۰۰، قرار داده شد و سپس، کیسه‌ی آماده شده، در بافر با pH برابر ۵/۴، به مدت ۳۰ ساعت، در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، قرار داده شد. نکته مورد توجه در این تحقیق، ثابت ماندن متغیرهایی نظیر دمای محیط آب‌کافت، حجم بافر، مقدار اولیه نانوالیاف/دارو و شرایط انکوبات کردن است تا نتایج تکرارپذیر، به دست آید. به منظور محاسبه رهایش دوکسوروبیسین، بافر اطراف کیسه دیالیز، در زمان‌های متفاوت، جمع‌آوری و در اثر کاهش سطح بافر، بلافاصله با همان حجم از بافر فسفات سالیین^۱ (PBS) تازه، جایگزین شد. نمونه‌ها، با استفاده از طیف‌سنج مرئی-



شکل ۴. طیف XRD ثبت شده از نانوالیاف SiO₂/DOX

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه، در محدوده عدد موج $5000-500 \text{ cm}^{-1}$ ، به منظور بررسی نوع پیوندها در نانوالیاف، تهیه شد. شکل (۵)، طیف FT-IR نانوالیاف سنتز شده SiO₂/DOX را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR، قله جذب آشکاری، در محدوده $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$ ، ظاهر شد که به ارتعاش کششی C-H، در پلی‌وینیل پیرولیدون، تعلق دارد. قله‌های 804 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} ، به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si، اختصاص داده شده است. باند گسترده در منطقه 3200 تا 3600 cm^{-1} ، نشانگر وجود Si-OH در سطح نانوالیاف SiO₂/DOX است [۳۰]. نوار جذبی در 1621 cm^{-1} ، می‌تواند به ارتعاش خمشی گروه آمینه در ساختار DOX، اختصاص یابد و می‌توان قله 1586 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی در داخل حلقه C-C داروی DOX، نسبت داد [۳۱].



شکل ۵. طیف FT-IR حاصل از نانوالیاف SiO₂/DOX

طیف جذبی ماوراءبنفش-مرئی، نشان‌دهنده بارگذاری داروی دوکسوروبیسین در ساختار نانوالیاف سیلیکایی است. شکل (۶)، طیف جذبی داروی خالص دوکسوروبیسین،

¹ Phosphat-Buffered Saline

۴- نتیجه گیری

این پژوهش، به منظور مشخصه‌یابی و بررسی آزمایشگاهی رهاسازی داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین، از نانوالیاف سنتز شده SiO_2/DOX ، تهیه شده به روش الکترورسی، انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز XRD، نشان می‌دهد که نانوالیاف، دارای ساختاری آمورف هستند. تصاویر FE-SEM، نشان‌دهنده سنتز نانوالیاف پیوسته با سطحی هموار است که دارای قطری در محدوده ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر است. همچنین، پراکندگی عناصر تشکیل‌دهنده نانوالیاف و ترکیبات موجود در آن، به ترتیب با آنالیزهای Xmap و EDX مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده از رهاسازی داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین از نانوالیاف سنتز شده SiO_2/DOX ، نشان داد که رهایش دارو، با شیب یکنواخت و پیوسته، انجام می‌شود. این نمودار، انتظار ما را در موضوع رهایش پیوسته و ثابت، برای داروی دوکسوروبیسین، در محیط فیزیولوژیکی تومور، برآورده می‌کند.

۵- سپاسگزاری

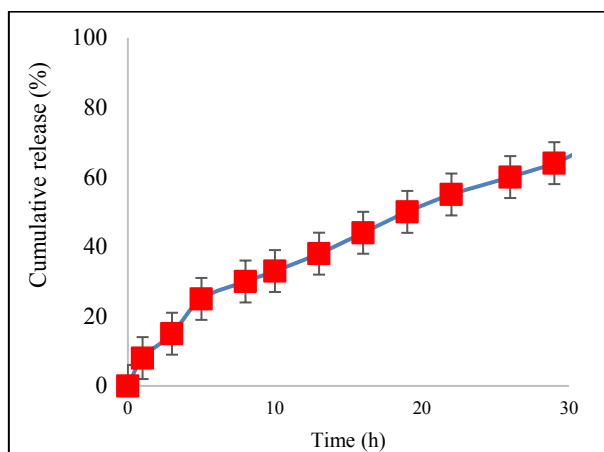
نویسندگان لازم می‌دانند از دانشگاه مازندران درخصوص همکاری و حمایت از انجام این پژوهش، قدرانی و تشکر نمایند.

مراجع

- Shabalala, S., Muller, C. J. F., Louw, J., Johnson, R., "Polyphenols, autophagy and doxorubicin-induced cardiotoxicity", *Life Sciences*, Vol. 180, (2017), 160-170. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2017.05.003>
- Zhou, L., Cheng, R., Tao, H., Ma, S., Guo, W., Meng, F., Zhong, Z., "Endosomal pH-activatable poly (ethylene oxide)-graft-doxorubicin prodrugs: Synthesis, drug release, and biodistribution in tumor-bearing mice", *Biomacromolecules*, Vol. 12, No. 5, (2011), 1460-1467. <https://doi.org/10.1021/bm101340u>
- De Koker, S., Hoogenboom, R., De Geest, B. G., "Polymeric multilayer capsules for drug delivery", *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, No. 7, (2012), 2867-2884. <https://doi.org/10.1039/C2CS15296G>
- Doane, T. L., Burda, C., "The unique role of nanoparticles in nanomedicine: imaging, drug delivery and therapy", *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, No. 7, (2012), 2885-2911. <https://doi.org/10.1039/C2CS15260F>
- Thorn, C. F., Oshiro, C., Marsh, S., Hernandez-Boussard, T., McLeod, H., Klein, T. E., Altman, R. B., "Doxorubicin pathways: pharmacodynamics and adverse effects", *Pharmacogenetics and Genomics*, Vol. 21, No. 7, (2011), 440. <https://doi.org/10.1097/FPC.0b013e328333fb56>
- Plana, J. C., Galderisi, M., Barac, A., Ewer, M. S., Ky, B., Scherrer-Crosbie, M., Banchs, J., "Expert consensus for multimodality imaging evaluation of adult patients during and

ماوراءبنفش، در طول موج ۲۳۰ نانومتر، آنالیز شدند و رهایش، در هر فاصله زمانی، محاسبه شد.

شکل (۷)، آزادسازی داروی دوکسوروبیسین را در غلظت ۲ میلی‌لیتر، در محیط بافری ۵/۴، نشان می‌دهد. مطابق نمودار شکل (۷)، رهایش داروی دوکسوروبیسین، با شیبی نسبتاً یکنواخت، صورت می‌گیرد که انتقال دارو از نانوالیاف به محیط بافری، به دلیل اختلاف غلظت این دارو در نانوالیاف و محیط بافری، انجام شده و باگذشت زمان، میزان رهایش دارو، افزایش می‌یابد. رهاسازی دارو از نانوالیاف سنتز شده، با شیب ملایم، تا ۳۰ ساعت، ادامه می‌یابد. میزان رهایش دارو در سامانه‌های دارورسانی، به عوامل مختلفی، همچون دما، pH، آبدوستی و تورم پلیمر و ... ارتباط دارد. بنابراین، رهایش دارو از میان نانوالیاف را می‌توان تابعی از نفوذ و تورم کامپوزیت سیلیکا-پلیمر دانست. در این حالت، دارو پس از نفوذ به غشای کامپوزیت، از آن، عبور کرده و در محیط بافری، آزاد می‌شود. در این روش، دارو از فضای بین زنجیرهای کامپوزیت، عبور کرده و خارج می‌شود (فضای میان زنجیرها، در حد چند نانومتر است). اساس این روش، انحلال مواد پلیمری است؛ لذا از پلیمرهایی استفاده می‌شود که خاصیت انحلال و تخریب در آب را داشته باشند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، تا ۳۰ ساعت پس از رهایش دارو، حدود ۶۸ درصد از میزان داروی بارگذاری شده در نانوالیاف، در محیط بافری، آزاد شده است. هرچند این رهایش، براساس منحنی به‌دست‌آمده، می‌تواند تا بعد از ۳۰ ساعت نیز، ادامه یابد تا رهایش بیشتری از داروی دوکسوروبیسین، صورت گیرد.



شکل ۷. نمودار رهایش دوکسوروبیسین مربوط به غلظت ۲ میلی

لیتر

- (eds.), *Nanoengineering materials for biomedical uses*, Springer, Cham., (2019), 81-105. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31261-9_5
20. Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Wendorff, J. H., "Nanostructured fibers via electrospinning", *Advanced Materials*, Vol. 13, No. 1, (2001), 70-72. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H)
 21. Norris, I. D., Shaker, M. M., KO, F. K., MacDiarmid, A. G., "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends", *Synthetic Metals*, Vol. 114, No. 2, (2000), 109-114. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00217-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00217-4)
 22. Kowalewski, T. A., Barral, S., Kowalczyk, T., "Modeling electrospinning of nanofibers", In *IUTAM Symposium on Modelling Nanomaterials and Nanosystems*, Springer, Dordrecht, (2009), 279-292. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9557-3_29
 23. Tohidlou, H., Shafiei, S., Shiralipoor, F., "Preparation and evaluation of polycaprolactone/amine functionalized carbon nanotube electrospun nanocomposite scaffold containing mesenchymal stem cells for use in hard tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 8, No. 4, (2019), 19-30. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.93226>
 24. Liu, Y., Sagi, S., Chandrasekar, R., Zhang, L., Hedin, N. E., Fong, H., "Preparation and characterization of electrospun SiO₂ nanofibers", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8, No. 3, (2008), 1528-1536. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.043>
 25. Wang, X., Hu, Y., Li, L., Fang, H., Fan, X., Li, S., "Preparation and performance of polypropylene separator modified by SiO₂/PVA layer for lithium batteries", *e-Polymers*, Vol. 19, No. 1, (2019), 470-476. <https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0049>
 26. Wottrich, R., Diabaté, S., Krug, H. F., "Biological effects of ultrafine model particles in human macrophages and epithelial cells in mono-and co-culture", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Vol. 207, No. 4, (2004), 353-361. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00300>
 27. Huan, C., Shu-Qing, S., "Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications", *Chinese Physics B*, Vol. 23, No. 8, (2014), 088102. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/8/088102>
 28. Shahroudi, H., Vaezi, M. R., Eshagh, A., Kazemzadeh, A., "Fabrication of PMMA-SiO₂ super-hydrophilic transparent nanocomposite coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 1-8. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.216696.1072>
 29. Gohary, M., Bothaina, H., Aziza, S., Tolba, E., Rashedi, A., Saleh, S., "Electrospinning of doxorubicin loaded silica/poly(ε-caprolactone) hybrid fiber mats for sustained drug release", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, (2018), 025002. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aab999>
 30. Tański, T., Matysiak, W., Krzemiński, L., Jarka, P., Gołombek, K., "Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods", *Applied Surface Science*, Vol. 424, (2017), 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.258>
 31. Wu, S., Li, F., Xu, R., Wei, S., Li, G., "Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu (II), Pb (II), Ag (I), and Cr (III) removal", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 12, No. 6, (2010), 2111-2124. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9770-3>
 32. Prokopowicz, M., "Characterization of low-dose doxorubicin-loaded nanocomposites silica-based", *Applied Surface Science*, Vol. 427, (2018), 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.006>
 - after cancer therapy: A report from the American Society of Echocardiography and the European Association of Cardiovascular Imaging", *European Heart Journal-Cardiovascular Imaging*, Vol. 15, No. 10, (2014), 1063-1093. <https://doi.org/10.1093/ehjci/jeu192>
 7. Xu, Z., Guo, M., Yan, H., Liu, K., "Enhanced loading of doxorubicin into polymeric micelles by a combination of ionic bonding and hydrophobic effect, and the pH-sensitive and ligand-mediated delivery of loaded drug", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 73, No. 3, (2013), 564-572. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.012>
 8. Suriano, F., Pratt, R., Tan, J. P., Wiradharma, N., Nelson, A., Yang, Y. Y., Hedrick, J. L., "Synthesis of a family of amphiphilic glycopolymers via controlled ring-opening polymerization of functionalized cyclic carbonates and their application in drug delivery", *Biomaterials*, Vol. 31, No. 9, (2010), 2637-2645. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.12.022>
 9. Xu, X., Chen, X., Wang, X., Jing, X., "The release behavior of doxorubicin hydrochloride from medicated fibers prepared by emulsion-electrospinning", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 70, No. 1, (2008), 165-170. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.03.010>
 10. Wang, C., Cheng, L., Liu, Z., "Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 4, (2011), 1110-1120. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.09.069>
 11. Dai, J., Jin, J., Yang, S., Li, G., "Doxorubicin-loaded PLA/pearl electrospun nanofibrous scaffold for drug delivery and tumor cell treatment", *Materials Research Express*, Vol. 4, No. 7, (2017), 075403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7479>
 12. Zhang, P. P., Wang, B., Williams, G. R., Branford-White, C., Quan, J., Nie, H. L., Zhu, L. M., "Self-assembled core-shell Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles from electrospun fibers", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 9, (2013), 3058-3064. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.052>
 13. Yang, J., Park, S. B., Yoon, H. G., Huh, Y. M., Haam, S., "Preparation of poly ε-caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 324, No. 2, (2006), 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.06.029>
 14. Hyun, D. C., "Magnetically-controlled, pulsatile drug release from poly (ε-caprolactone) (PCL) particles with hollow interiors", *Polymer*, Vol. 74, (2015), 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.038>
 15. Ramakrishna, S., *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific, (2005). [https://books.google.com/books?id=IMBgDQAAQBAJ&lpg=PR5&ots=U2cW833Bsc&dq=Ramakrishna%2C%20S.%20%2E%80%9CAn%20introduction%20to%20electrospinning%20and%20nanofibers%E2%80%9D.%20World%20Scientific.%20\(2005\)&lr&pg=PR5#v=onepage&q=Ramakrishna.%20S.%20%2E%80%9CAn%20introduction%20to%20electrospinning%20and%20nanofibers%E2%80%9D.%20World%20Scientific.%20\(2005\).&f=false](https://books.google.com/books?id=IMBgDQAAQBAJ&lpg=PR5&ots=U2cW833Bsc&dq=Ramakrishna%2C%20S.%20%2E%80%9CAn%20introduction%20to%20electrospinning%20and%20nanofibers%E2%80%9D.%20World%20Scientific.%20(2005)&lr&pg=PR5#v=onepage&q=Ramakrishna.%20S.%20%2E%80%9CAn%20introduction%20to%20electrospinning%20and%20nanofibers%E2%80%9D.%20World%20Scientific.%20(2005).&f=false)
 16. Panyam, J., Labhasetwar, V., "Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 55, No. 3, (2003), 329-347. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(02\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00228-4)
 17. Tiwari, S. K., Venkatraman, S. S., "Importance of viscosity parameters in electrospinning: of monolithic and core-shell fibers", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, No. 5, (2012), 1037-1042. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.019>
 18. Sekhon, G. S., Kumar, S., Kaur, C., Verma, N. K., Lu, C. H., Chakarvarti, S. K., "An efficient novel low voltage field electron emitter with cathode consisting of template synthesized copper microarrays", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 22, No. 11, (2011), 1725. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0352-7>
 19. Mahendran, J., St-Pierre, J. P., "Nanomaterials applications in cartilage tissue engineering", In Alarcon, E., Ahumada M.



مقاله کامل پژوهشی

اثر میزان فسفر و عملیات حرارتی دما بالا و دما پایین بر خصوصیات پوشش نانو کامپوزیتی Ni-P-GO الکترولس روی آلیاژ منیزیم

مهرداد حناچی^۱، زهرا سادات سیدراوفی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، البرز، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، البرز، ایران

چکیده نظر به اهمیت آلیاژهای منیزیم به جهت وزن کم آنها، حذف محدودیت‌های سطحی مانند سایش و خوردگی به توسعه و افزایش کاربرد آنها کمک می‌کند. در تحقیق حاضر، پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-GO به روش الکترولس بر سطح AZ31D اعمال گردید. پس از آبکاری، عملیات کریستالیزاسیون در دو دمای ۲۵۰ °C و ۵۰۰ °C به مدت یک ساعت انجام شد. نتایج بررسی به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که پوشش با مورفولوژی گل کلمی به صورت نیمه آمورف بر سطح نمونه تشکیل شده است و پس از کریستالیزاسیون با حفظ مورفولوژی در کنار رشد کلونی‌های پوشش، فازهای میانی فسفید-نیکل تشکیل شدند. با افزایش میزان فسفر زمینه، تمایل برای جذب نانوصفحات GO افزایش یافت. در دماهای پایین، در ابتدا فاز Ni₂P تشکیل گردید که با افزایش میزان فسفر زمینه و دمای کریستالیزاسیون این فاز به Ni₃P تبدیل گردید. این عمل افزایش سختی را به جهت ترسیب فازهای میانی و کریستالیزاسیون در پی داشت. با افزایش فسفر زمینه در دمای ۵۰۰ °C انرژی لازم برای تشکیل فازهای ناپایدار Ni₃P₂ و Ni₃P₃ تأمین گردید. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که اعمال پوشش در مقایسه با زیرلایه منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد. افزایش فسفر در زمینه به جهت افزایش چگالی لایه هیپوفسفیتی، منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد. با انجام عملیات حرارتی، مقاومت به خوردگی در مقایسه با حالت بدون عملیات حرارتی کمتر شد. با افزایش دمای عملیات حرارتی، جریانی به میزان ۰/۴۲۴ A/cm²μ از سطح گذشت که بازم از جریان عبوری ۱/۳۲۸ A/cm²μ که مختص زیرلایه بدون پوشش می‌باشد، کمتر است.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۰۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۰۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰

کلیدواژه‌ها:

پوشش دهی،

الکترولس،

عملیات حرارتی،

خوردگی،

AZ31D



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232447.1091>

URL: http://www.jamt.ir/article_126421.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 33-44

The Effect P Content of High and Low Temperature Heat Treatment on the Properties of Ni-P-GO Electroless Nanocomposite Coating on Magnesium Alloy

Mehrdad Hanachi¹, Zahra Sadat Seyedraoufi^{2*}

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۲۶-۳۴۱۸۲۳۳۵، دورنگار: -

پیام نگار: z.seyedraoufi@kiaou.ac.ir

Please cite this article as: Hanachi, M., Seyedraoufi, Z. S., "The effect P content of high and low temperature heat treatment on the properties of Ni-P-GO electroless nanocomposite coating on magnesium alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 33-44. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232447.1091>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



¹ M. Sc. Student, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Alborz, Iran
² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-05-23
 Revised in revised form: 2020-06-22
 Accepted: 2021-06-20

Keywords:

Coating,
 Electroless,
 Heat Treatment,
 Corrosion,
 AZ31D

Abstract In this study, Ni-P-GO nanocomposite coating was applied on the AZ31D surface by the electroless method. After coating, the crystallization process was carried out at 250 °C and 500 °C temperatures for one hour. As a result, microstructural studies by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) revealed that a coating with the semi-amorphous cauliflower morphology formed on the surface. Moreover, after the crystallization process not only the morphology was preserved and the coating colony experienced growth, but also the intermediate phase of nickel phosphide was formed. Therefore, the results showed that as P content increases, the tendency to absorb GO nanoparticles increases. At low temperatures, the Ni₂P phase was initially formed. However, as the P content and the crystallization temperature increased Ni₂P transformed to Ni₃P. As a consequence, this improved the hardness due to both precipitation of the intermediate phases and the crystallization process. As the P increased at 500 °C, the energy needed for forming unstable Ni₅P₂ and Ni₈P₃ phases was provided. The results of the polarization test showed that applying the coating in comparison with the substrate leads to an increase in corrosion resistance. Besides, increasing P in the field increases the density of the hypophosphite layer which leads to an improvement in corrosion resistance. Corrosion resistance diminished as heat treatment was conducted. Also, as the temperature of the heat treatment increased, 0.424 A/cm²μ passed the surface, which is still lower than 1.328 A/cm²μ, this is specific to the uncoated substrate.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232447.1091>

URL: http://www.jamt.ir/article_126421.html

۱- مقدمه

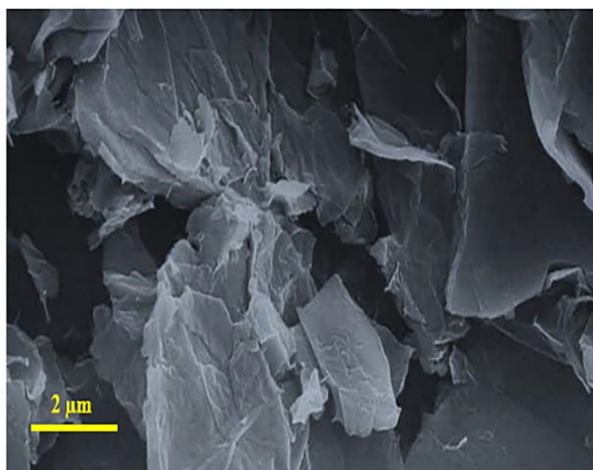
عملکرد بهتری نسبت به CNT است. مقاومت مکانیکی غیرمعمول (مدول یانگ ۱ TPa) و مقاومت شکست (GPa) ۱۲۵) گرافن را در مقایسه با CNT پیروز کرده است. گرافن دارای خواص ذاتی است که می‌تواند به عنوان یک ماده کامپوزیتی در آبکاری نیکل روی فلزات برای بهبود مقاومت به سایش مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، گرافن را نمی‌توان به راحتی در محلول آبکاری پراکنده کرد. از این رو، گرافن را نمی‌توان به راحتی و به طور مستقیم برای تحقیقات علمی و عملی به کار برد [۱۳]. اکسید گرافن (GO) اکسید شده نانو صفحات گرافن است. GO نه تنها دارای خواص مکانیکی خوبی است بلکه دارای گروه‌های عملکردی آبگریزی مانند گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل نیز می‌باشد که باعث پراکندگی یکنواخت GO در محلول می‌شود و بدین ترتیب یک پوشش یکنواخت تشکیل می‌شود [۱۴ و ۱۵]. اخیراً گزارش شده است که GO به عنوان یک ذره فاز سوم در آبکاری عملکرد خوبی از خود نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۷]. در مقایسه با آبکاری، آبکاری الکترولس می‌تواند در مناطق جدا شده یا اهداف انتخابی انجام شود و نیازی به منبع تغذیه ندارد. در واپسین تحقیقات انجام شده عنوان گردیده که افزودن نانو صفحات اکسید گرافن منجر به افزایش مقاومت به سایش از طریق کاهش ضریب اصطکاک می‌گردد که عملیات حرارتی در ۴۰۰ درجه سانتیگراد این تأثیر را بیشتر هم می‌کند [۱۵ و ۱۶]. اما تحقیقی در رابطه با نقش اکسید گرافن در خوردگی پوشش‌ها ارائه نگشته است که انجام این تحقیق می‌تواند تعاملی میان خواص سایشی و خوردگی و یا حتی تریبوخوردگی فراهم کند.

پوشش‌های الکترولس Ni-P به دلیل کیفیت عالی، رسوب یکنواخت، مقاومت به سایش عالی و مقاومت در برابر خوردگی، جوش‌پذیری خوب و هدایت الکتریکی به طور گسترده در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. با توجه به توسعه فن‌آوری نیاز به پوشش‌های با کیفیت بسیار بیشتر شده است. افزودن ذرات نرم/سخت مختلف به پوشش Ni-P برای به دست آوردن پوشش‌هایی با عملکرد بهتر تبدیل به روشی مؤثر شده است [۲]. این ذرات شامل نانوذرات الماس، کاربید سیلیکون (SiC)، نانوتیتانیوم نیتريد (TiN) و تیتانیا (TiO₂) می‌شوند [۳-۵]. خواص عالی این ذرات می‌تواند کیفیت پوشش را به میزان قابل توجهی بالا ببرد. عملکرد پوشش‌های کامپوزیتی با توجه به خاصیت ذرات مختلف متفاوت است. ذرات به طور کلی به دو دسته روان کننده‌های جامد و ذرات سخت طبقه بندی می‌شوند [۲]. روان کننده‌های جامد معمولاً ضریب اصطکاک را کاهش می‌دهند [۶-۸]. در مقابل، ذرات سخت به دلیل ریز بودن استحکام شیمیایی، سختی و مقاومت در برابر سایش را افزایش می‌دهند. پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P که حاوی ذرات سخت مانند SiC، Al₂O₃، نانولوله های کربنی (CNTs)، TiO₂، B₄C، WC و SiO₂ هستند، به عنوان سطوح ضد سایش و دارای سختی بالا به طور گسترده استفاده می‌شوند [۹-۱۱]. مطالعات انجام شده در مورد آبکاری CNT روی کامپوزیت‌ها نشان داده است که سختی و مقاومت به سایش بهبود پیدا کرده است [۱۲]. گرافن، نانومواد کربنی جدیدی است که دارای خواص مکانیکی با

استاندارد ASTM B480 چربی زدایی، کرومات‌ها کردن و حذف فیلم‌های اکسیدی سطحی انجام شد. بین هر مرحله، نمونه‌ها در آب مقطر شسته شدند و در آخرین مرحله نمونه‌ها سریعاً وارد حمام الکترولس شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه بدست آمده از کوانتومتری

آهن	منگنز	روی	آلومینیوم
۰/۰۰۵	۰/۴۴	۱/۱۹	۳/۳۸
مس	نیکل	قلع	منیزیم
۰/۰۰۹	۰/۰۰۵	۰/۰۱	بقیه



شکل ۱. تصویر FESEM نانو صفحات اکسید گرافن

هدف از پژوهش حاضر، ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی نیکل-فسفر-اکسید گرافن روی آلیاژ پایه منیزیم AZ31D توسط فرآیند الکترولس و بررسی خواص آن است. پس از اعمال پوشش‌ها به بررسی ساختار و خوردگی پوشش‌های ذکر شده و زیر لایه قبل و بعد از کریستالیزاسیون پرداخته شده است. پوشش‌های حاصل از آبکاری در حمام‌های اسیدی با مشقت بسیار بر بستر منیزیمی تشکیل می‌گردند. لذا این تحقیق جز معدود فعالیت‌های انجام شده برای ایجاد پوشش الکترولس نانو کامپوزیتی بر بستری از منیزیم است.

۲- روش تحقیق

در تحقیق حاضر از آلیاژ پایه منیزیم AZ31D به عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ که با استفاده از کوانتومتری بدست آمده است، در جدول ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نانو صفحات اکسید گرافن مورد استفاده در این پژوهش نشان داده شده است. جدول ۲، مشخصات صفحات اکسید گرافن تهیه شده را نشان می‌دهد.

برای اجرای پژوهش، قطعات ورقی شکل در ابعاد ۲۰×۲۰×۵ میلی‌متر برای آبکاری توسط میکروکاتر برش داده شدند. سپس نمونه‌ها (تا شماره ۳۰۰۰) سنباده زده و پولیش شده و با استون و آب مقطر شستشو شدند. در نهایت، تحت

جدول ۲. مشخصات نانو صفحات اکسید گرافن

ضخامت (nm)	تعداد لایه‌ها	چگالی (g/cc)	خلوص (%)	(BET) مساحت سطح (m ² /g)	ابعاد جانبی (μm)
۳-۶	۸-۱۰	۰/۴۲	۹۹/۹۹۹	کمتر از ۱۲۰	۵-۱۰

۵ gr/lit از GO به محلول فوق افزوده شده و به مدت ۱ ساعت در حمام آلتراسونیک قرار گرفت. به دلیل وابستگی خواص تریبولوژیکی، مقاومت در برابر خوردگی و سختی این پوشش‌ها به pH، با افزودن NaOH رقیق مقدار pH کنترل می‌گردید. اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه pH متر دیجیتال با دقت ۰/۰۱ صورت پذیرفت. به دلیل پتانسیل بالای زیرلایه، اعمال پوشش Ni-P بر روی آلیاژ AZ31D نیازمند یک کاتالیزور است تا واکنش شیمیایی شروع شود که از یک ناخن

برای ایجاد پوشش الکترولس Ni-P در ابتدا حمام آبکاری تهیه گشت. به منظور تسهیل فرآیند آبکاری، یک قسمت از نمونه‌ها (زیرلایه) مورد سوراخ کاری قرار گرفت تا به راحتی درون حمام قرار گیرد. ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۳ نشان داده شده است. فرآیند در دمایی حدود ۸۵ °C تا ۹۰ °C انجام شد. مقدار ۰/۶ درصد HF قبل از شروع فرآیند پوشش‌دهی، به منظور جلوگیری از اکسید شدن به محلول اضافه گردید. سپس مقدار

در تحقیق حاضر از پوشش‌های الکترولس Ni-P با سه محدوده درصد فسفر $P > 6\%$ ، $P = 6-10\%$ و $P < 10\%$ استفاده شد و مقدار pH به ترتیب ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ ثابت شد. پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در دمای 250°C و 500°C درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. برای عملیات حرارتی از یک کوره تیوبی تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون صنعتی با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد استفاده شد. سپس نمونه‌ها به طور یکسان به منظور جلوگیری از ترک انقباضی در هوا خنک شدند. در جدول ۴ نام گذاری نمونه‌ها بر اساس متغیرهای فرآیند، شرح داده شده است.

جدول ۳. ترکیب حمام آبکاری پوشش Ni-P

ترکیب	Lactic acid (mL/L)	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O (g/L)	CH ₃ COONa (g/L)	NiSO ₄ .6H ₂ O (g/L)
مقدار	۲۰	۲۵	۲۵	۳۰

جدول ۴. نام گذاری نمونه‌ها بر اساس متغیرهای انجام فرآیند

کد نمونه	NPG (زیرلایه)	NPG1	NPG2	NPG3	NPG4	NPG5	NPG6	NPG7	NPG8	NPG9
میزان فسفر	---	P > 6 %	P = 6-10 %	P < 10 %	P > 6 %	P = 6-10 %	P < 10 %	P > 6 %	P = 6-10 %	P < 10 %
دمای آیل (°C)	---	بدون عملیات حرارتی	بدون عملیات حرارتی	بدون عملیات حرارتی	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰

نمونه آبکاری شده و نمونه‌های عملیات حرارتی شده به وسیله دستگاه پتانسواستات-گالوانو استات EG&G مدل A263 در محیط و با الکتروود مرجع کالومل اشباع (SCE) انجام شد. پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و زیرلایه فولادی پوشش داده شده به عنوان الکتروود کاری در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد قرار داده شد. در این آزمون قسمت‌های مد نظر در معرض محیط خوردنده قرار داده شد (قسمت‌های پوشش داده شده) و مابقی سطح نمونه‌ها با لاک پوشانیده شد. سرعت روبش پتانسیل ۱ mV/S در محدوده ± 400 mV حول پتانسیل مدار باز در تست‌های پلاریزاسیون در نظر گرفته شد. قبل از شروع اندازه‌گیری، به منظور برقراری پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محیط خوردنده قرار داده شدند.

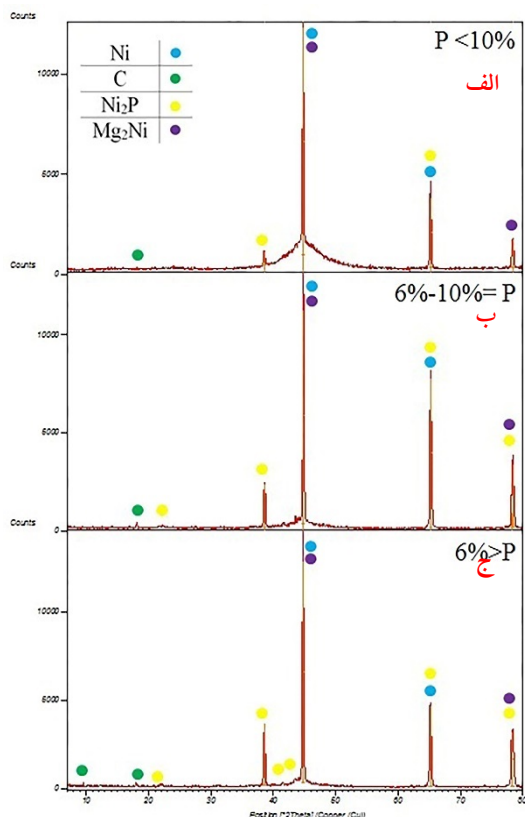
آهنی کوچک به عنوان کاتالیزور واکنش استفاده شد. کاتالیزور به مدت ۲۰ ثانیه وارد حمام آبکاری شد. پس از رسیدن محلول الکترولس به pH و دمای موردنظر، با استفاده از همزن مغناطیسی (با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه) از ته‌نشینی ذرات جلوگیری شد. در انتها برای اعمال پوشش Ni-P بر سطح زیرلایه، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در حمام با شرایط ذکر شده قرار گرفتند. پس از فرآیند آبکاری، نمونه‌ها بوسیله آب مقطر شستشو داده شده و پس از خشک شدن در یک دسیکاتور حاوی سیلیکا جاذب قرار گرفتند تا سطح آنها بدون آسیب و تغییرات برای مراحل بعدی پژوهش آماده باشد.

به منظور بررسی مشخصات پوشش اعمالی و بررسی نقش دمای عملیات حرارتی بر ویژگی‌های پوشش و ریزساختار پوشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA TS5130MM ساخت شرکت TESCAN اهل جمهوری چک استفاده شد. بررسی فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، مدل Philips X-pert ساخت هلند با طول موج $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ و با استفاده از لامپ Cuka انجام شد.

سختی پوشش با استفاده از ریزسختی سنج ویکرز مدل AMSLERD-6700 با اعمال بار ۵۰ گرم به مدت ۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. ریزسختی اعلام شده برای هر نمونه، میانگین پنج مرتبه اندازه‌گیری بوده است.

مقاومت به خوردگی کلیه نمونه‌ها از جمله زیرلایه،

۳- نتایج و بحث



شکل ۲. الگوی XRD پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO، (الف) نمونه NPG3، (ب) NPG2 و (ج) NPG1

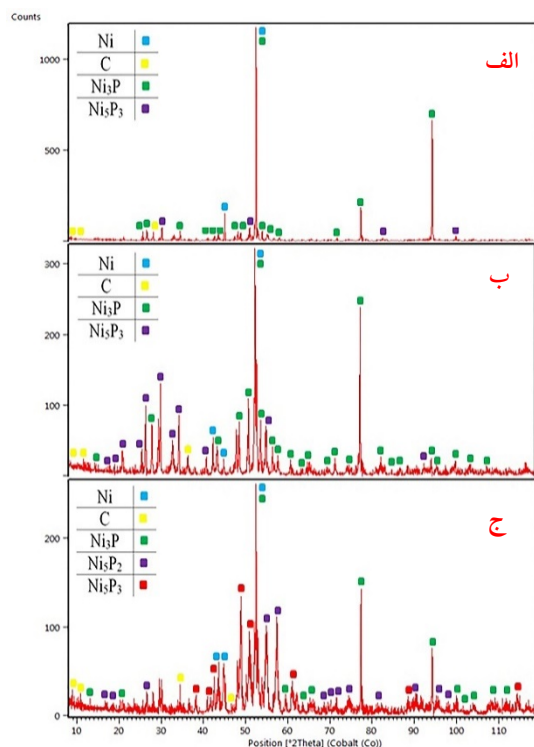
در شکل ۳، تصویر الگوی XRD نمونه‌های NPG4

NPG5 و NPG6 نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است، با انجام عملیات حرارتی در دمای 250°C ، پوشش‌ها به صورت کامل بلوری شده‌اند، با این توضیح که در نمونه‌های با فسفر متوسط و فسفر زیاد در محدوده ۴۷ الی ۶۵ درجه، کماکان آثاری از حالت آمورفی مشاهده می‌شود. همانطور که مشخص است با افزایش فسفر زمینه میل به جایگیری تصادفی و بی‌نظمی افزایش یافته و در طول بلوری شدن، مکان‌هایی به صورت آمورفی باقی مانده‌اند [۱۶ و ۱۹].

طبیعی است که افزایش میزان فسفر، مقدار این فاز را افزایش می‌دهد. پیک مربوط به کربن که نماینده GO است، در محدوده ۱۶ الی ۱۹ درجه مشاهده می‌گردد. ارتفاع و تعداد پیک‌های مربوط به کربن، تئوری پیشنهادی در بالا مبنی بر افزایش جذب GO با افزایش میزان فسفر را تأیید می‌کند؛ تا جایی که در نمونه فسفر بالا، پیک کربن در ۴۲ و ۴۴ درجه نیز مشاهده می‌گردد [۱۶ و ۱۸].

در شکل ۲، تصویر الگوی XRD نمونه‌های NPG1، NPG2 و NPG3 نشان داده شده است. همانطور که در این الگوها مشخص است، پوشش‌ها به صورت نیمه آمورف بر سطح زیرلایه تشکیل شده‌اند. آثار ساختار آمورف را می‌توان در محدوده ۳۵ تا ۵۵ درجه مشاهده نموده که با افزایش میزان فسفر، مقدار بلورینگی پوشش در حال کاهش است. پوشش‌های الکترولس به واسطه سرعت بالای فرآیند، عدم وجود جدایش عناصر آلیاژی و جاری بودن جریان القایی با ساختاری آمورف یا نیمه آمورف تشکیل می‌گردند [۱۲، ۱۵ و ۱۶]. عدم وجود مرزخانه در این ساختار، مقاومت به خوردگی بالایی را منتج می‌گردد که با سختی نسبتاً بالایی نیز همراه است. با افزایش میزان فسفر، احتمال وقوع جدایش حین فرآیند افزایش می‌یابد که با این وجود، احتمال افزایش بلورینگی می‌رود، اما افزایش فسفر، دامنه نظم را کوتاه‌تر کرده و منجر به جایگیری تصادفی‌تر آنها و شکل‌گیری ساختار آمورف می‌شود، لذا دامنه آمورفی بودن افزایش و میزان بلورینگی پوشش کاهش می‌یابد. همانطور که مشخص است پیک فاز بین فلزی Mg_2Ni در ساختار مشاهده می‌گردد که این موضوع در تحقیقات مشابه پیشین هرگز مشاهده و گزارش نشده است. به نظر می‌رسد در محل تشکیل اولین جوانه‌ی پوشش بر سطح زیرلایه، یک پیوند نیمه پایدار میان نیکل و منیزیم برقرار شده و فاز بین فلزی (میانی) Mg_2Ni تشکیل شده است. این فاز در محدوده ۴۵ درجه با پیک مربوط به نیکل بلوری دارای همپوشانی است، این موضوع تعلق ارتفاع پیک و مقدار بالای این فاز را دچار تردید می‌کند. در حوالی ۷۷ درجه نیز پیک مربوط به این فاز مشاهده می‌گردد. همانطور که مشخص است با افزایش میزان فسفر در ۷۷ درجه، پیک این فاز با فاز Ni_2P دارای همپوشانی است. این موضوع نشان می‌دهد که افزایش میزان فسفر احتمال تشکیل فاز Mg_2Ni را کاهش داده است [۱۶ و ۱۸]. در شکل، پیک مربوط به فاز میانی Ni_2P مشاهده می‌گردد، این فاز عموماً پس از عملیات حرارتی در ساختار مشاهده می‌شود. افزایش احتمال جدایش منجر به تشکیل این فاز گشته است.

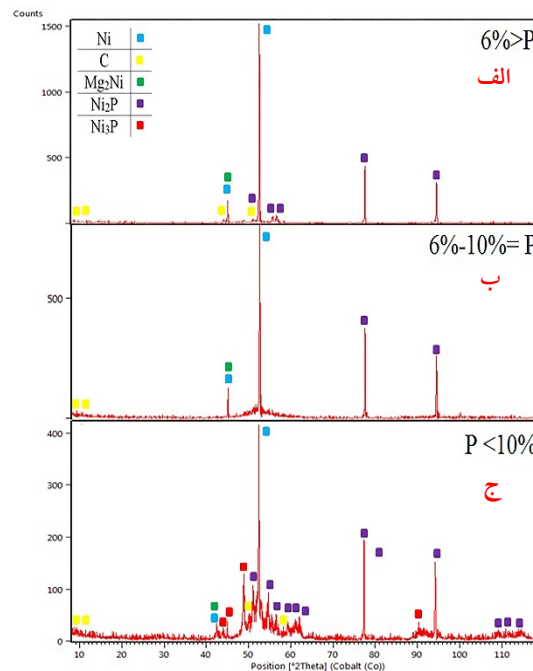
تأثیر قرار می‌دهد. پوشش‌های کم فسفر معمولاً به صورت نیمه کریستالی تشکیل می‌گردند [۱۶ و ۲۰]. تشکیل فاز آمورف پس از آبکاری، به دلیل تفاوت در شبکه بلوری و عدد همسایگی نیکل و فسفر، میل شیمیایی این دو عنصر نسبت به هم و دمای پایین فرآیند پوشش‌دهی است. به طور کلی، خواص پوشش‌های الکترولس نیکل وابسته به میزان عناصر آلیاژی این پوشش است، تا جایی که بلورینگی این پوشش‌ها هم وابسته به این عناصر است. به عنوان مثال با افزایش مقدار فسفر در پوشش، احتمال بلورینگی پس از فرآیند پوشش‌دهی افزایش می‌یابد. در پوشش‌های الکترولس نیکل حاوی فسفر یا بور، میزان جدایش این عناصر بلورینگی پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۶، ۲۱ و ۲۲].



شکل ۴. الگوی XRD پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO، (الف)

نمونه NPG7، (ب) NPG8 و (ج) NPG9

در اثر عملیات حرارتی، پوشش‌های آمورف یا نیمه آمورف کریستالی می‌گردند. نکته جالب در طول عملیات حرارتی، تشکیل رسوبات میان‌فلزی است که معمولاً در تصاویر میکروسکوپی به سختی به صورت نقاط ریز سفید رنگ دیده می‌شوند. در اثر فرآیند رسوب سختی این رسوبات در داخل زمینه نیکلی یا نیکل-فسفیری تشکیل و توزیع می‌گردند که منجر به افزایش چشمگیر سختی می‌گردند. انجام



شکل ۳. الگوی XRD پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO، (الف)

نمونه NPG4، (ب) NPG5 و (ج) NPG6

در شکل ۴ تصویر الگوی XRD نمونه‌های NPG7

NPG8 و NPG9 نشان داده شده است. در این شکل به خوبی می‌توان پوشش تماماً بلوری شده را مشاهده نمود. الگوهای XRD آورده شده در شکل ۴، نشان دهنده آن است که فاز میانی Ni_3P در حال تبدیل شدن به Ni_3P_2 می‌باشد، این حالی است که با افزایش میزان فسفر در زمینه پوشش، این روند تبدیلی در حال افزایش است. عملیات حرارتی در ۵۰۰ درجه سانتیگراد نیز منجر به انتقال ۱۰ درجه‌ای پیک‌های مربوط به فازهای مختلف نسبت به حالت پس از آبکاری شده است. در شکل ۴ (ج)، تشکیل فاز ناپایدار Ni_8P_3 را می‌توان مشاهده نمود که با توجه دمای بالای عملیات حرارتی و میزان بالای فسفر شرایط برای تشکیل این فاز ناپایدار فراهم شده است.

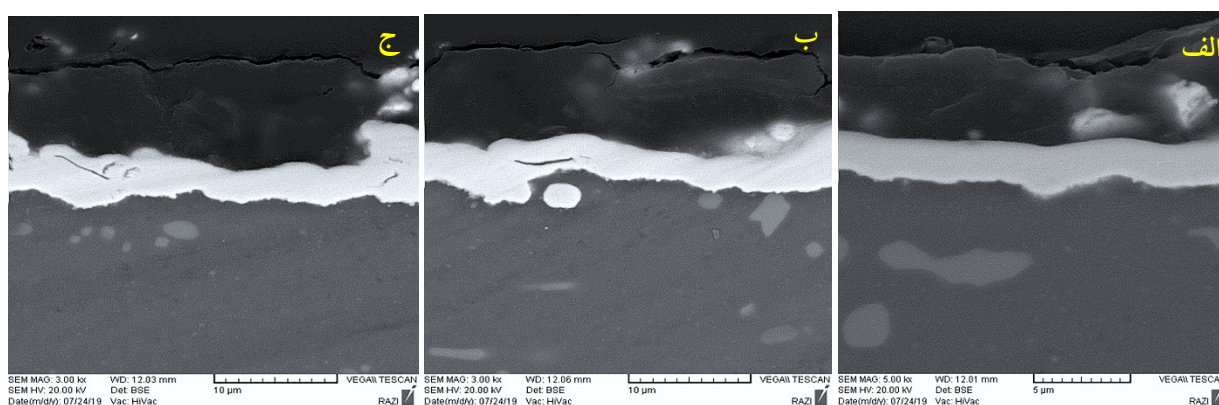
پوشش‌های الکترولس مبتنی بر پایه نیکل معمولاً به صورت آمورف یا نیمه کریستالی بر روی زیرلایه تشکیل می‌گردند. منظور از پوشش‌های نیمه آمورف پوشش‌هایی هستند که مخلوطی از ساختار آمورف و میکروکریستالی هستند. در این دسته از پوشش‌ها، پیک‌های پهن مربوط به فازهای آمورف پوشش و پیک‌های باریک مربوط به پراش (۱۱۱) و (۲۰۰)، متعلق به فازهای نانو کریستالی نیکل است. مقدار فسفر پوشش شدیداً ساختار کریستالی پوشش را تحت

است. در روش الکتروولس به دلیل نبودن جریان خارجی، جریان در نقاط خاصی از زیرلایه مانند گوشه‌ها تجمع نمی‌کند و پوشش به صورت یکنواخت و در یک محدوده از ضخامت بر روی زیرلایه تشکیل می‌گردد. همانطور که در تصاویر نشان داده شده است پوشش‌ها بدون ناپیوستگی و ترک بر روی زیرلایه تشکیل شده اند. در شکل ۶ مورفولوژی نمونه‌های پوشش داده شده نشان داده شده است. در شکل ۶ (الف)، تصویر SEM مورفولوژی پوشش نمونه NPG1 نشان داده شده است که در آن به خوبی می‌توان مورفولوژی گل کلمی با توده‌های بهم فشرده را مشاهده نمود. در بعضی از نقاط شکل، صفحات روی هم افتاده و حالت پله‌ای از پوشش مشاهده می‌گردد، به نظر می‌رسد نانو صفحات GO به صورت مجتمع (آگلومره) در بین کلونی‌های تشکیل دهنده پوشش قرار گرفته‌اند، این صفحات مجدداً محلی برای جوانه زنی پوشش شده‌اند. در شکل ۶ (ب)، تصویر SEM نمونه NPG2 نشان داده شده است. در این نمونه نیز ساختار گل کلمی با تراکم توده‌های بیشتر در مقایسه با نمونه NPG1 مشاهده می‌شود. در این نمونه نیز حالت پله‌ای توضیح داده شده در قبل مشاهده می‌گردد. در شکل ۶ (ج) تصویر SEM نمونه NPG3 نشان داده شده است. در این نمونه نیز پوشش با ساختار گل کلمی بر روی نمونه تشکیل شده است. در شکل کلونی‌های کوچکتر و بهم فشرده پوشش بخوبی مشهود هستند. حالت پله‌ای ذکر شده در نمونه‌های قبلی در این نمونه مشاهده نمی‌گردد. همچنین در بعضی نقاط جوانه زنی و تشکیل پوشش مجدداً آغاز شده است. این موضوع از تراکم کمتر پوشش در آن ناحیه کاملاً مشخص است. به نظر می‌رسد نانو صفحات GO محلی جدیدی برای تشکیل پوشش هستند.

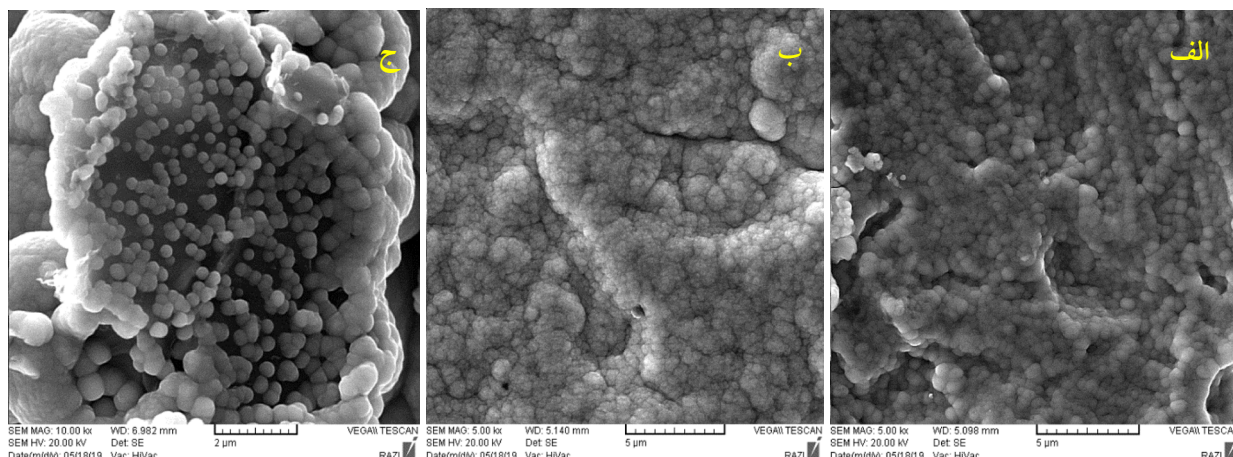
عملیات حرارتی منجر به تغییر خواص سطحی پوشش می‌گردد که دلیل آن تغییر در اندازه دانه یا کریستالیت هاست. انجام عملیات حرارتی به جهت تشکیل و تقویت باند متالورژیکی (فصل مشترک) منجر به افزایش چسبندگی می‌گردد. عملیات حرارتی تنش‌های پسماند پوشش را آزاد می‌کند و از طریق ممانعت در برابر حرکت نابجایی‌ها و گسترش آنها منجر به افزایش سختی می‌گردد [۱۶ و ۲۳].

عملیات حرارتی در دماهای پایین (زیر 280°C) تأثیر چندانی بر تغییر ترکیب شیمیایی و جوانه‌زنی رسوبات ندارد. انجام عملیات حرارتی در دمای 250°C ، شروعی برای جوانه‌زنی فازهای میانی (بین فلزی) نیکل-فسفر یا به عبارت بهتر فسفید نیکل می‌باشد. فاز میانی Ni_2P اولین فازی است که در طول عملیات حرارتی جوانه زده و تشکیل می‌شود. این فاز به میزان کمتری انرژی برای جوانه زنی و رشد در مقایسه با دیگر ترکیبات بین فلزی نیکل-فسفر نیاز دارد. دلیل تشکیل این فاز به تهایی و بدون حضور ترکیبات دیگر می‌تواند دلیل ذکر شده باشد.

در شکل ۵، تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر نشان داده شده است هر سه نوع پوشش به صورت یکنواخت بر روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. واضح است که تغییر در pH حمام، به جز تغییر در میزان فسفر بر نرخ ترسیب پوشش نیز مؤثر است. این موضوع در شکل ۵، کاملاً واضح است که در فسفر پایین، پوشش با ضخامتی در حدود $2/5$ میکرومتر، در فسفر متوسط، در ضخامتی در حدود $3/7$ میکرومتر و در فسفر بالا با ضخامت $4/2$ میکرومتر تشکیل شد. یکنواختی پوشش در روش الکتروولس یکی از ویژگی‌های روش آبکاری الکتروولس



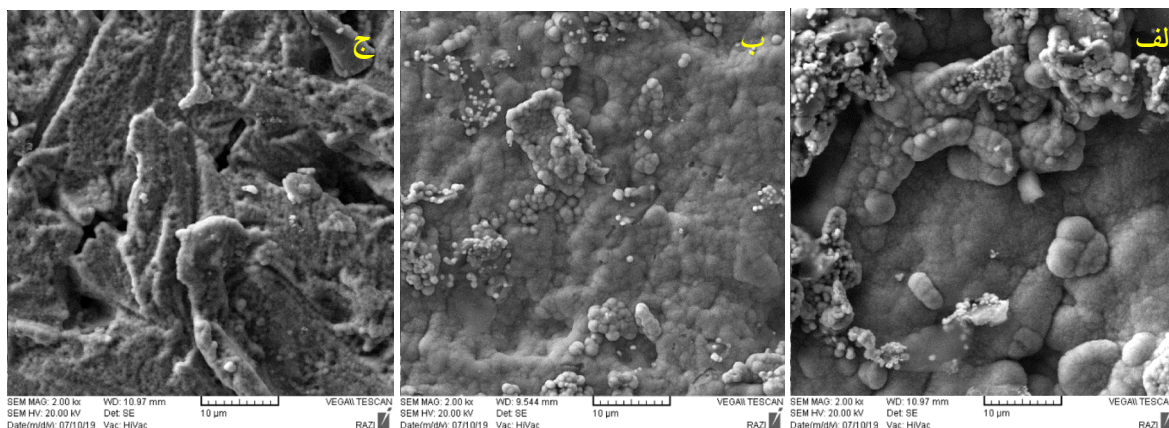
شکل ۵. تصاویر SEM مقاطع پوش‌های نانو کامپوزیتی Ni-P-GO پس از پوشش دهی، (الف) کم فسفر، (ب) فسفر متوسط و (ج) فسفر زیاد

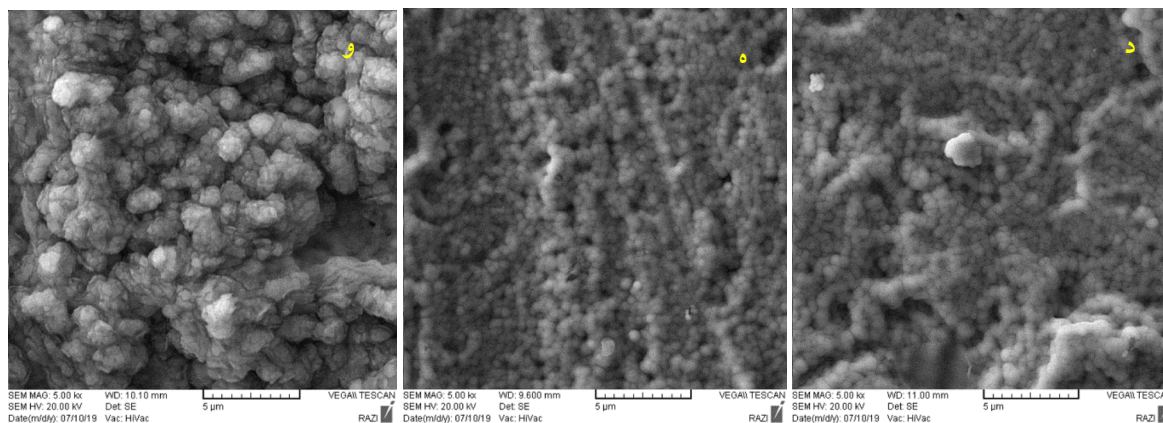


شکل ۶. تصاویر SEM مورفولوژی پوشش Ni-P-GO (الف) نمونه NPG1، (ب) نمونه NPG2 و (ج) نمونه NPG3

در شکل ۷ مورفولوژی نمونه‌های پوشش داده شده پس از عملیات حرارتی نشان داده شده است. اندازه کلونی‌های پوشش در طول عملیات حرارتی دچار تغییر گشته است. پوشش‌های الکترولس به صورت متخلخل بر سطح زیرلایه تشکیل شدند، نقاط تاریک موجود در تصاویر SEM ارائه شده، تخلخل‌ها و نقاط روشن کلونی‌های ساختار گل کلمی هستند. هر کلونی از بی‌شمار کریستالیت نانو ابعاد تشکیل شده است. بدون شک شرایط حمام، فرآیند و ترکیب شیمیایی بر اندازه این کریستالیت‌ها که تشکیل دهنده کلونی‌ها هستند اثرگذار است. در عملیات حرارتی با توجه به بالا بودن دما، شرایط رشد مبتنی بر نفوذ به جهت فعال گشتن مسیرهای مستعد نفوذ فراهم می‌گردد. همین موضوع سبب بزرگ شدن کلونی‌ها در پی رشد کریستالیت‌ها و کاهش کسر حجمی تخلخل‌ها شده‌است. همانطور که انتظار می‌رفت انجام عملیات حرارتی و افزایش دمای آن منجر به افزایش اندازه کلونی‌های پوشش شده است. این اثر در هر سه میزان فسفر، در دمای ۲۵۰ °C کم بوده و در دمای ۵۰۰ °C به بیشینه مقدار خود

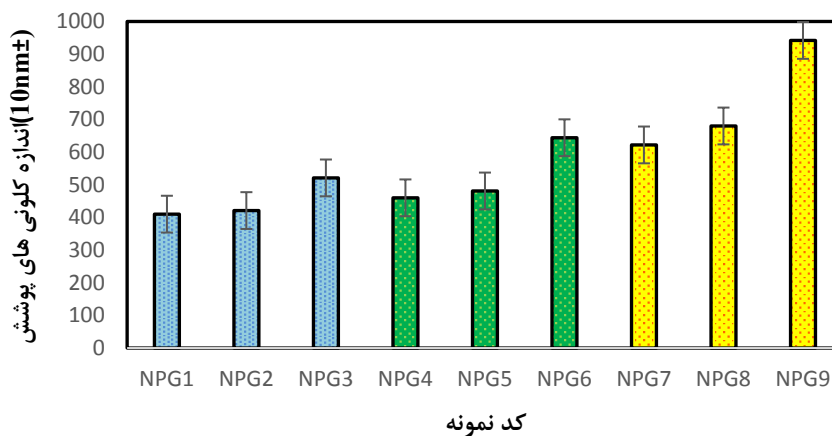
می‌رسد. پیشتر در مراجع ذکر گردیده است که انجام عملیات حرارتی از طریق افزایش اندازه کریستالیت‌ها منجر به افزایش اندازه کلونی‌ها می‌گردد. این افزایش اندازه به جهت افزایش کرنش شبکه کریستالیت‌ها است [۲۴]. اما در دماهای بالا در کنار مکانیزم ذکر شده، مکانیزم دیگری نیز برای افزایش اندازه کریستالیت‌ها و به تبع آن کلونی‌ها پیشنهاد شده است. در دماهای بالا، شرایط برای هسته‌گذاری فازهای ثانویه جدید و تبلور دانه‌های جدید درون دانه‌های قبلی فراهم می‌گردد، که این موضوع افزایش شدید کرنش شبکه و در پی آن افزایش اندازه کلونی‌ها می‌گردد [۲۵]. با انجام عملیات حرارتی، در پی بلورینگی کامل پوشش و هسته‌گذاری فازهای میانی (بین فلزی) ثانویه، سختی پوشش افزایش می‌یابد، اما افزایش بیش از حد دمای عملیات حرارتی (بیش از ۴۸۰ °C) منجر به کاهش سختی و برهم زدن روند افزایشی سختی می‌گردد [۲۵]، که دلیل آن در بالا ذکر گردید. در شکل ۸ تغییر اندازه کلونی‌ها بر حسب نمونه (میزان فسفر و دمای عملیات حرارتی) نشان داده شده است.





شکل ۷. تصاویر SEM مورفولوژی پوشش Ni-P-GO، (الف) نمونه NPG4، (ب) نمونه NPG5، (ج) نمونه NPG6، (د) نمونه NPG7، (ه) نمونه

NPG8 و (و) نمونه NPG9



شکل ۸. تغییرات اندازه کلونی‌های پوشش‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی

در نگاه اول افزایش میزان فسفر به سبب افزایش رسوبات بایستی منجر به افزایش سختی شده باشد. اما با افزایش میزان فسفر، در این پژوهش سختی کاهش یافته است. با افزایش میزان فسفر، هسته گذاری ترکیبات Ni_2P درون کریستالیت‌ها منجر به افزایش کرنش شبکه و در نتیجه افزایش اندازه کریستالیت‌ها شده است، که همین موضوع به جهت ایجاد تنش پسماند فشاری، بلوری شدن پوشش را افزایش داده است. رشد هسته‌های جدید درون دانه‌ها، منجر به افزایش اندازه شده که همین موضوع منجر به کاهش سختی شده است. در همه پوشش‌ها تغییرات سختی روند مشابهی را دنبال می‌کنند که دلالت بر وجود مکانیزم یکسان تغییر سختی در آنها دارد.

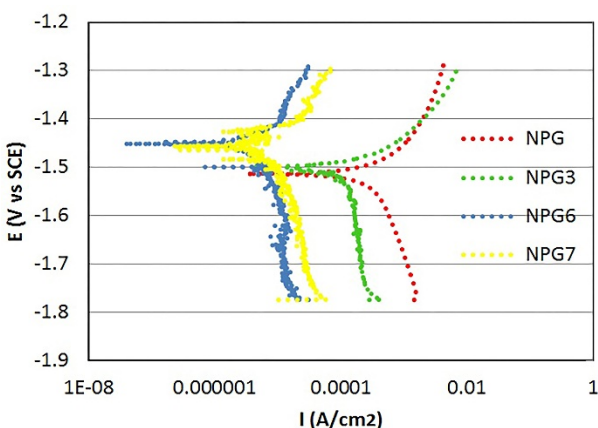
افزایش سختی تا دمای $400^\circ C$ ناشی از رسوب ترکیب بین فلزی Ni_3P در پوشش است. رشد رسوبات و خشن شدن

در جدول ۵، تغییرات سختی نمونه‌ها نشان داده شده است. کامپوزیتی نمودن پوشش به سبب ایجاد موانع در برابر حرکت نابجایی‌ها، منجر به افزایش سختی پوشش شده است [۲۶]. با توجه به شکل افزایش میزان فسفر منجر به کاهش سختی شده است.

جدول ۵. تغییرات ریزسختی نمونه‌ها در طول فرآیند

نمونه	سختی (H.v) ± 5	نمونه	سختی (H.v) ± 5
NPG1	۸۱۰	NPG6	۶۷۹
NPG2	۱۰۰۵	NPG7	۶۲۰
NPG3	۹۴۱	NPG8	۵۷۱
NPG4	۹۰۳	NPG9	۹۸۴
NPG5			۸۹۲

حرارتی منجر به تشکیل رسوبات فسفید نیکل می‌شود. در نتیجه این امر، مقدار فسفر در زمینه نیکل باقیمانده کاهش می‌یابد. بنابراین، مقاومت به خوردگی و همچنین توانایی ایجاد پسیواسیون کاهش می‌یابد. رسوبات Ni_2P و Ni_3P تشکیل شده، با ایجاد پیل‌های گالوانیکی اکتیو-پسیو، تخریب ناشی از خوردگی را افزایش می‌دهند. همچنین با افزایش دمای عملیات حرارتی، رسوبات تشکیل شده از فسفید نیکل رشد می‌کنند و با این رشد دچار انقباض شده و در اثر این انقباض، ترک‌هایی در ساختار ایجاد می‌گردد که می‌تواند عامل رسیدن الکترولیت به زیرلایه و تشدید شرایط خوردنده شود.



شکل ۹. نمودارهای پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده

جدول ۶. پارامترهای خوردگی حاصل از آزمون پلاریزاسیون

نمونه	چگالی جریان خوردگی	پتانسیل جریان خوردگی
	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$	$E_{corr} (V)$
NPG	۱/۳۲۸	-۰/۶۱۱
NPG3	۰/۰۰۴۷	-۰/۲۱۷
NPG6	۰/۹۲۴	-۰/۶۰۶
NPG7	۰/۴۲۴	-۰/۵۳۶

همانطور که ملاحظه شد، پوشش‌های عملیات حرارتی شده در دمای پایین، رفتار خوردگی بهتری را در مقایسه با نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای بالا نشان دادند که

آنها و همچنین کاهش عیوب شبکه، دلیل کاهش سختی در دماهای بالاتر عملیات حرارتی است.

شکل ۹ نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. اعمال پوشش الکتروکاتالیست نانوکامپوزیتی منجر به بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه شده است. رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها بر گرفته از نمودار، نشان می‌دهد که افزایش میزان فسفر در زمینه پوشش، سبب افزایش مقاومت در برابر خوردگی شده است. از مقایسه نمودار شکل ۹ و کارهای مشابه قبلی می‌توان به وضوح افزایش مقاومت به خوردگی را مشاهده نمود [۲۱ و ۲۷]. دلیل این موضوع تنها به واسطه حضور GO در پوشش است. عموماً افزودن ذرات مبتنی بر کربن به پوشش یا حجم ماده، مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشد. با توجه به شکل‌ها و نتایج ارائه شده آنها در جدول ۶ می‌توان نتیجه گرفت که همه نمونه‌های پوشش داده شده دارای پتانسیل سطح بالاتری نسبت به نمونه بدون پوشش می‌باشند، که نشان از بهبود حفاظت آندی نمونه پوشش داده شده در محیط نمکی سدیم کلرید ۳/۵٪ دارد. پتانسیل پایدار نمونه‌های پوشش داده شده، نشان از همگنی ساختار پوشش و یکنواختی تشکیل آنها بر زیرلایه دارد. همانطور که پیداست، حضور پوشش به دلیل قطع ارتباط زیرلایه با محیط خوردنده منجر به بهبود رفتار خوردگی زیرلایه می‌گردد. بلافاصله پس از غوطه‌وری پوشش درون محلول خوردنده، نیکل شروع به حل شدن می‌کند که در نتیجه آن دانسیته جریان افزایش می‌یابد. پس از گذشت مدت زمان اندکی، با تشکیل لایه پسیو بر روی سطح، جریان، روند کاهشی خود را آغاز می‌کند تا به یک حد پایدار برسد. الینسنر و همکارانش گزارش نمودند که با قرارگیری پوشش بدون عملیات حرارتی در محیط‌های خوردنده کلریدی، سرعت انحلال نیکل بیشتر از فسفر می‌باشد؛ لذا یک فیلم پسیو دو لایه شامل یک لایه فسفاتی و یک لایه غنی از فسفر بر روی سطح تشکیل می‌گردد. در پوشش آنیل شده، لایه پسیو ایجاد شده به جای فسفات نیکل، اکسید نیکل است. حضور لایه‌های پسیو فسفاتی بر روی پوشش خام و لایه‌های پسیو اکسیدی روی پوشش‌های عملیات حرارتی شده، عامل ایجاد مقاومت به خوردگی خوب در شرایط پتانسیل مدار باز OCP برای این پوشش‌ها است [۲۸ و ۲۹]. از طرف دیگر، انجام عملیات

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از حمایت‌های مرکز تحقیقات مهندسی مواد در دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج قدردانی نمایند. مضاف بر این لازم است تا از راهنمایی‌ها و زحمات بی دریغ آقایان مهندس محسن سمیعی و یزدان شجری که در تأمین مواد اولیه، تجهیزات صنعتی و نگارش این مقاله ما را یاری کردند، قدردانی نمایم.

مراجع

- Jothi, S., Jianshe, L., Wei, S., "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 517, (2013), 183-204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
- Prasanta, S., Suman, K. D., "Tribology of electroless nickel coatings—A review", *Materials & Design*, Vol. 32, (2011), 1760-1775. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.013>
- Farzaneh, A., Mohammadi, M., Ehteshamzadeha, M., Mohammadi, F., "Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 276, (2013), 697-704. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.156>
- Liuhui, Y., Weigang, H., Xu, Z., "Preparation and characterization of Ni-P-nanoTiN electroless composite coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, (2011), 4154-4159. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.025>
- Preeti, M., Agarwala, R. C., Vijaya, A., "Chemical synthesis of TiO₂ nanoparticles and their inclusion in Ni-P electroless coatings", *Ceramics International*, Vol. 39, (2013), 9003-9008. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.101>
- Zhen, L., Jingbo, W., Jinjun, L., Junhu, M., "Tribological characteristics of electroless Ni-P-MoS₂ composite coatings at elevated temperatures", *Applied Surface Science*, Vol. 264, (2013), 516-521. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.055>
- Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., Vathsala, K., "Electroless Ni-W-P coating and its nano-WS₂ composite: Preparation and properties", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, (2012), 7932-7940. <https://doi.org/10.1021/ie300104w>
- Liew, K. W., Chia, S. Y., Kok, C. K., Low, K. O., "Evaluation on tribological design coatings of Al₂O₃, Ni-P-PTFE and MoS₂ on aluminium alloy 7075 under oil lubrication", *Materials & Design*, Vol. 48, (2013), 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.010>
- Karthikeyan, S., Ramamoorthy, B., "Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating", *Applied Surface Science*, Vol. 307, (2014), 654-660. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.092>
- Hui-Long, W., Ling-Yun, L., Yong, Dou., Wen-Zhu, Z., Wen-Feng, J., "Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 286, (2013), 319-327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.079>
- Jafari, M., Enayati, M. H., Salehi, M., Nahvi, S. M., Park, C. G., "Improvement in tribological properties of HVOF sprayed WC-Co coatings using electroless Ni-P coated feedstock powders", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, (2013), 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.059>
- Alishahi, M., Monirvaghefi, S. M., Saatchi, A., Hosseini, S. M., "The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating", *Applied Surface Science*, Vol. 258, (2012), 2439-2446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.067>
- Frank, C. W., de León, C. P., "Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid", *Surface*

دلیل آن را می‌توان به حضور تنش‌های باقیمانده کمتر و همچنین تشکیل لایه نفوذی یکپارچه در محل فصل مشترک زیرلایه با پوشش مرتبط دانست [۲۵ و ۳۰]. به نظر می‌رسد اعمال پوشش با فسفر بالا و دمای کم عملیات حرارتی برای کاربردهایی که زیرلایه منیزیمی مورد استفاده است و سختی سطحی متوسط با مقاومت به خوردگی بالا مد نظر است، مناسب باشد.

۴- نتیجه‌گیری

- پوشش الکترولس نانو کامپوزیتی Ni-P-GO با موفقیت بر روی سطح آلیاژ AZ31D تشکیل گردید.
- پوشش حاصله پس از آبکاری با ساختار نیمه آمورف بر سطح زیرلایه با کریستالیت‌های نیکل و رسوبات میانی فسفید نیکل بودند.
- کلونی‌های تشکیل دهنده مورفولوژی گل کلمی در اثر عملیات حرارتی بزرگ شدند که این رشد وابسته به رشد کریستالیت‌هاست. بزرگترین اندازه کلونی‌ها در نمونه عملیات حرارتی شده با میزان فسفر زیاد در حدود ۹۰۰ نانومتر مشاهده شد. با افزایش میزان فسفر در دمای ثابت عملیات حرارتی، اندازه کلونی‌ها افزایش یافت.
- در طول پوشش‌دهی، یک فاز میانی بین زیرلایه و پوشش تشکیل گردید که با افزایش دمای عملیات حرارتی، از بین رفت. در ابتدا فاز Ni₂P تشکیل گردید که با افزایش میزان فسفر و دمای عملیات حرارتی به Ni₃P تبدیل گردید.
- با افزایش دمای عملیات حرارتی و میزان فسفر پوشش، فازهای نیمه پایدار Ni₅P₂ و Ni₈P₃ تشکیل شدند.
- پوشش‌دهی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی از زیرلایه شد، به طوری که افزایش میزان فسفر پوشش منجر به افزایش مقاومت به خوردگی گردید. هر چند با انجام عملیات حرارتی مقاومت به خوردگی کمتر شد، اما کماکان از مقاومت به خوردگی زیرلایه بهتر بود.
- با افزایش دمای عملیات حرارتی، مقاومت به خوردگی کاهش یافت. این کاهش به واسطه تردد راحت‌تر محلول خورنده از میان تخلخل‌های کلونی‌های رشد کرده و ایجاد پیل‌های غلظتی میان زمینه و رسوبات حاصل شد.

- coatings on steel", *Applied Surface Science*, Vol. 423, (2017), 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.168>
23. Karthikeyan, S., Vijayaraghavan, L., "Investigation of the surface properties of heat treated electroless Ni-P coating", *Transactions of the IMF*, Vol. 94, (2016), 265-273. <https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1208861>
 24. Martyak, N. M., Drake, K., "Peak profile analysis of electroless nickel coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 321, (2000), 30-40. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01099-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01099-9)
 25. Tabatabaei, F., Raeissi, K., Saatchi, A., "Effect of heat treatment on tribocorrosion behavior of amorphous and nanostructure Ni-P electroless coatings", *Science and Surface Engineering*, Vol. 20, (2013), 55-65. <https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000175>
 26. Huihui, W., Fan, L., Wenbo, G., Fengying, Y., Lifeng, H., Jibo, J., Sheng, H., "Preparation of Ni-P-GO composite coatings and its mechanical properties", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 272, (2015), 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.028>
 27. Shajari, Y., Alizadeh, A., Seyedraoufi, Z. S., Razavi, S. H., Shamakhi, H., "The effect of heat treatment on wear characteristics of nanostructure Ni-B coating on marine bronze", *Materials Research Express*, Vol. 6, (2019), 105040. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab395d>
 28. Ashassi-Sorkhabi, H., Rafizadeh, S., "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 176 (2004), 318-326. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00746-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00746-1)
 29. Elsener, B., Crobu, M., Scoriapino, M. A., Rossi, A., "Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, (2008), 1053-1060. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9573-8>
 30. Fundo, A. M., Abrantes, L. M., "The electrocatalytic behaviour of electroless Ni-P alloys", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 600, (2007), 63-79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.023>
 14. Songfeng, P., Hui-Ming, C., "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, Vol. 50, (2012), 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
 15. Daniel, R. D. Sungjin, P., Christopher W. B., Rodney S. R., "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, (2010), 228-240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
 16. Hanachi, M., Seyedraoufi, Z. S., Samiee, M., Shajari, Y., "Effect of phosphorus content and heat treatment temperature on microstructure and corrosion resistance of Ni-(X)P-GO nanocomposite coating on AZ31D alloy", *Journal of Bio and Tribo Corrosion*, Vol. 7, (2021). <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00468-2>
 17. Da, K., Liye, X., Lei, L., Wenbin, H., Yating, W., "Graphene-nickel composites", *Applied Surface Science*, Vol. 273, (2013), 484-490. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.066>
 18. Buchtik, M., Krystynova, M., Másilko, J., Wasserbauer, J., "The effect of heat treatment on properties of Ni-P coatings deposited on AZ91 magnesium alloy", *Coating*, Vol. 9, (2019), 461-469. <https://doi.org/10.3390/coatings9070461>
 19. Fayyad, E. M., Abdullah, A. M., Hassan, M. K., Mohamed, A. M., Jarjoura, G., and Farhat, Z., "Recent advances in electroless-plated Ni-P and its composites for erosion and corrosion applications: A review", *Emergent Materials*, Vol. 1, (2018), 3-24. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0010-4>
 20. Jiang, J., Chen, H., Zhu, L., Qian, W., Han, S., Lin, H., Wu, H., "Effect of heat treatment on structures and mechanical properties of electroless Ni-P-GO composite coatings", *RCS Advances, The Royal Society of Chemistry*, Vol. 6, (2016), 109001-109008. <https://doi.org/10.1039/C6RA22330C>
 21. Yan, M., Ying, H. G., Ma, T. Y., "Improved microhardness and wear resistance of the asdeposited electroless Ni-P coating", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, (2008), 5909-5913. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.180>
 22. Czagány, M., Peter, B., Gyorgy, K., "The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P



مقاله کامل پژوهشی

بهبود عملکرد سلول خورشیدی CuInS_2 ساخته شده مبتنی بر محلول با بهینه‌سازی شرایط لایه نشانی فیلم جاذب

سارا مشحون^۱، امیرحسین چشمه خاور^۲، مهدی دهقانی^۳، فریبا تاج آبادی^۴، نیما تقوی نیا^۵

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، تهران، ایران

^۲ محقق فرادکتری، بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، تهران، ایران

^۳ محقق فرادکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، تهران، ایران

^۴ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۵ استاد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، تهران، ایران

چکیده در این پژوهش، سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک CuInS_2 (CIS) مبتنی بر محلول با ساختار $\text{glass/FTO/TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS/Carbon}$ از جوهر نانوذرات CIS ساخته شدند. تمامی لایه‌های سلول، به روش غیر خلاء و از محلول، لایه‌نشانی شدند. لایه جاذب CIS که مهمترین قسمت سلول را تشکیل می‌دهد به روش قطره‌اندازی از جوهر نانوذرات CIS پخش شده در DMF و عملیات حرارتی در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، لایه نشانی شد. مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD) و جذب اپتیکی نشان داد که فیلم حاصل، خالص بوده و از بلورینگی مناسب و جذب بالا در ناحیه مرئی برخوردار است. تصاویر میکروسکوپی لایه CIS، وجود ترک و ناپوستگی در لایه را نشان داد. ناپوستگی و ترک در لایه جاذب، اثر مستقیمی بر عملکرد سلول دارد و مانع انتقال مناسب حامل‌های بار است. غیریکنواختی در لایه جاذب، با کنترل فشار بخار حین حرارت‌دهی جوهر نانوذرات، کاهش یافت و در نتیجه، لایه جاذب پکیده‌تر شد. بهینه‌سازی شرایط لایه‌نشانی فیلم جاذب، به افزایش ۱۳۶ درصدی در بازدهی سلول از ۲/۲ به ۵/۲ درصد منجر شد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۳

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰

کلیدواژه‌ها:

سلول خورشیدی،

جوهر نانوذرات CIS،

بهینه‌سازی لایه‌نشانی جاذب،

بهبود بازدهی



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.212974.1068>

URL: http://www.jamt.ir/article_126426.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 45-52

Performance Improvement in Solution Based CuInS_2 Solar Cell by Optimizing the Absorber Layer Deposition

Sara Mashhoun ¹, Amir Hossein Cheshmeh-Khavar ², Mehdi Dehghani ³, Fariba Tajabadi ^{4*}, Nima Taghavinia ⁵

¹ Ph. D. Student, Institute for Nanoscience & Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

² Postdoctoral Researcher, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran, Tehran, Iran

³ Postdoctoral Researcher, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: ftajabadi@gmail.com

Please cite this article as: Mashhoun, S., Cheshmeh-Khavar, A. H., Dehghani, M., Tajabadi, F., Taghavinia, N., "Performance improvement in solution based CuInS_2 solar cell by optimizing the absorber layer deposition", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 45-52. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.212974.1068>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



⁴ Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

⁵ Professor, Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2020-01-04
Revised in revised form: 2020-09-24
Accepted: 2021-06-20

Keywords:

Solar Cell,
CIS Nanoparticles Ink,
Optimizing the Absorber Layer
Deposition,
Efficiency Improvement

Abstract

In this research, solution based CuInS₂ (CIS) thin film solar cell with glass/FTO/TiO₂/In₂S₃/CIS/Carbon structure fabricated from CIS nanoparticle ink. The CIS absorber layer, which is the most important part of the cell, is deposited by drop casting CIS nanoparticle ink dispersed in DMF followed by heat treatment to 250 °C. X-Ray diffraction (XRD) of the absorber layer shows respectable crystallinity with pure chalcopyrite phase. UV-Vis spectrum of the CIS nanoparticle ink confirms high optical absorption in visible wavelengths. Micrographs of the CIS layer show obvious voids and discontinuity in the layer. The discontinuity in the absorber layer has direct impact on the cell performance. In the absence of a packed absorber layer, the charge carriers' transfer reduces significantly. The absorber layer's morphology has been improved by controlling the vapor pressure during heat treatment. As a result, the absorber layer changes to a more packed structure with fewer voids. Optimization of the absorber layer deposition leads to and efficiency is enhancement of 136 % from 2.2 % to 5.2 %.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.212974.1068>

URL: http://www.jamt.ir/article_126426.html

۱- مقدمه

کردند. اولین سلول با تبخیر CdS روی لایه‌ای از تک بلور CuInSe₂ ساخته شد. ابتدا این ادوات به‌عنوان آشکارساز نوری فرسوخ نزدیک^۴ مورد توجه قرار گرفتند؛ چرا که پاسخ طیفی آنها گسترده‌تر و یکنواخت‌تر از آشکارسازهای نوری^۵ سیلیکونی بود. ساخت اولین ابزارهای لایه نازک CuInSe₂/CdS توسط کازمرسکی^۶ و همکاران انجام شد. این گروه، از لایه‌های نشانده شده با تبخیر پودر CuInSe₂ در معرض Se اضافی، استفاده کردند. وقتی توجه بیشتر به سلول‌های لایه نازک CuInSe₂ معطوف شد که اولین سلول‌های با بازده بیش از ۹/۴ درصد توسط شرکت بوئینگ^۷ ساخته شد. در طول دهه ۱۹۸۰، بوئینگ و آرکوسولار^۸ در صدد حل مسائل پیچیده در حوزه تولید، از قبیل تولید انبوه، بهبود بازده و توان عملیاتی برآمدند که منجر به پیشرفت‌های بسیاری در فناوری سلول‌های خورشیدی CIGS شد [۵].

روش‌های لایه‌نشانی جاذب در سلول‌های لایه نازک، به دو دسته بر پایه خلاء و بر پایه محلول (بدون خلاء) تقسیم می‌شوند. روش‌های بر پایه خلاء همچون تبخیر پرتو الکترونی^۹، تبخیر حرارتی^{۱۰} و کندو پاش^{۱۱}، پرهزینه هستند و بازده تولید سلول به ازای انرژی مصرفی در این روش‌ها پایین است. روش‌های محلول که در سال‌های اخیر بیش از پیش مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و شامل ساخت جوهر نانوذرات و یا استفاده از محلول پیش‌ماده‌ها است، هزینه

در سال‌های اخیر، با افزایش مصرف انرژی و کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، صنعت فتوولتائیک، اهمیت دوچندانی یافته است. ماده اصلی مورد استفاده در این صنعت، یک نیم‌رساناست. اولین سلول‌های خورشیدی، بر پایه نیم‌رسانای سیلیکون ساخته شدند. در ساخت این سلول‌ها، مقدار ماده زیادی مصرف می‌شد و هزینه ساخت، به دلیل استفاده از تک‌بلور، بالا بود؛ از همین رو، سلول‌های خورشیدی لایه نازک، با هدف کاهش میزان مصرف ماده جاذب، معرفی شدند. این سلول‌ها از نیم‌رساناهایی همچون کادمیم تلورید (CdTe) و یا مس ایندیوم گالیم سولفید (CuInGaS₂) CIGS به‌عنوان جاذب نور استفاده می‌کنند. از آنجا که این نیم‌رساناها، ضریب جذب بالایی دارند، لایه نازکی از آنها برای جذب نور، کافی است [۱]. سلول‌های خورشیدی بر پایه کادمیم تلورید، به بازدهی بیش از ۲۱ درصد دست یافته‌اند [۲]. با این حال، سرعت رشد فناوری سلول‌های CdTe، به دلیل مخاطرات زیست محیطی کادمیم [۳] و کمیاب بودن تلوریم [۳ و ۴] رو به کنده است.

تاریخچه سلول‌های خورشیدی (CuInS₂(Se)CIS، به فعالیت‌های انجام شده در اوایل دهه ۱۹۷۰ در آزمایشگاه‌های بل^۱ برمی‌گردد؛ هرچند که ساخت و مشخصه‌یابی این ماده، به همراه دیگر کلکوپیریت‌ها^۲، اولین بار توسط هان^۳ در ۱۹۵۳ گزارش شده بود. گروه لابراتوارهای بل، بلور دسته‌های مختلفی از مواد کلکوپیریت را رشد دادند و ویژگی‌های ساختاری، الکترونیک و اپتیکی آنها را مشخصه‌یابی

⁴ Near-Infrared

⁵ Photodetector

⁶ Kazmerski

⁷ Boeing

⁸ ARCO Solar

⁹ Electron Beam Evaporation

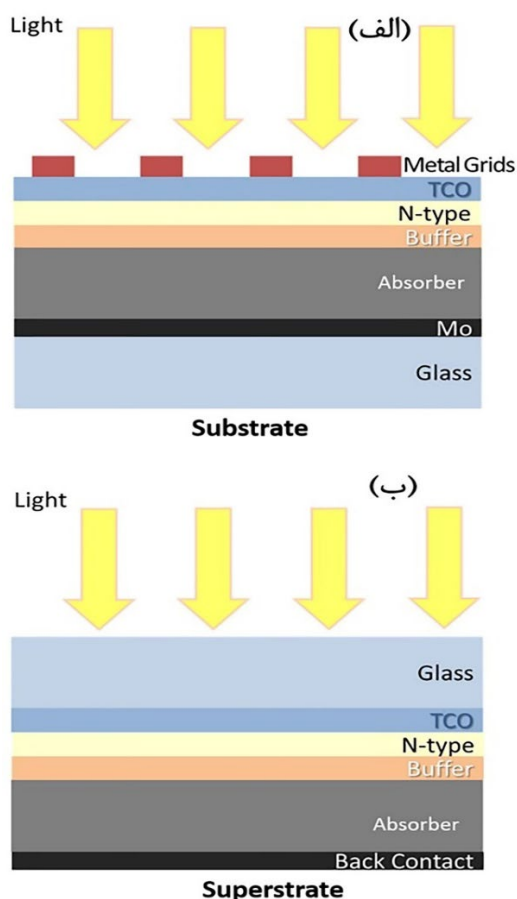
¹⁰ Thermal Evaporation

¹¹ Sputtering

¹ Bell Laboratories

² Chalcopyrites

³ Hahn



شکل ۱. ساختار سلول خورشیدی لایه نازک، (الف) زیرلایه و (ب) رولایه

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

مس (I) برمید (۹۹ درصد) و ایندیوم سولفید چهارآبه (۹۹ درصد) محصول آلفا ایسار^۷ استفاده شد. بوتیل آمین، تیواوره، تیتانیوم ایزوپروپوکسید، استیل استون، اتانول، استیک اسید و دی متیل فرمامید (DMF) از مرک^۸ خریداری شد. خمیر کربنی از شریف سولار تهیه شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات CIS

روش سنتز نانوذرات به‌کار رفته در این پژوهش، به تفصیل در مقاله چشمه خاور و همکاران ذکر شده است [۱۵]. پیش‌ماده مس، در جو آرگون، به بالون سه دهانه حاوی بوتیل آمین و استیک اسید اضافه شد. ایندیوم کلرید چهارآبه و تیواوره، در ظرف‌های جداگانه، در محلول حاوی بوتیل آمین و استیک اسید حل شدند. نسبت مولی مس/ایندیوم/سولفور برابر

نهایی تولید پایینی دارد و با روش‌های تولید در مقیاس بزرگ مثل چاپ^۱ سازگار است [۹-۷]. بلورینگی لایه جاذب، تأثیر مهمی در عملکرد سلول دارد. از همین رو، برای بهبود بلورینگی جاذب، عملیات سولفوریزاسیون^۲ یا سلنیزاسیون^۳ انجام می‌شود [۱۰]. سولفوریزاسیون یا سلنیزاسیون، در دمای بالا (در حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس) انجام می‌گیرد و به‌علت حضور بخار سولفور و سلنیوم، فرآیندی پرخطر است. نانوذرات جاذب برای ساخت جوهر نانوذرات، با استفاده از پیش‌ماده‌های جاذب، سنتز می‌شوند [۱۱]. ذرات تشکیل دهنده جوهر نانوذرات، ساختار بلوری دارند و به همین دلیل، لایه‌ای جاذب با خواص بلوری مناسب‌تری نسبت به جوهر پیش‌ماده‌ها ایجاد می‌کنند.

سلول خورشیدی لایه نازک، آنچنان که در شکل ۱ نشان داده شده، در دو ساختار «زیرلایه» و «رولایه» ساخته می‌شود [۱۲]. در ساختار متداول سلول خورشیدی CIS (ساختار زیرلایه)، یک لایه مولیبدن، بین زیرلایه شیشه‌ای و جاذب، نشانده می‌شود. در مقابل، ساختار رولایه، بدون مولیبدن است. حذف لایه مولیبدن که فلزی دیرگداز و گران‌قیمت است و به روش‌های پرمصرف و نیازمند به خلاء مثل کندوپاش و تبخیر لایه‌نشانی می‌شود، هزینه تمام شده ماژول^۶ را کاهش می‌دهد. در ساختار زیرلایه، برای جمع کردن جریان، خطوط فلزی ایجاد می‌شود؛ اما در ساختار رولایه، نیازی به ایجاد این خطوط نیست. بنابراین، علاوه بر کاهش هزینه، اثر نامطلوب سایه اندازی این خطوط و کاهش سطح فعال سلول نیز از بین می‌رود [۱۳ و ۱۴].

هدف این پژوهش، ساخت سلول خورشیدی CIS با ساختار رولایه (شکل ۱) به روش مبتنی بر محلول از نانوذرات CIS بدون فرآیند سلنیزاسیون یا سولفوریزاسیون است. فیلم جاذب به روش قطره‌اندازی جوهر نانوذرات CIS لایه‌نشانی شد. بازدهی سلول ۲/۲ درصد به‌دست آمد. با بهینه‌سازی شرایط لایه‌نشانی جاذب، عملکرد فتوولتایی سلول بهبود یافته و بازدهی به ۵/۲ درصد رسید.

¹ Printing

² Sulfurization

³ Selenization

⁴ Substrate

⁵ Superstrate

⁶ Module

⁷ Alfa Aesar

⁸ Merck

۱. حرارت‌دهی در شرایط محیطی (روی هیتر در هوا)
 ۲. حرارت‌دهی با فشار بخار کنترل شده (با درپوش روی لایه حین حرارت‌دهی)
 شکل ۲، طرح‌واره‌ای از مراحل ساخت سلول را نشان می‌دهد.
 در ادامه، اتصال پشتی از خمیر کربنی به روش دکتر بلید^۴ روی لایه جاذب نشانده شده و در ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی

بررسی عملکرد فتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با دستگاه شبیه‌ساز نور خورشید (شریف‌سولار) و پتانسیواستات پالم‌سنس^۵ تحت نور شبیه‌سازی شده AM 1.5 اندازه‌گیری شد.
 اندازه‌گیری جذب اپتیکی با استفاده از طیف‌سنج پراکین المر^۶ انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی لایه جاذب

ساختار بلوری لایه ایجاد شده با استفاده از جوهر نانوذرات CIS با آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. مطابق شکل ۳، ذرات جوهر با حرارت‌دهی تا ۲۵۰ درجه سلسیوس لایه‌ای بلوری ایجاد کرده‌اند که طیف پراش پرتو ایکس آن منطبق بر طیف مرجع CuInS_2 با ساختار بلوری کلکوپیریت (کد ICSD No. 750106) است.
 به منظور بررسی خواص نوری لایه جاذب حاصل از جوهر نانوذرات CIS، جذب اپتیکی فیلم نهایی اندازه‌گیری شد. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد فیلم به‌دست آمده در بازه ۶۰۰-۴۰۰ نانومتر جذب بالایی دارد و لذا برای کاربرد در سلول خورشیدی مناسب است. همچنین با رسم منحنی تاک^۷ گاف انرژی لایه برابر با ۱/۵۵ eV به دست آمد که انطباق مناسبی با قله‌ی طیف تابشی خورشید دارد.

۱/۱: ۱: ۵ تنظیم شد. محلول ایندیوم، به بالون حاوی نمک مس، تزریق و تحت آرگون به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس هم زده شد. در ادامه، محلول تیواوره به بالون واکنش تزریق شد و دما تا ۱۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. مخلوط واکنش، تحت شرایط رفلکس^۱، به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد و پس از سرد شدن تا دمای اتاق، نانوذرات به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و با غلظت ۲۰۰ mg/ml در حلال DMF توزیع شد.

۲-۳- ساخت سلول خورشیدی

پیش از لایه‌نشانی، زیرلایه‌های FTO طی چند مرحله با آب و صابون، استون، آب دیونیزه و اتانول، شستشو و خشک شدند.
 لایه سد^۲ کننده عبور حفره از جنس دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به روش اسپری پیرولیز^۲ نشانده شد. برای لایه‌نشانی دی اکسید تیتانیوم، محلولی از اتانول (۵ میلی‌لیتر)، استیل استون (۰/۳۶ میلی‌لیتر) و تیتانیوم ایزوپروپوکسید (۰/۲۴ میلی‌لیتر) تهیه شد. این محلول با آهنگ ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه روی زیرلایه رسانای شفاف که در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار دارد اسپری شد. ضخامت تقریبی لایه TiO_2 اسپری شده به این روش ۱۰۰ نانومتر است.
 لایه بافر^۳ از جنس ایندیوم سولفید (In_2S_3) نیز به روش اسپری پیرولیز ایجاد شد. برای لایه‌نشانی ایندیوم سولفید، از محلول آبی ۲۵ میلی مولار ایندیوم کلرید چهار آبه و از تیواوره به‌عنوان منبع گوگرد استفاده شد. نسبت مولی گوگرد به ایندیوم در این محلول، ۶ بود. این محلول در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس با آهنگ ۴ ml/min روی لایه TiO_2 که از قبل ساخته شده، لایه‌نشانی شد.
 پس از آن، لایه جاذب از جوهر نانوذرات CIS پخش شده در DMF به روش قطره اندازی ایجاد شد. حرارت‌دهی لایه جاذب طی دو مرحله در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و ۲۵۰ درجه سلسیوس هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. حرارت‌دهی به دو روش انجام شد:

⁴ Doctor Blade

⁵ PalmSense

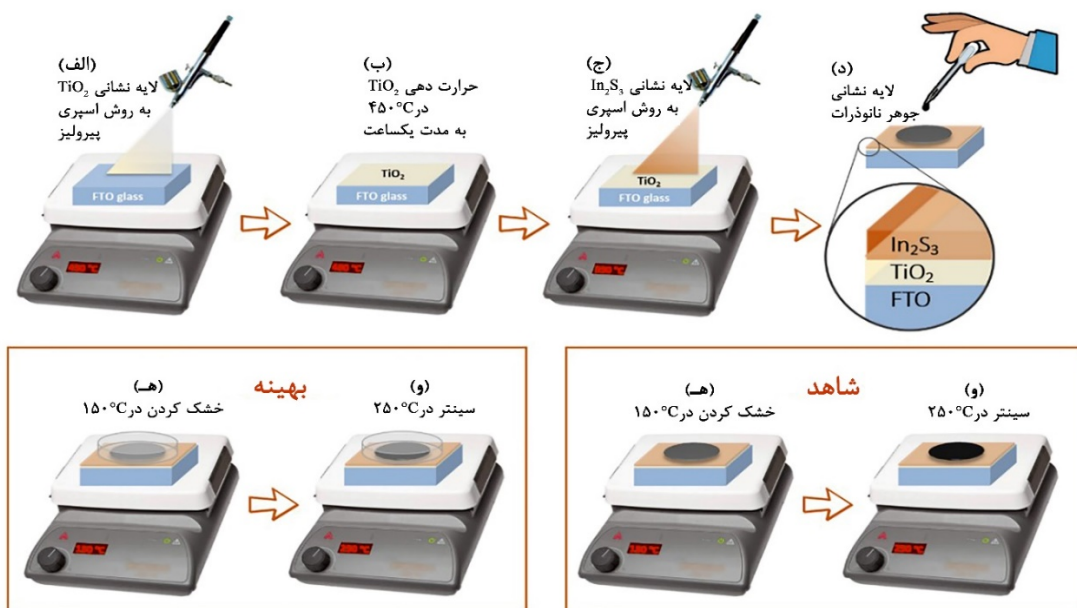
⁶ Perkin Elmer

⁷ Tauc Plot

¹ Reflux

² Spray Pyrolysis

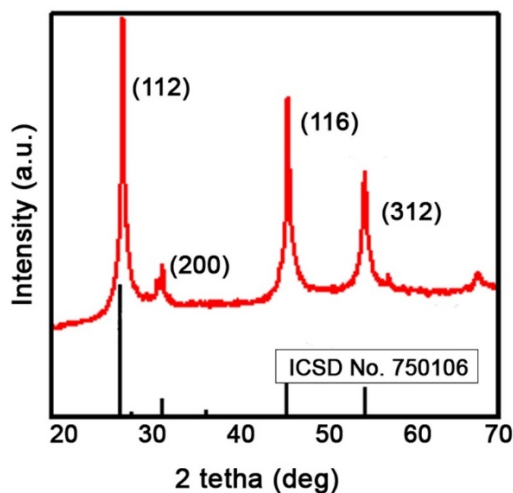
³ Buffer



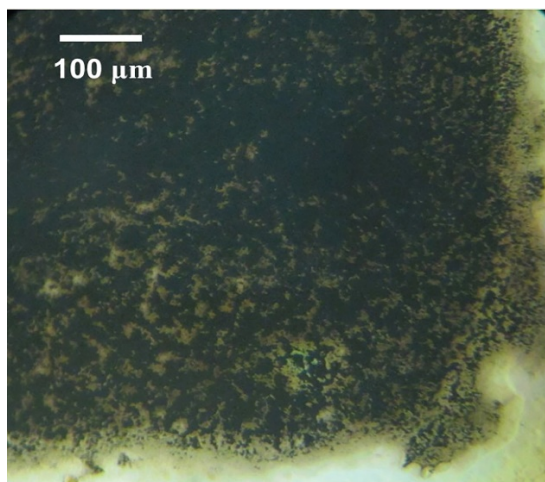
شکل ۲. طرح‌واره مراحل ساخت سلول خورشیدی لایه نازک CIS

۳-۲- عملکرد سلول خورشیدی

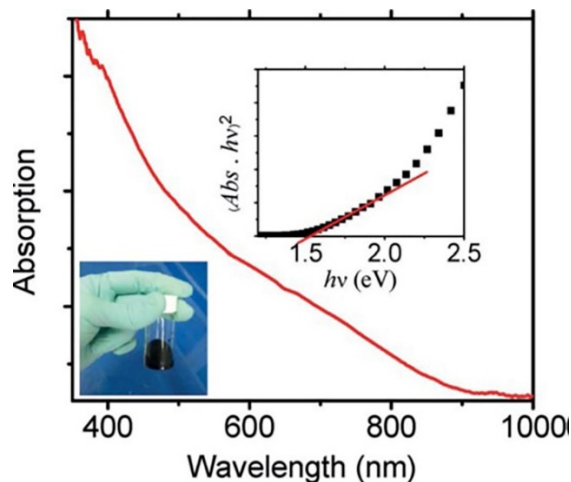
عملکرد سلول خورشیدی ساخته شده با این جوهر به روش معمول (حرارت‌دهی جاذب روی هیتر در هوا) تحت تابش نور شبیه‌سازی شده خورشید ($AM\ 1.5$) اندازه‌گیری شد. سلول ساخته شده با ولتاژ مدار باز (V_{oc}) 0.509 ولت و چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc}) $14/5$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و ضریب پرکنندگی (FF) 0.30 ، بازدهی $2/2$ درصد ارائه داد (جدول ۱). بررسی دقیق ظاهر جاذب با میکروسکوپ نشان داد که لایه جاذب CIS ترک‌هایی دارد و همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد در بعضی قسمت‌ها فواصل پوشش نیافته با جوهر وجود دارد.



شکل ۳. طیف پراش پرتو ایکس لایه نازک CIS



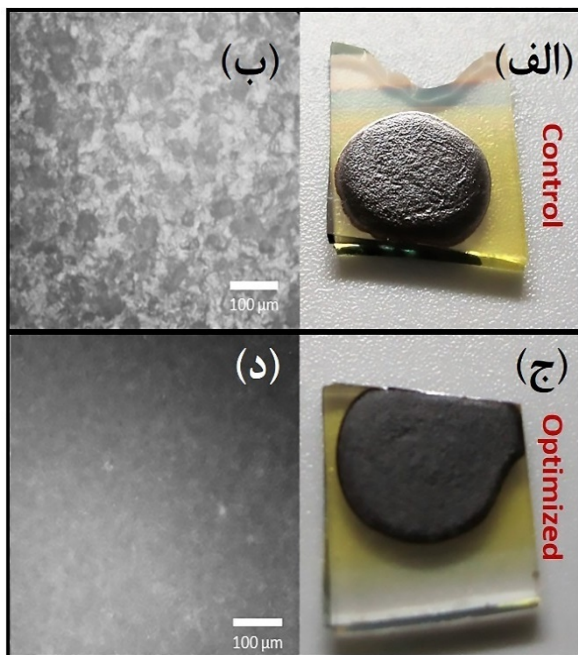
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی لایه جاذب خشک شده در شرایط محیطی، مقیاس $100\ \mu m$



شکل ۴. طیف جذب لایه CIS، نمودار داخلی: نمودار تاک. عکسی از جوهر سیاه رنگ نانوذرات در تصویر دیده می‌شود

جدول ۱. عملکرد فتوولتاییک سلول خورشیدی لایه نازک CIS بر حسب روش حرارت‌دهی لایه جاذب

بازدهی PCE (%)	ضریب پرکنندگی FF	ولتاژ مدار باز Voc (V)	جریان مدار کوتاه Jsc (mA/cm ²)	سلول	حرارت‌دهی
۲/۲	۰/۳۰	۰/۵۰۹	۱۴/۵	بهترین	حالت معمول
۱/۹±۰/۲	۰/۳۰±۰/۰۱	۰/۵۱۳±۰/۰۰۷	۱۲/۴±۱/۷	میانگین	
۵/۲	۰/۴۹	۰/۴۹۴	۲۱/۲	بهترین	حالت بهینه
۴/۷±۰/۳	۰/۴۳±۰/۰۷	۰/۵۰۳±۰/۰۱۷	۲۲/۲±۱/۷	میانگین	



شکل ۶. تصویر نوری و میکروسکوپی لایه جاذب لایه‌نشانی شده، (الف) و (ب) به روش مرسوم (شاهد)، (ج) و (د) با بهینه‌سازی شرایط لایه‌نشانی (بهینه)، مقیاس تصویر میکروسکوپی ۱۰۰ میکرومتر است

علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح مقطع فیلم جاذب CIS بعد از بهینه‌سازی شرایط لایه‌نشانی که در شکل ۷ آمده است، نشان می‌دهد یک فیلم تقریباً یکنواخت و بدون ترک عمقی با ضخامت ۹۰۰ نانومتر بعد از بهینه‌سازی به دست آمده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت در نتیجه این فرآیند بهینه‌سازی، عملکرد فتوولتایی سلول، بهبود قابل توجهی نشان داد. جریان مدار کوتاه و ضریب پرکنندگی افزایش یافتند به طوری که Jsc بهترین سلول از ۱۴/۵ به ۲۱/۲ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع و FF از ۰/۳۰ به ۰/۴۹ رسید. با بهبود ریخت‌شناسی لایه جاذب، بازدهی سلول‌ها بیش از

در اینجا ساخت سلول خورشیدی لایه نازک با جاذب کالکوژناید^۱ به روش مبتنی بر محلول بدون سولفوریزاسیون و سلنیزاسیون مد نظر است که با چالش‌هایی نظیر کیفیت بلورینگی مواجه است. نداشتن بلورینگی مطلوب، منجر به کاهش طول نفوذ الکترون در لایه جاذب می‌شود؛ از همین رو احتمال این‌که الکترون و حفره، پیش از رسیدن به مرز، بازترکیب شوند، زیاد است. بنابراین، هرچه نانوذرات حین حرارت‌دهی لایه جاذب، اتصال بهتری به هم پیدا کنند و دانه‌های بزرگتری ایجاد کنند و به اصطلاح سینتر^۳ شوند، طول نفوذ حامل‌های بار در لایه، بیشتر شده و مسیر مناسب‌تری برای انتقال آنها به مدار خارجی ایجاد می‌شود [۱۱ و ۱۶]. در نتیجه، انتظار می‌رود با وجود لایه جاذب پکیده‌تر، جمع‌آوری حامل‌های بار، بهتر صورت گیرد و منجر به افزایش بازده نهایی سلول شود.

فشار بخار حین حرارت‌دهی جوهر، به منظور از بین بردن ناپیوستگی و ایجاد لایه جاذب پکیده، با قرار دادن درپوشی روی لایه، کنترل شد. شکل ۲ (ه) و (و)، طرح‌واره‌ای از این روش حرارت‌دهی را نشان می‌دهد. به این ترتیب، با بهینه‌سازی سرعت تبخیر حلال جوهر نانوذرات حین حرارت‌دهی، سطح لایه جاذب به نحوی که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده بود، نسبت به حالت معمول، صاف‌تر شد. شکل ۶ (الف) و (ج)، تصاویر دوربین از لایه جاذب را نشان می‌دهد. بررسی ریخت‌شناسی لایه با تصاویر میکروسکوپی نیز، کاهش حفرات در لایه و افزایش پکیدگی آن را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ نوری لایه جاذب، در شکل ۶ (ب) و (د) آمده است.

¹ Chalcogenide

² Grain

³ Sinter

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک با ساختار رولایه و به روش مبتنی بر محلول با استفاده از جوهر نانوذرات جاذب CIS ساخته شدند. بررسی ریخت شناسی لایه جاذب، وجود ناپوستگی و عدم پکیدگی در لایه را نشان داد. به منظور بهبود کیفیت و پکیدگی لایه جاذب، فرآیند لایه‌نشانی فیلم جاذب، بهینه‌سازی شد. با کنترل فشار بخار حین حرارت‌دهی جوهر نانوذرات، لایه جاذب پکیده و بدون گسستگی به دست آمد. در اثر این بهینه‌سازی، عملکرد سلول بهبود یافت و بازدهی سلول با ۱۳۶ درصد افزایش از ۲/۲ درصد به ۵/۲ درصد رسید. همچنین چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc}) و ضریب پرکنندگی (FF) نیز به ترتیب از ۱۴/۵ و ۰/۳۰ به ۲۱/۲ و ۰/۴۹ رسیدند.

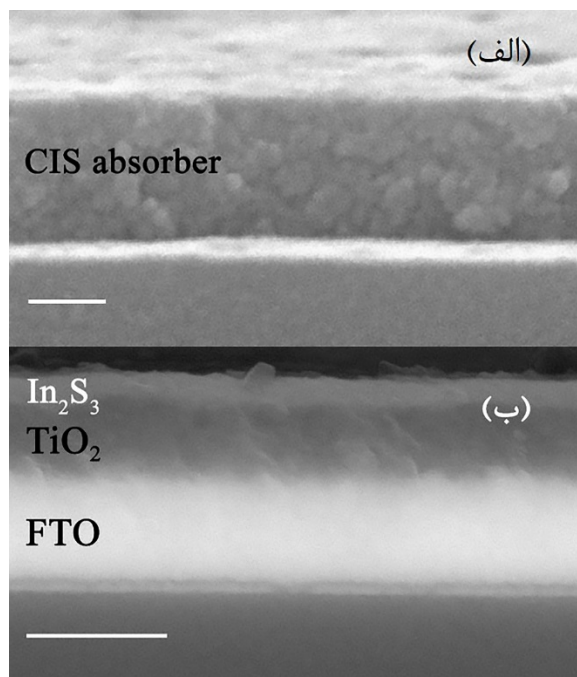
۵- سپاسگزاری

بدینوسیله از اعضای آزمایشگاه نانو ذرات و پوشش های نانومتری دانشگاه صنعتی شریف که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مراجع

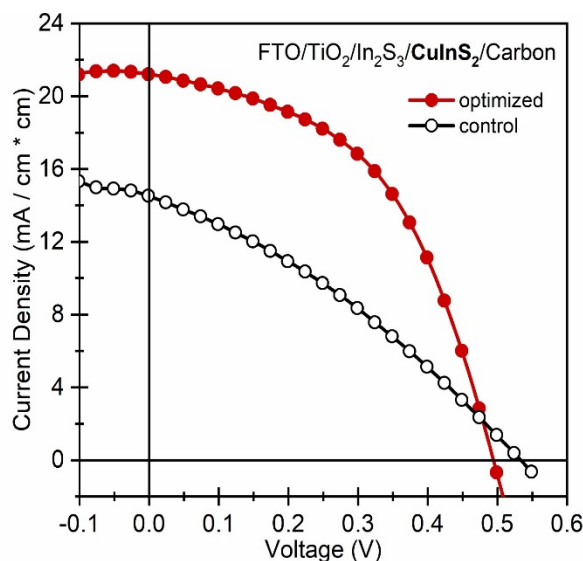
- Poortmans, J., Arkhipov, V., *Thin film solar cells: Fabrication, characterization and applications*, England, John Wiley & Sons Ltd., (2006). <https://doi.org/10.1002/0470091282>
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A. W. Y., "Solar cell efficiency tables (Version 52)", *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*, Vol. 26, No. 7, (2018), 427-436. <https://doi.org/10.1002/pip.3040>
- Green, M. A., "Consolidation of thin-film photovoltaic technology: The coming decade of opportunity", *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*, Vol. 14, No. 5, (2005), 383-392. <https://doi.org/10.1002/pip.702>
- Andersson, B. A., Azar, C., Holmberg, J., Karlsson, S., "Material constraints for thin-film solar cells", *Energy*, Vol. 23, No. 5, (1998), 407-411. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(97\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(97)00102-3)
- Shafarman, W. N., Stolt, L., "Cu(InGa)Se₂ solar cells", In Luque, A., Hegedus, S. (ed.), *Handbook of photovoltaic science and engineering*, England, John Wiley & Sons Ltd., (2003), 576-616. <https://doi.org/10.1002/0470014008.ch13>
- Yakushev, M. V., Mudryi, A. V., Victorov, I. V., Krustok, J., Mellikov, E., "Energy of excitons in CuInS₂ single crystals", *Applied Physics Letter*, Vol. 88, No. 1, (2006), 011922. <https://doi.org/10.1063/1.2152114>
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M., "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %", *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*, Vol. 19, No. 7, (2011), 894-897. <https://doi.org/10.1002/pip.1078>
- Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D., Tiwari, A. N., "Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers", *Progress in*

دو برابر شد و از ۲/۲ درصد به ۵/۲ درصد افزایش یافت (جدول ۱).



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی، (الف) لایه جاذب CIS با لایه‌نشانی بهینه شده و (ب) لایه تیتانیوم دی اکسید و ایندیوم سولفید اسپری شده روی FTO. مقیاس هر دو تصویر ۵۰۰ نانومتر است

منحنی جریان-ولتاژ بهترین سلول از هر گروه در شکل ۸ آمده است. مشخصات فتوولتائیک سلول‌های ساخته شده به روش معمول و با حرارت‌دهی بهینه در جدول ۱ آمده است.



شکل ۸. منحنی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی CIS شاهد و بهینه شده

13. Heinemann, M. D., Ruske, F., Greiner, D., Jeong, A. R., Rusu, M., Rech, B., Schlattmann, R., Kaufmann, C. A., "Advantageous light management in Cu(In,Ga)Se₂ superstrate solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 150, (2016), 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.005>
14. Minemoto, T., Harada, S., Takakura, H., "Cu(In,Ga)Se₂ superstrate-type solar cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers", *Current Applied Physics*, Vol. 12, No. 1, (2012), 171-173. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.030>
15. Cheshme Khavar, A. H., Mahjoub, A. R., Tajabadi, F., Dehghani, M., Taghavinia, N., "Preparation of a CuInS₂ nanoparticle ink and application in a selenization-free, solution-processed superstrate solar cell", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 35, No. 35, (2018), 5793-5800. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500749>
16. Kim, H., Tofail, M. T., John, C., "The effect of interface cracks on the electrical performance of solar cells", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 70, No. 4, (2018), 473-478. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2739-x>
9. Talapin, D. V., Lee, J. S., Kovalenko, M., Shevchenko, E. V., "Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications", *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 1, (2010) 389-458. <https://doi.org/10.1021/cr900137k>
10. Kim, B., Min, B. K., "Strategies toward highly efficient CIGSe thin-film solar cells fabricated by sequential process", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 2, No. 8, (2018) 1671-1685. <https://doi.org/10.1039/C8SE00158H>
11. Cho, J. W., Park, S. J., Kim, W., Min, B. K., "Fabrication of nanocrystal ink based superstrate-type CuInS₂ thin film solar cells", *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 26, (2012), 265401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/26/265401>
12. Romeo, A., Terheggen, M., Abou-Ras, D., Bätzner, D. L., Haug, F. -J., Kälin, M., Rudmann, D., Tiwari, A. N., "Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells ", *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*, Vol. 12, No. 2-3, (2004), 93-111. <https://doi.org/10.1002/pip.527>



مقاله کامل پژوهشی

اثر دوپ کردن یون مس بر ساختار و خواص ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی

فرزانه ناصریان^۱، عبدالرضا شیخ مهدی مسگر^{۲*}، زهرا محمدی^۲^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، آزمایشگاه بیومواد، گروه مهندسی و علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران^۲ استادیار، آزمایشگاه بیومواد، گروه مهندسی و علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۲۸

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۲۵

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۳/۳۱

کلیدواژه‌ها:

نانوذرات اکسید روی،
اکسید روی دوپ شده با یون مس،
عامل ضدباکتریایی

چکیده نانوذرات اکسید روی از دو مسیر متفاوت از طریق فرایند رسوب‌نشانی سنتز شدند و تأثیر متغیرهای فرایند بر ساختار، اندازه و خواص ضدباکتریایی نانوذرات بررسی شد. ریخت‌شناسی و ساختار بلوری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شد. تصاویر FESEM نشان داد نانوذرات سنتز شده بدون عامل پایدارکننده و در دمای عملیات حرارتی بالاتر، دارای اندازه ذرات در محدوده ۱۲۰-۲۰ نانومتر بودند؛ درحالی‌که اندازه نانوذرات سنتز شده با عامل پایدارکننده در دمای پایین‌تر در محدوده ۷۰-۱۰ نانومتر قرار داشت. از مسیر سنتز حاوی عامل پایدارکننده برای ورود یون مس استفاده شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد افزودن مقادیر کم یون مس ($Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$) منجر به ورود این یون در ساختار بلوری اکسید روی خواهد شد؛ درحالی‌که در مقادیر بالاتر ($Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$)، علاوه بر اکسید روی، فاز اکسید مس نیز تشکیل می‌شود. آزمون ضدباکتریایی در برابر باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* نشان داد که نانوذرات اکسید روی دوپ شده با غلظت پایین یون مس، از فعالیت ضدباکتریایی بالاتری برخوردارند؛ بنابراین، نانوذرات اکسید روی دوپ شده با یون مس می‌توانند به‌عنوان عامل ضدباکتریایی جدید در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گیرند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>URL: http://www.jamt.ir/article_126420.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 53-63

Effect of Copper Ion Incorporation on Structure and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles

Farzaneh Naseryan¹, Abdorreza S. Mesgar^{2*}, Zahra Mohammadi²¹ M. Sc. Student, Biomaterials Laboratory, Department of Life Science and Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran² Assistant Professor, Biomaterials Laboratory, Department of Life Science and Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2020-08-18

Revised in revised form: 2020-09-15

Accepted: 2021-06-21

Abstract Zinc oxide nanoparticles through precipitation method as a cost-effective and flexible process by two different routes were synthesized. The effect of process parameters on the structure, particle size and antibacterial properties of nanoparticles was investigated by using FESEM, XRD and antibacterial test. FESEM micrographs showed that the nanoparticles synthesized at higher heat treatment temperature without

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، گروه مهندسی و علوم زیستی، آزمایشگاه بیومواد، تلفن: ۰۲۱-۸۶۰۹۳۴۲۹، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۴۹۷۳۲۴

پام نگار: asmesgar@ut.ac.irPlease cite this article as: Naseryan, F., Mesgar, A. S., Mohammadi, Z., "Effect of copper ion incorporation on structure and antibacterial properties of ZnO nanoparticles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 53-63. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords:ZnO Nanoparticles,
Cu-Doped ZnO,
Antibacterial Agent

the use of stabilizing agent have particle size within 20-120 nm but those synthesized using stabilizing agent at lower heat treatment temperature have a smaller size in the range of 10-70 nm. In other to incorporate copper into the ZnO structure, the stabilizing agent-containing route was used. The XRD results showed that the use of low concentration of copper led to incorporation of Cu into the ZnO structure. However, two phases of copper oxide and zinc oxide were formed when the higher concentration of copper was used. The antibacterial test against gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* proved the higher antibacterial activity of the copper doped zinc oxide. The findings indicate that the copper doped zinc oxide nanoparticles may be a good candidate of antibacterial agent for biomedical applications.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.242044.1108>
[URL: http://www.jamt.ir/article_126420.html](http://www.jamt.ir/article_126420.html)
۱- مقدمه

پیدایش پادزیست‌ها^۱ باعث بروز تحول در جنبه‌های مختلف علوم پزشکی شده است؛ هرچند امروزه، بازپیداری بیماری‌های عفونی و سیر تکاملی باکتری‌های مقاوم در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها، تهدید جدی برای سلامت عمومی در سراسر جهان به شمار می‌رود. توسعه دسته جدیدی از مواد ضدباکتریایی برای رفع چالش باکتری‌های مقاوم به داروها ضروری است و تلاش‌های فراوانی به‌وسیله پژوهشگران برای تولید چنین عوامل ضدباکتریایی جدید با کارکرد نوین انجام شده است [۱]. در این راستا، در سال‌های اخیر، نانوذرات غیرآلی به دلیل کاربردشان در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های مختلف علوم زیستی به‌ویژه فناوری‌های نانو و دارویی، از اهمیت قابل توجهی برخوردار شده‌اند؛ به‌طوری‌که می‌توان به کاربرد آن‌ها در ره‌ایش هدفمند دارو، ژن‌درمانی و تحلیل دی‌ان‌ای، عامل ضدباکتریایی، تسریع ترمیم زخم و حسگرهای زیستی^۲ اشاره کرد [۲]. اکثر فلزات و متالوئیدها^۳، عناصر کمیاب ضروری برای توسعه، رشد و تمایز همه دستگاه‌های زنده از جمله باکتری‌ها هستند که در فرایندهای واکنش اکسایش-کاهش^۴، تنظیم فشار اسمزی^۵ و حفظ تعادل یونی ایفای نقش می‌کنند. باین‌حال، ثابت شده است که مقدار اضافی آن‌ها تأثیر مهمی بر فرایندهای میکروبی دارد [۳]. نانوذرات از طریق سازوکارهای مختلفی از جمله پیوند با پروتئین‌های داخل سلولی و غیرفعال کردن آن‌ها، تولید گونه‌های اکسیژن واکنشی و تخریب مستقیم دیواره سلول باعث از بین رفتن باکتری می‌شوند [۴]. در میان این نانوذرات، اکسیدهای فلزی CuO، TiO₂، ZnO، SiO₂، Fe₂O₃ و CeO₂ اغلب به‌عنوان عوامل ضدباکتریایی، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵].

اکسید روی (ZnO)، یک نیمه‌هادی با شکاف نوار در

محدوده ۳/۴ الکترون‌ولت است و انرژی اتصال اکسایتون^۶ نسبتاً عریضی در محدوده ۶۰ میلی‌الکترون‌ولت در دمای محیط دارد [۶]. نانوذرات اکسید روی به‌علت فعالیت فوتوکاتالیستی^۷، پایداری بالا، ویژگی ضدباکتریایی و عدم سمیت، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۷]. هنگامی که از راهبرد سنتز زیست‌الهام^۸ استفاده می‌شود، بلورهای اکسید روی به شکل ورتزیت^۹ تشکیل می‌شود. ساختار ورتزیت از تعدادی صفحات متناوب از یون‌های Zn²⁺ و O²⁻ با کوردیناسیون^{۱۰} چهاروجهی تشکیل شده است که به‌طور متناوب در راستای محور «C» امتداد یافته‌اند؛ در نتیجه ساختاری بدون تقارن مرکزی تشکیل می‌شود که خواص پیروالکترونیک و پیروالکترونیک دارد [۸].

نانوذرات مس با برخورداری از خواص ضدباکتریایی قوی علیه طیف گسترده‌ای از ریزاندامگان^{۱۱} مقاوم در برابر پادزیست‌ها، به‌عنوان عامل ضدباکتریایی جدید، مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه مس عامل ضدباکتریایی قوی و تأثیرگذاری است، اما گران بوده و برای پوشش سطوح با مساحت زیاد به‌صرفه نیست. علاوه‌براین، برخلاف اکسید روی که شفاف است، فیلم‌های نازک فلز مس یا اکسید مس (CuO) شفاف نیستند، بلکه کدر یا رنگی‌اند و این موضوع سبب می‌شود تا در کاربردهای مرتبط با زیبایی (به‌عنوان مثال بافت پوست) دچار محدودیت شوند. باین‌حال، استفاده از مس به‌عنوان عامل دوپ‌شده در زمینه^{۱۲} اکسید روی، علاوه‌بر این‌که مسئله زیبایی و شفافیت اکسید روی را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد، ممکن است خواص ضدباکتریایی آن را افزایش دهد. استفاده از مس دوپ‌شده در اکسید روی می‌تواند با کاهش محدوده شکاف

⁶ Exciton

⁷ Photocatalytic

⁸ Biomimetic

⁹ Wurtzite

¹⁰ Coordination

¹¹ Microorganism

¹² Matrix

¹ Antibiotics

² Biosensors

³ Metalloid

⁴ Redox Reaction

⁵ Osmotic Pressure

(IPX0، شرکت بهداد) به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله آخر پودر به دست آمده در داخل بوته آلومینایی ریخته شد و در کوره (F21L، شرکت کوره آذر) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. سرعت گرم کردن دما ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه بود.

در مسیر سنتز شماره (۲) (کد: Z2)، ۵/۹۴۹۸ گرم زینک نیترات، ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید و یک درصد وزنی کربوکسی متیل سلولز^۶ (CMC، $C_8H_{15}NaO_8$ ، $MW=80000$ ، MetsaSerl, Finland) به طور جداگانه و هم‌زمان در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم زده شدند. محلول حاوی CMC به محلول دارای زینک نیترات افزوده شد و به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس محلول سدیم هیدروکسید قطره قطره به محلول بالا اضافه شد و به مدت ۱ ساعت تحت همزن قرار گرفت. سوسپانسیون به دست آمده برای دو بار و به مدت ۱۰ دقیقه تحت اولتراسونیک پروب‌دار با توان ۱۰۰ وات قرار گرفت و پس از آن برای سه بار و به مدت ۵ دقیقه و سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ (Centrifuge MF 20-R, AWEL) شد تا pH محلول به ۷ برسد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله آخر پودر به دست آمده در داخل بوته آلومینایی ریخته شد و در کوره (F21L، شرکت کوره آذر) در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با مس، از مسیر سنتز شماره (۲) استفاده شد. در این فرایند برای به دست آوردن نانوذرات اکسید روی دوپ شده با مس $(Zn_{1-x}Cu_xO, x=0/03, 0/05)$ به عنوان مثال $(Zn_{0.97}Cu_{0.03}O)$ از ۵/۷۶۹۵ گرم زینک نیترات، ۰/۱۴۴۹ گرم مس نیترات $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O, \geq 98\%, \text{SUMCHUN})$ ، ۰/۸ گرم سدیم هیدروکسید و یک درصد وزنی CMC هر کدام به صورت جداگانه در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه استفاده شد و به طور هم‌زمان در دمای اتاق هم زده شدند و فرایند مشابه روش سنتز شماره (۲) ادامه پیدا کرد.

نوار در اکسید روی، به فیلم‌ها این امکان را بدهد که در طیف نور مرئی و فرابنفش شفاف باشند که این جذب بالاتر اشعه، خود سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی می‌شود. از سوی دیگر، فرایند دوپ کردن امکان حمله به باکتری را به طور هم‌زمان از هر دو یون Zn^{2+} و Cu^{2+} در هر دو محیط تاریک و روشن افزایش می‌دهد [۹].

فرایندهای سنتز متفاوتی برای آماده‌سازی نانوذرات اکسید روی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این فرایندها می‌توان به تجزیه حرارتی، رسوب بخار شیمیایی، پیرولیز پاششی^۱، اکسیداسیون فاز بخار، انتقال حرارت با بخار، چگالش، هیدروترمال^۲، سل-ژل^۳ و آسیاب کاری گلوله‌ای^۴ اشاره کرد [۱۰]. در این میان رسوب‌نشانی فرایندی کم‌هزینه است که امکان ساخت نمونه در حجم زیاد را بدون نیاز به مواد اولیه گران و تجهیزات پیچیده فراهم می‌کند [۱۱].

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، پس از تهیه مواد اولیه مناسب، در سنتز نانوذرات اکسید روی از فرایند رسوب‌نشانی با دو مسیر متفاوت استفاده شد. در مسیر سنتز شماره (۱) (کد: Z1)، ابتدا ۶/۱۷۱۵ گرم زینک نیترات $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, \geq 98\%, \text{SUMCHUN})$ و ۲/۱۷۴۵ گرم سدیم هیدروکسید (NaOH، $\geq 96\%, \text{Merck}$) به ترتیب در ۴۰ و ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند و در دمای اتاق به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس محلول‌های به دست آمده به طور هم‌زمان در بالن حاوی ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه که در داخل حمام روغن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داشت، ریخته شده و مخلوط برای ۲ ساعت هم زده شد. سپس سوسپانسیون به دست آمده دو بار با آب دیونیزه شسته و صاف^۵ شد و بعد از آن دوباره آب دیونیزه به آن اضافه و در دستگاه اولتراسونیک پروب‌دار (۲۰ کیلوهرتز، ۴۰۰ وات، Ultrasonic Homogenizer، شرکت توسعه فناوری) به مدت ۱۵ دقیقه با توان ۳۵۰ وات قرار گرفت. پس از آن، محلول در داخل آون

¹ Spray Pyrolysis

² Hydrothermal

³ Sol-Gel

⁴ Ball-Milling

⁵ Filter

⁶ Carboxymethyl Cellulose (CMC)

میکرولیتر سرم فیزیولوژیک رقیق شد و ۱۰ میکرولیتر از محلول رقیق‌شده از هر نمونه بر روی محیط کشت آگار پخش شد. در مرحله آخر، پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفتند [۱۲].

با شمارش کلونی‌های هر نمونه، عملکرد آنتی‌باکتریال نمونه‌ها مشخص شد. نرخ کاهش تعداد کلونی ریزاندامگان مطابق با معادله (۱)، محاسبه شد. طبق فرمول، مقدار R درصد نرخ کاهش و A و B، تعداد ریزاندامگان نمونه‌ها و نمونه کنترل می‌باشند [۱۳].

$$R(\%) = [(B-A)/B] \times 100 \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی و آنالیز عنصری پودرها

شکل (۱-الف) ریزنگار^۱ FESEM و شکل (۲-الف) (Z1) نمودار توزیع اندازه ذرات Z1 را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی کروی بدون رشد جهت‌دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر هستند. ریزنگار FESEM و نمودار توزیع اندازه ذرات Z2 به ترتیب در شکل (۱-ب) و شکل (۲-ب) (Z2) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه Z2 دارای ریخت‌شناسی کروی، بدون رشد جهت‌دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۴۱ نانومتر است.

از روش‌های مختلفی همچون هیدروترمال [۱۴]، سل-ژل [۱۵]، بیوستز [۱۶] و یا رسوب‌نشانی [۱۷] برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شده است. اندازه ذرات و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده بسته به روش سنتز متفاوت است؛ به‌عنوان مثال، اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال دارای ریخت‌شناسی نانومیله‌ای است [۱۴]. رسوب‌نشانی از جمله روش‌های سنتز است که درعین سادگی، دستیابی به انواع ریخت‌شناسی‌های مختلف اکسید روی را به کمک عامل پوشش‌دهنده یا پایدارکننده فراهم می‌کند [۱۸]. براساس پژوهش‌های صورت‌گرفته، متغیرهای فرایند، بر ساختار، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات مؤثر هستند [۱۹].

نمونه‌ها برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات سنتز شده، تحت آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)^۱ قرار گرفتند. بدین منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس (X'Pert PRO MPD, PANalytical Company) با تابش Cu-Kα و با گام اسکن ۰/۰۲۶ درجه و زمان اسکن ۴۳/۱ ثانیه استفاده شد و داده‌های به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزارهای Xpert High Score و Maud مورد بررسی قرار گرفتند.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۲ مجهز به سیستم طیف‌سنجی تفکیک انرژی ایکس (EDS)^۳ مدل Tescan برای مطالعه ریخت‌شناسی، اندازه ذرات پودر سنتز شده و آنالیز عنصری استفاده شد. به این منظور ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا به روش کندوپاش پوشش داده شد.

برای آزمون حساسیت ضد میکروبی نانوذرات به روش کشت سطحی^۴، از باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس^۵ (ATCC 25923) و اشرشیا کولی^۶ (ATCC 25922) استفاده شد. پیش از انجام آزمون، تمام وسایل و مواد مورد استفاده در آزمایش توسط اتوکلاو استریل شدند و تمام مراحل، زیر هود زیستی انجام شد. ابتدا برای آماده کردن سوسپانسیونی از باکتری مورد نظر، حداقل چهار کلونی مشابه از باکتری که قبلاً کشت شده بود، با استفاده از لوپ برداشته و به یک فالكون حاوی سرم فیزیولوژیک منتقل شد. فالكون توسط دستگاه شیکر لوله^۷، هم‌زده شد و سپس محدوده جذب محلول باکتریایی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر^۸ خوانده شد؛ تا جذب آن در محدوده ۰/۸-۰/۱۳ (۱۰^۸ باکتری در هر میلی‌لیتر) قرار گیرد. سپس ۳۰۰ میکرولیتر محلول باکتریایی بر روی پلیت حاوی ۰/۰۱ نمونه ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه^۹ با دمای ۳۷ درجه سلسیوس نگهداری شد. پس از ۲۴ ساعت محلول نهایی (باکتریایی + عصاره نمونه) توسط سرم فیزیولوژیک با نسبت ۱۰ میکرولیتر محلول نهایی به ۹۰

¹ X-Ray Diffraction

² Field Emission Scanning Electron Microscopy

³ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

⁴ Spread-Plate Method

⁵ Staphylococcus aureus

⁶ Escherichia coli

⁷ Vortex

⁸ Spectrophotometer Uv-Vis

⁹ Incubator

حضور سدیم در CMC، ماهیتی پلی‌الکترولیت^۲ به آن می‌دهد و آن را به ماده‌ای هوشمند تبدیل می‌کند؛ ماده‌ای که به pH و تغییرات قدرت یونی حساسیت نشان می‌دهد. همچنین با افزایش pH، گروه‌های کربوکسیلیک موجود در CMC یونیزه^۳ می‌شوند و زنجیره‌های پلیمری با بار آنیونی ایجاد می‌کنند [۲۵]. اکسید روی، بلوری قطبی است که صفحه (۰۰۰۱) آن قطب مثبت و غنی از کاتیون‌های روی و صفحه (۰۰۰۱-) قطب منفی و غنی از آنیون‌های اکسیژن است [۲۶]. با افزودن سدیم هیدروکسید از یکسو، جوانه‌های اکسید روی شروع به جوانه‌زنی کرده و از سوی دیگر محیط واکنش، بازی می‌شود و زنجیره‌های CMC بار منفی پیدا می‌کنند؛ بنابراین صفحه (۰۰۰۱) به گروه پلیمری جذب می‌شود و بین گروه‌های Zn^{2+} و زنجیره‌های با بار منفی پلیمر، جذب الکترواستاتیک اتفاق می‌افتد. به احتمال زیاد این برهم‌کنش ایجاد شده بین بار سطحی و مایع یونی می‌تواند انرژی سطحی صفحه قطبی را کاهش دهد و به این ترتیب تاحدی مانع از تجمع و افزایش اندازه نانوذرات اکسید روی شود.

با مقایسه بین دو مسیر سنتز نانوذرات اکسید روی و مشاهدات به دست آمده، مسیر سنتز شماره (۲) به علت کاهش قابل ملاحظه اندازه ذرات، به عنوان مسیر اصلی سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده با یون مس انتخاب شد.

شکل (۱-ج) ریزنگار FESEM و شکل (۲-ج) (CZ1) نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید روی دوپ شده با ۳ درصد یون مس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی کروی، بدون رشد جهت دار و با میانگین اندازه ذرات حدود ۳۳ نانومتر هستند. این کاهش اندازه ذرات نسبت به ذرات اکسید روی خالص، به اعوجاج شبکه اکسید روی به وسیله ناخالصی خارجی (Cu^{2+}) نسبت داده می‌شود که کاهش جوانه‌زنی و به دنبال آن کاهش نرخ رشد بلور اکسید روی را به دنبال دارد [۱۴]. از سوی دیگر، تفاوت شعاع یونی بین دو یون Cu^{2+} و Zn^{2+} و نفوذ و جایگزینی Cu^{2+} با شعاع یونی کوچک‌تر (۰/۷۳ آنگستروم) با Zn^{2+} با شعاع یونی بزرگ‌تر (۰/۷۴ آنگستروم)، سبب کوتاه‌تر شدن طول محور «c»

افزودن یون مس و ورود آن به ساختار اکسید روی به روش رسوب‌نشانی نیز توسط پژوهشگران مختلف بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که افزودن مقادیر کم یون مس باعث کاهش اندازه نانوذرات اکسید روی می‌شود [۱۷]. روش رسوب‌نشانی، معمولاً نانوذرات کروی اکسید روی تولید می‌کند [۲۰ و ۲۱]. برای کنترل اندازه ذرات در سنتز نانوذرات اکسید روی از عامل پایدارکننده همچون ژلاتین [۲۰]، کربوکسی‌متیل سلولز [۲۲]، پلی‌اتیلن اکساید [۲۳] و نشاسته [۲۴] استفاده شده است.

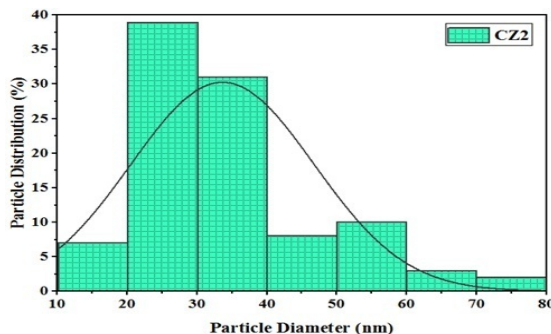
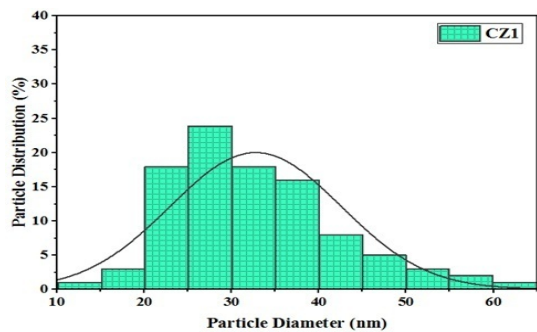
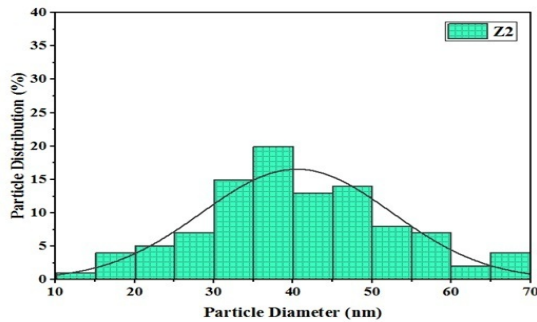
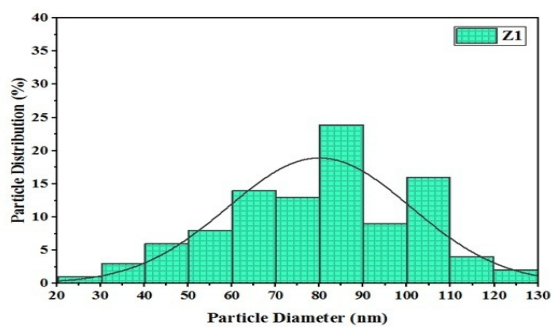
بر اساس نتایج به دست آمده از مطالعات قبل، در این پژوهش از دو مسیر متفاوت فرایند رسوب‌نشانی برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد. در مسیر سنتز شماره (۱)، از دمای واکنش ۱۰۰ درجه سلسیوس برای سنتز نانوذرات اکسید روی استفاده شد. علت استفاده از این دما این بود که اندازه ذرات به دست آمده در دمای واکنش بالا بسیار کوچک‌تر از اندازه ذرات به دست آمده در دمای واکنش پایین است؛ زیرا با افزایش دمای واکنش، جوانه‌های بیشتری تشکیل می‌شوند و غلظت بالای جوانه‌ها مانع از رشد منظم و سامان‌مند شده و باعث تجمع سریع نانوذرات جوانه‌زده به نانوذرات با ماهیت بس‌بلوری^۱ می‌شود [۱۶ و ۱۷]. انرژی سطحی بالای نانوذرات، واکنش‌پذیری شدید آن‌ها را به دنبال دارد که این امر سبب تجمع نانوذرات می‌شود. به منظور جلوگیری از رشد خود به خودی و تجمع ذرات، محققان از لیگاندهای آلی مختلف برای کنترل اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات استفاده کرده‌اند [۲۴]. در مسیر سنتز شماره (۲)، از کربوکسی‌متیل سلولز به عنوان عامل پایدارکننده یا پوشش‌دهنده استفاده شد. این پلیمر از دو جهت می‌تواند اندازه ذرات تشکیل شده را کاهش دهد. یون‌های فلزی دوظرفیتی می‌توانند با گروه‌های عاملی پلی‌ساکاریدها از جمله CMC (گروه‌های هیدروکسیل و گلوکوزید) کمپلکس تشکیل دهند [۲۲]. در نتیجه این احتمال وجود دارد که اکثر یون‌های روی (Zn) به مولکول‌های CMC اتصال پیدا کنند. بر این اساس، جوانه‌زنی و رشد اولیه بلورهای اکسید روی ممکن است در داخل CMC رخ دهد و حضور پلیمر می‌تواند تجمع ذرات و همچنین رشد جهت دار آن‌ها را محدود کند. از سوی دیگر،

² Polyelectrolyte

³ Ionization

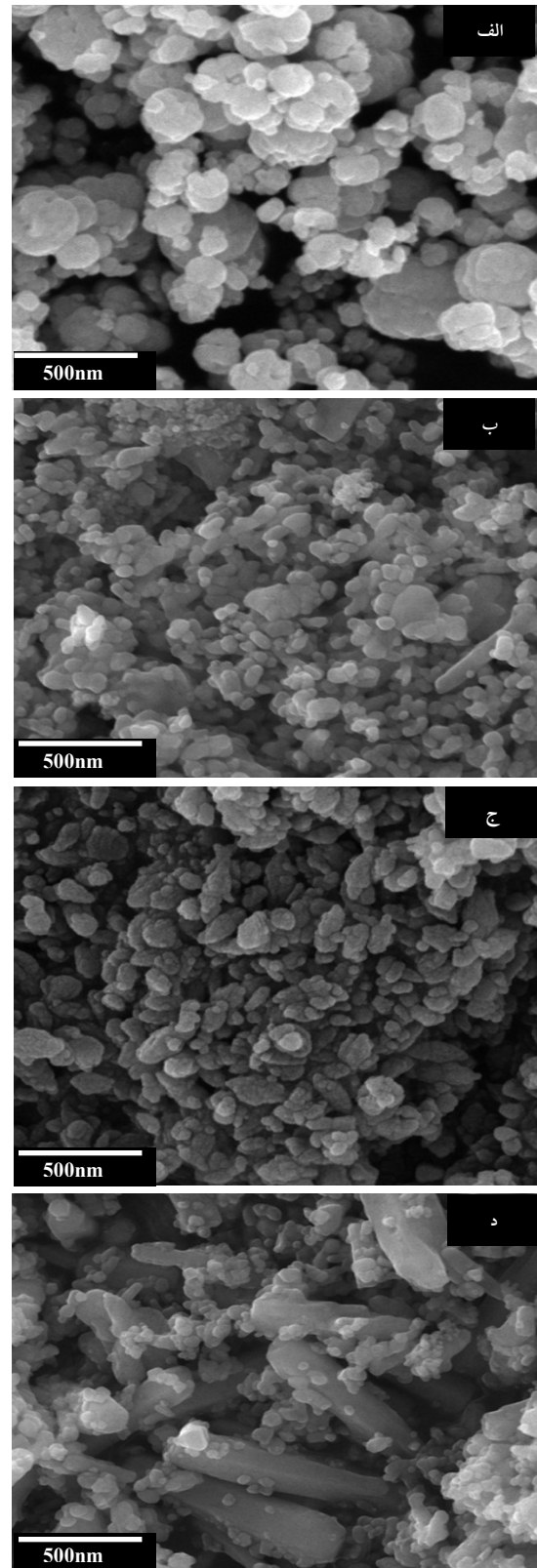
¹ Polycrystalline

در شکل (۱-د) و شکل (۲-د) (CZ2) ریزنگار FESEM و نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید روی دوپ شده با ۵ درصد یون مس نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات دارای ریخت‌شناسی ناهمگن و اندازه متفاوت (متشکل از میله‌هایی با اندازه متوسط ۵۰۰ نانومتر و ذرات کروی با میانگین اندازه حدود ۳۴ نانومتر) هستند. این ریخت‌شناسی احتمالاً به‌علت تشکیل فاز ثانویه جداگانه (مانند Cu_2O و CuO) در ساختار است که در اثر غلظت بالای یون مس در محلول ایجاد شده است.



شکل ۲. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه‌های الف (Z1)، ب (Z2)، ج (CZ1) و د (CZ2) (نمودار مربوط به ذرات کروی)

و از طرفی کاهش اندازه بلورها در شبکه اکسید روی می‌شود که به‌نوبه خود بر کاهش اندازه ذرات نیز مؤثر است [۲۷].



شکل ۱. ریزنگار میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های سنتز شده به روش رسوب‌نشانی، الف) بدون عامل پایدارکننده (Z1)، ب) با عامل پایدارکننده (Z2)، ج) با عامل پایدارکننده و حاوی مقدار پایین یون مس (CZ1) و د) حاوی مقادیر بالای یون مس (CZ2)

جدول ۱. ترکیب عناصر نانوذرات سنتز شده بر اساس آنالیز طیف

تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS)

نمونه	عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Z2	Zn	۶۳/۴	۳۴/۷
	O	۳۶/۵	۶۵/۲
CZ1	Zn	۶۰/۳	۲۱/۷
	Cu	۱/۵	۰/۷
	O	۳۸/۱	۷۱/۵
CZ2	Zn	۶۳/۹	۳۷/۰
	Cu	۶/۰	۲/۹
	O	۲۹/۹	۶۰/۰

۳-۲- بررسی ساختار بلوری پودرها

شکل (۴) الگوی XRD نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود هر سه نانوذره، دارای ساختار ورتزیت هگزاگونال (کد مرجع: ۰۵۷۶-۰۰۷۵-۰۱) با بلورینگی بالا هستند.

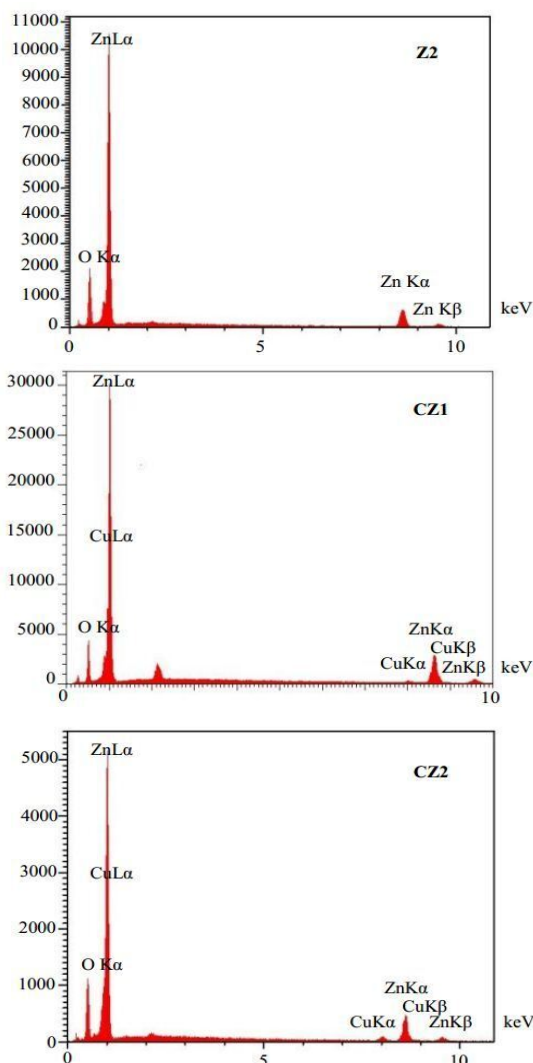
همان‌گونه که دیده می‌شود، دو پیک در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CZ2 در حوالی زوایای ۳۹ و ۳۵/۵ درجه قابل مشاهده است. این پیک‌ها ممکن است به علت تشکیل اکسید مس از باقی‌مانده یون‌های Cu^{2+} واکنش نکرده در داخل محلول ایجاد شده باشد و این می‌تواند به عدم دوپ مناسب یون‌های مس در داخل شبکه اکسید روی و ایجاد فاز ناخالص مجزای اکسید مس نسبت داده شود؛ حالتی که بیشتر مواقع در غلظت‌های بالای یون مس رخ می‌دهد [۱۷].

از نرم‌افزار Maud برای ارزیابی دقیق‌تر به منظور تطبیق صفحات بلوری اکسید مس با پیک‌های الگوی نمونه CZ2 استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پیک‌های حوالی دو ناحیه ۳۵/۵ و ۳۹ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)⁻ و (۲۰۰) ساختار بلوری اکسید مس (کد مرجع: ۱۰۲۱-۰۷۴-۰۱) است.

در جدول (۲) ویژگی‌های الگوی XRD نانوذرات Z2، CZ1 و CZ2 باهم مقایسه شده است. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

نتایج طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوذرات سنتز شده، در شکل (۳) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف EDS نانوذرات اکسید روی تنها حاوی عناصر روی و اکسیژن است؛ درحالی‌که در نمونه‌های اکسید روی دوپ شده با یون مس، عناصر روی، مس و اکسیژن به چشم می‌خورند. با افزایش غلظت مس، شدت پیک آن افزایش یافته است. لازم به توضیح است که جایگزینی مس می‌تواند بر غلظت روی، جای خالی اکسیژن و روی تأثیر بگذارد [۲۸].

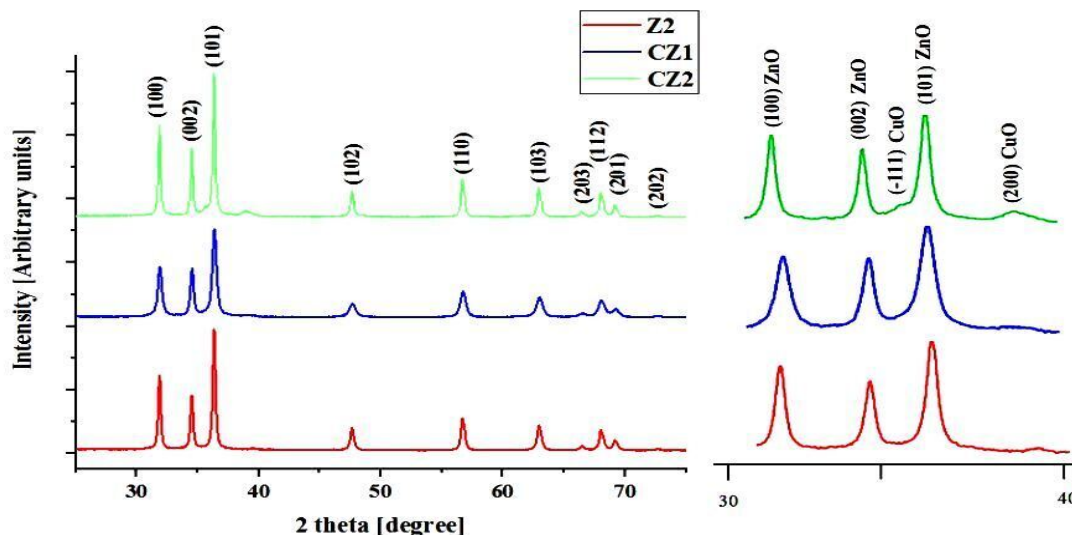
درصد عناصر به دست آمده از طیف EDS در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود براساس نتایج EDS، دو نمونه CZ2 و CZ1 به ترتیب ۱/۵ و ۶ درصد وزنی مس دارند؛ (لازم به ذکر است که امکان خطا کمی برای این نرم‌افزار نیز وجود دارد).



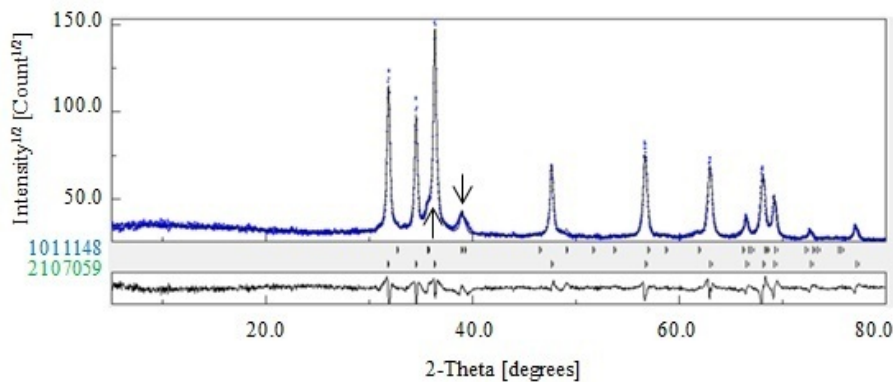
شکل ۳. طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه‌های Z2

CZ2, CZ1

۱. مقدار پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) صفحه (۱۰۱) در نمونه CZ1 بیشتر از نمونه Z2 است.
۲. هیچ‌گونه پیک اضافی مربوط به اکسید مس در الگوی XRD نمونه CZ1 دیده نمی‌شود.
۳. پارامترهای شبکه نمونه CZ1 نسبت به Z2 تغییر کرده است.
۴. نمونه CZ1 به سمت ۲θ بزرگ‌تر انتقال پیدا کرد.



شکل ۴: سمت چپ) الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های Z2, CZ1, CZ2. سمت راست) بزرگنمایی و مقایسه بین الگوها



شکل ۵. پیک‌های مربوط به اکسید روی (2107059) و اکسید مس (1011148)، پیک‌های مشخص شده با علامت پیکان مربوط به اکسید مس و سایر پیک‌ها مربوط به اکسید روی است

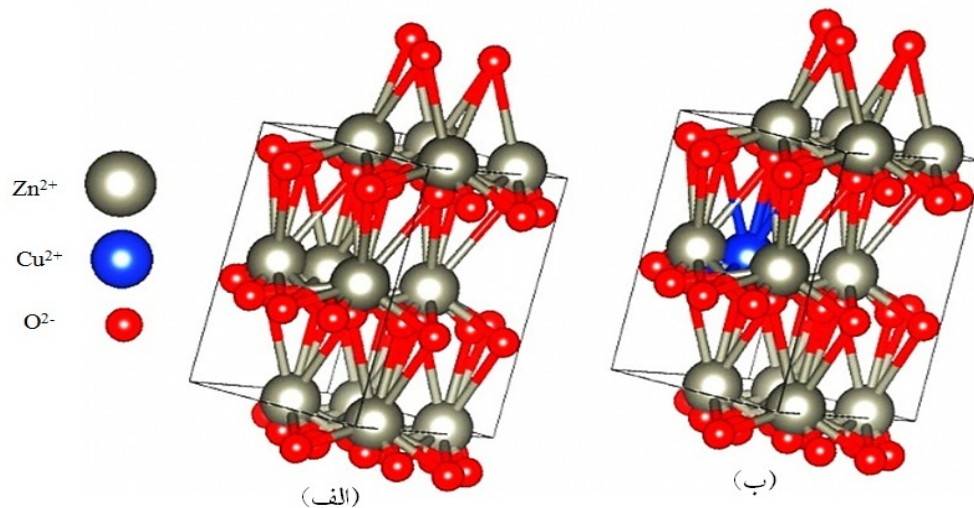
جدول ۲. اطلاعات مربوط به ساختار شبکه بلوری نمونه‌های Z2, CZ1 و CZ2 به دست آمده توسط نرم‌افزار Maud

درصد وزنی		پارامتر شبکه (آنگستروم)		FWHM	۲θ	نمونه
c	a	c	a			
-	۱۰۰	۵/۲۰۰۹۵	۳/۲۴۶۶۷	۰/۲۳	۳۶/۳۳	Z2
۲/۹	۹۷/۰۳	۵/۲۰۲۸۵	۳/۲۴۷۹۴	۰/۳۳	۳۶/۳۷	CZ1
۷/۵	۹۲/۴۰	۵/۱۹۶۷۳	۳/۲۴۴۲۷	۰/۲۰	۳۶/۳۱	CZ2

با یون‌های Zn^{2+} ساختار بلوری اکسید روی تغییر نمی‌کند که نشان می‌دهد یون‌های Cu^{2+} به خوبی در داخل شبکه بلوری

ساختار پایدار اکسید روی به شکل ساختار بلوری ورتزیت هگزاگونال است؛ بنابراین با جایگزینی یون‌های Cu^{2+}

اکسید روی مانند: شدت کمتر پیک (۱۰۱) اکسید روی، افزایش FWHM و کاهش اندازه بلوره‌ها، به جایگزینی یون‌های Cu^{2+} به جای Zn^{2+} در شبکه و اعوجاج شبکه بلوری اکسید روی نسبت داده می‌شود [۱۴]. در شکل (۶) طرحواره‌ای از ساختار بلوری اکسید روی و اکسید روی دوپ شده با یون مس توسط نرم‌افزار VESTA ترسیم شده است.



شکل ۶. طرحواره‌ای از سلول واحد ساختار بلوری، (الف) اکسید روی و (ب) اکسید روی دوپ شده با یون مس، شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار VESTA

برای حذف ناخالصی‌های واکنش و تبدیل نمک زینک هیدروکسی به نانوذرات اکسید روی خالص، عملیات حرارتی انجام می‌شود اما از معایب آن این است که افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود. افزایش اندازه نانوذرات مانع از نفوذ آن‌ها به غشاء سلول و تخریب سلول باکتری خواهد شد. از طرفی با افزایش اندازه نانوذرات، نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد؛ بنابراین واکنش‌پذیری نانوذرات برای برهم‌کنش با باکتری‌های محیط و تولید ROS کاهش پیدا می‌کند.

شکل (۷-ج و ۷-د) نشان می‌دهد که فعالیت ضدباکتریایی نمونه CZ1 در مقایسه با نمونه Z2 بهبود یافته است و این مورد را می‌توان به دلایل مختلفی نسبت داد. از جمله این‌که دوپ کردن یون‌های مس منجر به ایجاد کرنش و اعوجاج در ساختار بلوری اکسید روی و در نتیجه، کاهش بلورینگی شبکه اکسید روی می‌شود که این امر منجر به افزایش انحلال اکسید روی و آزادسازی بیشتر یون‌های Zn^{2+}

اکسید روی دوپ شده‌اند. موقعیت پیک نانوذرات دوپ شده به سمت ۲θ بزرگ‌تر انتقال پیدا کرد. یکی از تأثیرهای ایجاد دوپ کردن، تغییر در پارامترهای شبکه («c» و «a») میزبان است اما در اینجا، این تغییرات به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی Zn^{2+} و Cu^{2+} بسیار جزئی است [۲۹].

تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش پرتو ایکس در نانوذرات دوپ شده با یون Cu^{2+} در مقایسه با نانوذرات خالص

۳-۳- آزمون ضدباکتریایی

خواص ضدباکتریایی نمونه کنترل و نمونه‌های Z1 و Z2 در برابر باکتری گرم-مثبت / استافیلوکوکوس اورئوس مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۷) و جدول (۳) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشخص است، تعداد کلونی‌ها بر روی نمونه Z1 بسیار زیاد و مشابه نمونه کنترل است؛ بنابراین این نمونه خاصیت ضدباکتریایی ندارد؛ در حالی که کلونی باکتری‌ها در نمونه‌های Z1 و Z2 به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

سازوکارهای ضدباکتری نانوذرات اکسید روی شامل: برهم‌کنش و نفوذ آن‌ها به غشاء سلول و در نتیجه تخریب دیواره سلولی [۳۰]، رهایش یون‌های Zn^{2+} برای مهار انتقال فعال و اختلال در سیستم آنزیمی سلول [۳۱]، تولید گونه‌های اکسیژن واکنشی (ROS)^۱ بر روی سطح اکسید روی و ایجاد تنش اکسیداتیو و در نهایت مرگ باکتری است [۱۸].

¹ Reaction Oxygen Species

بالای یون مس باعث ایجاد اکسید مس می‌شود. نتایج آزمون ضدباکتریایی نشان داد که وجود عامل دوپ‌شده مس می‌تواند بر روی فعالیت ضدباکتری نانوذرات موثر باشد و نانوذرات با ترکیب $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$ از فعالیت ضدباکتریایی قوی‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار بود.

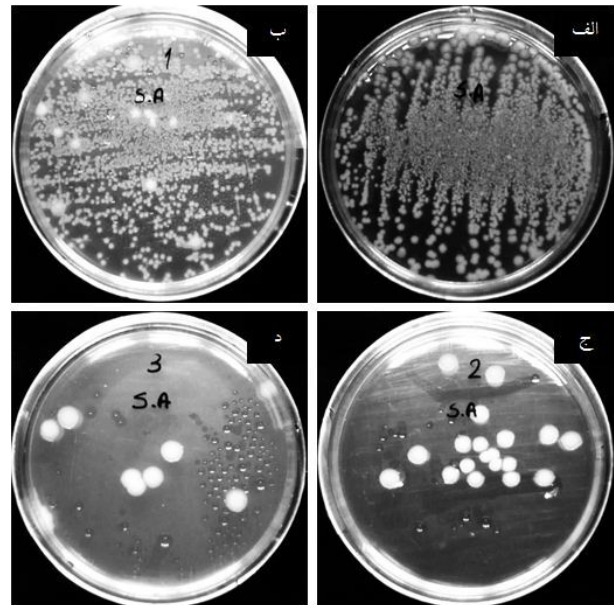
۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های آزمایشگاه علوم زیستی دانشکده علوم و فنون نوین و شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- Paladini, F., Pollini, M., Sannino, A., Ambrosio, L., "Metal-based antibacterial substrates for biomedical applications", *Biomacromolecules*, Vol. 16, No. 7, (2015), 1873-1885. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00773>
- Nethi, S. K., Das, S., Patra, C. R., Mukherjee, S., "Recent advances in inorganic nanomaterials for wound-healing applications", *Biomaterials Science*, Vol. 7, No. 7, (2019), 2652-2674. <https://doi.org/10.1039/C9BM00423H>
- Kosolapov, D. B., Kusch, P., Vainshtein, M. B., Vatsourina, A. V., Wießner, A., Kästner, M., Müller, R. A., "Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands", *Engineering in Life Sciences*, Vol. 4, No. 5, (2004), 403-411. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420048>
- Gao, Y., Cranston, R., "Recent advances in antimicrobial treatments of textiles", *Textile Research Journal*, Vol. 78, No. 1, (2008), 60-72. <https://doi.org/10.1177/0040517507082332>
- Basnet, P., Larsen, G. K., Jadeja, R. P., Hung, Y. -C., Zhao, Y., " α - Fe_2O_3 nanocolumns and nanorods fabricated by electron beam evaporation for visible light photocatalytic and antimicrobial applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 6, (2013), 2085-2095. <https://doi.org/10.1021/am303017c>
- Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., Steiner, T., "ZnO: Growth, doping & processing", *Materials Today*, Vol. 7, No. 6, (2004), 34-40. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00287-1)
- Gutha, Y., Pathak, J. L., Zhang, W., Zhang, Y., Jiao, X., "Antibacterial and wound healing properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/zinc oxide beads (CS/PVA/ZnO)", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 103, (2017), 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.020>
- Wang, Z. L., "Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, No. 25, (2004), R829-R858. <https://doi.org/10.1039/C2JM15548F>
- Hassan, I. A., Sathasivam, S., Nair, S. P., Carmalt, C. J., "Antimicrobial properties of copper-doped ZnO coatings under darkness and white light illumination", *ACS Omega*, Vol. 2, No. 8, (2017), 4556-4562. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00759>
- Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., "Zinc oxide-from synthesis to application: A review", *Materials*, Vol. 7, No. 4, (2014), 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Wang, C., Zhang, W. X., Qian, X. F., Zhang, X. M., Xie, Y., Qian, Y. T., "A room temperature chemical route to nanocrystalline PbS semiconductor", *Materials Letters*, Vol. 40, No. 6, (1999), 255-258. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00085-3)
- Sanders, E. R., "Aseptic laboratory techniques: Plating methods", *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, No. 63, (2012), 3064. <https://doi.org/10.3791/3064>

در محیط می‌شود [۲۸ و ۲۹]. مورد دیگر آزادسازی یون‌های Zn^{2+} ، Cu^+ و Cu^{2+} ره‌اشده از نانوذرات در محیط است که در غلظت‌های بالا برای باکتری‌ها سمی است [۹].



شکل ۷. تصاویر آزمون ضدباکتریایی نمونه‌های الف) کنترل

(S. aureus)، ب) Z1، ج) Z2 و د) CZ1

جدول ۳. درصد کاهش میزان باکتری به‌دست‌آمده برای نمونه‌های

Z2 و CZ1

R % (S. aureus)	نمونه
۹۷/۷	Z2
۹۹/۱	CZ1

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از دو مسیر متفاوت فرایند رسوب‌نشانی برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ‌شده با یون مس استفاده شد. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن بود که نانوذرات Z2 تهیه‌شده با استفاده از عامل پایدارکننده و در دمای عملیات حرارتی پایین‌تر، دارای اندازه ذرات کوچک‌تری نسبت به نانوذرات Z1 به‌دست‌آمده در دمای عملیات حرارتی بالاتر و بدون عامل پایدارکننده بودند؛ بنابراین از مسیر سنتزی که از عامل پایدارکننده استفاده شد، برای سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ‌شده با مس ($Zn_{1-x}Cu_xO$, $x=0/03, 0/05$) استفاده شد. الگوی طیف پراش پرتو ایکس نشان داد که استفاده از غلظت

- Technology*, Vol. 100, No. 11, (2009), 2832-2841. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.045>
23. Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Muensit, N., Baltrusaitis, J., "Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer", *Powder Technology*, Vol. 219, (2012), 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.032>
 24. Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Mahmoudian, M. R., Darroudi, M., Yousefi, R., "Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, No. 3, (2013), 618-624. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.11.008>
 25. Basu, P., Narendrakumar, U., Arunachalam, R., Devi, S., Manjubala, I., "Characterization and evaluation of carboxymethyl cellulose-based films for healing of full-thickness wounds in normal and diabetic rats", *ACS Omega*, Vol. 3, No. 10, (2018), 12622-12632. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02015>
 26. Garcia, S. P., Semancik, S., "Controlling the morphology of zinc oxide nanorods crystallized from aqueous solutions: The effect of crystal growth modifiers on aspect ratio", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, No. 16, (2007), 4016-4022. <https://doi.org/10.1021/cm061977r>
 27. Shannon, R. D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 32, No. 5, (Sep. 1976), 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 28. Peng, X., Xu, J., Zang, H., Wang, B., Wang, Z., "Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films", *Journal of Luminescence*, Vol. 128, No. 3, (2008), 297-300. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.016>
 29. Banu Bahşi, Z., Oral, A. Y., "Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films", *Optical Materials*, Vol. 29, No. 6, (2007), 672-678. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.016>
 30. Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., Fiévet, F., "Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium", *Nano Letters*, Vol. 6, No. 4, (2006), 866-870. <https://doi.org/10.1021/nl052326h>
 31. Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., Nalwa, H. S., "Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 5, (2017), 3940-3961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.062>
 13. Kohsari, I., Shariatnia, Z., Pourmortazavi, S. M., "Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 91, (2016), 778-788. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.039>
 14. Sharma, P. K., Dutta, R. K., Pandey, A. C., "Doping dependent room-temperature ferromagnetism and structural properties of dilute magnetic semiconductor ZnO:Cu²⁺ nanorods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, No. 24, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.066>
 15. Vafae, M., Ghamsari, M. S., "Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route", *Materials Letters*, Vol. 61, No. 14-15, (2007), 3265-3268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.089>
 16. Ibrahim, E. J., Thalij, K. M., Saleh, M. K., Badawy, A. S., "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles and assay of antibacterial activity", *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 13, No. 2, (2017), 63-69. <https://doi.org/10.3844/ajbb.2017.63.69>
 17. Muthukumar, S., Gopalakrishnan, R., "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by coprecipitation method", *Optical Materials*, Vol. 34, No. 11, (2012), 1946-1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>
 18. Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Wudtipan, J., Srijan, K., Kaewtaro, S., "Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer", *Powder Technology*, Vol. 212, No. 3, (2011), 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.06.028>
 19. Pourrahimi, A. M., *The synthesis, surface modification and use of metal-oxide nanoparticles in polyethylene for ultra-low transmission-loss HVDC cable insulation materials*, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, (2016). Available at: https://www.divaportal.org/smash/get/diva2:952950/FULLTEXT_02.pdf
 20. Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y., Yang, L., "Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties", *Journal of Luminescence*, Vol. 122-123, (2007), 195-197. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.089>
 21. Talam, S., Karumuri, S. R., Gunnam, N., "Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles", *ISRN Nanotechnology*, Vol. 2012, (2012), 1-6. <https://doi.org/10.5402/2012/372505>
 22. Yu, J., Yang, J., Liu, B., Ma, X., "Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites", *Bioresource*



مقاله کامل پژوهشی

ساخت مبدل انرژی ارتعاشی به الکتریکی با به کارگیری فروسیال Fe_3O_4 مرضیه اثنا عشری^۱، بابک هاشمی^{۲*}^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۲۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۱۳

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

کلیدواژه‌ها:

مگنتایت،

هم‌رسوبی،

اولئیک اسید،

فروسیال،

مبدل انرژی

چکیده از دیرباز، مبدل‌های انرژی الکترومغناطیس، به‌عنوان تأمین‌کننده انرژی الکتریکی، مورد استفاده قرار می‌گرفتند. طراحی و کاربرد این مبدل‌ها، به دلیل به کارگیری مغناطیس‌های جامد، جهت القای مغناطیسی در شکل‌ها و بسامدهای محیطی مختلف، محدود شده است. اخیراً، سیال‌های مغناطیسی به‌عنوان جایگزین مغناطیس جامد، برای کاربرد این مبدل‌ها در محدوده بسامدی پایین و طراحی‌های متفاوت، مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، هدف بر آن بوده است که مبدلی ساده، با استفاده از فروسیال مگنتایت، ساخته شود. برای این منظور، نانوذرات مگنتایت، به روش هم‌رسوبی شیمیایی، سنتز و سپس، اصلاح سطحی آن‌ها، با اولئیک اسید (روغن آفتابگردان)، انجام شد. برای بررسی ویژگی‌های ذرات سنتز شده، از روش‌های شناسایی XRD، FTIR، VSM و SEM استفاده شد. متوسط اندازه ذرات، حدود ۷۰ نانومتر و مغناطش اشباع آن‌ها، $41/63 \text{ emu/gr}$ بود. سه نوع سیال آب، نفت سفید و روغن ترمز، به منظور ساخت فروسیال پایدار مگنتایت، استفاده شد. پایدارترین فروسیال، فروسیال بر پایه روغن ترمز بود. تبدیل نوسانات مکانیکی به ولتاژ القایی، توسط مبدل طراحی شده، انجام شد و نتایج نشان داد ولتاژ القاء شده در مبدل، با افزایش بسامد نوسانات و میدان مغناطیسی اعمالی، افزایش می‌یابد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.178254.1019>URL: http://www.jamt.ir/article_126427.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 65-74

Fabrication of a Converter for Converting of Vibrational Energy to Electrical Energy Using Fe_3O_4 FerrofluidMarzieh Asna Ashary¹, Babak Hashemi^{2*}¹ M. Sc. Student, Materials Science and Engineering Department, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran² Associate Professor, Materials Science and Engineering Department, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran

Paper History:

Received: 2019-06-12

Revised in revised form: 2020-10-04

Accepted: 2021-06-27

Abstract Electromagnetic energy converters have been used as electrical energy suppliers. The use of solid magnets in these devices, for producing of magnetic induction, has produced difficulties for the design and application of these systems in various forms and frequencies. Magnetic fluids as a substitute for solid magnets have recently been considered for the use of these devices in low frequency ranges and different

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، تلفن: ۰۷۱-۳۲۳۰۷۲۹۳، دورنگار: ۰۷۱-۳۲۳۰۷۲۹۳

پیام نگار: hashemib@shirazu.ac.ir

Please cite this article as: Asna Ashary, M., Hashemi, B., "Fabrication of a converter for converting of vibrational energy to electrical energy using Fe_3O_4 ferrofluid", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 65-74. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.178254.1019>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords:

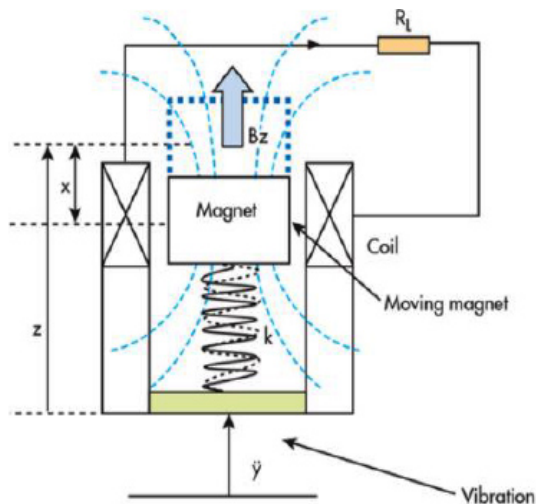
Magnetite,
Co-Precipitation,
Oleic Acid,
Ferrofluid,
Energy Harvester

designs. In this study, a simple vibrational energy converter was designed using magnetite ferrofluid. For this purpose, the nanoparticles of magnetite were synthesized by co-precipitation method and surface modified by oleic acid. The XRD, FTIR, VSM testes and SEM studies were done to investigate properties of the samples. The nano magnetite particles had the average size of 70 nm and the saturation magnetization of 41.63 emu/gr. Three types of fluid including water, kerosene and brake oil were used to make magnetite stable ferrofluid. The most stable ferrofluid was brake oil based ferrofluid. The fabricated energy converter converted mechanical vibrations to induction voltage and voltage increased with frequency of vibration and applied magnetic field.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.178254.1019>

URL: http://www.jamt.ir/article_126427.html



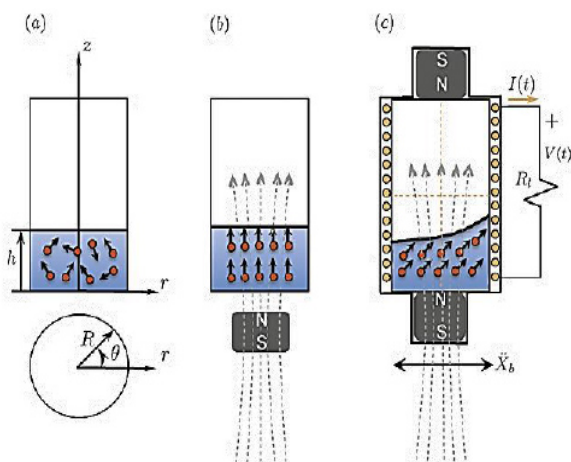
۱- مقدمه

امروزه، تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر، به شدت مورد توجه قرار گرفته است و یکی از راهکارهای ارائه شده برای این منظور، تبدیل انرژی‌های طبیعی، مانند انرژی باد، آب و ارتعاشات محیطی، به انرژی الکتریکی است. انرژی ارتعاشات محیطی را می‌توان به کمک مبدل‌های الکترومغناطیسی، به انرژی الکتریکی، تبدیل کرد. این فرایند، بر پایه تغییر در شار مغناطیسی (Φ) داخل یک سیم‌پیچ، انجام می‌شود [۱ و ۲]. زمانی که یک سیم‌پیچ، در معرض یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد، می‌تواند در آن، القای الکترومغناطیسی، اتفاق افتد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، حرکت یا نوسان مغناطیس جامد درون سیم‌پیچ، تغییر در شار مغناطیسی (Φ) درون سیم‌پیچ را به دنبال خواهد داشت که طبق رابطه (۱)، تغییر شار، سبب ایجاد ولتاژ^۱ (emf) در سیم‌پیچ می‌شود [۳].

$$\text{emf} = -N \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (1)$$

در تحقیقات جدید، به جای مغناطیس جامد، از یک فروسیال در داخل سیم‌پیچ استفاده شده است (شکل ۲). با توجه به شکل (۲)، نانوذرات مغناطیسی درون سیال، با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، مطابق با شار میدان، منظم می‌شوند؛ اما هنگامی که دستگاه در معرض نوسان قرار می‌گیرد، نانوذرات، از موقعیت خود جابه‌جا می‌شوند؛ بنابراین، تغییر شار، درون سیم‌پیچ، اتفاق می‌افتد که نتیجه آن، القاء ولتاژ در سیم‌پیچ اطراف محفظه فروسیال است. چنین طراحی می‌تواند قابلیت‌های کاربردی این سیستم را افزایش دهد.

شکل ۱. طرح کلی سازوکار مبدل انرژی الکترومغناطیسی با استفاده از مغناطیس جامد [۴]



شکل ۲. تصویر طرح‌واره از به‌کارگیری فروسیال به جای مغناطیس جامد وسط سیم‌پیچ، (a) محفظه حاوی فروسیال، (b) جهت‌گیری نانوذرات در معرض میدان مغناطیسی خارجی و (c) محفظه احاطه شده با سیم‌پیچ و القاء ولتاژ در سیم‌پیچ در اثر نوسان فروسیال در جهت x [۵]

فروسیال‌ها، محلول‌های کلونیدی پایدار، حاوی ذرات مغناطیسی با ابعاد نانو که در سیال حامل، پراکنده شده‌اند، هستند و مایع حامل، نقش فاز پیوسته و جاری‌شونده را ایفاء

¹ Electromotive Force

به‌کارگیری آن در مبدل طراحی‌شده، تبدیل انرژی ارتعاشی به الکتریکی و تأثیر بعضی از متغیرهای مؤثر بر این تبدیل، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، برای سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتایت، از روش هم‌رسوبی، استفاده شد. فهرست مواد اولیه به‌کاربرده شده در این پژوهش، در جدول (۱)، ارائه شده است.

جدول ۱. مواد مورد استفاده در سنتز ذرات مگنتایت

کاربرد	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	مواد
پیش‌ماده	۹۹/۹ (مرک)	FeCl ₂ .6H ₂ O	کلرید آهن ۶ آبه
پیش‌ماده	۹۹/۹ (مرک)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	نیترات آهن ۹ آبه
تهیه محلول قلیایی	۹۹/۹ (مرک)	NH ₄ OH	هیدروکسید آمونیوم
حلال	-	-	آب دیونیزه
اصلاح سطح	-	حاوی اولئیک اسید با درصد بالا	روغن آفتابگردان
تنظیم pH	۹۹/۹ (مرک)	HCl	هیدروکلریک اسید

با توجه به آزمایش‌های انجام‌شده و نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش برای رسیدن به بهترین نتیجه، ۰/۰۵۶ مولار از محلول نمک‌های آهن (با نسبت مولی Fe(NO₃)₃.9H₂O به FeCl₂.6H₂O برابر با ۱/۷)، در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، حل شد. سپس، بشر، روی هیتر همزن مغناطیسی با دمای ۸۰ درجه سلسیوس، قرار گرفت. pH محلول، پیش از اضافه کردن محلول قلیایی، عدد ۴ را نشان می‌داد. پس از آن، هیدروکسید آمونیوم، قطره‌قطره، به محلول، اضافه شد و با افزایش pH به عدد ۱۱، تغییر رنگ محلول از قهوه‌ای به سیاه، صورت گرفت. از آنجاکه سرعت هم‌زدن محلول، بر اندازه ذرات مگنتایت و خواص مغناطیسی آن اثرگذار است؛ بنابراین، سعی شد هم‌زدن، در سرعت‌های بالا (۵۰۰ دور در دقیقه)، انجام شود [۱۶] و [۱۷]. پس از ۳۰ دقیقه که محلول هم‌زده شد، pH محلول، با هیدروکلریک اسید، به ۷-۸ رسید و سپس، رسوب سیاه، از محلول، جدا شد. رسوب جداشده، چندبار متوالی، به ترتیب با

می‌کند. از انواع این مایعات، می‌توان به آب، روغن‌های معدنی، روغن پارافین، روغن‌های سفید، روغن‌های هیدرولیک و روغن هیدروکربنی، اشاره کرد. فروسیال‌ها، علاوه بر سیالیت و شکل‌پذیری، به‌علت حضور ذرات مغناطیسی، خواص منحصربه‌فردی از خود، نشان می‌دهند. خواص فروسیال، به نوع سیال، شکل و اندازه ذرات مغناطیسی، پایداری و قابلیت پراکنده‌شوندگی ذرات در سیال، بستگی دارد [۸-۶]. فروسیال‌ها، در زمینه‌های مختلفی، مانند خنک‌کنندگی [۹]، حافظه‌های مغناطیسی [۱۰]، عکس‌برداری رزونانس^۱ مغناطیسی، انتقال دارو، گرم‌درمانی یا هایپرترمیای^۲ [۱۱]، به‌کار گرفته شده‌اند.

مگنتایت (Fe₃O₄)، بین اکسیدهای آهن، با مغناطش اشباع^۱ Am²Kg⁻¹ ۹۰-۱۰۰، بیشترین مغناطیس‌شوندگی را دارد و همچنین، به‌علت پایداری شیمیایی و مغناطش اشباع نسبتاً بالایی که دارد، می‌تواند گزینه مناسبی برای ساخت فروسیال‌ها باشد [۱۲]. خواص نانوذرات Fe₃O₄، از جمله مغناطیس‌شوندگی، سوپرپارامغناطیس و قابلیت پراکنده‌شوندگی این ذرات در سیال، به‌شدت وابسته به اندازه دانه، ریخت‌شناسی و روش سنتز آن‌هاست. علاوه‌براین، به‌علت نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات، تمایل به آگلومره^۳ و کلوخه شدن در این ذرات، بسیار بالاست؛ بنابراین، ایجاد لایه مناسب روی سطح این ذرات، به‌منظور جلوگیری از آگلومره شدن آن‌ها، ضروری است.

تاکنون، تحقیقات متعددی در خصوص طراحی و ساخت مبدل‌های انرژی، انجام شده است [۱۳-۱۵]. هدف در این پژوهش، آن بود که در مقایسه با سایر تحقیقات، مبدلی ساده، با به‌کارگیری ساده‌ترین روش‌ها و امکانات در دسترس، طراحی و ساخته شود؛ بنابراین، در سنتز نانوذرات Fe₃O₄، از روش هم‌رسوبی شیمیایی، به‌عنوان روشی مرسوم و شناخته‌شده با بازدهی بالا و قابلیت کنترل اندازه مناسب و شکل ذرات، استفاده شد. سپس، با استفاده از روغن آفتابگردان، به عنوان ماده فعال سطحی (سورفکتانت)^۴ و روغن ترمز، به‌عنوان سیال حامل، فروسیال مربوطه تهیه شد و در نهایت، با

¹ Resonance

² Hyperthermia Therapy

³ Agglomeration

⁴ Surfactant

۲-۱- آزمون‌های شناسایی و مشخصه‌یابی ذرات سنتز شده برای تعیین فاز و خواص فیزیکی مواد بلوری و همچنین، مطالعه ریزساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌های پودری سنتز شده، به ترتیب از آزمون پراش‌سنجی پرتو ایکس با اشعه Cu(K α) (دستگاه Bruke D8 Advance) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Tescan-Vega3)، استفاده شد. آزمون FTIR²، توسط دستگاه Bruker-Tensor II، برای اطمینان از ایجاد لایه سطحی روی سطح ذرات، به کار برده شد. سرانجام، خواص مغناطیسی نمونه‌ها و فروسیال‌های سنتز شده، با استفاده از دستگاه مغناطش‌سنج ارتعاشی³ (VSM) (مدل JDAW-2000D)، در شدت میدان ۱۰^۴- تا ۱۰^۴ اورستد^۴ Cu(K α) (Oe) مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- آماده‌سازی فروسیال

فروسیال‌ها، معمولاً شامل فاز مایع حامل و ذرات مغناطیسی هستند. در مایع حامل، باید چند ویژگی مهم، از جمله: ویسکوزیته، دانسیته و pH سیال، در نظر گرفته شود. در جدول (۲)، مشخصات چهار نوع سیال استفاده شده در این پژوهش، آمده است. روغن ترمز^۵ مورد استفاده، گلیکول اتر^۶ و دارای استاندارد DOT 3 بود. نفت سفید یا کروزن^۷، یک سیال هیدروکربنی غیرقطبی است که ترکیب آن حاوی زنجیره‌های کربنی است.

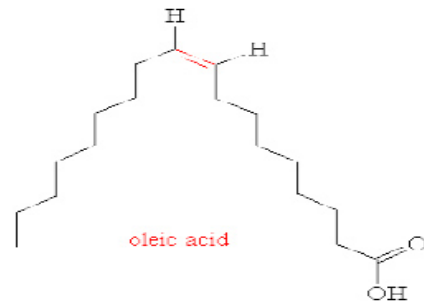
جدول ۲. مشخصات سیال‌های حامل مورد استفاده

نمونه	سیال حامل	ویسکوزیته* (میلی‌متر مربع بر ثانیه)	دانسیته سیال* (گرم بر سانتی‌متر مربع)	pH
FFw	آب	۰/۸۹	۱	۵
FFb	روغن ترمز (DOT 3)	۱۴	۱/۰۳	۱۰
FFk	نفت سفید	۲/۵	۰/۷۸	۸

* مشخصات گزارش شده در دمای محیط است.

استون و آب مقطر، شستشو داده شد و پس از آن، در دمای محیط، به مدت ۲۴ ساعت، خشک شد.

به منظور اصلاح سطح ذرات و جلوگیری از آگلومره شدن و قابلیت پخش هرچه بهتر آن‌ها در سیال حامل، از روغن آفتابگردان حاوی اولئیک اسید (اسید چرب) بالا، برای ایجاد لایه سطحی، استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده، در یک سر اولئیک اسید، گروه کربوکسیل (-COOH) وجود دارد که قابلیت جذب شدن روی سطح ذرات را آسان می‌کند. این گروه، از طریق پیوند هیدروژنی، جذب نانوذرات می‌شود [۱۸].



شکل ۳. ساختار اولئیک اسید در شکل (cis)^۱ موجود در روغن آفتابگردان

برای ایجاد لایه سطحی، ۴ گرم پودر مگنتایت سنتز شده، در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، در دمای ۵۵ درجه سلسیوس، به مدت ۱ ساعت، توسط همگن‌ساز فراصوت، به طور کامل، پخش شد. پس از آن، pH محلول، با استفاده از هیدروکسید آمونیوم، به ۱۰ رسید. سپس، ۸ میلی‌لیتر روغن آفتابگردان حل شده در اتانول، قطره‌قطره، به محلول، اضافه شد. با اضافه کردن روغن حاوی اولئیک اسید، ترکیب آمونیوم اولئات، در محلول، تشکیل می‌شود که یونی بوده و در ساختار آن، دو بخش مثبت (آمونیا) و منفی (اولئات)، وجود دارد. پس از کاهش دما و سرد شدن محلول، برای رساندن pH محلول به حدود ۵، از هیدروکلریک اسید (HCl)، استفاده شد. سطح ذرات، در pH اسیدی، دارای بار مثبت شده و یون‌های منفی اولئات را جذب می‌کنند.

² Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

³ Vibrating Sample Magnetometer

⁴ Oersted

⁵ Brake Fluid

⁶ Glycol Ether

⁷ Kerosene

^۱ اسیدهای چرب اشباع‌نشده، بر اساس شکل فضایی خود، دارای دو شکل سیس (cis) و ترانس (trans) هستند. شکل cis، قطبی است.

القائه شده در سیم پیچ، توسط مولتی متر (شکل ۵)، اندازه گیری شد. برای ایجاد میدان مغناطیسی یکنواخت در داخل محفظه، از هسته فلزی در مرکز آهن ربای حلقه‌ای، استفاده شد. همچنین، با قرار دادن قطعه فلزی در پشت آهن ربا، پراکندگی خطوط میدان مغناطیسی، کم تر شده و توزیع یکنواخت تری حاصل شد. برای اندازه گیری شدت میدان مغناطیسی در حدفاصل بین دو آهن ربا، از گاوس متر، استفاده شد.



شکل ۵. سیستم به کاررفته برای تبدیل انرژی ارتعاشی به الکتریکی

۳- نتایج و بحث

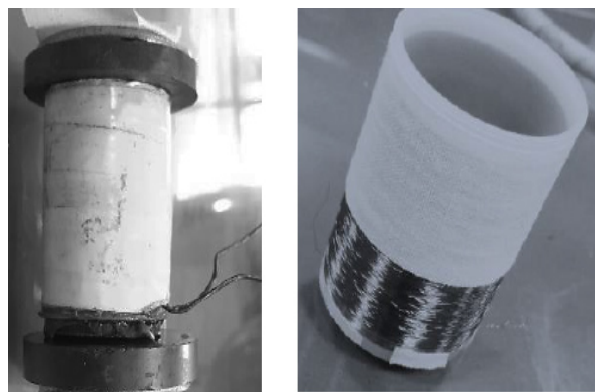
در شکل (۶)، الگوی پراش مربوط به ذرات سنتز شده به روش هم رسوبی، مشاهده می شود. با مقایسه الگوی پراش با الگوهای مرجع و عدم مشاهده خطوط اضافی، تشکیل فاز مگنتایت، تأیید می شود. با استفاده از فرمول شرر^۱، میانگین اندازه ذرات بلور، محاسبه شد. برای به حداقل رساندن خطای اندازه گیری، پیک هایی که زاویه آنها بین ۳۰ تا ۵۰ درجه است، در محاسبات فرمول شرر، اعمال شدند [۱۹]. اندازه متوسط بلورها، برای نمونه های سنتز شده، حدود ۵۰ نانومتر، به دست آمد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲ نمونه های سنتز شده، در شکل (۷)، نشان داده شده است. همان طور که در تصویر مشخص است، ذرات، کروی شکل بوده و متوسط اندازه ذرات، حدود ۷۰ نانومتر، برآورد شد. معمولاً در روش هم رسوبی، ذرات کروی شکل هستند. کروی شکل

فروسیال های ساخته شده، دارای ۱۰ درصد حجمی پودر مغناطیسی اصلاح شده بودند. برای آماده سازی آن ها، ۰/۶۸ گرم پودر سنتز شده، با دانسیته ۱/۱۳۲ گرم بر میلی لیتر، به ۶ میلی لیتر سیال پایه، اضافه شده و به مدت ۴ ساعت، در دستگاه اولتراسونیک، هم زده شدند.

۲-۳- ساخت دستگاه مبدل انرژی

برای تبدیل انرژی ارتعاشی به الکتریکی، دستگاهی ساده، طراحی و ساخته شد. مطابق شکل (۴)، سیستم طراحی شده، یک محفظه پلاستیکی استوانه ای شکل، به قطر ۳ سانتی متر و ارتفاع ۵ سانتی متر و ضخامت حدود ۱ میلی متر بود که سیم نازک مسی، به ضخامت حدود ۰/۵ میلی متر، به تعداد ۲۴۰۰ دور، به دور آن پیچیده شده بود و در دو طرف این محفظه، آهن ربای حلقه ای شکل، با قدرت میدان های متفاوت (از ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ اورستد)، به منظور ایجاد میدان مغناطیسی، در امتداد محور استوانه، قرار گرفتند. آهن ربای پایین، توسط یک صفحه پلاستیکی به ضخامت ۲ سانتی متر، از کف محفظه، فاصله داده شد تا مانع ته نشینی و چسبیدن ذرات مغناطیسی به کف محفظه شود. دو سر سیم پیچ نیز، به یک مولتی متر متصل شد.



ب

الف

شکل ۴. الف) محفظه طراحی شده برای قرار گرفتن فروسیال در آن، ب) نحوه قرار گرفتن مغناطیس در دو طرف محفظه به منظور ایجاد میدان مغناطیسی در امتداد محور عمودی

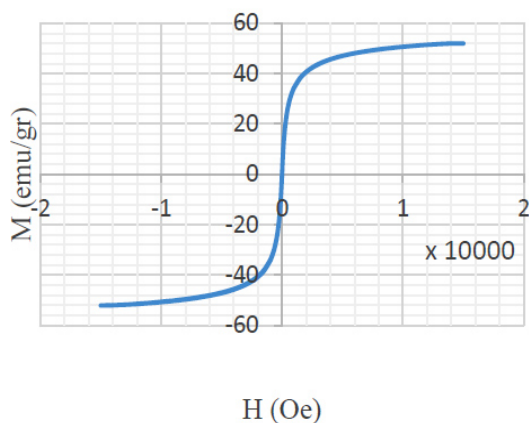
محفظه استوانه ای، تا ارتفاع ۲/۵ سانتی متر، از فروسیال، پر شد. سپس، با قرار دادن محفظه روی دستگاه نوسانگر و اعمال نوساناتی در بازه بسامدی ۵-۱ هرتز، تغییرات ولتاژ

¹ Scherrer Equation

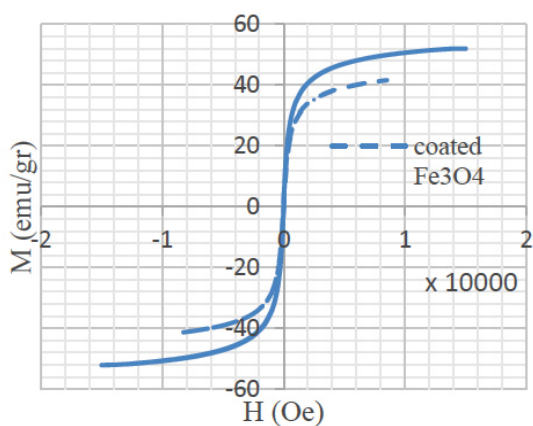
² Scanning Electron Microscopy

است که قابل صرف نظر است. مقدار مغناطیس‌پذیری، (χ) ۰/۱۱۱ محاسبه شد.

در شکل (۹)، منحنی پسماند دو نمونه مگنتایت و مگنتایت اصلاح شده با اولئیک اسید، مقایسه شده است. کاهش مغناطش اشباع تا $۴۱/۶۳ \text{ emu/gr}$ ، به علت حضور زنجیره‌های اولئیک اسید روی سطح ذرات است که اندازه شعاع هیدرودینامیکی ذرات را افزایش داده است.



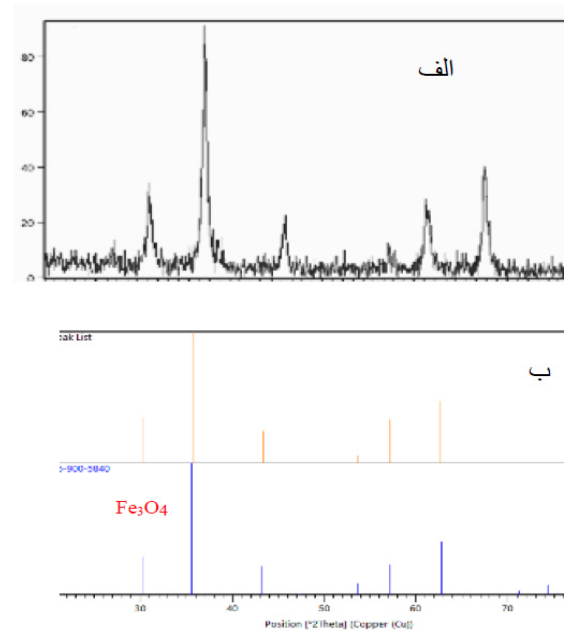
شکل ۸. آنالیز ذرات مگنتایت سنتز شده



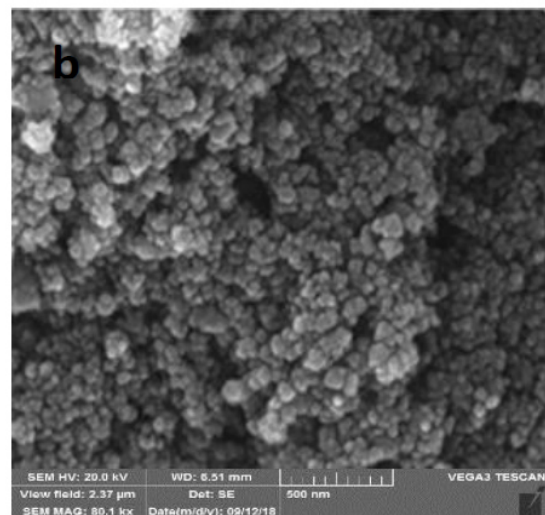
شکل ۹. مقایسه نمودار پسماند پودر Fe_3O_4 پوشش‌دار و بدون پوشش

در شکل (۱۰)، نمودار پسماند فروسیال Fe_3O_4 پایه آبی و پایه روغن ترمز، با هم مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، فروسیال‌ها، به علت وجود سیال در اطراف ذرات مغناطیسی، مغناطش اشباع به مراتب کوچک‌تری، نسبت به ذرات مگنتایت اصلاح شده دارند. همچنین، فروسیال پایه آبی می‌تواند به علت آنکه آب، نفوذپذیری نسبی کمتری نسبت به روغن ترمز دارد و یک ماده پارامغناطیس محسوب می‌شود،

بودن ذرات مغناطیسی، باعث می‌شود که اثر ناهمسانگردیِ شکلی را نداشته باشند، همچنین، اندازه ذرات در محدوده‌ای است که می‌تواند دارای رفتار تک‌حوزه مغناطیسی باشد.



شکل ۶. الف) الگوی پراش نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی، ب) مقایسه آن با الگوی پراش نمونه مرجع مگنتایت

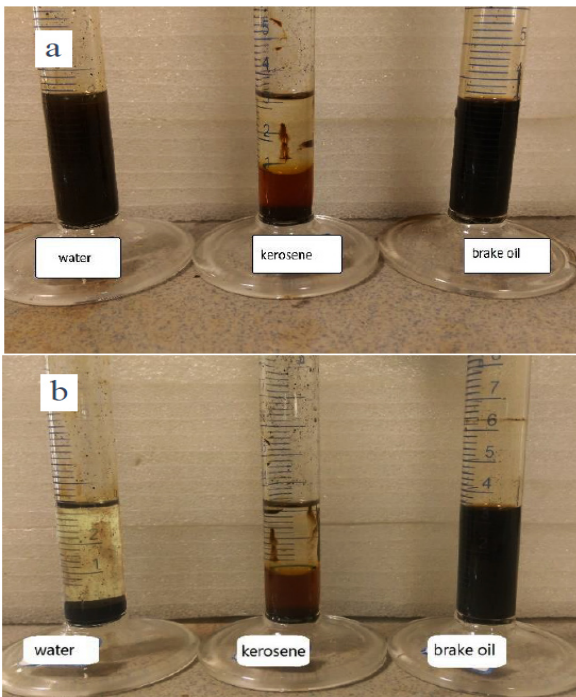


شکل ۷. تصویر SEM از پودر سنتز شده

منحنی پسماند^۱ پودر مگنتایت سنتز شده، در شکل (۸) گزارش شده است. میزان مغناطش اشباع به دست آمده برای این نمونه، $۵۴/۱۳ \text{ emu/gr}$ و میدان پسماندزای آن، ۰/۰۱ اورستد

^۱ Hysteresis Curve

پایداری فروسیال‌های تهیه‌شده با سیال‌های متفاوت، به‌وسیله آزمون رسوب‌گذاری، پس از ۷۲ ساعت و یک هفته، با یکدیگر، مقایسه شدند. شکل (۱۲)، پایداری ذرات اصلاح‌شده بعد از مدت‌زمان ۷۲ ساعت را در سیال‌های مختلف، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ذرات مغناطیسی در نفت سفید، ته‌نشین شده و جدایش فازی، اتفاق افتاده است؛ این در حالی است که پس از ۷۲ ساعت، در سیال‌های با پایه روغن ترمز و آب، همچنان پایدار باقی مانده‌اند. پس از گذشت یک هفته، سیال آب نیز، دوفازی شده و ته‌نشینی ذرات، مشاهده می‌شود. در فروسیال با پایه روغن ترمز، حتی پس از ۱۰ روز، هیچ‌گونه ته‌نشینی، رخ نداد و حالت پایدار خود را حفظ نمود.



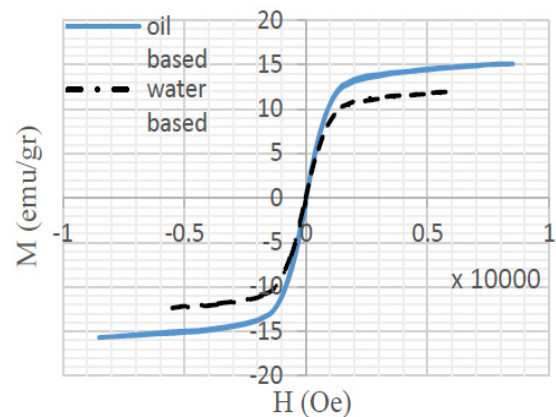
شکل ۱۲. مقایسه پایداری فروسیال‌ها، (a) پس از ۷۲ ساعت و (b) پس از یک هفته

پایداری فروسیال با پایه روغن ترمز، نسبت به دیگر سیال‌ها، می‌تواند ناشی از سه عامل باشد:

۱. قطبی نبودن ساختار آن در مقایسه با آب
۲. ویسکوزیته بالاتر آن نسبت به نفت سفید [۲۲]
۳. پایداری فروسیال با توجه به pH بازی سیال روغن ترمز [۲۳].

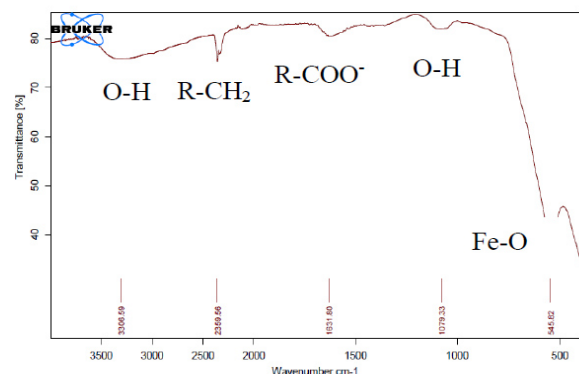
در محیط‌های بازی یا اسیدی، به‌علت افزایش بار سطحی و دافعه الکترواستاتیک، پخش‌شوندگی ذرات، بهتر

مغناطش اشباع کوچک‌تری نسبت به فروسیال پایه روغن ترمز داشته باشد.



شکل ۱۰. مقایسه خاصیت مغناطیسی در فروسیال Fe_3O_4 پایه آبی و پایه روغن ترمز

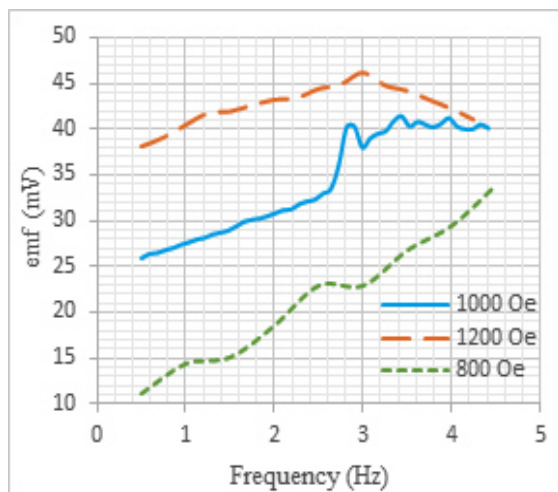
نتیجه آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) برای پودر Fe_3O_4 پوشش داده‌شده با اولئیک اسید، در شکل (۱۱) نشان داده شده است. حضور باند ارتعاشی در طول موج 2359 cm^{-1} ، مربوط به گروه $R-CH_2$ بوده و گروه کربوکسیلاتی $R-COO^-$ که در طول موج 1661 cm^{-1} ارتعاش می‌کند، به طول‌موج‌های کوتاه‌تر، انتقال پیدا کرده است؛ بنابراین، در مقایسه با نتایج سایر تحقیقات، پیوند زنجیره اولئیک اسید به سطح نانوذرات، تأیید می‌شود [۲۰]. پیک موجود در 1063 cm^{-1} ، مربوط به OH^- است و احتمالاً می‌تواند به‌علت آب باقی‌مانده در پودر مگنتایت پس از خشک کردن باشد [۲۱]. همچنین، پیک جذب موجود در 545 cm^{-1} نشان دهنده پیوند $Fe-O$ در ساختار مگنتایت و پیک جذب در 3306 cm^{-1} ، مربوط به عامل $O-H$ است.



شکل ۱۱. الگوی FTIR نمونه مگنتایت پوشش داده‌شده با اولئیک اسید

دستگاه، می‌توان رفتار فروسیال را از دو لحاظ ماکرو و میکرو، بررسی کرد:

۱. رفتار ماکرو: ولتاژ القایی یا خروجی، حاصل حرکت موجی کل فروسیال است؛ بنابراین، ابعاد و شکل محفظه و نسبت ارتفاع به عرض فروسیال، متغیرهای مهمی هستند.
۲. رفتار میکرو: چرخش و حرکت ذرات مغناطیسی درون سیال برای هم‌جهت شدن با میدان مغناطیسی اعمالی که به آن Brownian relaxation گفته می‌شود، باعث القاء یا ایجاد نیروی emf در سیم‌پیچ می‌شود؛ بنابراین، رفتار ذرات در ابعاد میکرو و پایداری و توزیع ذرات در سیال، متغیر مهمی محسوب می‌شوند. همچنین باید در نظر داشت که نفوذپذیری مغناطیسی سیال نیز، بر رفتار ذرات و مغناطیس‌شوندگی آن‌ها، اثرگذار است [۲۴].



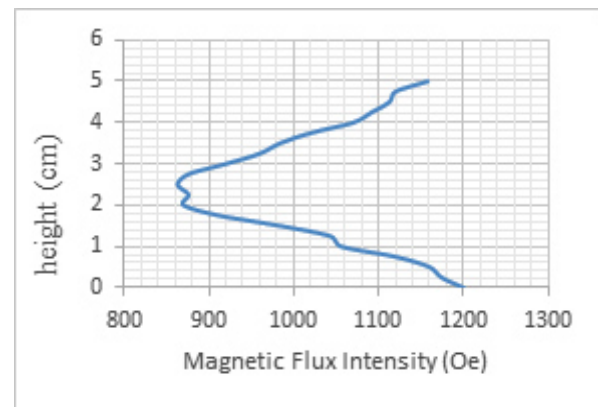
شکل ۱۴. مقایسه نتایج ولتاژ خروجی از سیم‌پیچ اطراف محفظه حاوی فروسیال برحسب بسامد در سه شدت میدان مختلف

در شکل (۱۴)، مشاهده می‌شود که در میدان مغناطیسی اعمالی ۱۲۰۰ اورستد، ولتاژ القاء شده، به مقدار بیشینه‌ای رسیده و سپس کاهش می‌یابد؛ به عبارتی، دارای یک پیک به ازاء یک بسامد نوسانی خاص است. این رفتار که بر اثر حالت تشدید یا رزونانس اتفاق می‌افتد را می‌توان طبق رابطه (۲) که نشان دهنده ارتباط بسامد تشدید یا رزونانس (ω) حرکت موجی فروسیال با متغیرهای ساختاری سیستم و همچنین، خواص مغناطیسی فروسیال است، توضیح داد [۲۵].

$$\omega_L = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi g^*}{2a} \tanh\left(\frac{\pi h}{2a}\right)} \quad (2)$$

خواهد بود؛ بنابراین، در فروسیال با پایه روغن ترمز، به دلیل pH بالا و خاصیت بازی، انتظار می‌رود پایداری، بیشتر باشد.

با توجه به نتایج پایداری فروسیال‌ها، فروسیال Fe_3O_4 با پایه روغن ترمز، به‌عنوان فروسیال مناسب، انتخاب شد و آزمایش تبدیل انرژی ارتعاشی به الکتریکی، روی آن، در سه میدان مغناطیسی با شدت‌های مختلف، انجام شد. در ابتدا، توزیع شار مغناطیسی در طول محفظه استوانه، با استفاده از گاوس‌متر، اندازه‌گیری شد. شکل (۱۳)، توزیع شار میدان مغناطیسی را در راستای ارتفاع (Z)، به ازای مغناطیسی با قدرت ۱۲۰۰ اورستد، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین شار، در مجاورت آهن‌ریاها، ایجاد می‌شود.



شکل ۱۳. توزیع شار میدان مغناطیسی در حدفاصل بین دو آهن‌ریا با قدرت ۱۲۰۰ اورستد

نمودار ولتاژ القاء شده در سیم‌پیچ اطراف محفظه، به‌واسطه نوسانات دستگاه در بسامدها و تحت شدت میدان‌های مغناطیسی مختلف، در شکل (۱۴) نشان داده شده است. نتایج، نشان می‌دهد با افزایش بسامد، ولتاژ القاء شده، افزایش یافته است. در واقع، با افزایش بسامد، انحراف از حالت تعادل ذرات مگنتایت که در معرض میدان مغناطیسی آهن‌ریاهای دو طرف محفظه هستند، بیشتر شده و طبق رابطه (۱)، با تغییر هرچه بیشتر شار مغناطیسی داخل سیم‌پیچ، ولتاژ القایی یا خروجی از سیم‌پیچ نیز، بیشتر می‌شود.

همچنین، مقایسه نتایج، نشان می‌دهد، با افزایش شدت میدان مغناطیسی دو طرف محفظه، ولتاژ القاء شده نیز، افزایش داشته است؛ زیرا با افزایش شدت میدان مغناطیسی، شار داخل محفظه حاوی فروسیال هم، افزایش یافته و در نتیجه نوسان محفظه، تغییر شار بیشتری، حاصل می‌شود. به‌طورکلی، در این

۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از همکاری آزمایشگاه‌های بخش مواد و دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه شیراز تقدیر و تشکر بعمل می‌آید.

مراجع

- Beeby, S. P., Torah, R. N., Tudor, M. J., Glynne-Jones, P., O'Donnell, T., Saha, C. R., Roy, S., "A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, No. 7, (2007), 1257. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/7/007>
- Zhu, D., Tudor, M. J., Beeby, S. P., "Strategies for increasing the operating frequency range of vibration energy harvesters: A review", *Measurement Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, (2009), 022001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/2/022001>
- Alazemi, S. F., Bibo, A., Daqaq, M. F., "A ferrofluid-based energy harvester: An experimental investigation involving internally-resonant sloshing modes", *The European Physical Journal Special Topics*, Vol. 224, No. 14-15, (2015), 2993-3004. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02602-9>
- Elvin, N. G., Elvin, A. A., "An experimentally validated electromagnetic energy harvester", *Journal of Sound and Vibration*, Vol. 330, No. 10, (2011), 2314-2324. <https://doi.org/10.1177/1045389X117754263>
- Bibo, A., "Electromagnetic ferrofluid-based energy harvester", *Physics Letters A*, Vol. 376, No. 32, (2012), 2163-2166. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.05.033>
- Khairul, M., "Experimental study on fundamental mechanisms of ferro-fluidics for an electromagnetic energy harvester", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, No. 48, (2016), 12491-12501. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03161>
- Raj, K., Aziz, L. M., Rosensweig, R. E., *Method for manufacturing oil-based ferrofluid*, Google Patents, (2000).
- Raj, K., Aziz, L. M., *Low cost method for manufacturing ferrofluid*, Google Patents, (1999).
- Imran, M., "Ferrofluid synthesis using oleic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles dispersed in mineral oil for heat transfer applications", *Materials Research Express*, Vol. 5, No. 3, (2018), 036108. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab4d7>
- Narayanan, T., "Ferrofluids based in magnetic nanostructures", *Chaos and Complexity Letters*, Vol. 7, No. 1/2, (2013), 121.
- Zhang, L. Y., Gu, H. C., Wang, X. M., "Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 311, No. 1, (2007), 228-233. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.179>
- Karimi, Z., Karimi, L., Shokrollahi, H., "Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33, No. 5, (2013), 2465-2475. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.045>
- Oh, D. W., "Analysis of electromotive force characteristics and device implementation for ferrofluid based energy harvesting system", In *Electrical Machines and Systems (ICEMS)*, 17th IEEE International Conference, (2014). <https://doi.org/10.1109/ICEMS.2014.7013820>
- Seol, M. L., "Ferrofluid-based triboelectric-electromagnetic hybrid generator for sensitive and sustainable vibration energy harvesting", *Nano Energy*, Vol. 31, (2017), 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.038>
- Liu, Q., Alazemi, S. F., Daqaq, M. F., Li, G., "A ferrofluid based energy harvester: Computational modeling, analysis, and experimental validation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 449, (2019), 105-118. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.064>
- Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., Knobel, M., Freer, J., "Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by

در این رابطه، h ، ارتفاع سیال، a ، شعاع محفظه و g^* ، شتاب گرانشی مؤثر است که طبق رابطه (۳)، محاسبه می‌شود.

$$g^* = (g - \frac{\chi}{\rho\mu_0} \frac{dB(z)}{dz} B(z))_{z=h} \quad (3)$$

همان‌طور که در رابطه (۳) مشخص است، تغییرات شدت میدان مغناطیسی (B)، در امتداد ارتفاع (z) و قابلیت مغناطیس‌شوندگی سیال (χ)، بر بسامد تشدید فروسیال تحت لرزش، اثرگذار است. هنگامی حالت تشدید یا رزونانس، اتفاق می‌افتد که بسامد طول‌موج حرکت ایجادشده در فروسیال، ضریب صحیحی از طول‌موج بسامد ارتعاش خروجی باشد. در چنین شرایطی، بیشترین ولتاژ القایی در سیم‌پیچ، ایجاد می‌شود. در شکل (۱۴)، به‌ازاء میدان‌های مغناطیسی (B) کمتر از ۱۲۰۰ اورستد، مطابق رابطه (۳)، مقدار g^* ، مقدار بزرگی می‌شود و بر طبق رابطه (۲)، باید حالت تشدید، در بسامدهای بالا اتفاق افتد که چون بسامد دستگاه نوسانگر به‌کاررفته در این تحقیق، کمتر از ۵ هرتز است، حالت تشدید، به‌ازاء این میدان‌ها، دیده نمی‌شود؛ ولی در میدان مغناطیسی ۱۲۰۰ اورستد، حالت تشدید با توجه به خصوصیات محفظه طراحی شده در بسامد ۳ هرتز، اتفاق افتاده است.

۴- نتیجه‌گیری

سنتز نانوذرات Fe₃O₄، به‌روش هم‌رسوبی و اصلاح سطحی آن‌ها با اولئیک اسید موجود در روغن آفتابگردان، انجام شد. فروسیال مگنتایت پوشش داده‌شده با اولئیک اسید، در سیال با پایه روغن ترمز یا گلیکول اتر، حتی پس از ۱۰ روز، پایداری مطلوبی را از خود نشان داد. سیستم طراحی‌شده برای تبدیل انرژی نوسانی به الکتریکی، بر اساس به‌کارگیری نوسانات یک فروسیال تحت میدان مغناطیسی ثابت، توانست تبدیل انرژی نوسانی به ولتاژ و جریان الکتریکی را انجام دهد. نتایج، نشان داد با افزایش بسامد نوسانات تا یک بسامد بهینه و با اعمال میدان‌های مغناطیسی بزرگ‌تر بر فروسیال، می‌توان ولتاژ القایی را افزایش داد. در این تحقیق، بیشترین ولتاژ القاء شده (۴۵ میلی‌ولت)، به‌ازای شدت میدان مغناطیسی ۱۲۰۰ اورستد و در بسامد نوسانات ۳ هرتز، به‌دست آمد.

- Corrosion Science*, Vol. 50, No. 9, (2008), 2493-2497. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034>
22. Savitha, S., Iyengar, S. S., Ananthamurthy, S., Bhattacharya, S., "Studying effect of carrier fluid viscosity in magnetite based ferrofluids using optical tweezers", In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/310/1/012098>
 23. Vasilescu, C., "High concentration aqueous magnetic fluids: Structure, colloidal stability, magnetic and flow properties", *Soft Matter*, Vol. 14, No. 32, (2018), 6648-6666. <https://doi.org/10.1039/c7sm02417>
 24. Alazemi, S. F., Xu, Y., Daqaq, M. F., "Harvesting energy from the sloshing motion of ferrofluids in an externally excited container: Analytical modeling and experimental validation", *Physics of Fluids*, Vol. 28, No. 7, (2016), 077101. <https://doi.org/10.1063/1.4954787>
 25. Alazemi, S. F., Daqaq, M. F., "Ferrofluids for concurrent vibration absorption and energy harvesting", In *ASME Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, American Society of Mechanical Engineers, (2013).
 - the co-precipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 488, No. 1, (2009), 227-231. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.087>
 17. Ramimoghdam, D., "Statistical optimization of effective parameters on saturation magnetization of nanomagnetite particles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, (2015), 30-35. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.047>
 18. Silvério Neto, W., Simões Dutra, G. V., Thyago Jensen, A., Alves Araújo, O., Garg, V., de Oliveira, A. C., Fonseca Valadares, L., de Souza Jr., F. G., Machado, F., "Superparamagnetic nanoparticles stabilized with free-radical polymerizable oleic acid-based coating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 739, (2018), 1025-1036. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.338>
 19. Smith, W. H., *Digital array scanned interferometer*, Google Patents, (1990).
 20. Mahdavi, M., "Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Molecules*, Vol. 18, No. 7, (2013), 7533-7548. <https://doi.org/10.3390/molecules18077533>
 21. Namduri, H., Nasrazadani, S., "Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry",



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و بررسی خواص داربست استخوانی کامپوزیتی بر پایه نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون و فیبروئین ابریشم سولفونه

نگین واحدی^۱، ژامک نورمحمدی^{۲*}، نیلوفر پهلوانی^۳، سحر نخستین حسینی^۱

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، تهران، ایران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

چکیده هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی خواص داربست نانولیفی از پلی‌کاپرولاکتون- فیبروئین ابریشم سولفونه برای کاربردهای مهندسی بافت استخوان است. بدین منظور، فیبروئین ابریشم، بعد از تخلیص از پیله ابریشم، با استفاده از پیریدین و کلروسولفونیک اسید، سولفونه شد. مقدار مشخصی از فیبروئین ابریشم سولفونه، با پلی‌کاپرولاکتون مخلوط و با ولتاژ ۱۱ کیلوولت و سرعت ۰/۴ میلی‌لیتر بر ساعت الکترورسی شد. آزمون‌های مختلفی مانند بررسی ترکیب شیمیایی، ساختار، زیست‌فعالی، سمیت و چسبندگی سلولی انجام شد. با بررسی طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، مشخص شد که گروه‌های سولفات و سولفوناتی، با موفقیت، در ساختار فیبروئین ابریشم ایجاد شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، حاکی از تشکیل ساختاری لیفی شکل با لیاف پیوسته و بدون گره در ترکیبات الکترورسی شده بود. افزودن فیبروئین ابریشم سولفونه شده به پلی‌کاپرولاکتون، سبب کاهش قطر لیاف از ۲۴۴ نانومتر به ۱۳۸ نانومتر شد. همچنین، نتایج نشان داد که میزان جذب آب در داربست پلی‌کاپرولاکتون، بر اثر افزودن فیبروئین ابریشم سولفونه، به ترتیب از ۱۲/۴ درصد به ۱۶۷ درصد افزایش یافته است. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون‌های زیست‌فعالی و کشت سلولی حاکی از آن بود که فیبروئین ابریشم سولفونه، سبب رسوب لایه کلسیم فسفات آباتیتی و بهبود تکثیر و چسبندگی سلولی در لیاف پلی‌کاپرولاکتون شده است.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۷/۰۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۹/۰۸/۱۴

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۵/۳۱

کلیدواژه‌ها:

لی‌کاپرولاکتون،

فیبروئین سولفونه،

رسوب کلسیم فسفات،

داربست استخوان







<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.250243.1128>

URL: https://www.jamt.ir/article_126414.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 1, (Spring 2021), 75-84

Preparation and Characterization of Composite Bone Scaffold Based on Polycaprolactone and Sulfonated Silk Fibroin Nanofibers

Negin Vahedi¹ , Jhamak Nourmohammadi^{2*} , Niloofar Pahlevani³ , Sahar Nakhostin Hosseini¹ 

¹ M. Sc. Student, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

³ M. Sc. Student, Faculty of Technology and Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، تلفن: ۰۲۱-۸۸۴۹۷۳۲۴، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۴۹۷۳۲۴

پیام نگار: j_nourmohammadi@ut.ac.ir

Please cite this article as: Vahedi, N., Nourmohammadi, J., Pahlevani, N., Nakhostin Hosseini, S., "Preparation and characterization of composite bone scaffold based on polycaprolactone and sulfonated silk fibroin nanofibers", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 1, (2021), 75-84. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.250243.1128>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Paper History:

Received: 2020-09-26

Revised in revised form: 2020-11-04

Accepted: 2021-08-22

Keywords:Polycaprolactone,
Sulfonated Silk Fibroin,
Calcium Phosphate Deposition,
Bone Scaffold**Abstract**

The objective of this study was to fabricate and characterize the characteristics of polycaprolactone-sulfonated silk fibroin nanofibrous scaffold for bone tissue engineering applications. Thus, after extraction of silk fibroin (SF) from *Bombyx mori* cocoons, silk fibroin (SF) was sulfonated using chlorosulfonic acid and pyridine. Afterwards, a certain amount of sulfonated SF was mixed with polycaprolactone (PCL) solution, and then electrospinning was done using 11 kV high voltage and feeding rate 0.4 mL/h. Various characterization tests were applied to analyze such items such as the structure, chemical composition, bioactivity, cellular attachment, and viability. Fourier transform infrared spectroscopy analyses proved the successful incorporation of sulfate and sulfonate groups in SF structure. The scanning electron microscope shows the formation of continuous and beadless fibers. The average fiber diameter in polycaprolactone nanofibers reduced from 244 nm to 138 nm with the addition of sulfonated SF. Moreover, the water uptake of PCL nanofibers improved from 12.4 % to 167 % after the addition of sulfonated silk fibroin to polycaprolactone. The results of bioactivity and cell culture experiments indicated that sulfonated SF promotes apatitic calcium phosphate deposition and also enhances cellular attachment and viability of PCL nanofibers.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.250243.1128>
[URL: https://www.jamt.ir/article_126414.html](https://www.jamt.ir/article_126414.html)
۱- مقدمه

داربست ایده‌آل باید از ماده‌ای زیست‌سازگار و

زیست‌تخریب‌پذیر ساخته شود و دارای درصد و اندازه تخلخل مناسب، خواص مکانیکی مطلوب و خاصیت هدایت استخوانی باشد. ساختار متخلخل، محیط مناسبی برای ترمیم و بازسازی بافت آسیب‌دیده فراهم می‌کند [۶]. پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی و طبیعی مختلفی برای ساخت داربست، در مهندسی بافت استخوان، به کار گرفته شده است [۷]. پلی‌کاپرولاکتون^۲، یکی از پلیمرهای مصنوعی پرکاربرد در مهندسی بافت است. خواص مکانیکی خوب، انعطاف‌پذیری و زیست‌تخریب‌پذیری از ویژگی‌های مطلوب این ماده است [۸]. مطالعات بسیاری در خصوص داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون با کاربرد ترمیم بافت استخوان انجام شده است. در این پژوهش‌ها با افزودن نان‌ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و نانولوله‌های کربنی و نانوذرات سیلیکا^۳ به پلی‌کاپرولاکتون، به دنبال افزایش آب‌دوستی و زیست‌فعالی آن بوده‌اند [۸-۱۰]. فیبروئین^۴ ابریشم نیز یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای طبیعی در مهندسی بافت است. خواص مکانیکی قابل‌توجه، سرعت زیست‌تخریب‌پذیری خوب، زیست‌سازگاری، آب‌دوستی، فرایندپذیری و قیمت مناسب موجب شده است که در بسیاری از پژوهش‌ها به آن توجه شود. علاوه بر موارد مذکور، اثر پروتئین طبیعی بر پاسخ سلولی، استفاده از این ماده را برای کاربرد مهندسی بافت استخوان بیش از همه، حائز اهمیت کرده است [۱۱]. از سوی دیگر، مولکول‌هایی با بار منفی، توانایی جوانه‌زنی و رشد فاز معدنی استخوان را دارند. با توجه به نتایج بسیاری از پژوهش‌ها، پلی‌ساکاریدهای سولفونه، مانند

یکی از چالش‌های مهم در زمینه ارتوپدی، درمان ضایعات بزرگ استخوانی است. با همه تلاش‌هایی که انجام شده است، روش‌هایی مانند پیوند بافت و استفاده از کاشتنی‌ها، با محدودیت‌هایی همراه است. در چند دهه اخیر، ظهور مهندسی بافت، جایگزین مناسبی برای روش‌های درمانی سابق بوده است [۱]. نکته مهم در مهندسی بافت استخوان، طراحی داربست مناسب است تا بتواند ماتریس خارج سلولی استخوان و شرایط ترمیم را فراهم کند [۲]. بنابراین، شناخت ساختار و ترکیب ماتریس خارج سلولی، برای طراحی داربست مناسب، امری ضروری است. ماتریس خارج سلولی طبیعی استخوان، کامپوزیتی متشکل از مواد آلی و غیرآلی با ساختاری سه‌بعدی و متخلخل است. بخش آلی ماتریس شامل پروتئین‌ها و گلیکوزامینوگلیکان‌های سولفاته و غیرسولفاته است و بخش معدنی شامل هیدروکسی‌کربنات آپاتیت نیمه‌بلورین است که باعث مقاومت فشاری در استخوان می‌شود [۳].

الکتروریسی، روش مناسبی برای تولید الیاف فوق نازک با قطری در محدوده میکرون و نانومتر است [۴]. ویژگی‌هایی مانند نسبت سطح به حجم بالا و دانسیته تخلخل بالا، الیاف تولیدشده با این روش را به گزینه مناسبی برای کاربردهای زیستی و پزشکی تبدیل کرده است. همچنین، شباهت ساختار الیاف رسیده‌شده به الیاف کلاژن در ماتریس خارج سلولی طبیعی استخوان نیز عامل دیگری است که این روش را برای تولید داربست‌های استخوانی مطلوب می‌کند [۵]. علاوه بر ساختار مطلوب، انتخاب ماده برای ساخت داربست نیز بسیار مهم است.

² Polycaprolactone

³ Silica

⁴ Fibroin

¹ Glycosaminoglycan

آدریچ امریکا با کد شیمیایی (۸-۱۹-۴۹۷) به آب دیونیزه در دمای جوش اضافه شد. در ادامه، ۲/۵ گرم پبله کرم ابریشم به محلول مورد نظر اضافه و به مدت ۴۵ دقیقه حرارت داده شد. حضور کربنات سدیم سبب جدا شدن سربسین^۷ از پبله‌ها و حل شدن سربسین در آب می‌شود. در مرحله دوم، ابریشم از آب، خارج شد و در آب مقطر سرد، شست‌وشو داده شد و برای مدت ۲۴ ساعت در آن ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس، ۱۶/۱۴ گرم برمید لیتیم (تهیه‌شده از شرکت سیگما آدریچ امریکا با کد شیمیایی (۹-۸۲-۸۵۰۱۷)) در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و فیروئین خشک‌شده به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در محلول برمید لیتیم قرار داده شد. پس از ۴ ساعت، محلولی زردرنگ، حاوی برمید لیتیم و فیروئین، مشاهده شد. به‌منظور جداسازی برمید لیتیم از فیروئین، از کیسه دیالیز ۱۲۰۰۰ دالتون استفاده و محلول به‌دست‌آمده، ۳ روز در آب دیونیزه، دیالیز شد. طی این مدت، چندین بار آب دیونیزه تعویض شد تا فرایند دیالیز بهتر انجام شود. سپس، محلول فیروئین، برای جدا کردن ناخالصی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴ درجه سلسیوس و سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفیوژ شد. محلول به‌دست‌آمده در فریزر -۷۰ درجه سلسیوس منجمد شد و در نهایت، با استفاده از خشک‌کن انجمادی (Operon FDB 5503)، اسفنج فیروئین ابریشم به دست آمد [۱۲].

به‌منظور سولفون کردن فیروئین، ۱۰ میلی‌لیتر کلروسولفونیک اسید (تهیه‌شده از شرکت سیگما آدریچ امریکا با کد شیمیایی (۵-۹۴-۷۷۹۰)) به ۶۰ میلی‌لیتر پیریدین (تهیه‌شده از شرکت سیگما آدریچ امریکا با کد شیمیایی (۱-۸۶-۱۱۰))، در حمام یخ، قطره‌قطره افزوده شد. یک گرم فیروئین در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، درحالی‌که هم‌زده می‌شد، با ۴۰ میلی‌لیتر پیریدین به مدت نیم ساعت مخلوط شد. مخلوط فیروئین و پیریدین، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مخلوط کلروسولفونیک اسید افزوده و مدت ۸ ساعت، واکنش سولفون‌شدن انجام شد. بعد از واکنش، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شد. محلول به‌دست‌آمده، توسط محلول یک مولار سدیم هیدروکسید (تهیه‌شده از شرکت سیگما آدریچ

کاراگینان، هپارین^۱ و کندروتین سولفات^۲، تمایز سلول‌های استخوانی و تشکیل استخوان را افزایش می‌دهند. همچنین، آب‌دوستی گروه‌های سولفات نیز امری قابل توجه است [۱۴-۱۲]. نتایج تحقیق ونکاتاسن^۳ و همکاران نشان داد که افزودن کندروتین سولفات به داربست کیتوزان^۴/هیدروکسی‌آپاتیت موجب افزایش تکثیر سلول‌ها شده است [۱۳]. همچنین، طبق نتایج تحقیق گم‌سدرلیگوه^۵ و همکاران، هپارین سولفات، تمایز و تکثیر سلول‌های پیش‌ساز استخوان MC3T3-E1 را افزایش داده است، اما قیمت بالا و خاصیت ژل‌شوندگی کم، کاربرد این مواد را محدود می‌کند [۱۴]. در تحقیقی دیگر که توسط سین^۶ و همکارانش انجام شد، گزارش شده که افزودن فیروئین ابریشم به پلی‌کاپرولاکتون، به افزایش چسبندگی سلولی‌های فیروبلاست روی داربست‌های الکترورسی منجر شده است [۱۵]. بنابراین، هدف این پژوهش، ساخت داربستی مناسب از نانوالیاف فیروئین ابریشم سولفون‌شده و پلی‌کاپرولاکتون، به‌منظور ایجاد خاصیت زیست‌فعالی و بهبود پاسخ‌های سلولی برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان است. به همین منظور، ابتدا فیروئین ابریشم حاصل از پبله‌های کرم ابریشم، توسط کلروسولفونیک اسید، سولفون‌شده و سپس با استفاده از روش الکترورسی، داربست کامپوزیتی از پلی‌کاپرولاکتون و فیروئین ابریشم سولفون‌شده تولید شد و خواص آن نظیر ریخت‌شناسی، قطر الیاف، جذب آب، زیست‌فعالی و پاسخ‌های سلولی با داربست نانولیفی پلی‌کاپرولاکتون ساده مقایسه شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- استخراج و سولفون‌کردن فیروئین ابریشم و مشخصه‌یابی

پبله‌های کرم ابریشم از تولیدکنندگان بومی استان گلستان خریداری شده است. به‌منظور استخراج فیروئین ابریشم، ۲/۱۲ گرم کربنات سدیم (تهیه‌شده از شرکت سیگما

¹ Heparin
² Chondroitin Sulfate
³ Venkatesan
⁴ Chitosan
⁵ Gumubdsderelioglu
⁶ Singh

⁷ Sericin

برای انجام فرایند الکتروریسی، ولتاژ ۱۱ کیلوولت با استفاده از منبع تغذیه ولتاژ بالا ایجاد شد. جمع‌کننده با استفاده از فویل آلومینیومی پوشانده شد و در فاصله ۱۰ سانتی‌متری، سرنگ پر شده از محلول الکتروریسی قرار داده شد. سپس، محلول، با سرعت ۰/۴ میلی‌لیتر بر ساعت، ریسیده شد. برای جلوگیری از انحلال فیبروئین ابریشم، الیاف به‌دست‌آمده در متانول به مدت ۱۵ دقیقه، غوطه‌ور شدند تا صفحات بلورین ورقه‌های بتا در فیبروئین تقویت شود [۱۷].

۲-۳-۳- مشخصه‌یابی‌های فیزیکی و شیمیایی

۲-۳-۱- بررسی ساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

پس از انجام الکتروریسی، برای بررسی ریزساختار الیاف، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (Hitachi, S4160) استفاده شد تا علاوه بر بررسی قطر الیاف، تأثیر وجود گروه‌های سولفات بر ریزساختار بررسی شود. سپس، با استفاده از نرم‌افزار ImageJ، قطر الیاف تعیین شد. از هر تصویر، قطر ۲۰ لیف اندازه‌گیری و میانگین آن گزارش شد.

۲-۳-۲- اندازه‌گیری مقدار جذب آب

برای محاسبه جذب آب تعادلی نمونه‌ها، سه نمونه از هر ترکیب با وزن مشخص (W_0)، به مدت ۲۴ ساعت، در محلول آب دیونیزه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار داده شدند. در نهایت، بعد از حذف آب اضافی، توزین شدند (W_s) و با استفاده از رابطه زیر مقدار جذب آب تعادلی (WU)، محاسبه شد.

$$WU (\%) = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

۲-۳-۲- بررسی زیست‌فعالی

برای بررسی زیست‌فعالی، از هر ترکیب، سه نمونه با وزن اولیه ۱۰ میلی‌گرم، در محلول شبیه‌سازی شده بدن^۲ (SBF) قرار داده شد. نمونه‌ها در ۳ میلی‌لیتر محلول SBF، به مدت ۱۴ روز در دمای ۳۸ درجه سلسیوس در انکوباتور، نگهداری شد.

امریکا)، به pH خنثی رسانده شد. بعد از عبور دادن محلول نهایی از کاغذ صافی به شماره ۴۲، با ۵۰۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق (۹۹/۹۷ درصد، تهیه شده از شرکت هامون طب، ایران) مخلوط شد. رسوب به‌دست‌آمده توسط سانتریفیوژ جدا شده و بعد از حل شدن در مقدار کمی آب دیونیزه، منجمد شد. در نهایت، با استفاده از خشک‌کن انجمادی خشک شد و اسفنج فیبروئین سولفون‌شده به دست آمد [۱۶]. تشکیل گروه‌های سولفونات در فیبروئین ابریشم توسط آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR; Perkin Elmer) بررسی شد. بدین منظور، طیف فروسرخ، در گستره عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، از پودرهای فیبروئین ابریشم سولفون‌شده (نمونه S-SF) گرفته و سپس، با طیف نمونه فیبروئین ابریشم مقایسه شد.

۲-۲- الکتروریسی

برای ساخت الیاف پلی‌کاپرولاکتون/ابریشم سولفون‌شده، از روش الکتروریسی استفاده شد. برای تهیه نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون (نمونه A_1)، ابتدا فرمیک اسید (تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ امریکا با کد شیمیایی (۶۴-۱۸-۶۴)) و استیک اسید (تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ امریکا با کد شیمیایی (۶۴-۱۹-۷))، با نسبت حجمی ۳ به ۱، مخلوط شدند. سپس، محلول ۱۳ درصد پلی‌کاپرولاکتون (تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ امریکا با کد شیمیایی (۴۴۰۷۴۴))، در محلول اسید مذکور در دمای محیط و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، تهیه شد. برای تهیه نمونه A_2 ، محلول ۱۴ درصد وزنی فیبروئین ابریشم سولفون‌شده در اسید فرمیک تهیه شد. سپس، محلول فیبروئین سولفون‌شده با محلول پلی‌کاپرولاکتون، با نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ مطابق جدول ۱، مخلوط شدند.

جدول ۱. ترکیب محلول الکتروریسی

کد نمونه	درصد حجمی محلول پلی‌کاپرولاکتون	درصد حجمی محلول فیبروئین سولفون‌شده
A_1	۱۰۰	۰
A_2	۹۰	۱۰

¹ Scanning Electron Microscope

² Simulated Body Fluid

مطالعه قرار داد. بنابراین، ابتدا محیط کشت اطراف نمونه‌ها خارج شد، سپس، محلول گلوکارآلدئید ۴ درصد تا حدی که سطح نمونه را بپوشاند، روی داربست ریخته شد. پس از گذشت نیم ساعت، محلول گلوکارآلدئید از هر چاهک خارج شد و با غلظت‌های مختلف محلول اتانول-آب، نمونه‌ها خشک شد و در انتها، نمونه‌ها در زیر هود به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا کاملاً خشک شوند. بعد از اطمینان از خشک شدن نمونه‌ها، داربست‌ها، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز شدند.

تأثیر داربست‌ها در میزان زنده‌مانی سلول‌ها، توسط آزمون دی‌متیل تیازول دی‌فنیل تترازولیم بروماید^۴ (MTT) غیرمستقیم و بر اساس استاندارد ایزو ۱۰۹۹۳-۵ بررسی شد. در این روش، ابتدا عصاره نمونه‌ها (سه بار تکرار) در زمان ۳ و ۷ روز تهیه شد. برای این منظور، به‌ازای هر ۵ میلی‌گرم داربست، ۱ سی‌سی محیط کشت افزوده شد و نمونه‌ها در انکوباتور، در شرایط رطوبت ۹۵ درصد و گاز ۵ درصد دی‌اکسیدکربن، برای مدت مورد نظر، نگهداری شدند. محیط کشت بدون داربست به‌عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. در ادامه، تعداد $10^4 \times 1$ سلول، درون هریک از چاهک‌های ظرف کشت سلولی ۹۶ خانه ریخته شد و سپس، به‌مدت ۲۴ ساعت، در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سلسیوس و ۵ درصد دی‌اکسیدکربن قرار گرفت تا سلول‌ها به کف هر چاهک بچسبند. در مرحله بعد، عصاره گرفته‌شده از هر نمونه، به هریک از چاهک‌ها افزوده شد و سلول‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت دیگر در مجاورت این عصاره‌ها قرار گرفتند. پس از آن، محیط کشت از هر چاهک خارج شد و ۱۰۰ میکرولیتر محلول MTT، با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، به هر چاهک اضافه شد. پس از گذشت ۴ ساعت، محیط روی سلول‌ها خارج شد و ۵۰ میکرولیتر دی‌متیل سولفوکساید (سیگما-۸۴۱۸) به هر چاهک، برای حل کردن بلورهای بنفش‌رنگ فورمازان^۵ ایجادشده، اضافه شد. پس از گذشت نیم ساعت، جذب نوری محلول توسط دستگاه الیزا (استات-فاکس مدل ۲۱۰۰، ساخت امریکا)، در طول موج ۵۷۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد.

و هر ۲۴ ساعت، محلول تعویض شد. سپس، نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته شد و در دمای محیط خشک شد. نمونه‌ها به‌وسیله آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ (EDS) و پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) بررسی شدند تا ریزساختار و ماهیت ماده تشکیل‌شده روی الیاف مشخص شود. میزان رسوب ایجادشده، با توجه به رابطه زیر، محاسبه شد [۱۸]:

$$W_{CaP} \text{ (mg)} = M_1 - \left(\frac{M_2}{1+WU} \right) \quad (2)$$

در رابطه بالا، M_1 و M_2 ، به ترتیب، وزن نمونه‌ها قبل و بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF، WU، میزان جذب آب تعادلی نمونه‌ها و W_{CaP} ، میزان رسوب کلسیم فسفات هستند.

۲-۳-۴- بررسی سلولی

هر داربست، علاوه بر داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، باید زیست‌سازگار باشد. به این معنا که در مجاورت بافت و محیط بیولوژیک، سمیت ایجاد نکرده و کارکرد بافت اطراف را مختل نکند. این خصوصیت معمولاً، با استفاده از آزمون سنجش سمیت سلولی، بررسی می‌شود. برای بررسی چسبندگی و میزان زنده‌مانی سلول‌ها، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از اتانول ۷۰ درصد و محلول بافر فسفاتی سترون شدند. برای کشت سلول‌های MG63، از محیط کشت DMEM حاوی ۱۰ درصد حجمی سرم جنین گاوی (FBS) و یک درصد حجمی پنستروپ^۳ استفاده شد.

برای بررسی چسبندگی سلولی، ابتدا نمونه‌ها در چاهک‌های ظرف کشت سلول ۹۶ خانه قرار گرفتند. سوسپانسیون سلولی، به تعداد $10^5 \times 2/5$ سلول به‌ازای هر چاهک، روی نمونه‌ها ریخته و در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سلسیوس و ۵ درصد دی‌اکسیدکربن به‌مدت ۳ روز، قرار داده شد. به‌منظور بررسی مورفولوژی و چسبندگی سلول‌های کشت داده‌شده، بایستی سلول‌ها روی سطح داربست تثبیت شوند تا بتوان آن‌ها را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد

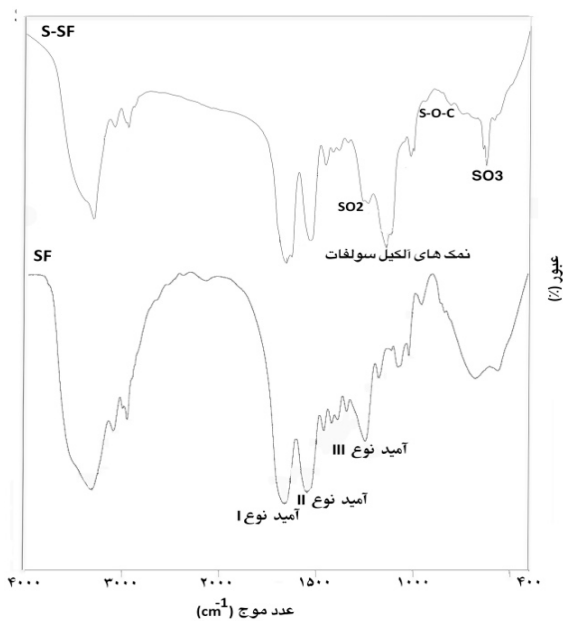
⁴ 3-[4,5-dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide
⁵ Formazan

¹ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

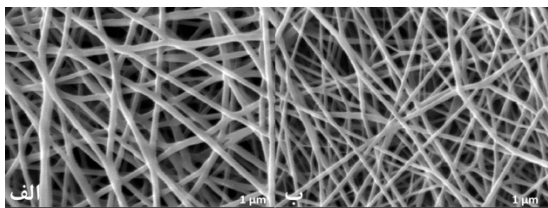
² X-ray Diffraction

³ Penstrep

شکل (۲)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیبروئین ابریشم را قبل و بعد از واکنش سولفون‌شدن نشان می‌دهد. هر دو نمونه دارای الیافی بدون گره، با جهت‌گیری اتفاقی هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قطر الیاف بعد از فرایند سولفون‌کردن کاهش یافته است. نتیجه به‌دست‌آمده از میانگین قطر الیاف، با نرم‌افزار ImageJ نیز این پدیده را تصدیق می‌کند. میانگین قطر الیاف در نمونه A_1 و A_2 ، به ترتیب، 23 ± 244 نانومتر و 12 ± 138 نانومتر است. کاهش میانگین قطر الیاف در داربست A_2 به هدایت الکتریکی مناسب محلول الکترورسی که در اثر اضافه کردن فیبروئین ابریشم سولفون‌به وجود آمده است، مرتبط می‌شود. گروه‌های سولفات‌ی در فیبروئین ابریشم، که دارای بار منفی هستند، سبب افزایش هدایت الکتریکی محلول می‌شوند. افزایش هدایت الکتریکی محلول الکترورسی سبب افزایش نیروی کششی اعمالی بر جت شده و در نتیجه، الیافی با قطر کوچک‌تر ایجاد می‌شود [۵].



شکل ۱. طیف فروسرخ فیبروئین ابریشم قبل و بعد از واکنش سولفون‌



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف الکترورسی‌شده، (الف) نمونه A_1 و (ب) نمونه A_2 (مقیاس: ۱ میکرون)

داربست‌هایی که رشد سلولی بیشتری دارند، چگالی نوری^۱ (OD) بالاتری را نشان می‌دهند. در آخر، بر اساس رابطه زیر، میزان بقای سلولی محاسبه شد [۱۹]:

$$\text{زنده مانی سلول (\%)} = \frac{OD_s}{OD_c} \times 100 \quad (3)$$

۲-۴- آنالیز آماری

هریک از آنالیزها برای سه نمونه از هر ترکیب تکرار شد و نتایج به‌صورت میانگین \pm انحراف از استاندارد گزارش شد. به کمک آنوای یک‌طرفه^۲، میزان معنی‌دار بودن داده‌ها محاسبه شد به طوری که * برابر $p \leq 0.05$ و *** برابر $p \leq 0.001$ در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) فیبروئین

ابریشم و فیبروئین ابریشم سولفون‌

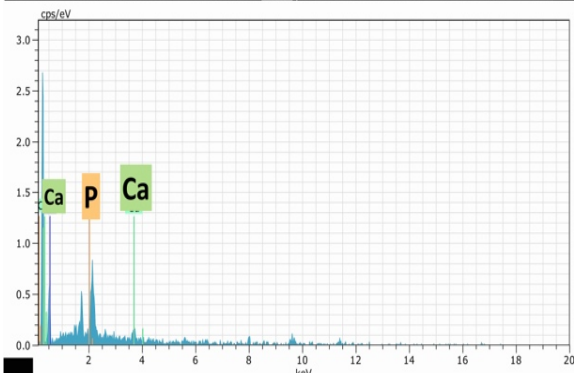
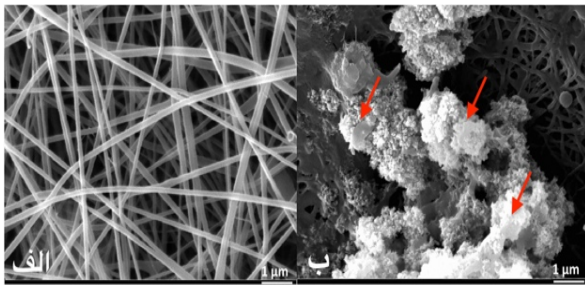
طیف فروسرخ فیبروئین ابریشم، قبل (نمونه SF) و بعد از واکنش سولفون‌ (نمونه S-SF)، در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، باندهای 1655 cm^{-1} و 1540 cm^{-1} در هر دو نمونه، به ترتیب، ارتعاشات آمید نوع I و نوع II را نشان می‌دهند که هر دو از باندهای جذبی مشخصه پروتئین‌ها و پپتیدها هستند [۱۱]. پیدایش باندهای جدید در طیف فیبروئین ابریشم سولفون‌شده، در 1623 cm^{-1} [۲۰]، 866 cm^{-1} و 1140 cm^{-1} [۲۱]، به ترتیب، ارتعاشات SO_3 ، S-O-C و نمک‌های آلکیل سولفات را نشان می‌دهند. همچنین، وجود باندهایی در عدد موج‌های 1200 و 1400 cm^{-1} ، در طیف فیبروئین ابریشم سولفون‌، به ترتیب، ارتعاشات کششی متقارن و غیرمتقارن SO_2 را نشان می‌دهند [۲۱]. وجود این باندها بیانگر این واقعیت است که گروه‌های سولفات و سولفونات در مولکول‌های فیبروئین ابریشم با موفقیت ایجاد شده‌اند.

۳-۲- بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی

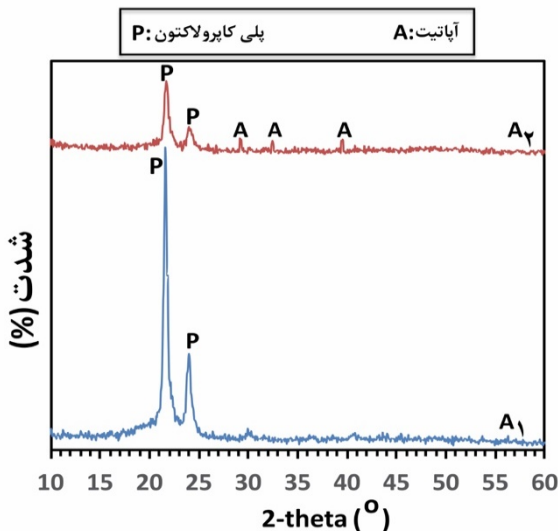
¹ Optical Density

² One-Way Anova

پلی‌کاپرولاکتون کاسته شده و پیک‌های جدیدی در زوایای ۲۹، ۳۲ و ۳۹ درجه ظاهر شده است که به ترتیب، مربوط به صفحات بلوری (۲۱۰)، (۲۱۱) و (۳۱۰) هیدروکسی‌آپاتیت هستند [۲۴]. تغییرات حاصل در پیک‌های پرتو ایکس، بیانگر رسوب لایه آپاتیتی روی نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون و فیبروئین ابریشم سولفون‌شده است. میزان آپاتیت رسوب‌کرده روی نمونه A_2 ، $0.3 \pm 2/2$ میلی‌گرم محاسبه شد.



شکل ۳. تصویر SEM و آنالیز EDS بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF، (الف) نمونه A_1 و (ب) و (ج) نمونه A_2



شکل ۴. طیف پراش پرتو ایکس داربست‌ها بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF

۳-۳- بررسی جذب آب داربست‌ها

جذب آب، به صورت میزان آبی که توسط ماده از محیط اطراف جذب می‌شود و در اصل، به دو عامل تخلخل و آب‌دوستی سطح وابسته است، تعریف می‌شود. بخشی از جذب آب ماده مربوط به آبی است که توسط تخلخل‌ها و موئینه‌های ماده از محیط جذب می‌شود، به همین دلیل است که در مقایسه با مواد متراکم، مواد متخلخل میزان جذب آب بیشتری دارند [۲۲]. مطابق نتایج جدول (۲)، میزان جذب آب در داربستی که حاوی فیبروئین ابریشم سولفون‌شده است، افزایش یافته است. علت افزایش جذب آب در نمونه A_2 ، افزایش میزان آب‌دوستی سطح است که ناشی از حضور گروه‌های سولفات در فیبروئین ابریشم سولفون‌شده است [۲۰].

جدول ۲. نتایج آزمون جذب آب

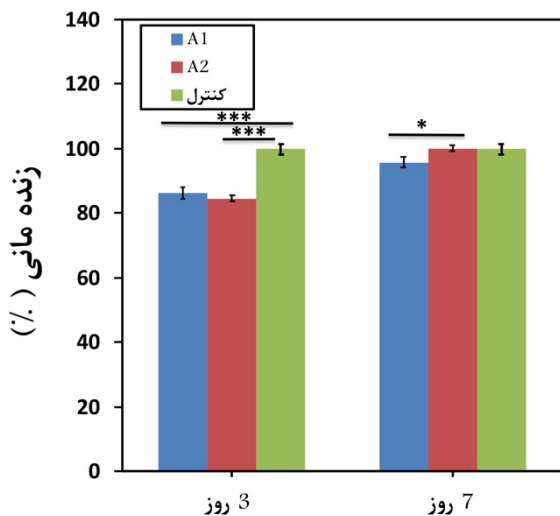
کد نمونه	درصد جذب آب
A_1	$12/4 \pm 7$
A_2	167 ± 9

۳-۴- بررسی زیست‌فعالیت داربست‌ها

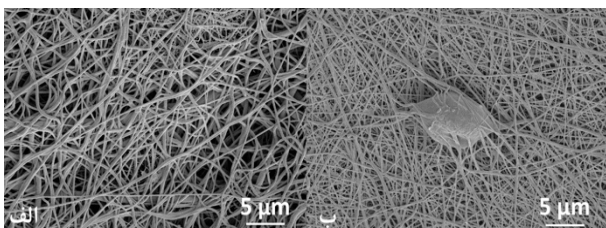
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو نمونه A_1 و A_2 را پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF، نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-ب) دیده می‌شود، روی سطح الیاف در نمونه A_2 ، پس از گذشت ۱۴ روز قرارگیری در محلول SBF، رسوباتی پدید آمده است. وجود اتم‌های Ca و P در رسوب، نشان می‌دهد که رسوب پدیدآمده، از ترکیبات کلسیم فسفاتی است. نسبت اتمی کلسیم به فسفر این رسوبات تقریباً $1/86$ است که در محدوده کلسیم فسفات آپاتیتی است [۶].

شکل (۴)، الگوی پراش پرتو ایکس الیاف پلی‌کاپرولاکتون (A_1) و پلی‌کاپرولاکتون-فیبروئین ابریشم سولفون‌شده (A_2) را بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF، در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه، نشان می‌دهد. در نمونه A_1 ، دو پیک قوی در زوایای $21/9$ و $24/2$ درجه وجود دارد که مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) در پلی‌کاپرولاکتون هستند [۲۳]. همان‌طور که در شکل (۴) دیده می‌شود، پس از ۱۴ روز غوطه‌وری نمونه A_2 در محلول SBF، از شدت پیک‌های

چسبندگی سلولی بر اثر آب‌گریزی سطح، در نتایج پژوهش‌های دیگری نیز مشاهده شده است [۲۶]. در حالی که در نمونه A₂، سلول با تشکیل پاهای کاذب به خوبی روی سطح چسبیده است و دارای ریخت شناسی^۱ دوکی شکل شده است. چسبندگی سلولی بهتر روی نمونه A₂، می‌تواند ناشی از وجود گروه SO₃ در فیروئین ابریشم سولفونه باشد. وجود گروه عاملی، با بار منفی، موجب جذب بیشتر پروتئین و در نتیجه چسبندگی و تکثیر بهتر سلول می‌شود [۲۸].



شکل ۵. نتایج آزمون زنده‌مانی (MTT) سلول‌های MG63 روی داربست‌ها در دو بازه زمانی (*** $p \leq 0.001$ ، * $p \leq 0.05$)



شکل ۶. تصویر SEM از چسبندگی سلولی روی داربست‌ها، (الف) نمونه A₁ و (ب) نمونه A₂ با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابر

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، سعی شد با ساخت داربست نانولیفی فیروئین ابریشم سولفونه-پلی‌کاپرولاکتون، خواص زیست‌فعالی و برهم‌کنش سلولی الیاف پلی‌کاپرولاکتون بهبود یابد. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، تشکیل

پژوهش‌های بسیاری که در زمینه رسوب کلسیم فسفات‌های مختلف در محلول انجام شده است، نشان می‌دهد رسوب کلسیم فسفات‌ها، طی سازوکار جوانه‌زنی شروع می‌شود و با رشد بلور ادامه می‌یابد [۱۲]. در الیاف پلی‌کاپرولاکتون (نمونه A₁)، به دلیل آب‌گریزی بالا و نبودن گروه‌های عاملی مناسب برای جوانه‌زنی و رشد آپاتیت، پس از قرارگیری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، قادر به رسوب کلسیم فسفات نیست. در حالی که با افزودن فیروئین ابریشم سولفونه (نمونه A₂)، رسوبات آپاتیته روی سطح الیاف ایجاد می‌شود که به دلیل بار منفی گروه‌های سولفونات و سولفات در فیروئین ابریشم است. از آنجاکه محلول SBF حاوی غلظت‌های بالاتری از یون‌های کلسیم و فسفات است، یون‌های کلسیم از محلول جذب گروه‌های بار منفی سولفوناتی در فیروئین ابریشم می‌شوند و بنابراین، سطح دارای بار مثبت می‌شود. با گذشت زمان یون‌های فسفات محلول که بار منفی دارند، جذب سطح الیاف با بار مثبت می‌شوند و جوانه‌های کلسیم فسفات شکل می‌گیرند. با افزایش زمان غوطه‌وری، جوانه‌های ایجاد شده طی جوانه‌زنی ثانویه، تجمع می‌یابند و اجزاء بزرگ‌تری را ایجاد می‌کنند. با گذشت زمان، این اجزاء به هم می‌پیوندند و در نهایت، لایه کلسیم، سطح الیاف را می‌پوشاند [۲۵].

۳-۵- بررسی سلولی

زنده‌مانی سلول‌های MG63 روی داربست‌ها، با کشت سلول در دو دوره زمانی ۳ و ۷ روز، به وسیله آزمون MTT ارزیابی شد. مطابق شکل ۵، درصد زنده‌مانی سلول‌ها، برای هر دو نمونه در روز سوم، بالای ۸۴ درصد است. این امر نشان‌دهنده زیست‌سازگاری و عدم سمیت سلولی است. با افزایش زمان، میزان تکثیر سلولی افزایش می‌یابد، به طوری که در نمونه A₂ مشاهده می‌شود که درصد زنده‌مانی سلولی افزایش یافته و به میزان نمونه کنترل رسیده است.

چسبندگی سلول‌های MG63 روی سطح داربست‌ها، پس از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، داربست A₁ فاقد سلول است. علت این امر می‌تواند آب‌گریزی بالای سطح داربست پلی‌کاپرولاکتون باشد. عدم

¹ Morphology

- Engineering Journal*, Vol. 360, (2019), 519-530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.176>
9. Gao, X., Song, J., Ji, P., Zhang, X., Li, X., Xu, X., Wang, M., Zhang, S., Deng, Y., Deng, F., Wei, S. "Polydopamine-templated hydroxyapatite reinforced polycaprolactone composite nanofibers with enhanced cytocompatibility and osteogenesis for bone tissue engineering", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, (2016), 3499-3515. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12413>
 10. Tohidloo, M., Shafiei, S., Shiralipour, F., "Preparation and evaluation of polycaprolactone amine functionalized carbon nanotube electrospun nanocomposite scaffold containing mesenchymal stem cells for use in hard tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, (2020), 19-30. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.93226>
 11. Olivveira, A. L., Sun, L., Kim, H. J., Hu, X., Rice, W., Kluge, J., Kaplan, D. L., "Aligned silk-based 3-D architectures for contact guidance in tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, No. 4, (2012), 1530-1542. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.12.015>
 12. Nourmohammadi, J., Roshanfar, F., Farokhi, M., Nazarpak, M. H., "Silk fibroin/kappa-carrageenan composite scaffolds with enhanced biomimetic mineralization for bone regeneration applications", *Material Science and Engineering: C*, Vol. 76, (2017), 951-958. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.166>
 13. Venkatasana, J., Pallella, R., Bhatnagar, I., Kim, S. K., "Chitosan-amylopectin/hydroxyapatite and chitosan-chondroitin sulphate/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 51, No. 5, (2012), 1033-1042. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.020>
 14. Gumusderelioglu, M., Aday, S., "Heparin-functionalized chitosan scaffolds for bone tissue engineering", *Carbohydrate Research*, Vol. 346, No. 5, (2011), 606-613. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.12.007>
 15. Singh, R., Eitler, D., Morelle, R., Friedrich, R. P., Dietel, B., Alexiou, C., Cicha, I., "Optimization of cell seeding on the electrospun PCL-silk fibroin scaffolds", *European Polymer Journal*, Vol. 134, (2020), 109838. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109838>
 16. Liu, X., Xu, W., Zhang, C., Liu, H., Fang, J., "Homogeneous sulfation of silk fibroin in an ionic liquid", *Materials Letters*, Vol. 143, (2015), 302-304. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.140>
 17. Meechaisue, C., Wutticharoenmongkol, P., "Preparation of electrospun silk fibroin fiber mats as bone scaffolds: A preliminary study", *Biomedical Materials*, Vol. 2, No. 3, (2007), 181-188.
 18. Moaddab, M., Nourmohammadi, J., Rezayan, A. H., "Bioactive composite scaffolds of carboxymethyl chitosan-silk fibroin containing chitosan nanoparticles for sustained release of ascorbic acid", *European Polymer Journal*, Vol. 103, (2018), 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.032>
 19. Nourmohammadi, J., Ghaee, A., Hosseini Livali, S. H., "Preparation and characterization of bioactive composite scaffolds from polycaprolactone nanofibers-chitosan-oxidized starch for bone regeneration", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 138, (2016), 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.055>
 20. Taddei, P., Arosio, C., Monti, P., Tsukada, M., Arai, T., Freddi, G., "Chemical and physical properties of sulfated silk fabrics", *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 4, (2007), 1200-1208. <https://doi.org/10.1021/bm061017y>
 21. Tamada, Y., "Sulfation of silk fibroin by sulfuric acid and anticoagulant activity", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, No. 14, (2003), 2377-2383. <https://doi.org/10.1002/app.12022>
 22. Sultana, N., Khan, T. H., "Water absorption and diffusion characteristics of nanohydroxyapatite (nHA) and poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate-) based composite tissue engineering scaffolds ans nanoporous thin films", *Journal of Nanomaterials*, (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/479109>
 23. Balu, R., Kumar, T. S., Ramalingam, M., Ramakrishna, S., "Electrospun polycaprolactone/poly (1, 4-butylene adipate-co-polycaprolactam) blends: Potential biodegradable scaffold for bone tissue regeneration", *Journal of Biomaterials and Tissue*

گروه‌های سولفات‌ی و سولفوناتی را پس از واکنش فیبروئین ابریشم با کلروسولفونیک اسید، نشان داد. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، افزودن فیبروئین ابریشم سولفون‌شده به پلی‌کاپرولاکتون، به کاهش قطر الیاف از 23 ± 244 نانومتر به 138 ± 12 نانومتر منجر شد. همچنین، داربست‌های الکترورسی‌شده از الیاف فیبروئین ابریشم سولفون‌- پلی‌کاپرولاکتون، سبب جوانه‌زنی و رشد بلورهای آپاتیت، بهبود جذب آب و تکثیر و چسبندگی سلولی در مقایسه با داربست‌های لیفی‌شکل پلی‌کاپرولاکتون ساده شد. به‌طور کلی، نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش نشان داد که کامپوزیت نانولیفی از فیبروئین ابریشم سولفون‌- پلی‌کاپرولاکتون می‌تواند داربستی مناسب برای اهداف مهندسی بافت استخوان باشد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند از دانشگاه تهران درخصوص همکاری و حمایت از انجام این پژوهش، قدرانی و تشکر نمایند.

مراجع

1. Iron, R., Karbasi, S., Mehdikhani, M., Semnani, D., "Preparation of nanocomposite fibrous scaffolds of Poly-3-Hydroxybutyrate/bioactive glass by electrospinning method for bone tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 3, (2015), 11-19. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2635.70278>
2. Orciani, M., Fini, M., Di Primio, R., Mattioli-Belmonte, M., "Biofabrication and bone tissue regeneration: cell source, approaches, and challenges", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 5, (2017), 17. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2017.00017>
3. Gentili, R., Cancedda, R., "Cartilage and bone extracellular matrix", *Current Pharmaceutical Design*, Vol. 5, (2009), 1334-1348. <https://doi.org/10.2174/138161209787846739>
4. Haug, Z. M., Zhang, Y. Z., "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, No. 15, (2003), 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
5. Haider, A., Haider, S., Kang, I. K., "A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 11, No. 8, (2018), 1165-1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
6. Hadisi, Z., Nourmohammadi, J., Mohammadi, J., "Composite for porous starch-silk fibroin nanofiber-calcium phosphate for bone regeneration", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 9, (2015), 10745-10754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.010>
7. Koons, G. L., Diba, M., Mikos, A. G., "Materials design for bone-tissue engineering", *Nature Reviews Materials*, Vol. 5, (2020), 584-603. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0204-2>
8. Jeon, H. J., Lee, M., Yun, S., "Fabrication and characterization of 3D-printed biocomposite scaffolds based on PCL and silanated silica particles for bone tissue regeneration", *Chemical*

- Chemistry*, Vol. 8, No. 4, (2008), 270-280. <https://doi.org/10.2174/156802608783790901>
27. Xion, S., Zhang, X., Wu, Y., Wang, Q, Sun, H., Ouyang, H., "A gelatin-sulfonated silk composite scaffold based on 3D printing technology enhances skin regeneration by simulating epidermal growth and dermal neovascularization", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, (2017), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04149-y>
28. Liu, X., Zhou, G., Fan, Y., "Electrospun sulfated silk fibroin nanofibrous scaffolds for vascular tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 15, (2011), 3784-3793. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.02.002>
- Engineering*, Vol. 1, (2011), 30-39. <https://doi.org/10.1166/jbt.2011.1004>
24. Turkkan, S., Pazarcevirten, A. E., Keshin, D., "Nanosized CaP-silk fibroin-PCL-PEG-PCL/PCL based bilayer membranes for guided bone regeneration", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 80, (2017), 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.016>
25. Shahriarpanah, S., Nourmohammadi, J., Amooabediny, G., "Fabrication and characterization of carboxylated starch-chitosan bioactive scaffold for bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 93, (2016), 1069-1078. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.045>
26. Tang, L., Thevenot, P., Hu, W., "Surface chemistry influences implant biocompatibility", *Current Topics in Medicinal*

CONTENTS

Synthesis and Optimization of Planar Perovskite Solar Cells Using TiO₂/SnO₂, TiO₂/WO₃ and SnO₂/WO₃ Electron Transport Bilayer Structures	1-12
Mozhgan Kazemzadeh Otoufi, Mehdi Ranjbar, Ahmad Kermanpur, Nima Taghavinia, Mahsa Heydari	
Optimization of Nitrate Removal from Aqueous Solutions with ZSM Hierarchical Zeolite Modified with Amine Using Response Surface Method	13-23
Samira Salehi, Mojtaba Hosseinfard	
Synthesis and Characterization of Modified SiO₂ Nanofibers to Evaluate the Release of Doxorubicin (DOX) Anticancer Drug	25-32
Roghayeh Soltani Naseri, Habib Hamidinezhad, Mohammad Reza Sazegar	
The Effect P Content of High and Low Temperature Heat Treatment on the Properties of Ni-P-GO Electroless Nanocomposite Coating on Magnesium Alloy	33-44
Mehrdad Hanachi, Zahra Sadat Seyedraoufi	
Performance Improvement in Solution Based CuInS₂ Solar Cell by Optimizing the Absorber Layer Deposition	45-52
Sara Mashhoun, Amir Hossein Cheshmeh-Khavar, Mehdi Dehghani, Fariba Tajabadi, Nima Taghavinia	
Effect of Copper Ion Incorporation on Structure and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles	53-63
Farzaneh Naseriyan, Abdorreza S. Mesgar, Zahra Mohammadi	
Fabrication of a Converter for Converting of Vibrational Energy to Electrical Energy Using Fe₃O₄ Ferrofluid	65-74
Marzieh Asna Ashary, Babak Hashemi	
Preparation and Characterization of Composite Bone Scaffold Based on Polycaprolactone and Sulfonated Silk Fibroin Nanofibers	75-84
Negin Vahedi, Jhamak Nourmohammadi, Niloofar Pahlevani, Sahar Nakhostin Hosseini	

- Synthesis and Optimization of Planar Perovskite Solar Cells Using $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, TiO_2/WO_3 and SnO_2/WO_3 Electron Transport Bilayer Structures** 1-12
Mozhgan Kazemzadeh Otoufi, Mehdi Ranjbar, Ahmad Kermanpur, Nima Taghavinia, Mahsa Heydari
- Optimization of Nitrate Removal from Aqueous Solutions with ZSM Hierarchical Zeolite Modified with Amine Using Response Surface Method** 13-23
Samira Salehi, Mojtaba Hosseini-fard
- Synthesis and Characterization of Modified SiO_2 Nanofibers to Evaluate the Release of Doxorubicin (DOX) Anticancer Drug** 25-32
Roghayeh Soltani Naseri, Habib Hamidinezhad, Mohammad Reza Sazegar
- The Effect P Content of High and Low Temperature Heat Treatment on the Properties of Ni-P-GO Electroless Nanocomposite Coating on Magnesium Alloy** 33-44
Mehrddad Hanachi, Zahra Sadat Seyedraoufi
- Performance Improvement in Solution Based CuInS_2 Solar Cell by Optimizing the Absorber Layer Deposition** 45-52
Sara Mashhoun, Amir Hossein Cheshmeh-Khavar, Mehdi Dehghani, Fariba Tajabadi, Nima Taghavinia
- Effect of Copper Ion Incorporation on Structure and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles** 53-63
Farzaneh Naseriyan, Abdorreza S. Mesgar, Zahra Mohammadi
- Fabrication of a Converter for Converting of Vibrational Energy to Electrical Energy Using Fe_3O_4 Ferrofluid** 65-74
Marzieh Asna Ashary, Babak Hashemi
- Preparation and Characterization of Composite Bone Scaffold Based on Polycaprolactone and Sulfonated Silk Fibroin Nanofibers** 75-84
Negin Vahedi, Jhamak Nourmohammadi, Niloofar Pahlevani, Sahar Nakhostin Hosseini