



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۱۱، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

- ۱-۱۲ بررسی تأثیر غلظت پیش ماده بر ریزساختار پوشش اکسید آلومینیوم اعمال شده به
روش پاشش پلاسما با پیش ماده محلول
امیر کبریایی، محمدرضا رحیمی پور، منصور رضوی، اتابک علیزاده حرفتی
- ۱۳-۲۲ بررسی ریزساختار و خواص دی الکتریک چندسازه های پلی وینیل الکل - تیتانات مس
کلسیم
سیامک علیپور، محمد مالکی شهرکی، جواد کولیوندزاده
- ۲۳-۳۴ سازوکار جذب استرانسیم در محیط آبی توسط نانوساختار هیدروکسی آپاتیت
فاطمه عسجدی، امیرحسین رحمانی، فاطمه هادی
- ۳۵-۵۳ مروری بر انواع روش های ساخت بتن خودترمیم
ستاره مهرآور، مژگان حیدری، حسین نورانیان
- ۵۵-۶۸ بررسی اثر نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در شرایط برون تنی بر باکتری های MDR و
درون تنی بر کبد موش های نر نژاد ویستار
رزیتا حسین عباسی، علی نوری، منیر دودی
- ۶۹-۷۹ سنتز فوم نیکل متخلخل به روش اندودکاری شیمیایی زیرآیند بسپاری و رسوب دهی
الکتروشیمیایی
معصومه ظفر دعاگو، سید خطیب الاسلام صدرنژاد
- ۸۱-۹۳ عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4/C سنتز شده به روش احتراق محلولی
به عنوان ماده کاتد باتری های لیتیم - یون
مائده کرمی، سید مرتضی مسعودپناه، حمیدرضا رضایی
- ۹۵-۱۰۵ مقایسه انتقال حرارت زی سرامیک هیدروکسی آپاتیت در آب و مایع شبیه ساز بدن پس
از اضافه کردن نانولوله های کربنی
امید ملک احمدی، مهدی کلانتر، محسن نوری خضرآباد

مواد و فناوری های پیشرفته

مدیر مسئول

علی رضا خاوندی

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

سر دبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

محمدرضا اکبرپور آرباطان، دانشگاه مراغه، مراغه ایران	احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
علی اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران
محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه	مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	صاحبعلی منافی، دانشگاه آزاد شاهرود، شاهرود، ایران
علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	نادر نظافتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران	محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه، تهران، ایران

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

صفحه آرا

فاطمه حاجی زاده

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روح... چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت مطالب مندرج در مقالات به عهده نویسندگان آن ها است. مسئولیت صحت و سقم داده ها و نتیجه گیری های مقالات منتشر شده در نشریه مواد و فناوری های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است. نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته (شاپا چاپی: ۲۷۸۳-۰۸۱۰) (شاپای الکترونیکی: ۲۷۸۳-۰۸۲۹)

پایگاه وب: www.jamt.ir، پست الکترونیکی: office@jamt.ir و office@jem.ir

شماره تماس: ۰۹-۳۶۲۸۰۰۴۰ (۰۲۶) داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶۳۶۲۰۱۸۸۸

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۲ بررسی تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش اکسید آلومینیوم اعمال شده به
روش پاشش پلاسما با پیش‌ماده محلول
امیر کبریایی، محمدرضا رحیمی‌پور، منصور رضوی، اتابک علیزاده حرفتی
- ۱۳-۲۲ بررسی ریزساختار و خواص دی‌الکتریک چندسازه‌های پلی‌وینیل الکل - تیتانات مس
کلسیم
سیامک علیپور، محمد مالکی شهرکی، جواد کولیوندزاده
- ۲۳-۳۴ سازوکار جذب استرانسیم در محیط آبی توسط نانوساختار هیدروکسی‌آپاتیت
فاطمه عسجدی، امیرحسین رحمانی، فاطمه هادی
- ۳۵-۵۳ مروری بر انواع روش‌های ساخت بتن خودترمیم
ستاره مهرآور، مژگان حیدری، حسین نورانیان
- ۵۵-۶۸ بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در شرایط برون‌تنی بر باکتری‌های MDR و
درون‌تنی بر کبد موش‌های نر نژاد ویستار
رزیتا حسین عباسی، علی نوری، منیر دودی
- ۶۹-۷۹ سنتز فوم نیکل متخلخل به روش اندودکاری شیمیایی زیرآیند بسپاری و رسوب‌دهی
الکتروشیمیایی
معصومه ظفر دعاگو، سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد
- ۸۱-۹۳ عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4/C سنتز شده به روش احتراق محلولی
به‌عنوان ماده کاتد باتری‌های لیتیم - یون
مائده کرمی، سید مرتضی مسعودپناه، حمیدرضا رضایی
- ۹۵-۱۰۵ مقایسه انتقال حرارت زی‌سرامیک هیدروکسی‌آپاتیت در آب و مایع شبیه‌ساز بدن پس
از اضافه کردن نانولوله‌های کربنی
امید ملک‌احمدی، مهدی کلانتر، محسن نوری خضرآباد



Effect of Precursor Concentration on the Microstructure of Aluminum Oxide Coating Made through the Solution Precursor Plasma Spray Process

Amir Kebriyaii ¹, Mohammad Reza Rahimpour ², Mansour Razavi ^{3*}, Atabak Alizadeh Herfati ⁴

¹ Ph. D. Student, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

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

³ Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

⁴ M. Sc., Materials and Metallurgy Engineering College, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: m.razavi@merc.ac.ir (M. Razavi)

Paper History:

Received: 2021-01-04

Revised in revised form: 2021-04-04

Scientific Accepted: 2021-04-11

Keywords:

SPPS,
Set Up,
Alumina,
Fractured Shells,
Precursor

Abstract In this research, the equipment required to produce ceramic coatings based on Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) method was first identified and manufactured by exploring the relevant sources and contained information. Then, aluminum oxide coating was applied to the substrate with MCrAlY bond coat using the set-up. Further, a solution of aluminum sulphate with the concentrations of 0.5 and 1 molar was prepared and used as a precursor injected into the plasma plume in order to evaluate the effect of the precursor concentration on the coating microstructure. The results revealed that the alumina coating obtained from the more diluted precursor had a more porous structure than its counterpart, and its microstructure contained some bubble-like fractured shells as well as small spherical particles. However, the coating obtained from the precursor with higher concentration was found to be denser mainly due to the phenomenon occurring during the deposition through the SPPS process. The XRD analysis yielded similar results for both coatings where the α -Al₂O₃ was the predominant phase in the coating.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147>

URL: https://www.jamt.ir/article_129292.html

1. INTRODUCTION

Alumina coatings made from thermal spraying have a wide range of applications [1, 2]. Ideally, the heat-stable phase of α -Al₂O₃ is essential in most applications; however, it is often not achieved through a variety of conventional thermal spraying techniques including plasma spraying, even if the feed powder is pure α -Al₂O₃ [2-4]. Plasma spraying is widely used to precipitate alumina coatings [4-6].

Recently, the plasma spray deposition method, called Solution Precursor Plasma Spray (SPPS), has been developed to produce durable Thermal Barrier Coatings (TBC) with low thermal conductivity. In the SPPS process, instead of feeding the ceramic powder used in the conventional APS methods, the spray droplets of either aqueous or non-aqueous solution enter the plasma jet directly.

Alumina coating was created in this research through the SPPS method using a relatively inexpensive material, i.e., aluminum sulfate, on a stainless steel substrate, and its properties were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

The substrate samples were prepared from the AISI 304L stainless steel sheet with the thickness of 3 mm. prior to the process, the samples were first washed with acetone and then degreased and sprayed with alumina

abrasive particles with a mesh of 24 to decrease the surface roughness by about 5-10 microns. The powder used to create the bond coat is generally referred to as the MCrAlY. The bond coat with the thickness of about 70 microns was then applied using Atmospheric Plasma Spraying (APS) with an F4MB.

To create the top layer of alumina on the substrate surface, the aqueous solution of aluminum sulfate with a purity of 99.99 % made by Sigma Aldrich Company was used as a precursor with the concentrations of 0.5 and 1 M.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 illustrates the SEM images of the created alumina coatings through the SPPS using aluminum sulfate precursors with the concentrations of 0.5 and 1 M. In this Figure, the thickness of the bond coat is about 50 microns. The results from the structural studies and phase analysis of the formed alumina coatings indicate that the bond coating has no effect on the coating properties. In this regard, the future study will put its main focus on the application of the bond coat with the desired quality to evaluate such properties. The thickness of the alumina coating in both samples is approximately 180 microns. The most obvious difference observed in the images of the two samples is the more porous structure of the alumina coating created with a lower precursor concentration (0.5 M) than that

Please cite this article as: Kebriyaii, A., Rahimpour, M. R., Razavi, M., Alizadeh Herfati, A., "Effect of precursor concentration on the microstructure of aluminum oxide coating made through the solution precursor plasma spray process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 1-12. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147>).



of its counterpart. As a result, the structure of the coating formed from the precursor with the concentration of 1

M is characterized by a higher structural density than that of the other one.

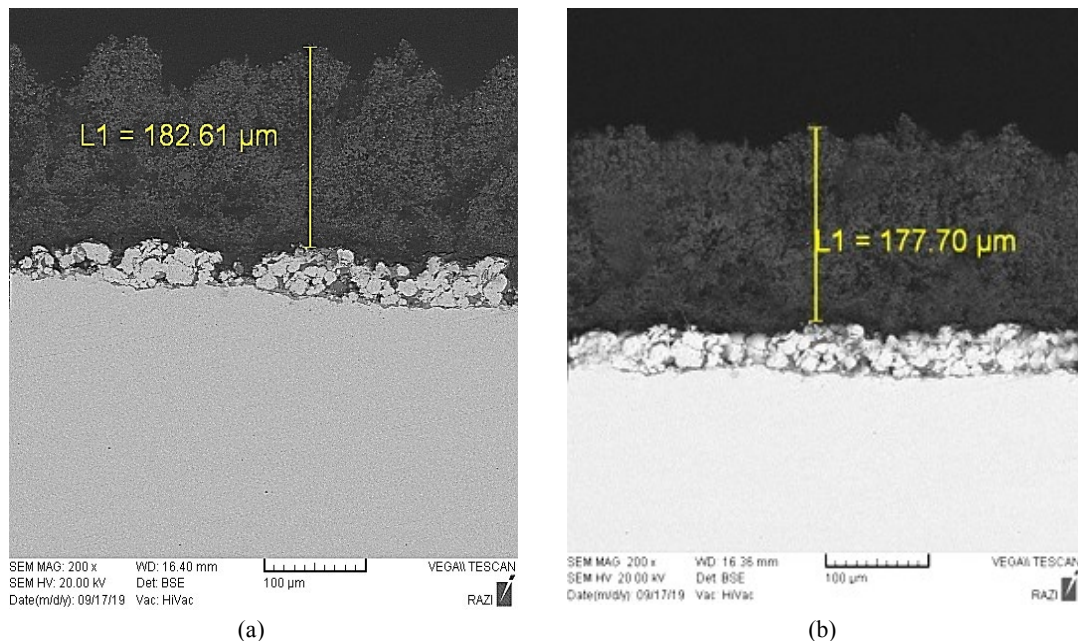


Figure 1. SEM images of the alumina coating created through the SPPS method using the aluminum sulfate precursor with the concentrations of (a) 0.5 M and (b) 1 M

4. CONCLUSION

The equipment designed and fabricated for the SPPS coating proved to be a success in the performance test. Consequently, Aluminum coating with the thickness of about 180 microns was formed on the substrate surface using aluminum sulfate precursors with the concentrations of 0.5 and 1 M.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of the article express their gratitude and appreciation to the officials of the Pars Atlas Turbine Company for their pure efforts to provide equipment for the advancement of this research work.

REFERENCES

1. Pawlowski, L., "The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 35, No. 3-4, (1988), 285-298. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90042-4)
2. Li, C. J., Yang, G. J., Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, Vol. 260, No. 11-12, (2006), 1166-1172. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.006>
3. Stahr, C. C., Saaro, S., Berger, L. M., Dubský, J., Neufuss, K., Herrmann, M., "Dependence of the stabilization of α -alumina on the spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, No. 5-6, (2007), 822-830. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9107-7>
4. McPherson, R., "On the formation of thermally sprayed alumina coatings", *Journal of Materials Science*, Vol. 15, No. 12, (1980), 3141-3149. <https://doi.org/10.1007/BF00550387>
5. Niemi, K., Vuoristo, P., Mäntylä, T., Lugscheider, E., Knuuttila, J., Jungklaus, H., "Wear characteristics of oxide coatings deposited by plasma spraying, high power plasma spraying and detonation gun spraying", In *Advances of Thermal Science and Technology, Proceedings of The 8th National Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, U.S., (1995), 645-650. <https://www.osti.gov/biblio/379581>
6. Krishnan, R., Dash, S., Kesavamoorthy, R., Babu Rao, C. B., Tyagi, A. K., Raj, B., "Laser surface modification and characterization of air plasma sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2791-2799. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.002>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش اکسید آلومینیوم اعمال شده به روش پاشش پلاسما با پیش‌ماده محلول

امیر کبریایی^۱، محمدرضا رحیمی‌پور^۲، منصور رضوی^{۳*}، اتابک علیزاده حرفتی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۴ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۱/۱۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲

کلیدواژه‌ها:

SPPS

تجهیزات

آلومینا

پوسته‌های شکسته شده

پیش‌ماده

چکیده در این پژوهش، نخست با مطالعه منابع مربوطه و به‌کارگیری اطلاعات موجود در آن‌ها، تجهیزات موردنیاز برای تولید پوشش سرامیکی به روش پاشش پلاسما با پیش‌ماده محلول (SPPS)، شناسایی و ساخته شد. سپس اکسید آلومینیوم، روی سطح زیرلایه با پوشش میانی MCrAlY، با استفاده از تجهیزات ساخته شده، پوشش‌دهی شد. به‌منظور بررسی تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش حاصل، از محلول سولفات آلومینیوم با غلظت‌های ۰/۵ و یک مولار، به‌عنوان پیش‌ماده تزریق‌شده به شعله پلاسما استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش آلومینای به‌دست‌آمده از پیش‌ماده رقیق‌تر، دارای ساختار متخلخل‌تری است و در ریزساختار آن، پوسته‌های شکسته شده حبابی‌شکل به همراه برخی ذرات کروی کوچک مشاهده می‌شوند؛ اما پوشش حاصل از پیش‌ماده غلیظ‌تر، دارای تراکم بیشتری است که دلیل آن، به فرایندهای رخ‌داده در حین رسوب‌دهی به روش SPPS مربوط است. نتایج آنالیز XRD برای هر دو پوشش، مشابه بود و فاز غالب در پوشش، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشخیص داده شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.264619.1147> URL: https://www.jamt.ir/article_129292.html

۱- مقدمه

انفجاری^۱ گزارش شده است. باوجود عملکرد بهتر پوشش حاصل از پاشش پلاسما، پوشش‌های آلومینایی به‌دست‌آمده در پاشش انفجاری، مقادیر قابل‌توجهی از فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را به نمایش می‌گذارند. تلاش‌های متعددی برای تبدیل فازهای انتقالی Al_2O_3 (نظیر θ ، δ ، γ و ...) به فاز ترجیحی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در پوشش‌های رسوب‌یافته با استفاده از روش‌های مختلف گزارش شده است. عملیات حرارتی در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سلسیوس پس از پوشش‌دهی، یک فرایند معمول برای تبدیل آلومیناهای انتقالی به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. اگرچه این روش، اغلب به‌دلیل احتمال آسیب دیدن زیرلایه، عملی نیست [۴-۶].

پوشش‌های آلومینای ایجادشده به‌وسیله پاشش حرارتی به‌دلیل خواص دی‌الکتریک، مقاومت ذاتی به سایش و خوردگی و سد نفوذی، کاربردهای گسترده‌ای دارند [۱ و ۲]؛ به‌طور ایده‌آل در اکثر کاربردها به فاز پایدار حرارتی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیاز است، ولی اغلب به‌وسیله انواع روش‌های پاشش حرارتی متداول از جمله پاشش پلاسما حاصل نمی‌شود؛ حتی اگر پودر تغذیه از فاز خالص $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ باشد [۴-۲]. از روش پاشش پلاسما به‌طور گسترده برای رسوب دادن پوشش‌های آلومینا استفاده می‌شود؛ درحالی‌که خواص بهتری در پوشش‌های حاصل از روش پاشش

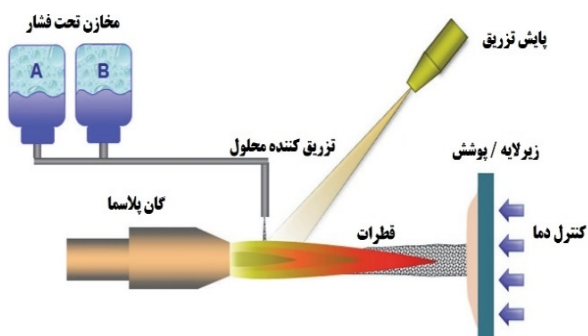
^۱ Detonation Spray

*عهده دار مکاتبات: منصور رضوی

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

پیام‌نگار: m.razavi@merc.ac.ir

قبلی اشاره شده، می توان پدید آوردن تخلخل های لایه ای برای کاهش هدایت حرارتی، تشکیل پوشش با ریزساختارهای دو فازی، افزودن انرژی شیمیایی محلول به منظور کمک به ایجاد رسوب و ... را نام برد [۱۱ و ۱۲].



شکل ۱. نمای کلی از فرایند پاشش پلاسما با پیش ماده محلول (SPPS) [۹]

درهمین راستا، در پژوهش های قبلی، از این روش برای ایجاد پوشش های سدّ حرارتی ضخیم با ترک های عمودی مترکم^۷، پوشش هایی با خواص فوتولومینسنس^۸، پوشش هایی با کاربرد در سلول های سوختی اکسید جامد^۹ (SOFC)، هیدروکسی آپاتیت ها، پوشش های ابر آب گریز^{۱۰} و ... استفاده شده و خواص مطلوبی حاصل شده است [۱۳-۱۷].

باتوجه به جدید بودن فرایند SPPS نسبت به سایر فرایندهای پاششی و عدم توجه جدی به آن در داخل کشور، در این پژوهش، با بررسی دقیق منابعی که از فرایند SPPS برای اعمال پوشش های مختلف استفاده کرده اند، تجهیزات مربوط به این فرایند ساخته شد تا برای پوشش دهی مورد استفاده قرار گیرند. عدم بررسی پوشش آلومینا به روش SPPS در مطالعات پژوهشگران قبلی و هدف دستیابی به پوشش $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از ماده نسبتاً ارزان قیمت سولفات آلومینیوم، بر اهمیت این پژوهش و توجیه علمی و اقتصادی آن افزود. با هدف بررسی اثر غلظت پیش ماده بر ریزساختار پوشش، از پیش ماده سولفات آلومینیوم با غلظت های مختلف برای ایجاد پوشش آلومینا روی سطح زیرلایه استفاده شد. بررسی های آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)^{۱۱}

به طور معمول از روش های مبتنی بر پیرولیز پاششی^۱ برای سنتز پودرهای مختلف سرامیکی نانوساختار استفاده می شود. با این وجود مشخص شده است که سنتز تک مرحله ای پودرهای خالص $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ دشوار است و به فرایندهای اصلاحی نظیر پیرولیز پاشش احتراقی با استفاده از سوختی با ارزش گرمایی بالا یا عملیات بعدی تکلیس نیاز است [۷].

به تازگی روش رسوب دهی با پاشش پلاسما تحت عنوان پاشش پلاسما با پیش ماده محلول^۲ (SPPS) ایجاد شده است که پوشش های سدّ حرارتی^۳ (TBC) بادوام و با هدایت حرارتی کم را پدید می آورد. در فرایند SPPS به جای تغذیه پودر سرامیکی که در روش های معمول^۴ APS استفاده می شود، قطره های افشانه^۵ یک محلول آبی یا غیرآبی (حاوی کاتیون یا کاتیون های ضروری برای تشکیل اکسید مورد نظر) به طور مستقیم وارد جت پلاسما می شوند (شکل ۱).

مراحل فرایند SPPS شامل: شکسته شدن قطره، تبخیر حلال، پیرولیز ذرات، ذوب و در نهایت ایجاد رسوب است. از آنجایی که سازوکار ایجاد رسوب پوشش های SPPS اساساً متفاوت از فرایندهای مرسوم APS است [۸ و ۹]، اختلاط شیمیایی محلول ها اجازه می دهد تا ترکیبات پیش ماده جدید به سرعت فرمول بندی شده و به عنوان پوشش، رسوب داده شوند. پوشش های چند جزئی به راحتی از ترکیب کردن پیش ماده های مایع با نسبت های مناسب تولید می شوند. این موضوع با سایر فرایندهای پاشش حرارتی قابل قیاس است که می بایست پودرهای پاششی برای هر ترکیب، تولید شده و به صورت همگن ترکیب شوند. از دیگر ویژگی های منحصربه فرد فرایند SPPS این است که با کنترل فرایند تزریق، مقدار مواد پیرولیز شده قابل تنظیم است. این موضوع امکان رسوب اختیاری مواد نیمه پیرولیز شده را در برخی کاربردها (نظیر پوشش های سدّ حرارتی که باعث تشکیل ترک های عمودی مفید می شود) می دهد؛ ضمن این که مواد پیرولیز نشده می توانند در سایر کاربردها حذف شوند که به پوشش های چگال شامل اسپلتهای^۶ خیلی ریز منجر می شود [۹ و ۱۰]. از دیگر مزایای این روش که در گزارش های

⁷ Dense Vertically Cracks

⁸ Photoluminescence

⁹ Solid Oxy Fuel Cells

¹⁰ Superhydrophobic Coatings

¹¹ Differential Thermal Analysis

¹ Spray Pyrolysis

² Solution Precursor Plasma Spray

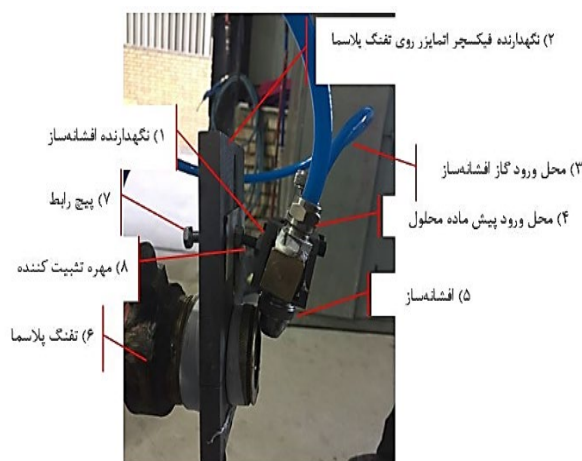
³ Thermal Barrier Coatings

⁴ Atmospheric Plasma Spray

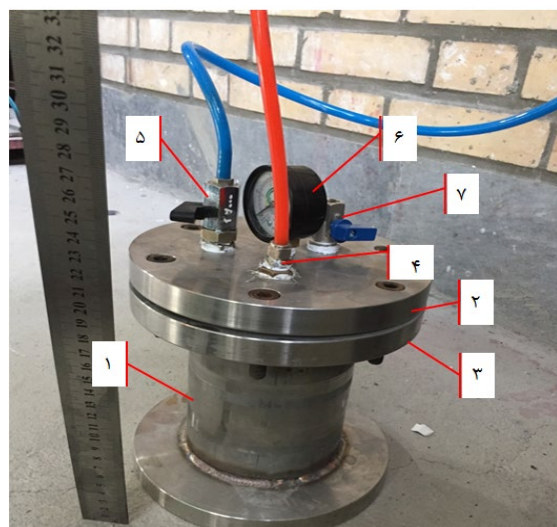
⁵ Atomized

⁶ Splats

زنگ‌زن AISI 304L و شامل یک بدنه به شکل لوله (جزء شماره ۱ در شکل ۲)، فلنج بالایی (جزء شماره ۲)، فلنج پایینی (جزء شماره ۳)، دریچه ورودی گاز فشاری (جزء شماره ۴ روی فلنج بالایی)، شیر خروجی مایع (جزء شماره ۵ روی فلنج بالایی)، فشارسنج مخزن (جزء شماره ۶) و شیر تخلیه گاز (جزء شماره ۷) بود.



(الف)



(ب)

شکل ۲. تجهیزات مورد استفاده در فرایند SPSS: (الف) تفنگ

پلاسما، افشانه‌ساز و قیود تثبیت‌کننده، (ب) مخزن تحت فشار: (۱) بدنه مخزن، (۲) فلنج بالایی، (۳) فلنج پایینی، (۴) خروجی مایع، (۵) ورودی گاز متراکم‌کننده، (۶) فشارسنج و (۷) شیر تخلیه

به منظور قرارگیری افشانه‌ساز در محل مشخص که تثبیت‌کننده زاویه، فاصله شعاعی و محوری موقعیت خروجی

پیش‌ماده‌ها، مطالعات ریزساختاری پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) و آنالیز پراش پرتوی ایکس^۲ (XRD) نیز صورت گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

نمونه‌های زیرلایه از ورق فولاد زنگ‌زن AISI 304L به ضخامت ۳ میلی‌متر تهیه شدند. قبل از انجام فرایند، ابتدا نمونه‌ها توسط استون، شستشو و چربی‌زدایی شدند و سپس تحت پاشش ذرات ساینده آلومینا با مش ۲۴ قرار گرفتند تا زبری سطح در حدود ۱۰-۵ میکرون شود. پودر مورد استفاده برای ایجاد لایه میانی^۳ عموماً از نوع MCrAlY بود که در اینجا از پودر Amdry 962 ساخت شرکت PAC برای پوشش‌دهی لایه میانی استفاده شد. پوشش میانی به ضخامت حدود ۷۰ میکرون به روش پاشش پلاسما در اتمسفر (APS) با تفنگ F4MB انجام شد.

برای ایجاد پوشش فوقانی^۴ آلومینا روی سطح زیرلایه، از محلول آبی سولفات آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخت شرکت سیگما آلدریج^۵ (شناسه ۲۰۲۶۱۴) به عنوان پیش‌ماده با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ مولار استفاده شد. لازم به ذکر است که حداکثر حلالیت سولفات آلومینیوم در آب، ۱ مولار است.

۲-۲- تجهیزات مورد نیاز برای انجام آزمون‌ها

برای ایجاد محیط پلاسما برای پاشش ذرات بر سطح زیرلایه، از دستگاه تولید پلاسما استفاده شد. گاز اولیه برای تولید پلاسما، آرگون بود؛ پس از ایجاد محیط پلاسما و به منظور افزایش توان آن، گاز هیدروژن به محیط وارد شد. تنظیم شعله پلاسمای پایدار و مطلوب، با نسبت مشخص هیدروژن به آرگون و نیز جریان و ولتاژ اعمالی، انجام شد. از تفنگ نوع F4 که قابلیت ایجاد شعله پلاسما با توان ۶۰ کیلووات را داراست، استفاده شد.

به منظور تلمبه‌زنی پیش‌ماده مایع با فشار مناسب به افشانه‌ساز^۶، یک مخزن تحت فشار ساخته شد که تصویر آن در شکل ۲ ارائه شده است. کلیه اجزاء این مخزن از جنس فولاد

⁴ Top Coat

⁵ Sigma Aldrich

⁶ Atomizer

¹ Scanning Electron Microscope

² X-Ray Diffraction

³ Bond Coat

پوشش دهی، ضخامت پوشش بعد از هر ۱۰ پاس لایه نشانی و خنک شدن سطح نمونه، توسط دستگاه ضخامت سنج آلتراسونیک مدل GM100 و با هدف رسیدن به ضخامت حدود ۱۸۰ میکرون اندازه گیری شد.

جدول ۱. پارامترهای مورد استفاده در فرایند SPSS

پارامتر	مقدار
جریان پلاسما	۵۵۰ آمپر
ولتاژ پلاسما	۷۰ ولت
فاصله تفنگ تا قطعه	۵ سانتی متر
مقدار دبی پیش ماده	۴۰-۳۰ میلی لیتر بر دقیقه
غلظت پیش ماده	۱ مولار
	۰/۵ مولار
نوع پیش ماده	محلول سولفات آلومینیوم
فشار گاز افشانه ساز	۰/۵ بار
نوع گاز افشانه ساز	نیتروژن
فشار مخزن	۲ بار
گاز مخزن	آرگون
نوع تفنگ	F4MB
نوع پوشش میانی	MCrAlY (Amdry 963): ۷۰ میکرون
دمای پیش گرم	۵۰۰ درجه سلسیوس
فاصله شعاعی افشانه ساز تا مرکز شعله	۲۰ میلی متر
خنک کاری	توسط هوای فشرده
سرعت حرکت طولی تفنگ	۵۰۰ میلی متر بر ثانیه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- DTA پیش ماده ها

در شکل ۳، نتایج مربوط به آزمون DTA دو پیش ماده سولفات آلومینیوم با غلظت های ۰/۵ و ۱ مولار ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود پیک های دو نمونه به لحاظ دمای واکنش مشابهند. هر دو نمونه، آب فیزیکی خود را در دمای

پیش ماده از خروجی شعله از تفنگ است، می بایست از قیود و نگهدارنده هایی استفاده کرد که متناسب با هندسه تفنگ و افشانه ساز باشند. در این راستا، ابتدا یک نگهدارنده برای نگهداری افشانه ساز در نظر گرفته شد (جزء شماره ۱ شکل ۲) و سپس توسط یک پیچ رابط (جزء شماره ۷) به یک قید دیگر که به قسمت نگهدارنده آند تفنگ متصل شده بود (جزء شماره ۲)، تثبیت شد. پیچ رابط دارای انحنای ۱۰ درجه است و شیاری که در مرکز قید متصل به آندگیر ایجاد شده، قابلیت حرکت نگهدارنده افشانه ساز روی آن را (به منظور تنظیم فاصله شعاعی از محور شعله تفنگ) فراهم می کند؛ ضمن آنکه فاصله محوری نگهدارنده افشانه ساز به وسیله مهره تثبیت کننده آن به قید متصل به تفنگ (جزء شماره ۸)، قابل تغییر است.

جدول ۱ خلاصه پارامترهای پوشش دهی را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در این روش، با توجه به نزدیک تر بودن تفنگ پلاسما به نمونه نسبت به فرایند APS، برای جلوگیری از گرم شدن بیش از حد نمونه ها در حین پوشش دهی، پشت نمونه ها از طریق هوای فشرده خنک شد و دمای نمونه ها توسط دماسنج لیزری، اندازه گیری و در حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس کنترل شد [۹، ۱۲ و ۱۷].

قبل از انجام پوشش دهی، آزمون DTA برای دو پیش ماده به صورت محلول توسط دستگاه آنالیز حرارتی STA503 شرکت Bahr انجام شد. محاسبات در بازه دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس در بوتله آلومینایی و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه صورت گرفت.

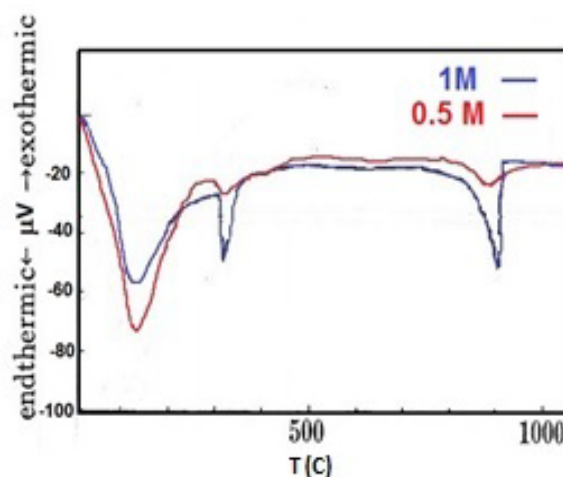
پس از پوشش دهی، به منظور شناسایی فازهای بلوری، آنالیز پراش پرتو ایکس روی هر دو نمونه پوشش داده شده با غلظت های مختلف با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW3020 مجهز به یک تولید کننده پرتو CuK_α با طول موج $1/542$ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. آنالیز پراش پرتوها از روی سطح پوشش نمونه ها صورت گرفت و اندازه گیری ها در محدوده ۸۰-۲۰ درجه با اندازه گام $0/04$ و زمان گام ۲ ثانیه لحاظ شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN مجهز به فیلانمان تنگستنی با ولتاژ بالا (۳۰-۱ کیلوولت)، برای بررسی ریزساختار پوشش های به دست آمده از دو پیش ماده، استفاده شد. در حین فرایند

ندارد و در مطالعات آتی که ارزیابی خواص مدنظر خواهد بود، اعمال لایه میانی با کیفیت مطلوب موردتوجه قرار خواهد گرفت. ضخامت پوشش آلومینا در هر دو نمونه به‌طور تقریبی در حدود ۱۸۰ میکرون است. بارزترین اختلاف در تصاویر مربوط به دو نمونه، حضور تخلخل بیشتر در پوشش آلومینای ایجادشده با غلظت کمتر پیش‌ماده (۰/۵ مولار) است؛ به‌طوری‌که ساختار پوشش پدیدآمده از پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، دارای تراکم ساختاری بیشتری است. همان‌طور که در شکل ۴ (ج) مشاهده می‌شود، ریزساختار پوشش آلومینای ایجادشده با پیش‌ماده رقیق‌تر (غلظت ۰/۵ مولار)، دارای ساختارها و شکل‌های متفاوتی از ذرات رسوب‌یافته است. در کنار مناطق چگال و مناطق متخلخل (ناپیوسته)، تعداد زیادی ذرات به‌شکل پوسته‌های کروی توخالی^۲ (پوسته‌های شکسته‌شده)^۳ با ابعاد کمتر از ۵ میکرون، تعداد کمی ذرات جامد کروی^۴ کوچک با ابعاد در حدود ۱ میکرون و همچنین ذرات با شکل نامنظم مشاهده می‌شوند؛ با این حال، مطابق شکل ۵ (ج)، مناطق چگال^۵ بخش بیشتری را در پوشش آلومینای پدیدآمده از پیش‌ماده غلیظ‌تر (غلظت ۱- مولار) تشکیل می‌دهند و با کاهش مناطق متخلخل (ناپیوسته)، حضور پوسته‌های شکسته‌شده به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد و تاحدودی ذرات کروی کوچک نسبت به آنچه که در ساختار-پوشش آلومینای ایجادشده با پیش‌ماده رقیق مشاهده شد (شکل ۴ ج)، افزایش می‌یابند. در توجیه این اختلاف در ریزساختار دو پوشش حاصل می‌بایست سازوکار رسوب‌گذاری در فرایند پوشش‌دهی به روش SPPS را مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار داد.

شکل ۶، طرحواره کلی از پدیده‌هایی که در حین فرایند پوشش‌دهی به روش SPPS رخ می‌دهد را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، یک قطره، هنگام ورود، بسته به مقدار حرارت منتقل‌شده به آن از سوی پلاسما، تمام یا برخی از فرایندهای زیر را متحمل می‌شود:

تبخیر حلال پیش‌ماده، شکستن (تجزیه) قطره، رسوب‌گذاری محلول پیش‌ماده، پیرولیز، تف‌جوشی^۶، ذوب و تبلور.

حدوداً ۱۵۰-۱۰۰ درجه سلسیوس طی یک واکنش گرماگیر^۱ از دست می‌دهند، در یک واکنش گرماگیر در بازه دمایی ۳۴۰-۳۰۰ درجه سلسیوس، با از دست دادن آب ساختاری، دی‌هیدراته می‌شوند و سپس یک واکنش گرماگیر دیگر در دمای حدود ۹۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد که می‌توان آن را به واکنش تجزیه سولفات آلومینیوم و تشکیل فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نسبت داد [۱۸]. البته مقادیر گرمای هرکدام از این واکنش‌ها برای دو پیش‌ماده، به‌طور نسبی متفاوت است؛ به‌طوری‌که برای پیش‌ماده با غلظت ۰/۵ مولار، احتمالاً به‌دلیل وجود آب فیزیکی بیشتر، پیک واکنش اول بلندتر است. همچنین پیک واکنش سوم (تجزیه سولفات آلومینیوم) برای پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، احتمالاً به‌دلیل باقی‌ماندن مقدار بیشتری از پیش‌ماده جامد نسبت به پیش‌ماده با غلظت ۰/۵ مولار، بلندتر است که نشان از آنتالپی بالاتر این واکنش دارد.



شکل ۳. نتایج آنالیز DTA پیش‌ماده‌های محلول سولفات آلومینیوم با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ مولار

۳-۲- ریزساختار پوشش‌های اعمال‌شده

شکل‌های ۴ و ۵، تصاویر SEM پوشش آلومینای اعمال‌شده به روش SPPS را با استفاده از پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۵ و ۱ مولار نشان می‌دهد. ضخامت لایه میانی در حدود ۵۰ میکرون است. بررسی‌های ساختاری و آنالیز فازی پوشش آلومینای تشکیل‌شده، حاکی است که پوشش میانی، تأثیری بر ویژگی‌های پوشش مذکور

⁴ Spherical Solid Particles

⁵ Dense Zone

⁶ Sintering

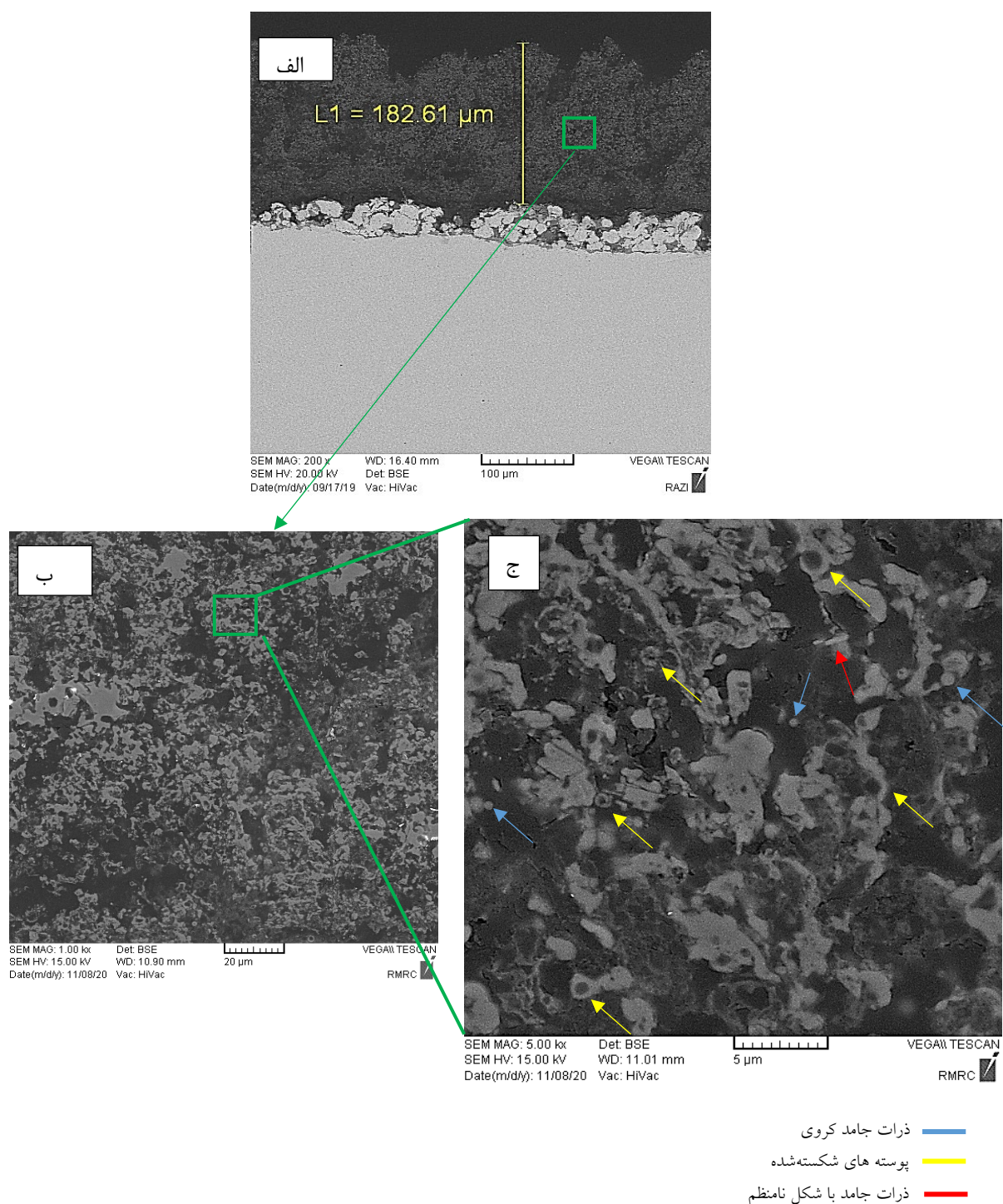
¹ Endothermic

² Hollow Spherical Shells

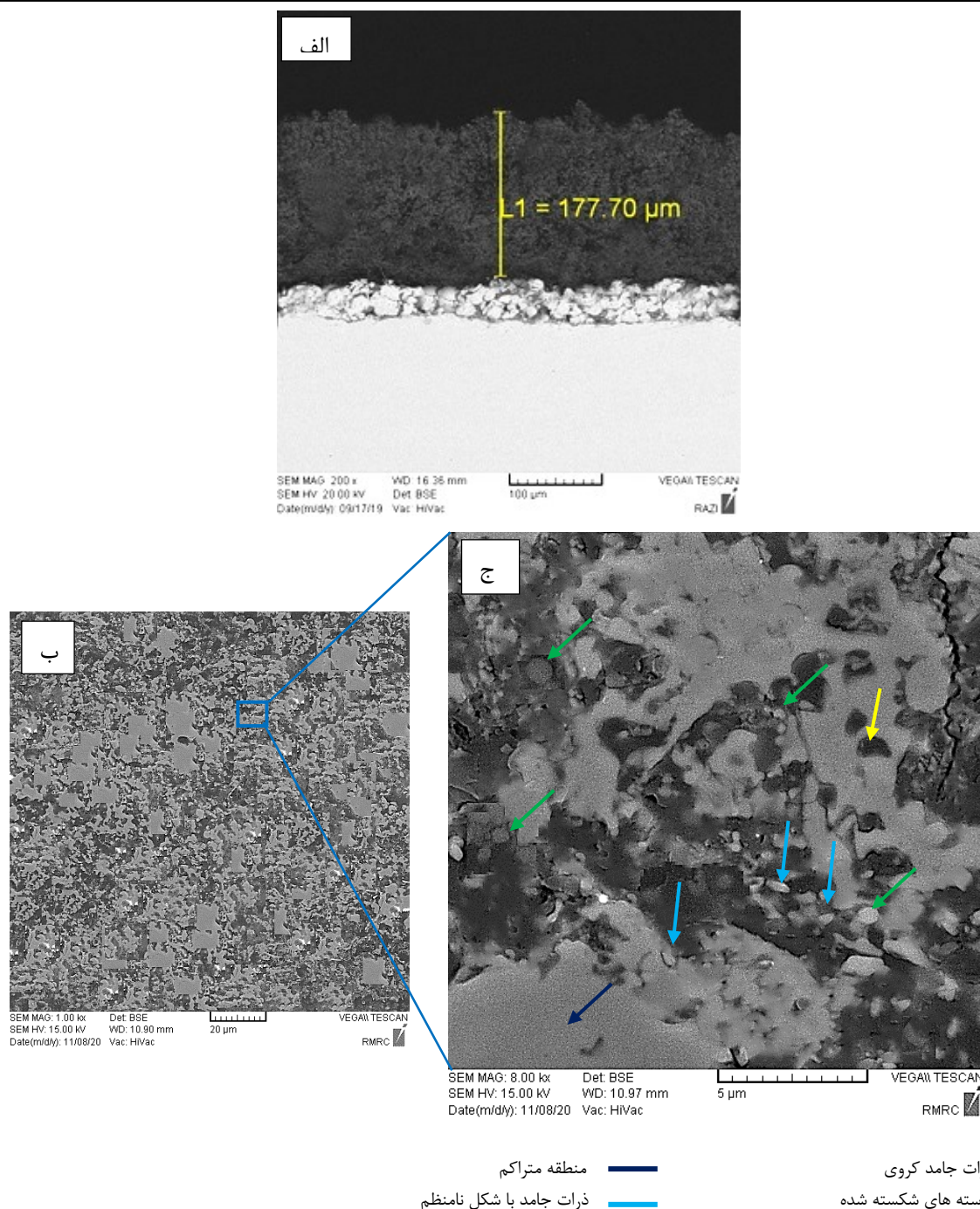
³ Fractured Shells

جدا از این موضوع، چن^۲ و همکارانش [۱۹]، تأثیر غلظت پیش‌ماده بر پدیده‌های رخ داده روی قطره‌های پیش‌ماده در حین پوشش‌دهی به روش SPPS و در ادامه تأثیر آن بر ریزساختار پوشش را بررسی کردند.

از آنجایی که فرایندهای شیمیایی و فیزیکی‌ای که یک قطره متحمل می‌شود، به گرمایی که دریافت می‌کند وابسته است، از این‌رو، شرایط رسوب‌دهی پوشش به‌طور مستقیم تابع پیشینه حرارتی آن است که خود وابسته به اندازه حرکت^۱ قطره و محل تزریق آن در شعله پلاسماست [۹].



شکل ۴. تصاویر SEM پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ مولار



شکل ۵. تصاویر SEM پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۱ مولار

رخ می‌دهد. پوسته‌های تشکیل‌شده، بسته به ضخامت پوسته، فشار بخار حلال تبخیرشده داخل پوسته و سایر پارامترها، ممکن است در اثر برخورد با زیرلایه در هنگام رسوب یافتن، دچار گسیختگی شوند و پوسته‌های شکسته‌شده را پدید آورند یا به‌صورت کره‌های توخالی روی زیرلایه رسوب کنند. بنابراین حضور چشمگیر پوسته‌های شکسته‌شده حبابی‌شکل^۲ در

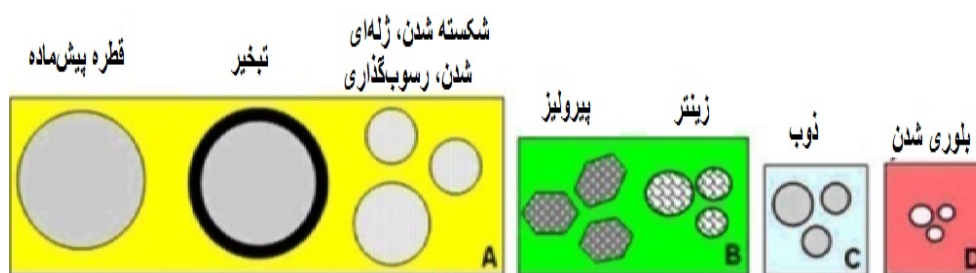
شکل ۶، مراحل رسوب‌گذاری قطره‌ها را حین پوشش‌دهی به روش SPPS برای پیش‌ماده‌های رقیق و غلیظ نشان می‌دهد. درمورد پیش‌ماده با غلظت کم، قطره‌های محلول پس از ورود به جت پلاسما، به قطره‌های کوچک‌تری تجزیه می‌شوند و پس از آن با تبخیر حلال و رسوب‌گذاری سطحی، مواجه خواهند شد. در ادامه، تشکیل پوسته^۱، حین رسوب‌گذاری

² Bubble-Like

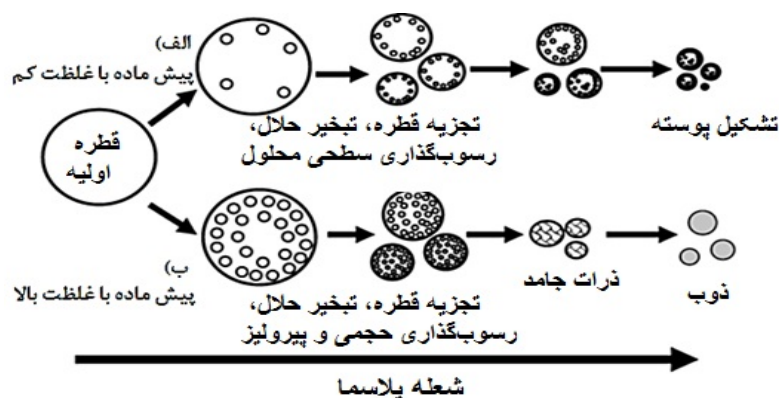
¹ Shell Formation

روی سطح زیرلایه رسوب یابند؛ از این رو، در پوشش آلومینای تشکیل شده با پیش ماده غلیظ تر (با غلظت ۱ مولار) نسبت به پیش ماده رقیق تر، ساختار متراکم تر، کاهش پوسته های شکسته شده و افزایش ذرات کروی جامد در ریزساختار این پوشش، می تواند به دلیل مذکور باشد. همچنین حضور ذرات اشکال نامنظم در ریزساختار هر دو پوشش را می توان به ذرات پیرولیز نشده یا شبه پیرولیز شده نسبت داد که به دلیل حضور برخی قطره ها در بخش خارجی شعله پلاسما و عدم تکمیل فرایندهای رسوب گذاری این قطره هاست.

ریزساختار پوشش آلومینای ایجاد شده با پیش ماده رقیق (غلظت ۰/۵ مولار) و تشکیل ساختار اسفنجی شکل^۱، به دلیل تبعیت از این سازوکار، دور از انتظار نیست. در مورد پیش ماده های غلیظ، باتوجه به شکل ۷، قطره های این پیش ماده پس از تجزیه به قطره های کوچک تر و تبخیر حلال، با رسوب گذاری حجمی مواجه می شوند که تشکیل ذرات چگال جامد را در پی خواهد داشت. در ادامه فرایند، این ذرات کروی جامد می توانند ذوب شده و در اثر برخورد با زیرلایه به شکل اسپلت درآمده یا اینکه به دلیل عدم وجود فرصت کافی، به شکل ذرات کروی جامد



شکل ۶. پدیده های رخ داده در حین رسوب گذاری در فرایند SPPS [۵]



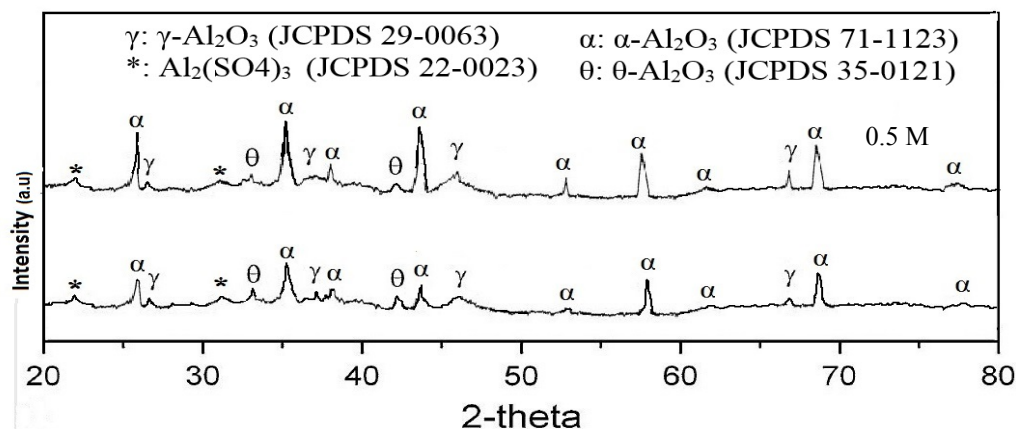
شکل ۷. طرحواره اثر غلظت پیش ماده بر تحول قطره در جت پلاسما [۷]

پوشش دهی است. پیک های فازهای مختلف آلومینا، از شدت چندان بالایی برخوردار نیستند، اما پیک فاز آلفا نسبت به بقیه فازها شدیدتر است که نشان دهنده حضور بیشتر این فاز در پوشش است. در کنار این پیک ها، پیک مربوط به فازهای پیرولیز نشده یا شبه پیرولیز شده سولفات آلومینیوم هم به طور بسیار نامحسوس قابل مشاهده است که نشان دهنده حضور درصد کمی از ذرات پیرولیز نشده در ساختار هر دو پوشش است.

۳-۳- طیف پراش پرتو ایکس

شکل ۸، نتایج آنالیز XRD پوشش آلومینای ایجاد شده به روش SPPS را با غلظت های مختلف پیش ماده نشان می دهد. نتایج XRD هر دو نمونه، تقریباً مشابه یکدیگر است و تفاوت چشمگیری در ترکیبات پدید آمده آن ها ملاحظه نمی شود. به طور کلی، حضور پیک های فازهای مختلف آلومینا، شامل آلفا، گاما و بتا در آنالیز XRD در هر دو پوشش، نشان دهنده طی شدن مراحل پیرولیز و بلوری شدن قطره های پیش ماده در شعله پلاسما حین

¹ Spongy-Like



شکل ۸. طیف‌های XRD پوشش آلومینای ایجادشده به روش SPPS با پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ و ۱ مولار

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

- Pawłowski, L., "The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 35, No. 3-4, (1988), 285-298. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90042-4)
- Li, C. J., Yang, G. J., Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, Vol. 260, No. 11-12, (2006), 1166-1172. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.006>
- Stahr, C. C., Saaro, S., Berger, L. M., Dubský, J., Neufuss, K., Herrmann, M., "Dependence of the stabilization of α -alumina on the spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16, No. 5-6, (2007), 822-830. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9107-7>
- McPherson, R., "On the formation of thermally sprayed alumina coatings", *Journal of Materials Science*, Vol. 15, No. 12, (1980), 3141-3149. <https://doi.org/10.1007/BF00550387>
- Niemi, K., Vuoristo, P., Mäntylä, T., Lugscheider, E., Knuuttila, J., Jungklaus, H., "Wear characteristics of oxide coatings deposited by plasma spraying, high power plasma spraying and detonation gun spraying", In *Advances of Thermal Science and Technology, Proceedings of The 8th National Thermal Spray Conference*, ASM International, Materials Park, Ohio, U.S., (1995), 645-650. <https://www.osti.gov/biblio/379581>
- Krishnan, R., Dash, S., Kesavamoorthy, R., Babu Rao, C. B., Tyagi, A. K., Raj, B., "Laser surface modification and characterization of air plasma sprayed alumina coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 8, (2006), 2791-2799. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.002>
- Jun, B. S., Lee, S. J., Messing, G. L., "Synthesis of nano-scaled α - Al_2O_3 particles by combustion spray pyrolysis", *Key Engineering Materials*, Vol. 317-318, (2006), 207-210. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.207>
- Jordan, E. H., Jiang, C., Gell, M., "The solution precursor plasma spray (SPPS) process: A review with energy considerations", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, No. 7, (2015), 1153-1165. <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0272-9>
- Gell, M., Jordan, E. H., Teicholz, M., Cetegen, B. M., Padture, N. P., Xie, L., Chen, D., Ma, X., Roth, J., "Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 17, No. 1, (2008), 124-135. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9141-5>
- Xie, L., Chen, D., Jordan, E. H., Ozturk, A., Wu, F., Ma, X., Cetegen, B. M., Gell, M., "Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 3-4, (2006), 1058-1064. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.020>
- Moreau, C., Bisson, J. F., Lima, R. S., Marple, B. R., "Diagnostics for advanced materials processing by plasma spraying", *Journal Pure and Applied Chemistry*, Vol. 77, No. 2, (2001), 443-462. <https://doi.org/10.1351/pac200577020443>

- تجهیزات طراحی و ساخته‌شده به روش مهندسی معکوس برای پوشش‌دهی به روش SPPS در آزمون عملکردی خود موفق ظاهر شدند؛ به‌طوری‌که با استفاده از پیش‌ماده‌های سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ و ۱ مولار، پوشش آلومینا به ضخامت حدود ۱۸۰ میکرون روی سطح زیرلایه تشکیل شد.
- ساختار پوشش آلومینای حاصل از پیش‌ماده سولفات آلومینیوم با غلظت ۰/۵ مولار نسبت به همان پیش‌ماده با غلظت ۱ مولار، دارای تخلخل بیشتری بود و تعداد زیادی پوسته‌های شکسته‌شده حبابی شکل در ریزساختار آن مشاهده شد؛ درحالی‌که ساختار پوشش به‌دست‌آمده از پیش‌ماده غلیظ‌تر، متراکم‌تر بود و پوسته‌های شکسته‌شده کمتر و ذرات کروی جامد بیشتری در ریزساختار آن ملاحظه شد که علت آن مربوط به تأثیر غلظت پیش‌ماده بر ریزساختار پوشش بود.
- آنالیز XRD هر دو پوشش، تفاوت چندانی با یکدیگر نداشتند و فاز غالب در ریزساختار هر دو پوشش، آلومینای آلفا بود.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از مسئولین شرکت اطلس توربین پارس به‌دلیل زحمات بی‌شائبه برای در اختیار قرار دادن تجهیزات پیشبرد این کار پژوهشی، تشکر و قدردانی می‌کنند.

16. Xu, P., Coyle, T. W., Pershin, L., Mostaghimi, J., "Fabrication of micro-/nano-structured superhydrophobic ceramic coating with reversible wettability via a novel solution precursor vacuum plasma spray process", *Materials & Design*, Vol. 160, (2018), 974-984. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.015>
17. Jadhav, A., Padture, N. P., Wu, F., Jordan, E. H., Gell, M., "Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 405, No. 1-2, (2005), 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.023>
18. Çilgi, G., Cetişli, H., "Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 98, No. 3, (2009), 855-861. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0389-5>
19. Chen, D., Jordan, E. H., Gell, M., "Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, No. 10, (2008), 2132-2138. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.077>
12. Ma, X., Wu, F., Roth, J., Gell, M., Jordan, E. H., "Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 7, (2006), 4447-4452. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.095>
13. Chen, D., Jordan, E. H., Renfro, M. W., Gell, M., "Dy: YAG phosphor coating using the solution precursor plasma spray process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, No. 1, (2009), 268-271. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02846.x>
14. Puranen, J., Laakso, J., Kylmälahti, M., Vuoristo, P., "Characterization of high-velocity solution precursor flame-sprayed manganese cobalt oxide spinel coatings for metallic SOFC interconnectors", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 22, No. 5, (2013), 622-630. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9922-y>
15. Candidato Jr, R. T., Sokółowski, P., Pawłowski, L., Denoirjean, A., "Preliminary study of hydroxyapatite coatings synthesis using solution precursor plasma spraying", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 277, (2015) 242-250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.046>



Original Research Article - Extended Abstract

Investigation of the Microstructure and Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ CompositesSiamak Alipour ^{1*}, Mohammad Maleki Shahraki ², Javad Kolivandzadeh ³¹ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran³ M. Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, East Azerbaijan, Iran*Corresponding Author's Email: s.alipour@maragheh.ac.ir (S. Alipour)**Paper History:**

Received: 2021-08-02

Revised in revised form: 2021-08-27

Scientific Accepted: 2021-09-14

Keywords:Composite,
CaCu₃Ti₄O₁₂,
Dielectric Properties,
Polyvinyl Alcohol

Abstract The current study aims to investigate the microstructural and dielectric properties of the composite based on Polyvinyl alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO-PVA) containing 0, 10, 30, and 70 wt % ceramic phase as the dielectric promoter. To this end, CCTO particles were first prepared by calcination of CuO, TiO₂, and CaCO₃ mixture at 1000 °C to fabricate the composite. Then, solutions with adequate amounts of PVA in water were provided, and the CCTO was added to solutions considering the composite weight percentage. Finally, the mixtures were dried at 60 °C. The X-Ray Diffraction (XRD) results of the powder indicated that upon increasing the amount of CCTO considerably, the semi-crystal peak height of the PVA would decrease. In addition, according to Scanning Electron Microscopy (SEM), the CCTO particles were dispersed preferably well in the polymeric phase. Dielectric properties were measured at 1 KHz, and the findings revealed that the dielectric constant and dissipation factors of the CCTO were measured as 1360 and 0.04, respectively. Moreover, these parameters of the PVA were obtained as 4 and 0.15, respectively. Increasing the CCTO weight percent of composites from zero to 70 % would increase the dielectric constant from 4 to 68 and reduce the dissipation factor from 0.17 to 0.04. The comparison of the dielectric constants with the results from different models indicated that the composite behavior was in good agreement with the logarithm model output.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185>URL: https://www.jamt.ir/article_150623.html**1. INTRODUCTION**

Rapid progress in the storage of the electrical energy, miniaturization of electronic devices, and development of the microelectronics industry has led to a surge in demand for dielectric materials characterized by a huge dielectric constant and dissipation factor less than 0.1 [1]. In recent years, CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) has been introduced as a non-ferroelectric ceramic with unique properties such as high dielectric constant and stability [2]. However, it has some notable drawbacks namely its brittleness, fragility, and low malleability [3]. In order to mitigate them, synthesis of the CCTO composite and a polymer such as thermoplastic polyurethane was reported in [4]. Polyvinyl Alcohol (PVA), as a polar and flexible polymer with proper properties can be used to build composites. The main objective of this study was to fabricate thick-layered composites based on CCTO-PVA through the aqueous solution method and investigate its microstructural and dielectric properties in the frequency range up to 1 MHz. To this end, different models were studied to evaluate the dielectric behavior of the composite.

2. MATERIALS AND METHODS

In order to synthesize the CCTO, some particles including copper oxide (Aldridge, 99.99 %), titanium

oxide (Aldridge, 99.99 %), and calcium carbonate (Merck, 99.5 %) were used. Based on CaCu₃Ti₄O₁₂ stoichiometry, the raw materials were added to a zirconia ball-mill and agitated for three hours at the rotation speed of 150 rpm in an ethanol environment. Followed by drying, powder calcination was conducted at 1000 °C for 12 hours. Then, predetermined amount of CCTO was added to an aqueous solution containing PVA and mixed at 60 °C. Finally, the solution was dried at 60 °C to provide a thick composite film. The sample surfaces were covered with Ag paste to provide a connection between the composites and electrodes. Next, the samples were dried at 60 °C for 60 minutes. Dielectric properties were measured at ambient temperature using impedance Analyzer (Agilent HP model 4291) in the frequency range of 100 Hz to 1 MHz.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 demonstrates the XRD pattern of a powder mixture of ceramic raw materials followed by calcination at 1000 °C. This pattern is compatible with the standard card of 2188-075-01, corresponding to the CCTO with cubic structure and IM3 space group. The SEM image of the CCTO particles in Figure 1 shows that these particles are smaller than 2 microns in size; however, the particles in some areas are partially sintered, thus forming larger clusters.

Please cite this article as: Alipour, S., Maleki Shahraki, M., Kolivandzadeh, J., "Investigation of the microstructure and dielectric properties of polyvinyl alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ composites", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 13-22. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185>).



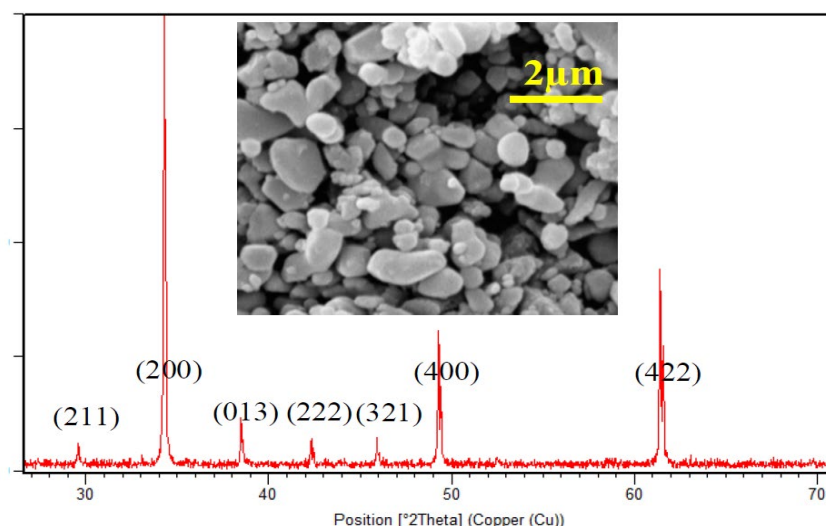


Figure 1. CCTO particles XRD pattern and XRD images

The XRD pattern of pure PVA and different PVA-CCTO composite samples are presented in Figure 2. A wide peak with a high intensity at a diffraction angle of 20° is observed in the XRD pattern of the PVA. This PVA diffraction behavior is attributed to the semi-crystalline nature of this polymer which has a higher amorphous phase. The specified peak corresponds to pages (101). The crystalline phase observed in the PVA, which is an organic substance, results from the

intermolecular hydrogen bonds between the hydroxyl groups and PVA chains [5, 6]. According to the data shown in Figure 2, upon adding the CCTO particles to the composite, the main peaks of this phase will appear. On the contrary, upon adding the ceramic phase, the peaks of this phase will augment, and the intensity of PVA peaks will decrease until the PVA phase is invisible in the sample containing 70 % CCTO particles.

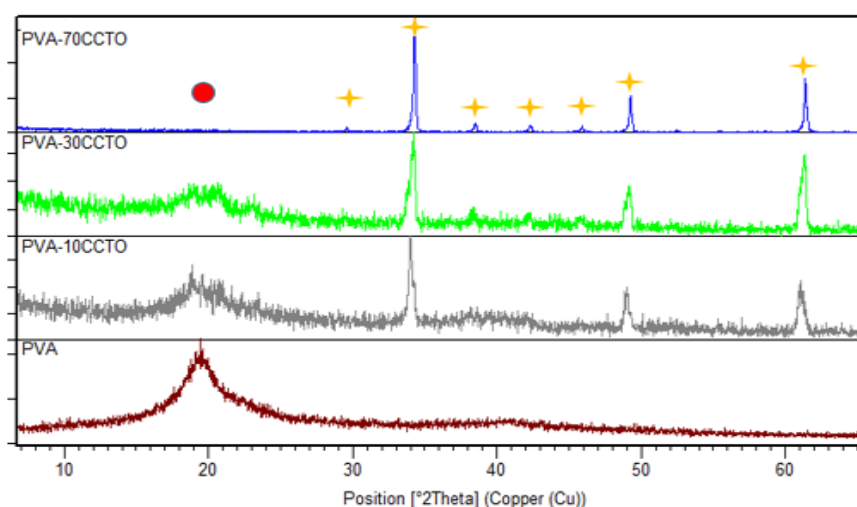


Figure 2. XRD patterns of neat PVA and composite

Figure 3a shows the dielectric properties of the CCTO tablets followed by sintering at 1000°C . The dielectric constant, first, decreases upon increasing the frequency to 10^4 Hz and then stabilizes. Of note, at frequencies higher than 10^5 Hz, the dielectric constant decreases again. As a criterion for comparison, the dielectric constant of the bulk CCTO at the frequency of 1 kHz is equal to 1360, and the dissipation factor is equal to 0.045. The dielectric constant versus frequency for pure PVA and composites are demonstrated in Figure 3b. According to this figure, the dielectric constant value for pure PVA is small. For instance, at the frequency of 1 kHz, this constant value is equal to 4. Moreover, its variations with frequency are negligible. As a matter of

fact, the dielectric constant value of pure PVA at the frequency of 1 MHz is very low, i.e., about 4, indicating that the mechanisms active in creating the dielectric constant of this polymer are definitely the mechanism of electron polarization, and other mechanisms such as space charge, ionic or permanent dipole are not active in this regard [7]. The obtained results indicated that addition of CCTO made the dielectric constant curve to shift to higher values at all frequencies. Moreover, the dielectric constant did not change significantly with frequency variations. Further, addition of CCTV improved the composite dielectric constant value from 4 (pure PVA) to 68 (PVA-70 wt % CCTO).

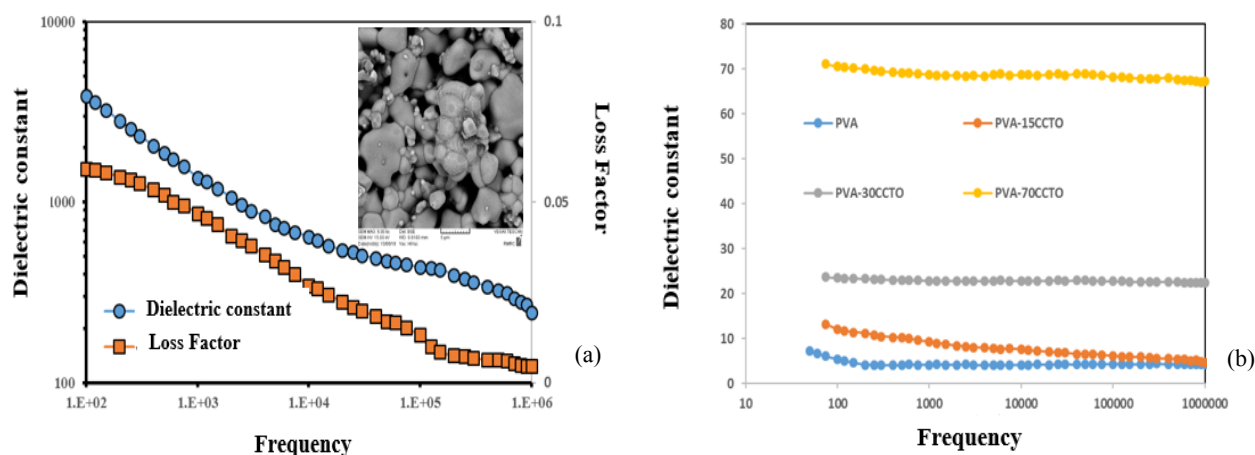


Figure 3. a) CCTO dielectric constant versus frequency, b) PVA and composites dielectric constant versus frequency

A number of mathematical equations such as logarithmic, Maxwell and Wanger, and EMT models have been proposed so far to predict the dielectric behavior of ceramic-polymer composites. These equations are used for modeling, making a comparison with the experimental data, and predicting the dielectric behavior of the PVA-CCTO composites. The results also revealed that the logarithmic model was more consistent with the laboratory results, which was in agreement with the reported results of other groups [6, 8, 9].

4. CONCLUSION

CCTO-PVA composites were fabricated as a thick flexible layer through simple solution casting. CCTO particles and pure PVA had dielectric constant values of about 1360 and 4, respectively. With an increase in the weight percentage of the CCTO particles, the composite dielectric constant improved. On the contrary, the dielectric constant values of composites remained unchanged in the frequency range of 1 kHz to 1 MHz. The dielectric behavior of the composites corresponded well with the logarithmic mathematical model.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the University of Maragheh for financially supporting the project.

REFERENCES

1. Yao, Z., Song, Z., Hao, H., Yu, Z., Cao, M., Zhang, S., Lanagan, M. T., Liu, H., "Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances", *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 20, (2017), 1-15. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
2. Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., Singh, N. B., "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 60, No. 2, (2014), 15-62. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrw.2014.04.001>
3. Maleki Shahraki, M., Daeijavad, H., Emami, A. H., Abdollahi, M., Karimi, A., "An engineering design based on nano/micro-sized composite for $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials and its dielectric and non-Ohmic properties", *Ceramics International*, Vol. 45, (2019), 21676-21683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.166>
4. Variar, L., Muralidharan, M. N., Narayanankutty, S. K., Ansari, S., "High dielectric constant, flexible and easy-processable calcium copper titanate/thermoplastic polyurethane (CCTO/TPU) composites through simple casting method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 5908-5919. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05311-z>
5. Rao, J. K., Raizada, A., Ganguly, D., Mankad, M. M., Satyanarayana, S. V., Madhu, G. M., "Investigation of structural and electrical properties of novel CuO -PVA nanocomposite films", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, (2015), 7064-7074. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9261-0>
6. Choudhary, S., Sengwa, P. R. J., "Structural characterization of hydrophilic polymer blends/montmorillonite clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 16, (2014), 40617. <https://doi.org/10.1002/app.40617>
7. Jiang, S., Jin, L., Hou, H., Zhang, L., "Polymer-based nanocomposites with high dielectric permittivity", *Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications*, Elsevier Publication, (2019), 201-243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00008-1>
8. Xiang, F., Wang, H., Yao, X., "Preparation and dielectric properties of bismuth-based dielectric/PTFE microwave composites", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 10, (2006), 1999-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.048>
9. Carvalho Araújo, M., Costa, C. M., Lanceros-Méndez, S., "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 387, (2014), 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.005>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی ریزساختار و خواص دی‌الکتریک چندسازه‌های پلی‌وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم

سیامک علیپور^{۱*}، محمد مالکی شهرکی^۲، جواد کولیوندزاده^۳^۱ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۵/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۶/۰۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

چندسازه،

تیتانات مس کلسیم،

خواص دی‌الکتریک،

پلی‌وینیل الکل

چکیده در این پژوهش، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک چندسازه پلی‌وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم (CCTO-PVA)، با درصدهای وزنی صفر، ۱۰، ۳۰ و ۷۰ فاز سرامیکی به‌عنوان افزایش‌دهنده خواص دی‌الکتریک بررسی شد. برای تهیه چندسازه، نخست، ذرات CCTO از تکلیس مخلوط مواد اولیه اکسیدهای مس و تیتانیم و کربنات کلسیم، در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به‌دست آمد. سپس محلول‌هایی با مقادیر مناسبی از PVA در آب تهیه و ذرات CCTO براساس درصد وزنی چندسازه به آن‌ها اضافه شد. در انتها، مخلوط در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که با افزایش میزان فاز CCTO در چندسازه‌ها، از ارتفاع قله نیمه‌بلوری PVA به‌شدت کاسته می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمایانگر آن بود که ذرات CCTO به‌خوبی در فاز پلیمری پراکنده شده‌اند. از بررسی نتایج خواص دی‌الکتریک اندازه‌گیری‌شده مشخص شد که برای ذرات CCTO، ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف در بسامد یک کیلوهرتز، به‌ترتیب، حدود ۱۳۶۰ و ۰/۰۴ است، درحالی‌که این پارامترها برای PVA، به‌ترتیب، ۴ و ۰/۱۵ است. با افزایش مقدار فاز سرامیکی در چندسازه از صفر به ۷۰ درصد وزنی، ثابت دی‌الکتریک از ۴ به ۶۸ افزایش و فاکتور اتلاف از ۰/۱۷ به ۰/۰۴ کاهش یافت. مقایسه رفتار خواص دی‌الکتریک با نتایج مدل‌های پیش‌بینی‌کننده، آشکار کرد که رفتار چندسازه با مدل لگاریتمی بیشتر همخوانی دارد.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297036.1185> URL: https://www.jamt.ir/article_150623.html

۱- مقدمه

و جذب انرژی بالا بوده و در مقابل تغییرات دما و ولتاژ پایدار باشند [۳]. مواد سرامیکی فروالکتریک، از قبیل تیتانات باریم^۱ و مشتقات آن، ثابت دی‌الکتریک بالاتر از ۱۰۰۰ را نشان می‌دهند و می‌توانند به‌منزله مواد با ضریب گذردهی بالا، در کاربردهای مختلف استفاده شوند [۴-۵]. تیتانات مس کلسیم^۲ (CCTO)، به‌عنوان ماده جدید غیرفروالکتریک با ضریب گذردهی بالا معرفی شده است که در منابع، ثابت دی‌الکتریک حدود ۱۰^۳ تا ۱۰^۶، برای آن گزارش شده است و از ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن، پایداری خواص دی‌الکتریک در محدوده وسیعی از بسامد و

با درنظر گرفتن نیاز امروزی به ذخیره‌سازی انرژی الکتتریکی و سرعت پیشرفت در صنعت میکروالکترونیک، کاربرد مواد دی‌الکتریک با ثابت دی‌الکتریک یا ضریب گذردهی بالا در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی و مینیاتورسازی لوازم الکترونیک، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است [۱-۲]. به‌منظور کاربرد تجاری مواد با ضریب گذردهی بالا، این مواد باید دارای ثابت دی‌الکتریک بالا، فاکتور اتلاف پایین‌تر از ۰/۱

^۱ BaTiO₃^۲ CaCu₃Ti₄O₁₂

*عهده دار مکاتبات: سیامک علیپور

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، تلفن: ۰۴۱-۳۷۲۷۸۰۰۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۷۲۷۶۰۶۰

پیام‌نگار: s.alipour@maragheh.ac.ir

محدوده گیگاهرتز را بررسی کردند. اما پژوهشی درباره خواص دی الکتریک این مواد تا محدوده بسامد مگاهرتز وجود ندارد. بنابراین، هدف این پژوهش، ساخت چندسازه های لایه ای ضخیم برپایه CCTO-PVA، به روش محلول آبی و بررسی ریزساختار و خواص دی الکتریک آن ها تا محدوده بسامد یک مگاهرتز است. علاوه بر این، مدل های مختلف برای توجیه رفتار دی الکتریک چندسازه ها بررسی شده اند.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، چندسازه های CCTO-PVA با صفر، ۱۰، ۳۰ و ۷۰ درصد وزنی فاز سرامیکی $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ برای مطالعه انتخاب شدند و براساس درصد وزنی فاز سرامیکی، برای شناسایی هر نمونه، از کد CCTO wt % PVA استفاده شد. ابتدا برای ساخت ذرات CCTO، مواد اولیه این اکسید، شامل اکسید مس (آلدریچ، ۹۹/۹۹ درصد)، اکسید تیتانیم (آلدریچ، ۹۹/۹۹ درصد) و کربنات کلسیم (مرک، ۹۹/۵ درصد)، براساس استوکیومتری $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ، وزن شدند و سپس در درون آسیاب سیاره ای، به مدت ۳ ساعت، با سرعت چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه در محیط اتانول آسیاب شدند. جنس محفظه آسیاب و گلوله ها، زیرکونیایی بود و نسبت گلوله به پودر ۵ انتخاب شد. پس از خشک کردن کامل، برای یکنواخت کردن توزیع افزودنی ها در تمام حجم مخلوط، دوباره عمل مخلوط سازی توسط هاون دستی آلومینایی به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. مخلوط پودری به دست آمده در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، همراه آسیاب میانی، به منظور تشکیل فاز CCTO تکلیس شد. در ادامه، برای ساخت چندسازه های CCTO/PVA، پس از توزین PVA با فرمول بندی $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ مورد نیاز، این ماده به همراه مقداری آب در بشر قرار داده شد و به کمک همزن و حرارت دهی، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به دلیل ماهیت قطبی اش، کاملاً در آب حل شد. پس از آن، با توجه به درصد وزنی هر چندسازه، مقدار وزن شده CCTO اضافه شد. سپس، این محلول روی شیشه ساعتی ریخته و اجازه داده شد در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مرور خشک شود و تمام آب خارج شد و فیلم ضخیمی از چندسازه تشکیل شود.

شناسایی فازهای موجود با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) (مدل Philips-PW710) و طیف $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج

دماست [۶]. علاوه بر این، رفتار غیراهمی قابل توجهی نیز برای این ماده گزارش شده است [۷]. اما از معایب این ماده دی الکتریک، وابستگی خواص به فرایند ساخت، فاکتور اتلاف بالا، جذب انرژی پایین، ترد و شکننده بودن و شکل ناپذیری آن در موقعیت های مختلف مدارات الکترونیک است [۸]. در حال حاضر، مطالعات پژوهشگران در زمینه بهبود معایب ذکر شده برای کاربردهای تجاری CCTO، با استفاده از روش های مختلفی نظیر آلایدن با مواد مناسب، استفاده از روش های جدید فرایند ساخت و غیره است [۹]. چندسازه^۱ کردن ماده سرامیکی دی الکتریک با پلیمر، یکی از مناسب ترین راه حل ها برای بهبود معایب CCTO است [۱۰]. پلیمرها عموماً دارای ثابت دی الکتریک و فاکتور اتلاف پایین، مقاومت الکتریکی بالا، مقاومت در برابر محیط شیمیایی و فرایند شکل دهی ساده هستند. پژوهش های مختلفی از چندسازه کردن CCTO با مواد پلیمری مختلف از قبیل پلی وینیلیدن فلوراید، پلی تترافلورو اتیلن، پلی یورتان ترموپلاستیک و نایلون گزارش شده و خواص دی الکتریک متنوعی بررسی شده است [۱۱-۱۴]. همچنین، تأثیر استفاده از نانوذرات CCTO در ساخت چندسازه بررسی شده [۱۵] و حتی از گرافن برای بهبود خواص استفاده شده است [۱۶]. با وجود این پژوهش ها، هنوز سازوکار دقیق رفتار دی الکتریک این چندسازه ها مشخص نیست و علاوه بر این، هیچ کدام از این چندسازه ها انعطاف پذیر نیستند [۱۷].

در میان پلیمرها، پلی وینیل الکل^۲ (PVA)، پلیمری قطبی و انعطاف پذیر است که به دلیل انحلال در آب، به سادگی می توان از این پلیمر برای ساخت چندسازه های سرامیک - پلیمر استفاده کرد. همچنین، به دلیل جذب انرژی بالا، پایداری قابل ملاحظه خواص دی الکتریک در برابر میدان الکتریکی اعمالی و توانایی بالا در ذخیره سازی بار، از PVA می توان برای ساخت چندسازه هایی استفاده کرد که در میکروالکترونیک کاربرد دارند [۱۸]. بر این اساس، پژوهشگران، چندسازه های $\text{BaTiO}_3/\text{PVA}$ و PVA/TiO_2 را مطالعه کردند [۱۹-۲۰]. از این رو، به نظر می رسد که PVA گزینه مناسبی برای ساخت چندسازه پلیمر - CCTO است. گراسا و همکاران [۱۸]، خواص دی الکتریک چندسازه پلی وینیل الکل - تیتانات مس کلسیم (CCTO-PVA) در

³ X-Ray Diffraction

¹ Composite

² Polyvinyl Alcohol

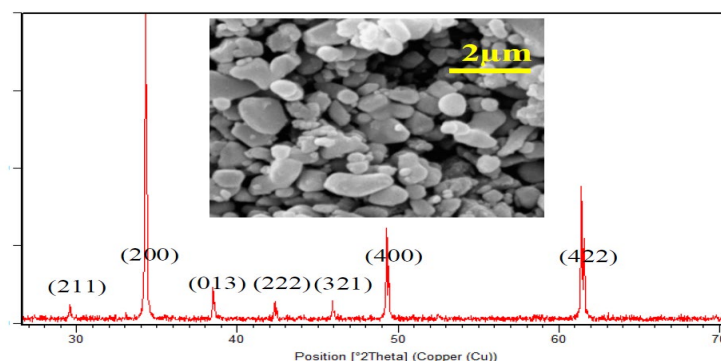
به CCTO با ساختار مکعبی، با گروه فضایی IM3 همخوانی دارد و هیچ‌گونه فاز ثانویه یا مواد اولیه واکنش نیافته در محدوده دقت دستگاه، قابل شناسایی نیست. تصویر SEM ذرات تشکیل شده CCTO در شکل ۱ نشان می‌دهد که اندازه این ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرومتر است، هرچند در برخی نواحی، ذرات به صورت جزئی سیتر شده و خوشه‌های بزرگ‌تری را تشکیل داده‌اند. با توجه به نتایج ذکر شده، به نظر می‌رسد که ناخالصی ورودی زیرکونیا در حین تکلیس، به صورت محلول جامد، وارد ذرات CCTO شده است.

الگوی XRD نمونه‌های PVA خالص و چندسازه‌های مختلف PVA-CCTO در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در الگوی XRD از PVA، یک قله پهن با شدت زیاد در زاویه پراش ۲۰ درجه مشاهده می‌شود. این رفتار پراش PVA مربوط به ماهیت نیمه‌بلوری این پلیمر است که میزان فاز آمورف آن بیشتر است. قله مشخص شده مربوط به صفحات (۱۰۱) است. فاز بلوری مشاهده شده در PVA که ماده‌ای آلی است، ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی میان گروه‌های هیدروکسیل و زنجیره‌های PVA است [۲۱-۲۲]. براساس شکل ۲، با افزودن ذرات CCTO به چندسازه، قله‌های اصلی این فاز پدیدار می‌شوند و با افزایش میزان فاز سرامیکی، شدت قله‌های این فاز افزایش و از شدت قله PVA کاسته می‌شود تا این‌که در نمونه حاوی ۷۰ درصد ذرات CCTO، اثری از فاز PVA دیده نمی‌شود. این پدیده می‌تواند ناشی از کاهش حالت بلوری فاز PVA به دلیل ایجاد پیوند ذرات CCTO با گروه‌های هیدروکسیل و قطع اتصال این گروه‌ها با زنجیره‌های PVA باشد [۲۱].

۱/۷۸۹۰۱ انگستروم انجام شد. از آنالیز طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی^۱ (ICP) به منظور بررسی میزان ورودی ناخالصی زیرکونیا در مخلوط پودری اکسیدی استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN)، ریخت‌شناسی و ریزساختار نمونه‌ها بررسی شد. برای اندازه‌گیری خواص الکتریکی، دو سطح چندسازه‌ها با استفاده از چسب نقره پوشانده شدند. برای ایجاد اتصال بین چندسازه و الکترود، قرص‌ها تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۶۰ دقیقه در آون حرارت داده شدند. خواص دی‌الکتریک، در دمای محیط، در محدوده بسامد ۱۰۰ تا یک مگاهرتز، با استفاده از دستگاه امپدانس آنالیزر^۳ (مدل Agilent HP 4291) اندازه‌گیری شد. سپس منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف، بر حسب بسامد، رسم شدند. برای به دست آوردن اطلاعاتی از خواص دی‌الکتریک ذرات سرامیکی و مدل‌سازی خواص دی‌الکتریک چندسازه‌ها، پودرهای CCTO به دست آمده، پس از گرانول‌سازی و فشردن با فشار ۱۰۰ مگاپاسکال، در قالبی فلزی به شکل قرص خام ساخته شدند. خواص الکتریکی این قرص خام را به دلیل ماهیت متخلخل و عدم استحکامش نمی‌توان اندازه گرفت. بنابراین، این قرص درون کوره در دمای تکلیس ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت پخته شد تا کمترین تأثیر را در خواص الکتریکی ذرات CCTO داشته باشد.

۳- نتایج و بحث

میزان ناخالصی زیرکونیای ورودی از فرایند آسیاب در مخلوط پودری، براساس آزمایش ICP، در حدود ۳۸۰ PPM بوده است. در شکل ۱، الگوی XRD مخلوط پودری مواد اولیه سرامیکی، پس از تکلیس، در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس ارائه شده است. این الگو با کارت استاندارد ۲۱۸۸-۰۷۵-۰۱، مربوط

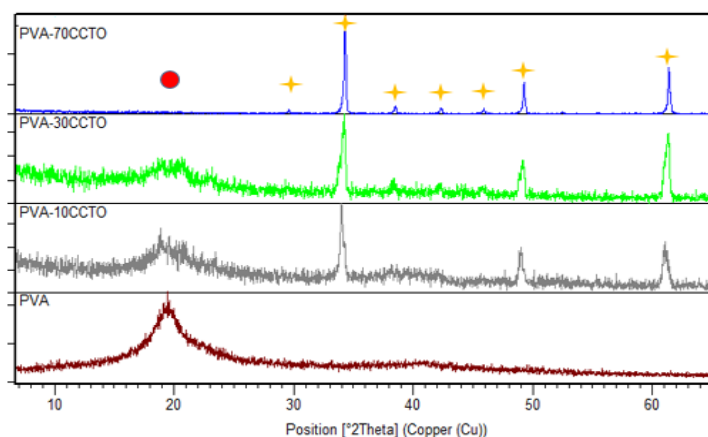


شکل ۱. الگوی XRD ذرات CCTO (تصویر SEM ذرات CCTO)

³ Impedance Analyzer

¹ Inductively Coupled Plasma

² Scanning Electron Microscope

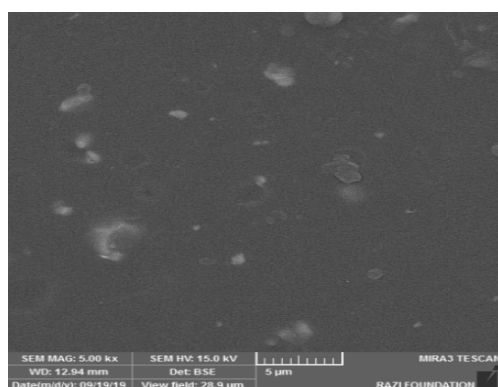


شکل ۲. الگوی XRD نمونه‌های (الف) PVA؛ (ب) PVA-10CCTO؛ (ج) PVA-30CCTO و (د) PVA-70CCTO (ستاره: CCTO و دایره: PVA)

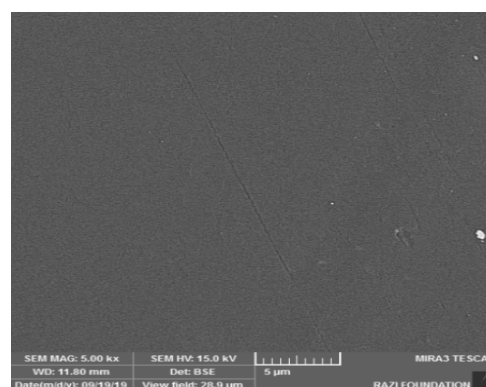
آورد. همان‌طور که دیده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک، در ابتدا، با افزایش بسامد تا 10^4 هرتز کاهش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود و در بسامدهای بالاتر از 10^5 هرتز، ثابت دی‌الکتریک مجدداً با بسامد کاهش می‌یابد. ثابت دی‌الکتریک ماده توده‌ای^۱ CCTO در بسامد یک کیلوهرتز برابر با ۱۳۶۰ است، درحالی‌که با توجه به نمودار فاکتور اتلاف بر حسب بسامد در شکل ۴، فاکتور اتلاف متناظر برابر با ۰/۰۴۵ است. بنابراین، می‌توان معیاری از مقدار ثابت دی‌الکتریک ذرات CCTO را به‌دست آورد.

در شکل ۳، تصاویر SEM از PVA خالص و چندسازه‌های مختلف ارائه شده است. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، در نمونه‌های چندسازه‌ای، ذرات فاز CCTO مشاهده می‌شوند و با افزایش مقدار آن‌ها، ذرات CCTO بیشتری نیز در فاز زمینه مشاهده می‌شوند.

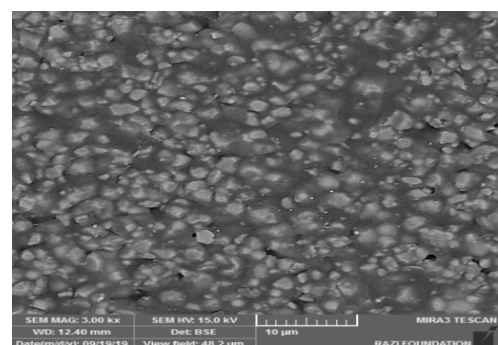
شکل ۴، خواص دی‌الکتریک قرص CCTO پخت‌شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس را نمایش می‌دهد که بدین‌وسیله می‌توان معیاری را از خواص دی‌الکتریک ذرات CCTO به‌دست



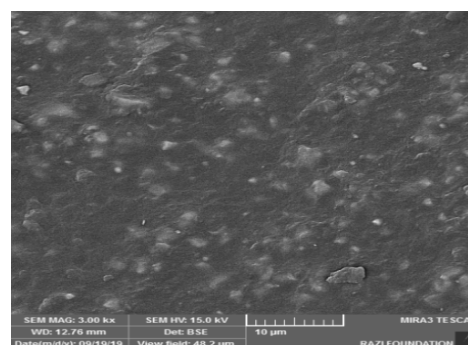
(ب)



(الف)



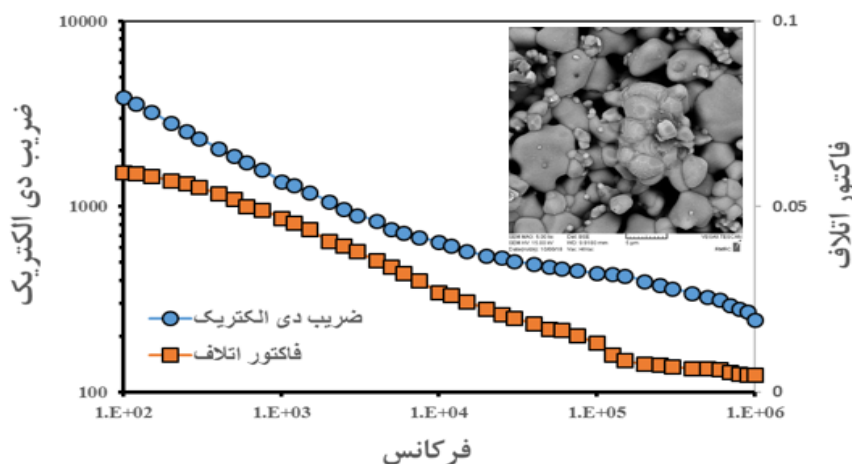
(د)



(ج)

شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های (الف) PVA؛ (ب) PVA-10CCTO؛ (ج) PVA-30CCTO و (د) PVA-70CCTO

¹ Bulk



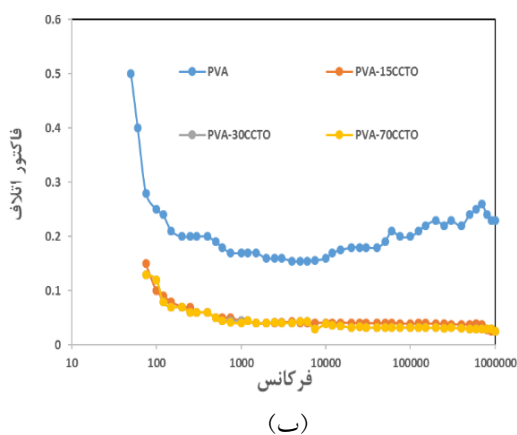
شکل ۴. ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف بر حسب بسامد قرص سینترشده CCTO (تصویر SEM قرص سینترشده درون شکل)

مقادیر بالاتر می‌شود. علاوه بر این، تغییرات ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌ها نیز با تغییر بسامد تغییر نمی‌کند.

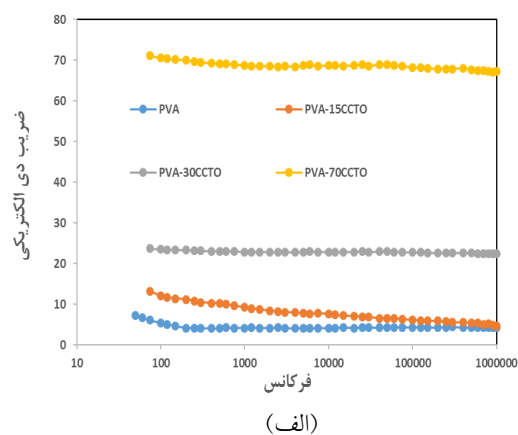
در شکل ۵-ب، مقدار فاکتور اتلاف بر حسب میزان درصد وزنی CCTO ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک از مقدار ۰/۱۷ در PVA خالص به مقدار ۰/۰۴ در نمونه حاوی ۷۰ درصد CCTO می‌رسد. البته، باید مدل مناسبی برای توجیه رفتار ذرات CCTO در زمینه PVA ارائه شود. اما نکته مهم این است که ثابت دی‌الکتریک، حدود ۱۶ برابر افزایش یافته است. با بررسی مقدار ثابت دی‌الکتریک در بسامد یک کیلوهرتز با سایر مواد پلیمری که با CCTO چندسازه شده‌اند و در جدول ۱ ارائه شده است، می‌توان نتیجه گرفت که این مقدار مناسب است [۱۴-۱۲].

در شکل ۵-الف، ثابت دی‌الکتریک بر حسب بسامد، برای نمونه‌های PVA خالص و سایر چندسازه‌ها ارائه شده است. براساس این شکل، مقدار ثابت دی‌الکتریک PVA خالص، کم است و برای مثال، در بسامد یک کیلوهرتز، معادل ۴ است و علاوه بر این، بسامد تغییرات آن بسیار کم است، به‌طوری که در بسامد یک مگاهرتز، دوباره مقدار ثابت دی‌الکتریک این ماده، حدود ۴ است. این مقدار بسیار پایین نشان می‌دهد که سازوکارهای فعال در ایجاد ثابت دی‌الکتریک این پلیمر قطعاً سازوکار قطبش الکترونی است و سازوکارهای دیگر نظیر بار فضایی، یونی یا دوقطبی دائمی فعال نیستند [۱۰].

براساس داده‌های ارائه‌شده در شکل ۵-الف، افزودن CCTO سبب جابه‌جایی منحنی دی‌الکتریک در تمام بسامدها به



(ب)



(الف)

شکل ۵. الف) ثابت دی‌الکتریک و ب) فاکتور اتلاف بر حسب بسامد از چندسازه‌های مختلف

و EMT برای مدل‌سازی، مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی رفتار دی‌الکتریک چندسازه CCTO-PVA استفاده شده است [۲۵-۲۲]. براساس نتایج نشان داده‌شده در شکل ۶،

برای پیش‌بینی رفتار دی‌الکتریک چندسازه‌های سرامیکی - پلیمری، تعدادی روابط ریاضی پیشنهاد شده است. در پژوهش حاضر، از روابط مدل‌های لگاریتمی، ماکسل وانگر

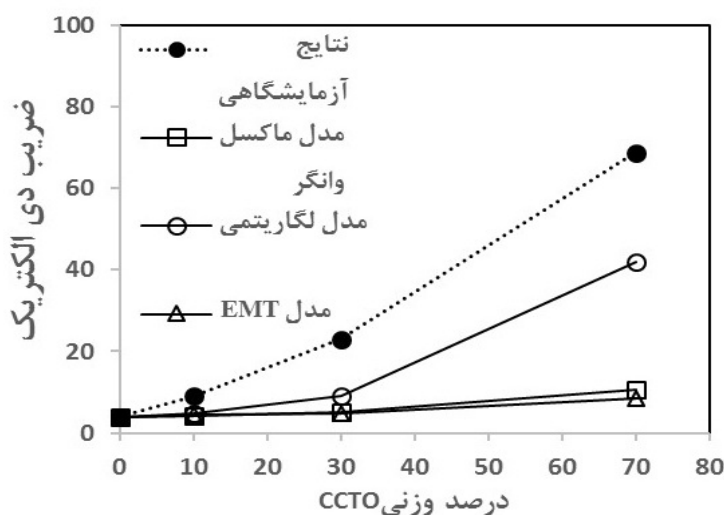
در این رابطه، ϵ_{eff} ، ϵ_c ، ϵ_p و V_c و V_p ، به ترتیب، ثابت دی‌الکتریک چندسازه، ثابت دی‌الکتریک پلیمر، ثابت دی‌الکتریک سرامیک، کسر حجمی سرامیک و کسر حجمی پلیمر هستند.

مدل لگاریتمی مطابقت بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دارد که با یافته‌های سایر گروه‌ها منطبق است. براساس رابطه (۱)، مدل لگاریتمی به شرح ذیل است:

$$\epsilon_{eff} = V_c \log \epsilon_c + V_p \log \epsilon_p \quad (1)$$

جدول ۱. خواص دی‌الکتریک چندسازه‌های مختلف در بسامد یک کیلوهرتز

چندسازه	ثابت دی‌الکتریک	فاکتور اتلاف	منبع
PTFE/30 %CCTO	۲۵/۶	۰/۰۴	۱۲
PTU/40 %CCTO	۵۶	-	۱۳
Nylon/50 %CCTO	۱۲	۰/۳۸	۱۴
PVDF/55 %CCTO	۴۹	۰/۱	۱۵
PVA/70 %CCTO	۶۸	۰/۰۴	پژوهش حاضر



شکل ۶. مقایسه نتایج تجربی ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌های CCTO/PVA با مقادیر تئوری محاسبه‌شده آن در مدل‌های مختلف

ذرات CCTO در چندسازه ثابت دی‌الکتریک و در بسامد یک کیلوهرتز، از مقدار ۹ در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی به مقدار ۶۸ در نمونه حاوی ۷۰ درصد افزایش یافت. علاوه بر این، مقادیر ثابت دی‌الکتریک چندسازه‌ها در محدوده بسامدی یک کیلوهرتز تا یک مگاهرتز بدون تغییر بودند. مقدار فاکتور اتلاف در بسامد یک کیلوهرتز در چندسازه‌ها در حدود ۰/۰۴ بود. رفتار دی‌الکتریک چندسازه‌ها با مدل ریاضی لگاریتمی به خوبی مطابقت داشت.

۵- سپاسگزاری

مؤلفان از دانشگاه مراغه، به دلیل حمایت مالی و تأمین هزینه‌های این مطالعه، سپاسگزارند.

براساس این مدل، ثابت دی‌الکتریک چندسازه، به صورت لگاریتمی، با کسر حجمی ذرات فاز سرامیکی و فاز زمینه پلیمر ارتباط دارد، هرچند نتایج پیش‌بینی‌شده در این مدل نیز کمتر از نتایج تجربی است. این رفتار می‌تواند ناشی از تفاوت مقدار واقعی ثابت دی‌الکتریک ذرات CCTO پس از تکلیس و مقدار اندازه‌گیری‌شده ثابت دی‌الکتریک CCTO پس از پخت باشد.

۴- نتیجه‌گیری

چندسازه‌های CCTO-PVA به صورت لایه ضخیم انعطاف‌پذیر و به روش ساده ریخته‌گری محلولی ساخته شدند. ذرات CCTO دارای ثابت دی‌الکتریک در حدود ۱۳۶۰ و PVA دارای ثابت دی‌الکتریک در حدود ۴ بود. با افزایش درصد وزنی،

مراجع

- copper titanate/thermoplastic polyurethane (CCTO/TPU) composites through simple casting method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 5908-5919. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05311-z>
- Ernest Ravindran, R. S., Thomas, P., Renganathan, S., "Effect on dielectric, structural and thermal behaviour of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in a Nylon 11 matrix", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 42, (2019), 28. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1707-y>
 - Yang, W., Yu, S., Sun, R., Du, R., "Nano- and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites", *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 14, (2011), 5593-5602. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.034>
 - Wang, Y., He, P., Li, F., "Graphene-improved dielectric property of CCTO/PVDF composite film", *Ferroelectrics*, Vol. 540, (2019), 154-161. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1611108>
 - You, X., Chen, N., Du, G., "Constructing three-dimensionally interwoven structures for ceramic/polymer composites to exhibit colossal dielectric constant and high mechanical strength: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /epoxy as an example", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 105, (2018), 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.025>
 - Graça, M. P. F., Sabóia, K. D. A., Amaral, F., Costa, L. C., "Microwave dielectric properties of CCTO/PVA composites", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 7, (2018), 1-7. <https://doi.org/10.1155/2018/6067519>
 - Tuncer, E., Duckworth, R. C., Sauers, I., James, D. R., Ellis, A. R., "Dielectric properties of polyvinyl alcohol filled with nanometer size barium titanate particles", *IEEE Annual Report, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, (2007), 225-227. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2007.4451457>
 - Hdidara, M., Chouikhi, S., Fattoum, A., Arous, M., Kallel, A., "Influence of TiO_2 rutile doping on the thermal and dielectric properties of nanocomposite films based PVA", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 750, (2018), 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.272>
 - Rao, J. K., Raizada, A., Ganguly, D., Mankad, M. M., Satayanarayana, S. V., Madhu, G. M., "Investigation of structural and electrical properties of novel CuO -PVA nanocomposite films", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, (2015), 7064-7074. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9261-0>
 - Choudhary, S., Sengwa, P. R. J., "Structural characterization of hydrophilic polymer blends/montmorillonite clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 16, (2014), 40617. <https://doi.org/10.1002/app.40617>
 - Xiang, F., Wang, H., Yao, X., "Preparation and dielectric properties of bismuth-based dielectric/PTFE microwave composites", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 10, (2006), 1999-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.048>
 - Carvalho Araújo, M., Costa, C. M., Lanceros-Méndez, S., "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 387, (2014), 6-15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.005>
 - Rao, Y., Qu, J., Marinis, T., Wong, C. P., "A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer/ceramic composite based on effective-medium theory", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 23, No. 4, (2000), 680-683. <https://doi.org/10.1109/6144.888853>
 - Yao, Z., Song, Z., Hao, H., Yu, Z., Cao, M., Zhang, S., Lanagan, M. T., Liu, H., "Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances", *Advanced Materials*, Vol. 29, No. 20, (2017), 1-15. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
 - Wang, Y., Jie, W., Yang, C., Wei, X., Hao, J., "Colossal permittivity materials as superior dielectrics for diverse applications", *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, No. 27, (2019), 1808118. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808118>
 - Gunawardane, K., "Capacitors as energy storage devices-simple basics to current commercial families", In *Energy storage devices for electronic systems: Rechargeable batteries and supercapacitors*, Academic Press, New York, NY, USA, (2015), 137-148.
 - Hayati, R., Razavian, M. R., "Dielectric and mechanical properties of BZT-xBCT piezoceramics modified by nano SiO_2 additive", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 2, (2020), 24-29. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.109545>
 - Pakseresht, A. H., Rahimpour, M. R., Vaezi, M. R., Salehi, M., "Effect of plasma spray parameters on the microstructure and dielectric properties of barium titanate coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 3, No. 2, (2015), 1-9. <https://doi.org/10.30501/jamt.2635.70257>
 - Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., Singh, N. B., "Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 60, No. 2, (2014), 15-62. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2014.04.001>
 - Chung, S. Y., Kim, I. D., Kang, S. J. L., "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite derivative calcium copper titanate", *Nature Materials*, Vol. 3, (2004), 774-778. <https://doi.org/10.1038/nmat1238>
 - Maleki Shahraki, M., Daeijavad, H., Emami, A. H., Abdollahi, M., Karimi, A., "An engineering design based on nano/micro-sized composite for $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ materials and its dielectric and non-Ohmic properties", *Ceramics International*, Vol. 45, (2019), 21676-21683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.166>
 - Prompa, K., Swatsitanga, E., Saiyasombat, C., Putjuso, T., "Very high performance dielectric and non-ohmics properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for X8R capacitors", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018), 13267-13277. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.156>
 - Jiang, S., Jin, L., Hou, H., Zhang, L., "Polymer-based nanocomposites with high dielectric permittivity", In *Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications*, Elsevier Publication, (2019), 201-243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00008-1>
 - Arbatti, M., Shan, X., Cheng, Z. Y., "Ceramic-polymer composites with high dielectric constant", *Advanced Materials*, Vol. 19, (2007), 1369-1372. <https://doi.org/10.1002/adma.200601996>
 - Xie, C., Liang, F., Ma, M., Chen, X., Lu, W., Jia, Y., "Microstructure and dielectric properties of PTFE-based composites filled by micron/submicron-blended CCTO", *Crystals*, Vol. 7, No. 5, (2017), 126. <https://doi.org/10.3390/cryst7050126>
 - Variar, L., Muralidharan, M. N., Narayanankutty, S. K., Ansari, S., "High dielectric constant, flexible and easy-processable calcium



Research Note Article - Extended Abstract

Mechanism of Strontium Adsorption on Nanostructured Hydroxyapatite in an Aqueous Solution

Fatemeh Asjadi ^{1*}, Amir Hossein Rahmani ², Fatemeh Hadi ²

¹ Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

² B. Sc. Student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

*Corresponding Author's Email: asjadi@znu.ac.ir (F. Asjadi)

Paper History:

Received: 2021-07-03

Revised in revised form: 2021-09-12

Scientific Accepted: 2021-09-14

Keywords:

Strontium,
Hydroxyapatite,
Mechanism,
Adsorption

Abstract Hydroxyapatite (HA) is one of the effective and efficient adsorbents of strontium ions in aqueous solutions. Considering this fact, the current study put its main focus on investigating the structure of hydroxyapatite after strontium adsorption to better understand the mechanism of this process. Nanostructured hydroxyapatite was prepared using a wet chemical method used for the adsorption of strontium ions with various initial concentrations after calcination. The structure of hydroxyapatite was well characterized after adsorption based on X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) analyses. The micro-strain of the structure was also investigated based on fitting the XRD patterns by Voigt function and Williamson-Hall analysis. The crystallite size and degree of anisotropy in the presence of Sr were measured. Interpreting the obtained data and comparing it with different existing adsorption mechanisms suggested dissolution-precipitation as an effective mechanism for strontium adsorption by hydroxyapatite. The SEM images and EDS results also confirmed this mechanism.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>

URL: https://www.jamt.ir/article_159064.html

1. INTRODUCTION

Some ions can be substituted into the structure of HA [1]. Take zinc for example that can be substituted in a low amount [2]. On the contrary, some ions such as strontium can be entirely substituted into the HA structure without deterioration [3]. This characteristic of hydroxyapatite makes it a potential compound for strontium adsorption from an aqueous solution. Strontium substitution increases the solubility of HA. In the biomaterial field, strontium substitution increases the rate of bone formation and bioactivity [4]. Numerous studies have been conducted on the strontium adsorption kinetics and thermodynamics of HA [3, 5]. However, structure changes resulting from adsorption were rarely studied in the literature [6]. In this regard, the current study investigated the HA structure after 90 minutes of adsorption in an aqueous solution with different Strontium concentrations and proposed a probable adsorption mechanism.

2. MATERIALS AND METHODS

Analytical grades of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 , diammonium hydrogen phosphate, and ammonium solution were purchased from Merck, Germany.

HA was synthesized using the coprecipitation method based on a reaction between calcium nitrate and diammonium hydrogen phosphate. Calcium solution was added dropwise to phosphorus solution under

stirring while the pH was kept in the range of 10.5 to 11. The HA gel was aged for 24 hours at the room temperature. The product was filtered, washed with ethanol and water several times, and then dried and milled. The powder was sintered at 900 °C for one hour (temperature increase of 5 °C /min).

Adsorption experiments were carried out by changing the initial concentration of strontium to 30, 50, and 70 mg /L. The amount of HA was 2.5 g/L. The powder morphology was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). In addition, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) was performed to do elemental analysis. The powder X-Ray Diffraction (XRD) analysis was carried out using a Panalytical X'PerPro diffractometer, Cu K α radiation, in the 2 θ range of 10-80° with the step size of 0.05° and step time of one second at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the XRD results before and after adsorption with different strontium concentrations. All observed peaks are attributed to the single hydroxyapatite phase. No significant differences can be observed in the XRD patterns of the samples followed by adsorption. However, a little shift and broadening of peaks are observed in Figure 1-b that can be attributed to either the structure strain or crystallite size changes. If we consider strontium a substitute in calcium positions in HA, the strain would be imposed in the structure.

Please cite this article as: Asjadi, F., Rahmani, A. H., Hadi, F., "Mechanism of strontium adsorption on nanostructured hydroxyapatite in an aqueous solution", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 23-34. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>).



Plotting the $4\epsilon\sin\theta$ versus $\beta\cos\theta$ based on Williamson-Hall analysis showed no strain in the structure. Of note, the crystallinity, crystallite size in the z-direction, and anisotropy of the HA powder decreased upon increasing the strontium concentration in the solution and subsequently more strontium adsorption.

Figure 2 illustrates the FTIR spectra of the samples with different degrees of strontium adsorption. The bands at 3571 and 631 cm^{-1} correspond to the stretching and vibration modes of hydroxyl groups, respectively. Intense bands at 1085 , 1014 , and 961 cm^{-1} are related to P–O stretching vibration modes, and two peaks at 593 and 572 cm^{-1} are attributed to the O–P–O bending mode. No main differences were observed in the FTIR spectrum of HA after adsorption. This observation rejected the dominance of amorphous adsorption and

complex forming mechanisms. Dissolution-precipitation is another possible mechanism that incorporates the dissolution of the HA surface as well as the formation of a hydrated layer, entering the Ca and phosphate ions into the hydrated layer, replacing the strontium with calcium, and reprecipitation of HA. The results from this mechanism confirmed a decrease in crystallite size, crystallinity, and anisotropy of HA after adsorption. EDS analysis also confirmed the formation of zones with higher strontium, probably the reprecipitated HA. There are also areas with lower strontium concentrations, indicating the hydrated layer. SEM images confirmed the HA dissolution. Based on these observations, the dissolution precipitation was proposed as a major mechanism of strontium adsorption on HA.

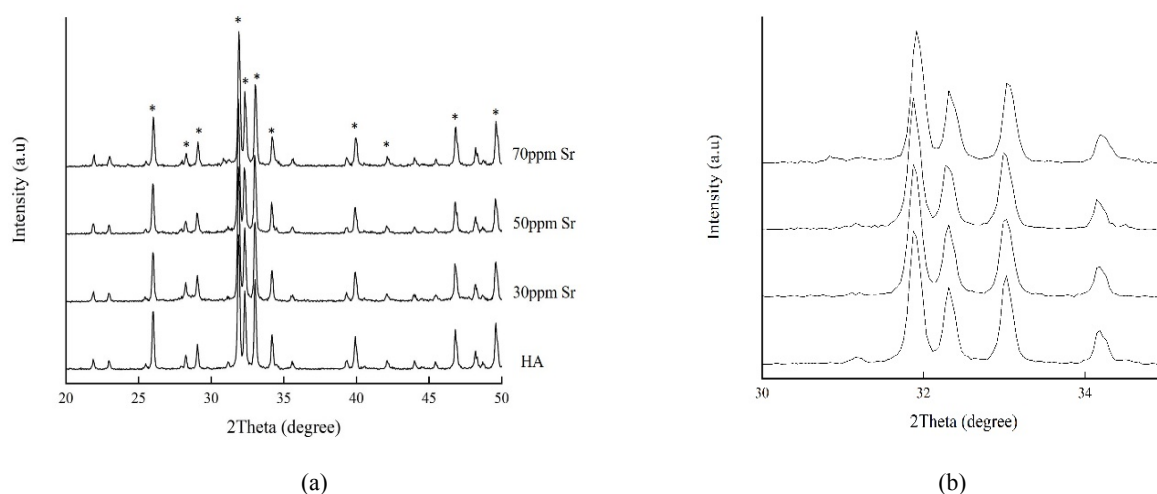


Figure 1. a) XRD Patterns of HA before and after adsorption of Sr, b) the range of $31\text{--}34^\circ$ of same patterns

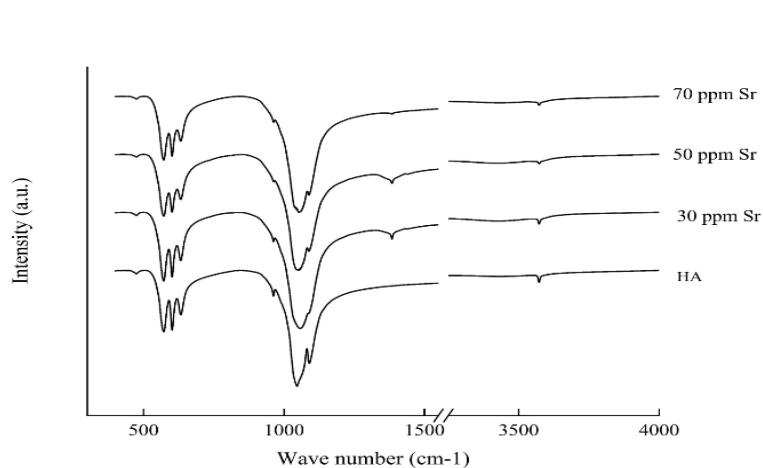


Figure 2. FTIR spectra of the samples with different degrees of strontium adsorption

4. CONCLUSION

Successful synthesis of HA and its application as an adsorbent for strontium ions were reported in this study. In this regard, HA was characterized before and after the adsorption process. A proper investigation of the XRD pattern demonstrated no strain in the structure of HA after adsorption; instead, it confirmed a decrease in the anisotropy, crystallinity, and crystallite size. FTIR spectra showed no changes after adsorption. Some mechanisms were also investigated, the results of which

suggested a dissolution-precipitation mechanism as the primary mechanism of strontium adsorption. SEM images and EDS results confirmed some significant aspects of this mechanism.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge Dr. Moghaddam and Dr. Tohidifar for their support in experimental procedures.

REFERENCES

1. Bigi, A., Boanini, E., Capuccini, C., Gazzano, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite Nanocrystals", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 3, No. 3, (2007), 1009-1016. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.074>
2. Hu, W., Ma, J., Wang, J., Zhang, S., "Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, No. 8, (2012), 2404-2410. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.014>
3. Nishiyama, Y., Hanafusa, T., Yamashita, J., Yamamoto, Y., Ono, T., "Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite", *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 307, No. 2, (2016), 1279-1285. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4228-9>
4. Xu, Y., An, L., Chen, L., Xu, H., Zeng, D., Wang, G., "Controlled hydrothermal synthesis of strontium-substituted hydroxyapatite nanorods and their application as a drug carrier for proteins", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, No. 4, (2018), 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.008>
5. Sekine, Y., Motokawa, R., Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumura, D., Tsuji, T., Kawasaki, R., Akiyoshi, K., "Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, (2017), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02269-z>
6. Janusz, W., Skwarek, E., "Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite", *Adsorption*, Vol. 22, No. 4-6, (2016), 697-706. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9761-5>



مقاله یادداشت پژوهشی

سازوکار جذب استرانسیم در محیط آبی توسط نانوساختار هیدروکسی آپاتیت

فاطمه عسجدی^{۱*}، امیرحسین رحمانی^۲، فاطمه هادی^۲^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران^۲ دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۴/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۲۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

استرانسیم،

هیدروکسی آپاتیت،

سازوکار،

جذب

چکیده هیدروکسی آپاتیت، یکی از مهم‌ترین و پربازده‌ترین جاذب‌ها در جذب استرانسیم از محلول‌های آبی به‌شمار می‌رود. در این پژوهش، ساختار هیدروکسی آپاتیت پس از جذب استرانسیم، مطالعه و سازوکار جذب آن بررسی شده است. بدین‌منظور، هیدروکسی آپاتیت نانوساختار با روش شیمی تر ساخته شده و پس از حرارت دادن، برای جذب یون‌های استرانسیم در محلول‌های آبی با غلظت‌های مختلف استرانسیم ۳۰، ۵۰ و ۷۰ (میلی گرم بر لیتر) استفاده شد. با آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌همراه طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) و آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، هیدروکسی آپاتیت، پس از جذب استرانسیم، کاملاً شناسایی شد. کرنش ساختار پس از برازاندن پیک‌های پراش پرتو ایکس، با استفاده از تابع ویت (Voigt)، توسط رابطه ویلیامسون - هال بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب استرانسیم باعث افزایش کرنش شبکه نمی‌شود. علاوه بر این، اندازه بلورک‌ها و تغییرات ناهمسان‌گردی ساختار نیز، پس از جذب استرانسیم، محاسبه شد و کاهش بلورینگی از ۴۵ درصد به ۳۴ درصد و اندازه بلورک‌ها از ۵۲۰ انگستروم به ۴۶۰ انگستروم مشاهده شد. از سوی دیگر، محاسبات، کاهش ناهمسان‌گردی با جذب استرانسیم را نشان دادند. با در نظر گرفتن این اطلاعات درباره ساختار هیدروکسی آپاتیت و تطبیق آن با سازوکارهای مختلف پیشنهاد شده برای جذب، سازوکار انحلال و رسوب مجدد در جذب استرانسیم توسط هیدروکسی آپاتیت پیشنهاد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نیز این سازوکار را تأیید می‌کند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.292450.1180>URL: https://www.jamt.ir/article_159064.html

۱- مقدمه

شیمیایی می‌شود و در موارد مطلوب، کارکرد هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد. برای مثال، در ساختار هیدروکسی آپاتیت، مکان‌های کلسیم می‌توانند به‌صورت تهی‌جا (حداکثر دو محل از ده محل کلسیم [۲]) وجود داشته باشند یا با سایر یون‌ها مانند کبالت [۳] جایگزین شوند. جایگزینی یون‌های سه‌ظرفیتی آلومینیم و آهن و یون چهارظرفیتی تیتانیم [۴ و ۵] نیز گزارش شده است. یون‌های گوناگون با درصدهای مختلف در این ساختار جایگزین می‌شوند. برای مثال، جایگزینی کامل برخی یون‌ها مانند سرب [۶] و استرانسیم [۱] در مکان‌های کلسیم و

هیدروکسی آپاتیت^۱ (HAp)، با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، یکی از انواع کلسیم فسفات‌هاست. این ماده به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد زیستی شناخته می‌شود. خواص جذبی مناسب این ترکیب، آن را برای استفاده در تصفیه آب‌های آلوده و تولید کودها مناسب می‌کند.

به‌دلیل ساختار ویژه آپاتیت‌ها، این کانی‌ها می‌توانند تهی‌جاها و جایگزینی یون‌های دیگر را بپذیرند [۱]. این جایگزینی‌ها باعث تغییر در برخی خواص مکانیکی، فیزیکی و

^۱ Hydroxyapatite

*عهده دار مکاتبات: فاطمه عسجدی

نشانی: ایران، زنجان، زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۲۴-۳۳۰۵۴۳۶۳، دورنگار: -

پیام‌نگار: asjodi@znu.ac.ir

کلسیم، در صورت جایگزینی در محل‌های کلسیم، باعث ایجاد کرنش در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود. در زمینه جذب استرانسیم توسط هیدروکسی‌آپاتیت و بررسی سینتیک و ترمودینامیک این جذب نیز پژوهش‌های متعددی انجام شده است [۱۴ و ۱۹]. باین‌حال، مطالعات بسیار محدودی درباره ساختار هیدروکسی‌آپاتیت پس از جذب استرانسیم انجام شده است [۲۰] و بین این دو زمینه، فاصله مطالعاتی بسیاری وجود دارد. مطالعه ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، در بررسی سازوکارهای پیشنهادی جذب این یون و کاربردهای بعدی در طراحی سیستم‌های مختلف، بسیار مؤثر خواهد بود. در این مقاله، ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، پس از قرارگرفتن در محلول‌های حاوی استرانسیم با غلظت‌های مختلف، به مدت ۹۰ دقیقه، بررسی شده و از نتایج به دست آمده، برای تعیین سازوکار جذب استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد نیاز در این پژوهش عبارت‌اند از نیترات کلسیم چهارآبه $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات^۱ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت، نیترات استرانسیم $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ و اسید کلریدریک (HCl) برای تنظیم pH که تمام این مواد ساخت شرکت مرک آلمان هستند.

۲-۲- سنتز هیدروکسی‌آپاتیت

در ابتدا، هیدروکسی‌آپاتیت، با روشی که در مقالات قبلی گفته شده است، تهیه شد [۲۱]. به‌طور خلاصه، محلول حاوی فسفر، تقریباً به مدت ۱۵۰ دقیقه، به آرامی و قطره قطره، به محلول کلسیم اضافه شد. در تمام مدت واکنش، با افزودن محلول آمونیاک، pH بین ۱۰/۵ تا ۱۱ ثابت نگه داشته شد و محلول داخل واکنشگاه نیز هم‌زده شد تا محصولی یکنواخت تشکیل شود. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌ها، برابر مقدار استوکیومتری ۱/۶۷ تنظیم شد. سپس، رسوب ژله‌مانند تشکیل شده، به مدت ۲۴ ساعت، در دمای محیط قرار داده شد.

تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت سرب و استرانسیم، بدون ازبین رفتن ساختار بلوری آپاتیت، گزارش شده است. برخی یون‌ها، مانند روی، به مقدار کمتر جایگزین می‌شوند [۷]. در خصوص برخی عناصر مانند عناصر نادر خاکی [۸] و عناصر با ظرفیت بالا، مانند اورانیم [۹]، این جایگزینی در حد کسری از میلیون انجام می‌شود. علاوه بر این، هیدروکسی‌آپاتیت این قابلیت را دارد که به‌عنوان جاذب فلزات مختلف از آب‌های آلوده استفاده شود. در سال‌های اخیر، مطالعات فراوانی درباره جذب فلزات مختلف، مانند روی [۱۰]، سرب [۱۱]، اورانیم [۱۲]، نیکل [۱۳] و استرانسیم [۱۴]، توسط هیدروکسی‌آپاتیت انجام شده است. هیدروکسی‌آپاتیت، به دلیل پایداری شیمیایی و عدم انحلال در محیط خنثی، انتخاب مناسبی برای جذب آلاینده‌ها از آب است. استرانسیم عنصری است که در طبیعت به‌وفور وجود دارد و در آب و غذا یافت می‌شود. ایزوتوپ پایدار این عنصر، سمی نیست. استرانسیم می‌تواند در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت جایگزین کلسیم شود. استرانسیم و کلسیم هر دو متعلق به دوره دوم جدول تناوبی هستند و اندازه شعاع یونی آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۱۱ و ۰/۱۰ نانومتر است. اندازه مشابه این اتم‌ها و ویژگی‌های شیمیایی مشابه دو عنصر، جایگزینی کامل استرانسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت را ممکن می‌سازد. وجود این ماده در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت و جذب آن توسط هیدروکسی‌آپاتیت، برخی ویژگی‌های آن را تغییر می‌دهد. بهبود ویژگی‌های زیستی، افزایش زیست‌فعال بودن، افزایش سرعت تشکیل استخوان [۱۵] و افزایش انحلال‌پذیری از جمله این تغییرات هستند. تأثیری که وجود این عنصر در ویژگی‌های استخوان دارد باعث کاربرد آن در زمینه بافت استخوان نیز شده است [۱۶]. با توجه به این‌که ۶۰ تا ۷۰ درصد وزنی استخوان را هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل داده، بررسی جذب این عنصر توسط هیدروکسی‌آپاتیت اهمیت ویژه‌ای دارد. علاوه بر کاربردهای زیستی [۱۷]، جذب استرانسیم توسط هیدروکسی‌آپاتیت، در زمینه‌های مختلفی مانند محیط زیست [۱۴] و مطالعات فسیل‌شناسی [۱۸] اهمیت دارد.

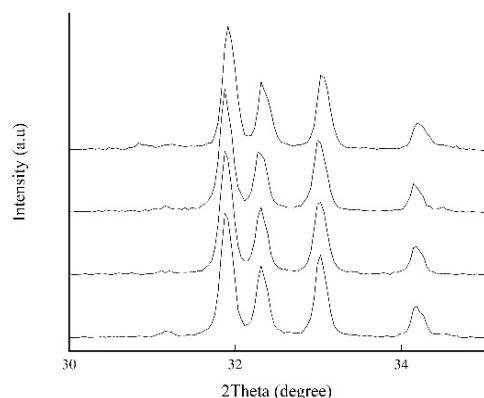
مطالعات فراوانی در زمینه هیدروکسی‌آپاتیت جایگزین شده با استرانسیم و شناسایی ساختار این ترکیب انجام شده است. یون استرانسیم با داشتن شعاع یونی بزرگ‌تر از یون

^۱ Di-Ammonium Hydrogen Phosphate

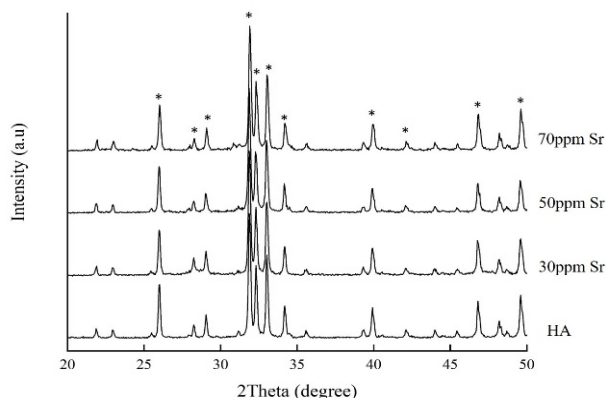
فیتیک^۳ [۲۲] و تابع ویت^۴ برای برازش^۵ استفاده شد. بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها و آنالیز عنصری نقطه‌ای، از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ (TEM) مجهز به طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس^۷ (EDS) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل (۱)، آنالیز XRD هیدروکسی‌آپاتیت، پس از فرایند جذب، در غلظت‌های اولیه و گوناگون استرانسیم، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با جذب استرانسیم، پیک اضافی و ناخالصی تشکیل نشده است. تمام پیک‌ها، در نمونه قبل و بعد از جذب، به ساختار شناخته شده آپاتیت (JCPD9-0432) متعلق هستند و در شکل، با علامت ستاره مشخص شده‌اند. در تصویر ب شکل (۱)، پیک‌های اصلی آپاتیت با وضوح بیشتری نشان داده شده‌اند. در این تصویر، تغییر محل و پهنای پیک‌ها مشاهده می‌شود. این پدیده با جزئیات بیشتر بررسی شد.



(ب)



(الف)

شکل ۱. الف) طیف پراش پرتو ایکس هیدروکسی‌آپاتیت بعد از جذب استرانسیم در محلول آبی با غلظت‌های مختلف استرانسیم. پیک‌های مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت با علامت ستاره در شکل مشخص شده‌اند، ب) محدوده زوایای ۳۱ تا ۳۴ را با وضوح بیشتر نشان می‌دهد

برای بررسی مقدار کرنش، از رابطه ویلیامسون-هال [۲۳] استفاده شد. این رابطه به صورت معادله (۱) بیان می‌شود:

$$\beta \cos \theta = \lambda / L + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

رسوب‌های تهیه‌شده، پس از شست‌وشو و خشک‌شدن، با استفاده از هاون عقیق، به شکل دستی ساییده شدند.

برای بررسی فازی، پودر به دست آمده، یک ساعت، تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، حرارت داده شد. پس از آنالیز مورد نظر، آزمایش‌های جذب انجام شد.

۳-۲- آزمایش‌های جذب

محلول‌هایی حاوی ۳۰، ۵۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر استرانسیم تهیه شدند. هیدروکسی‌آپاتیت به مقدار ۲/۵ گرم بر لیتر به این محلول‌ها افزوده شد و در تمام مراحل، سرعت هم‌زدن برابر ۳۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. به عنوان شاهد، نمونه‌ای در محیط آبی، بدون حضور استرانسیم، قرار گرفت. پس از ۷۵ دقیقه، هیدروکسی‌آپاتیت از محلول جدا شد و به مدت ۲۴ ساعت، در خشک‌کن خشک شد. بررسی فازی با آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) انجام شد. برای بررسی بیشتر، از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ (FTIR) استفاده شد. برای تعیین محل دقیق و پهنای پیک‌ها در طیف پراش پرتو ایکس، از نرم‌افزار

با توجه به اختلاف اندازه یون‌های کلسیم و استرانسیم، انتظار می‌رود، اگر مقدار قابل توجهی از استرانسیم در محل‌های کلسیم در ساختار جایگزین شود، کرنش در شبکه دیده شود.

⁵ Fitting

⁶ Transmission Electron Microscopy

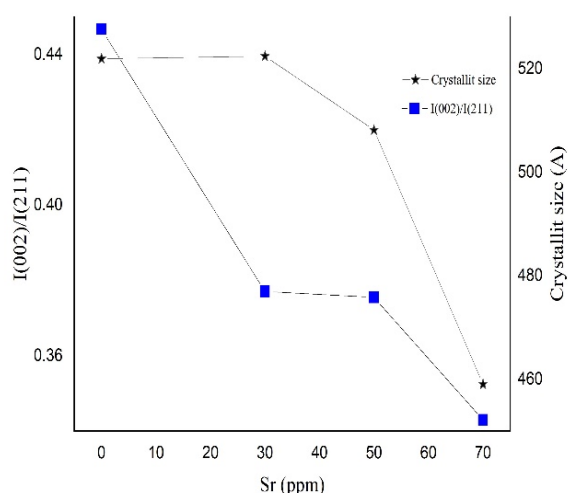
⁷ Energy X-Ray Diffraction Spectrometry

¹ X-Ray Diffraction

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³ Fityc

⁴ Voigt



شکل ۲. اندازه بلورک و ناهمسان‌گردی ساختار در حضور مقادیر مختلف استرانسیم

بلورینگی نمونه‌های مختلف، در شکل (۳)، نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، با افزایش غلظت استرانسیم در محلول اولیه و در نتیجه در هیدروکسی‌آپاتیت، درجه بلورینگی در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. کاهش بلورینگی می‌تواند به دلیل کاهش اندازه بلورک‌ها یا کاهش نظم و ترتیب اتم‌های داخل بلورک‌ها اتفاق افتد [۲۵]. در این پژوهش، هنگام بررسی سازوکار جذب، مشخص می‌شود که هر دو عامل در کاهش بلورینگی تأثیر دارند.

شکل (۴)، نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های مختلف را نمایش می‌دهد. این پودر دارای ساختار شناخته‌شده آپاتیتی است، به‌طوری که باندهای جذبی در 633 cm^{-1} و 3572 cm^{-1} نشانگر حضور OH^- و باندهای جذبی در محدوده $560\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ و $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده حضور عامل PO_4^{3-} در ساختارند. این موارد، آنالیز XRD در تهیه هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نبود ترکیبات ناخالصی بعد از جذب استرانسیم را تأیید می‌کنند. با توجه به نتایج این آنالیز، تشکیل ترکیبات کمپلکس و آریخت^۲ استرانسمی روی سطح هیدروکسی‌آپاتیت رد می‌شود. در نظر گرفتن پیک‌های فسفات، در محدوده $1050\text{--}1100$ ، کاهش بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت پس از جذب استرانسیم را تأیید می‌کند.

در این رابطه، β ، پهنای پیک در نصف شدت برحسب رادیان، λ ، طول موج پرتو تابیده‌شده، L ، اندازه بلورک و ε ، کرنش شبکه را نشان می‌دهد. با رسم نمودار $\beta \cos\theta$ برحسب $\sin\theta$ ، می‌توان کرنش شبکه و اندازه بلورک‌ها را محاسبه کرد. به این ترتیب، شیب نمودار رسم‌شده برابر یک‌چهارم کرنش شبکه و عرض از مبدأ آن برابر λ/L است.

نتیجه استفاده از این رابطه در این پژوهش، به‌دست آوردن خطوطی با شیب منفی بود (نمودارها به دلیل پراکنده بودن نقاط، نتیجه خاصی نداشتند و ارائه نشدند). شیب منفی نشان می‌دهد که کرنش تأثیر چندانی در شبکه نداشته، بلکه اندازه بلورک یا ناهمسان‌گردی^۱ باعث تغییر ویژگی‌های پیک‌های طیف پراش پرتو ایکس شده است. با در نظر گرفتن ناهمسان‌گردی و استفاده از پیک‌های محدودتر در رابطه ویلیامسون - هال، مجدداً اثر ایجاد کرنش در شبکه مشاهده نشد. ضمن این‌که پراکندگی نقاط، استناد به اعداد به‌دست‌آمده را غیرممکن می‌کرد.

برای به‌دست آوردن اندازه بلورک از رابطه شرر (معادله ۲) که به‌صورت زیر بیان می‌شود، استفاده شد:

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

نتایج استفاده از این رابطه، برای صفحات (002)، در نمودار شکل (۲)، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با جذب استرانسیم، اندازه بلورک در این جهت کاهش می‌یابد. این موضوع با انحلال بیشتر هیدروکسی‌آپاتیت ارتباط دارد. برای بررسی ناهمسان‌گردی نمونه‌ها، از نسبت شدت پیک‌های (002) و (211) استفاده شد. نتایج (نمودار شکل (۲)) نشان می‌دهد که ناهمسان‌گردی نمونه‌ها با افزایش درصد استرانسیم کاهش می‌یابد. این نسبت با اندازه بلورک‌های کوچک‌تر، در راستای محور c، مطابقت دارد.

انتظار می‌رود این موضوع در درجه بلورینگی ساختار تأثیر بگذارد. برای بررسی مقدار بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت، از معادله (۳) استفاده شد [۲۴]:

$$X_c = (K_A / \beta_{(002)}) \quad (3)$$

² Amorphous

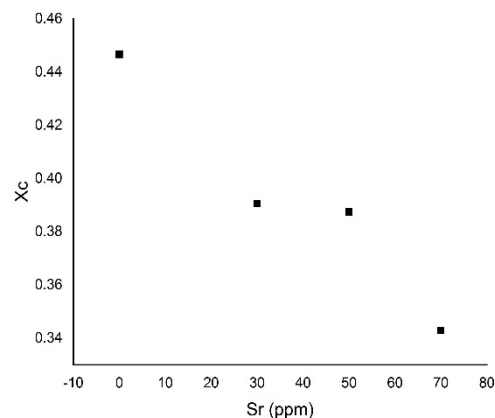
¹ Anisotropy

و بیشتر استرانسیم وارد ساختار هیدروکسی‌آپاتیت شده باشد، باید میزان کرنش در شبکه قابل توجه باشد که این موضوع نیز، با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از رابطه ویلیامسون - هال، رد می‌شود. عدم مشاهده فاز ناخالصی در طیف پراش پرتو ایکس و FTIR نیز نشان می‌دهد که استرانسیم به صورت هیدروکسید یا سایر ترکیبات نیز رسوب نکرده است. سازوکار دیگر، انحلال و رسوب مجدد است که شامل انحلال هیدروکسی‌آپاتیت و ورود کلسیم و فسفات به لایه هیدراته و سپس تعویض یون‌های استرانسیم و کلسیم و در نتیجه ورود یون استرانسیم به لایه هیدراته و سپس رسوب مجدد هیدروکسی‌آپاتیت است. هیدروکسی‌آپاتیت مجدداً متبلور شده، حاوی یون استرانسیم در ساختار خود است. در محیط آبی، لایه نازک هیدراته در اطراف هیدروکسی‌آپاتیت به وجود می‌آید. این لایه حاوی یون‌های مثبت و منفی با پیوند غیرمستحکم است و توانایی مبادله یون با محیط آبی اطراف خود را دارد. این سازوکار با کاهش بلورینگی (بلورینگی کم هیدروکسی‌آپاتیت مجدداً متبلور شده) و کاهش اندازه بلورک‌ها (انحلال بیشتر هیدروکسی‌آپاتیت در جهت محور c) سازگار است.

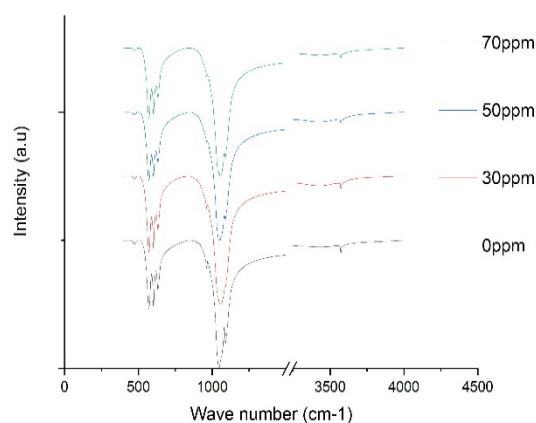
در شکل (۵)، تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) این نمونه‌ها آورده شده است. در نمونه خالص که در آب قرار داده نشده است، ذرات تف‌جوشی شده^۲ و به هم چسبیده کاملاً مشخص هستند و ساختار میله‌ای آن‌ها نیز قابل تشخیص است.

در مقالات قبلی [۲۱]، ریخت‌شناسی هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده، قبل از عملیات تکلیس، نمایش داده شده و ساختار میله‌ای آن تأیید شده است. عملیات تکلیس باعث کلوخه شدن این میله‌ها و رسیدن به ساختاری مانند شکل (۵-الف) شده است.

بعد از قرار گرفتن در محیط آبی حاوی استرانسیم، تغییراتی در ریخت‌شناسی شامل جدا شدن ذرات و کوچک‌تر شدن آن‌ها در برخی جهات در تصاویر قابل مشاهده است. این تصاویر، نتایج به دست آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کنند. در نمونه‌های موجود در محلول استرانسیم، توده‌های سفیدرنگی در تصاویر دیده می‌شود.



شکل ۳. درجه بلورینگی هیدروکسی‌آپاتیت حاوی مقادیر مختلف استرانسیم



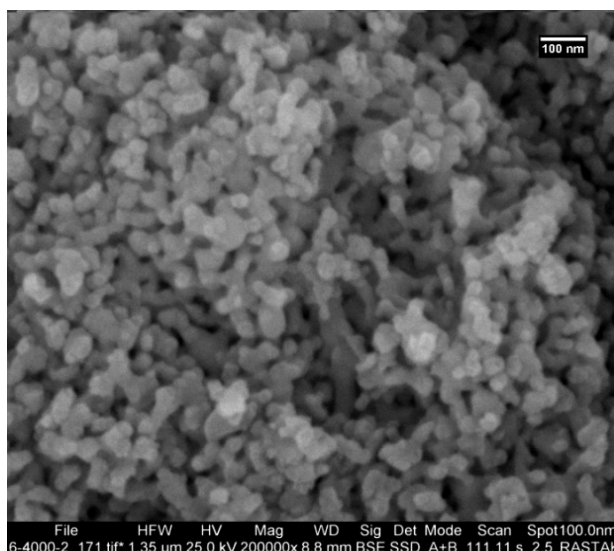
شکل ۴. نتایج FTIR نمونه‌ها قبل و بعد از جذب استرانسیم

سازوکارهای مختلفی مانند تشکیل ترکیبات کمپلکس، تعویض یونی، هم‌رسوبی، جذب الکترواستاتیک، برای جذب یون‌های مختلف، در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت معرفی شده‌اند. با توجه به نمودار پایداری یون استرانسیم در pH خنثی، این یون به صورت Sr^{2+} در محلول وجود دارد.

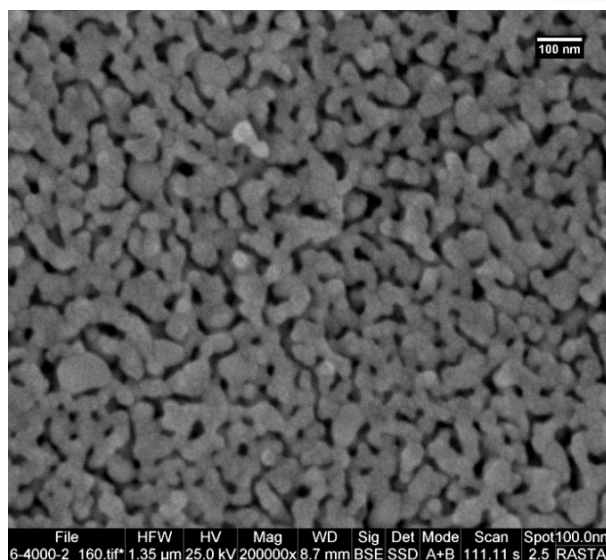
از سوی دیگر، با در نظر گرفتن نقطه صفر ایزوالکتریک pH هیدروکسی‌آپاتیت که تقریباً ۱۰ است، مشخص می‌شود که در شرایط این آزمایش، سطح هیدروکسی‌آپاتیت دارای بار مثبت است. این شرایط جذب الکترواستاتیک استرانسیم روی هیدروکسی‌آپاتیت را رد می‌کند. سازوکار دوم، نفوذ یون‌های استرانسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت و جایگزین شدن آن با کلسیم است. اگر سازوکار دوم سازوکار غالب در این زمینه باشد

² Sintered

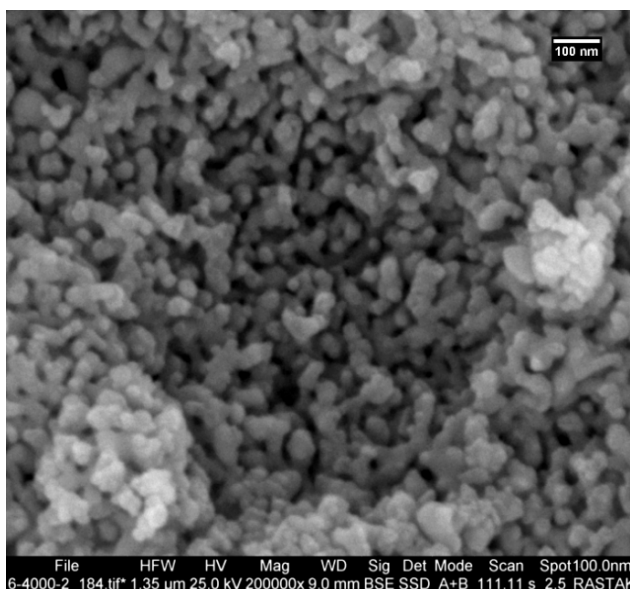
¹ Scanning Electron Microscope



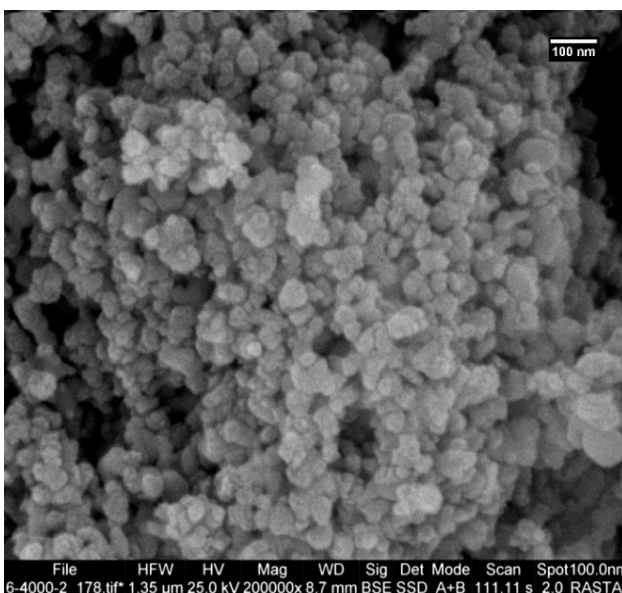
(ب)



(الف)



(د)



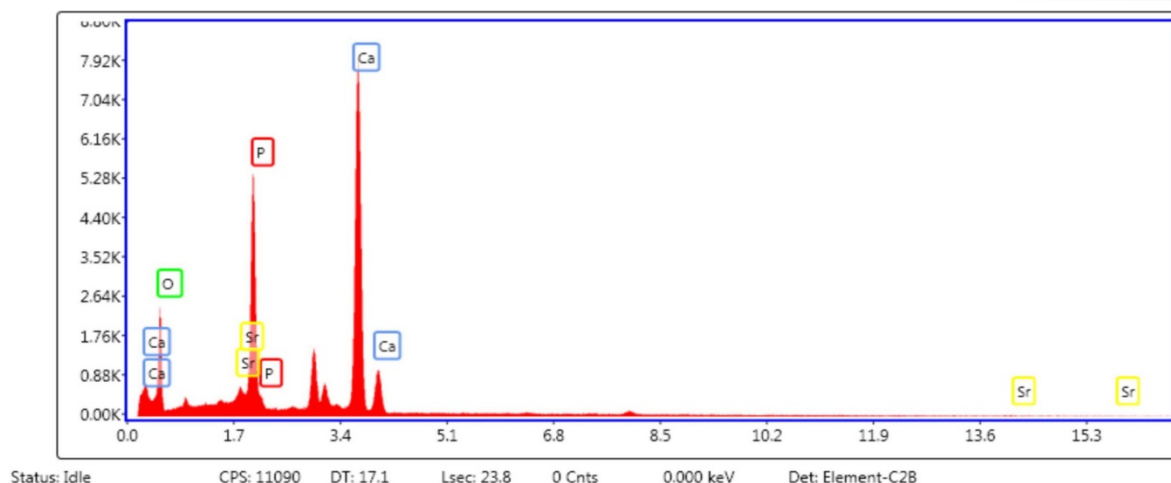
(ج)

شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: الف) نمونه هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده؛ ب) هیدروکسی آپاتیت قرار گرفته در محلول حاوی

۳۰ ppm استرانسیم؛ ج) ۵۰ ppm استرانسیم و د) ۷۰ ppm استرانسیم

شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. از آنجاکه آنالیز EDS، آنالیز نقطه‌ای بوده و نتیجه میانگین کمی، دقت قابل قبول ندارد، به اعداد این آنالیز استناد نشده و فقط روند کاهشی یا افزایشی بودن مقدار استرانسیم مدنظر است. این روند در تمام نقاط سیاه‌رنگ و سفیدرنگ برقرار بود. نسبت فسفر به کلسیم در مناطق سیاه‌رنگ کمتر از مناطق سفیدرنگ است. این نسبت در مناطق سفیدرنگ، به مقدار آن، در هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری، نزدیک‌تر است (شکل ۷).

برای بررسی بیشتر، مناطق سفیدرنگ و سیاه‌رنگ، به صورت جداگانه، تحت آنالیز EDS قرار گرفتند. نکته قابل توجه این است که از هر فاز مدنظر در چندین نقطه آنالیز، نقطه‌ای گرفته شد و تحلیل‌ها براساس یک نقطه انجام نشده است. در مجموع، مشاهده شد که با افزایش درصد استرانسیم در محلول، درصد بخش‌های سفیدرنگ بیشتر می‌شود و درصد استرانسیم در مناطق سیاه بیشتر از مناطق سفیدرنگ است. نمونه‌ای از نتایج این آنالیز، برای یک نقطه از هر بخش سفید و سیاه نمونه قرار گرفته در محلول حاوی ۵۰ ppm استرانسیم در

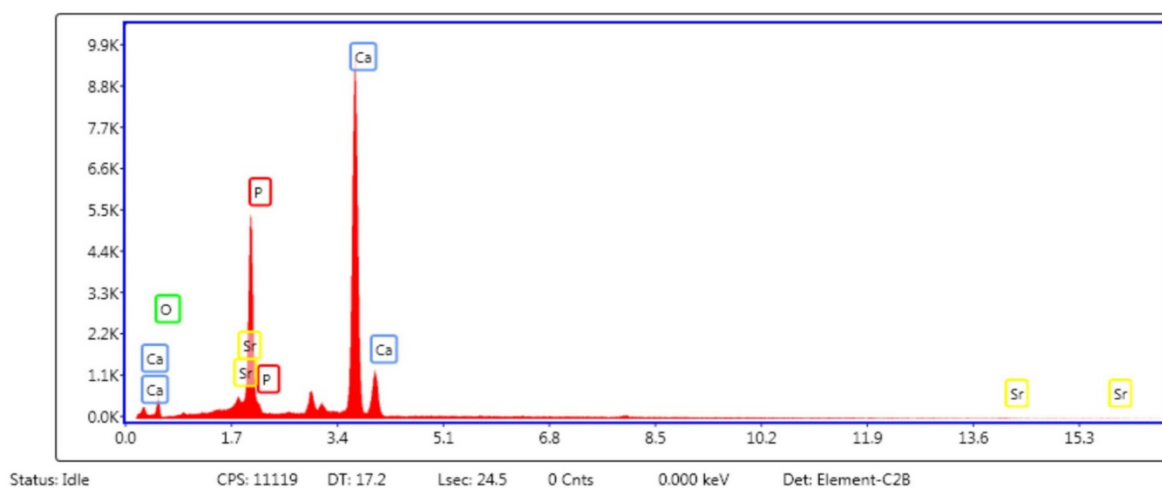


(الف)

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O K	۱۹/۳	۳۶/۱۷
P K	۲۰/۵۷	۱۹/۹۲
Ca K	۵۷/۵	۴۳/۰۱
Sr K	۲/۶۳	۰/۹

(ب)

شکل ۶. نتیجه آنالیز EDS منطقه سفیدرنگ مشاهده‌شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) به صورت طیف و (ب) نتیجه عددی



(الف)

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O K	۴۴/۹۸	۶۵/۷۵
P K	۱۵/۷۷	۱۱/۹۱
Ca K	۳۷/۵	۲۱/۸۸
Sr K	۱/۷۴	۰/۴۷

(ب)

شکل ۷. نتیجه آنالیز EDS منطقه سیاه‌رنگ مشاهده‌شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) به صورت طیف و (ب) نتیجه عددی

مقایسه مجموع نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف، سازوکار انحلال و رسوب مجدد برای جذب استرانسیم توسط هیدروکسی آپاتیت پیشنهاد شد.

۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از جناب آقای دکتر توحیدی‌فر که ما را در تدارک آزمایش‌های تجربی یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مراجع

1. Bigi, A., Boanini, E., Capuccini, C., Gazzano, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 3, No. 3, (2007), 1009-1016. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.074>
2. Zanutto, A., Saladino, M., Martino, D., Caponetti, E., "Influence of temperature on calcium hydroxyapatite nanopowders", *Advances in Nanoparticles*, Vol. 1, (2012), 21-28. <https://doi.org/10.4236/anp.2012.13004>
3. Yazdani, N., Javadvpour, J., Eftekhari Yekta, B., "Chemical synthesis and characterization of physical and magnetic properties of cobalt doped hydroxyapatite nanoparticles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, (2016), 1-8. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70326>
4. Asjadi, F., Salahi, E., Mobasherpour, I., "Removal of reactive red 141 dye from aqueous solution by titanium hydroxyapatite pellets", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 37, No. 1, (2016), 14-22. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1018423>
5. Asjadi, F., Salahi, E., Mobasherpour, I., "Titanium and fluoride co-substitution in hydroxyl apatite", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 2, (2015), 18-23. <http://doi.org/10.30501/ACP.2015.70002>
6. Tudorache, F., Petrila, I., Popa, K., Catargiu, A. M., "Electrical properties and humidity sensor characteristics of lead hydroxyapatite material", *Applied Surface Science*, Vol. 303, (2014), 175-179. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.138>
7. Hu, W., Ma, J., Wang, J., Zhang, S., "Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 32, No. 8, (2012), 2404-2410. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.014>
8. Klemme, S., John, T., Wessels, M., Kusebauch, C., Berndt, J., Rohrbach, A., "Synthesis of trace element bearing single crystals of chlor-apatite (Ca₅(PO₄)(3)Cl) using the flux growth method", *Chemistry Central Journal*, Vol. 7, No. 1, (2013), 56-62. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-56>
9. Luo, Y., Hughes, J. M., Rakovan, J., Pan, Y., "Site preference of U and Th in Cl, F and Sr apatites", *American Mineralogist*, Vol. 94, No. 2-3, (2009), 345-351. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3026>
10. Skwarek, E., "Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution", *Separation Science and Technology*, Vol. 49, No. 11, (2014), 1654-1662. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.906466>
11. Iconaru, S. L., Motelica-Heino, M., Guegan, R., Beuran, M., Costescu, A., Predoi, D., "Adsorption of Pb (II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions", *Materials*, Vol. 11, No. 11, (2018), 2204-2221. <https://doi.org/10.3390/ma11112204>
12. Skwarek, E., Gładysz-Plaska, A., Choromańska, J. B., Broda, E., "Adsorption of uranium ions on nano-hydroxyapatite and modified by Ca and Ag ions", *Adsorption*, Vol. 25, No. 3, (2019), 639-647. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00063-z>
13. Ferri, M., Campisi, S., Gervasini, A., "Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite: A study for the de-metalation of electronic industrial wastewaters", *Adsorption*, Vol. 25, No. 3, (2019), 649-660. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00066-w>
14. Nishiyama, Y., Hanafusa, T., Yamashita, J., Yamamoto, Y., Ono, T., "Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by

با مقایسه این داده‌ها با نتایج حاصل از تفسیر طیف پراش پرتو ایکس، می‌توان نتیجه گرفت که مناطق سفیدرنگ، قسمت‌های رسوب مجدد و بخش‌های سیاه، مناطقی هستند که سطحشان انحلال یافته و ضخامت لایه هیدراته در آن‌ها افزایش یافته است و به دلیل پیوندهای غیرمستحکم یون‌ها در لایه هیدراته و محدودیت‌های کمتر، غلظت استرانسیم در لایه هیدراته، بیشتر از بخش رسوب مجدد است. به عبارت دیگر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج عددی حاصل از آنالیز EDS، سازوکار انحلال و رسوب مجدد در جذب استرانسیم را تأیید می‌کنند.

۴- نتیجه گیری

هیدروکسی آپاتیت نانوساختار با روش شیمی تر تهیه شد و با موفقیت، برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی، با غلظت‌های اولیه مختلف استرانسیم استفاده شد. ساختار هیدروکسی آپاتیت، قبل و پس از جذب استرانسیم، بررسی شد. برای بررسی سازوکار جایگزینی استرانسیم با کلسیم در ساختار هیدروکسی آپاتیت، وجود کرنش در شبکه، پس از جذب استرانسیم، با استفاده از رابطه ویلیامسون - هال بررسی شد. نبود کرنش در شبکه، احتمال نفوذ و جایگزینی استرانسیم با کلسیم، به عنوان سازوکار غالب را رد کرد. افزون بر این، محاسبه اندازه بلورک با روش دبای - شرر و محاسبه کسر بلورینگی، تغییرات کاهش اندازه بلورک‌ها و کسر بلورینگی در ساختار را نشان داد. آنالیز FTIR نیز، تغییرات در بلورینگی را تأیید کرد و احتمال تشکیل کمپلکس حاوی استرانسیم را رد کرد. از سوی دیگر، کاهش ناهمسان‌گردی ساختار با محاسبات انجام شده تأیید شد. کاهش ناهمسان‌گردی، احتمال غالب بودن سازوکار انحلال و رسوب مجدد را نشان داد. برای تأیید این سازوکار، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌ها، علاوه بر نمایش تغییرات اندازه بلورک‌ها، وجود دو بخش مجزا شامل مناطق هیدراته شده هیدروکسی آپاتیت و بخش‌های رسوب مجدد را نشان دادند که کاهش اندازه بلورک و کاهش ناهمسان‌گردی را توجیه می‌کردند. نتایج آنالیز EDS، تفاوت میزان استرانسیم در این دو بخش را نشان داد و طبق بحث‌های انجام شده، این نتایج مجدداً سازوکار انحلال و رسوب مجدد را تأیید کرد. بنابراین، با در نظر گرفتن و

20. Janusz, W., Skwarek, E., "Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite", *Adsorption*, Vol. 22, No. 4-6, (2016), 697-706. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9761-5>
21. Salahi, E., Mobasherpour, I., Asjadi, F., "Removal of fluoride ions from aqueous solution by nanostructured hydroxyapatite", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 37, (2016), 14-22. (In Persian). <http://ijcse.ir/article-1-262-fa.html>
22. Holland, T. J. B., Redfern, S. A. T., "Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics", *Mineralogical Magazine*, Vol. 61, No. 404, (1997), 65-77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>
23. Williamson, G. K., Hall, W. H., "X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, No. 1, (1953), 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
24. Rusu, V. M., Ng, C. H., Wilke, M., Tiersch, B., Fratzl, P., Peter, M. G., "Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials", *Biomaterials*, Vol. 26, No. 26, (2005), 5414-5426. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.051>
25. Farlay, D., Panczer, G., Rey, C., Delmas, P. D., Boivin, G., "Mineral maturity and crystallinity index are distinct characteristics of bone mineral", *Journal of Bone and Mineral Metabolism*, Vol. 28, No. 4, (2010), 433-445. <https://doi.org/10.1007/s00774-009-0146-7>
- synthetic hydroxyapatite", *Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 307, No. 2, (2016), 1279-1285. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4228-9>
15. Xu, Y., An, L., Chen, L., Xu, H., Zeng, D., Wang, G., "Controlled hydrothermal synthesis of strontium-substituted hydroxyapatite nanorods and their application as a drug carrier for proteins", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, No. 4, (2018), 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.008>
16. Asjadi, F., Yaghoobi, M., "Strontium-substituted hydroxyapatite: review on structure, synthesise method, and applications as biomaterial", *Journal of Iranian Ceramic Society*, Vol. 54, (1397), 60-70. (In Persian). <http://jicrs.ir/article-1-250-fa.html>
17. Garbo, C., Locs, J., D'Este, M., Demazeau, G., Mocanu, A., Roman, C., Horovitz, O., Tomoaia-Cotisel, M., "Advanced Mg, Zn, Sr, Si multi-substituted hydroxyapatites for bone regeneration", *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 15, (2019), 1037-1058. <https://doi.org/10.2147/IJN.S226630>
18. Tütken, T., Vennemann, T., Pfretzschner, H., "Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones—proxies for vertebrate provenance and taphonomy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75, No. 20, (2011), 5951-5970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.024>
19. Sekine, Y., Motokawa, R., Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumura, D., Tsuji, T., Kawasaki, R., Akiyoshi, K., "Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, (2017), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02269-z>



An Overview of Different Types of Self-Healing Concrete Construction Methods

Setareh Mehravar ¹, Mojgan Heydari ^{2*}, Hossein Nouranian ³

¹ M.Sc. Student, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

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

³ Associate Professor, Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

*Corresponding Author's Email: m.heydari@merc.ac.ir (M. Heydari)

Paper History:

Received: 2021-05-23
Revised in revised form: 2021-06-20
Scientific Accepted: 2021-07-06

Keywords:

Self-Healing Concrete,
Microencapsulation,
Bacterial Concrete,
Mineral Admixtures,
Nanoparticles

Abstract Concrete is the most widely used construction material around the globe due to its high strength, durability, and relatively low cost. However, concrete cracks and their detrimental effects are inevitable even in the early life of structures, thus emphasizing the necessity of repair. Given that in most cases, concrete appears uncoated in the environment, and the environmental conditions significantly affect its longevity, application of some specific methods to increase the durability and longevity of concrete structures is highly recommended. According to the statistics, research findings, and objective observations, the cost of repairing a structure is sometimes higher than that of construction itself. Concrete cracks significantly reduce the life time of concrete structures. Therefore, it is more cost-effective to prevent the appearance and growth of small cracks from the very first moments rather than repairing the cracks after their formation. To this end, it is recommended to add repair materials to the concrete beforehand to improve premature cracking, a method called self-healing. For this reason, self-healing concrete has found a special place in the construction industry in the world, especially in recent years. The current study presented a review and made a comparison of some of these self-healing concrete methods to find the method with the highest capability of industrialization.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.287519.1177>

URL: https://www.jamt.ir/article_150649.html

1. INTRODUCTION

Cementitious materials are widely used as the constituent elements of structures. These structures are always prone to the destruction and deterioration risks that decrease their serviceability. Therefore, maintenance of buildings, which is one of the most costly and difficult tasks, is of high significance. Most materials are destroyed by the development of structural microcracks. The tip of each crack cuts the material like a knife, and the formed crack moves through the piece, thus causing mechanical damages to the piece and reducing its strength over time. Self-healing is one of the most valuable phenomena that can help overcome the problem of reduced functional integrity caused by material damage. In this respect, the self-healing process should be automated immediately after the damage so that the affected area can regain the integrity it used to have before the damage [1]. In the last decade, a number of researchers have increasingly conducted studies on the self-healing process in concrete mainly due to the increasing need for new materials and structures characterized by the ability to self-repair, in addition to the previous properties and behavior. Concrete is one of the main materials in constructions due to its resistance against compressive and heavy pressures. However, its

main drawback, i.e., low tensile strength, causes cracks in the concrete which in turn shortens its life and reduces its durability [2]. Given the key role of concrete cracks in reducing the serviceability of structures, it is economically recommended to prevent or limit the growth of small cracks at the early ages of the construction so as not to spend the repair costs after their formation. In other words, the best way is to pre-apply the repair material to the concrete to heal the premature cracks when they appear, the process called the self-healing method [3].

2. MATERIALS AND METHODS

Cracking is a major danger to a majority of concrete structures caused by low tensile strength of concrete. In fact, internal and external changes, in the form of processes, trigger the formation of thousands of fine cracks in the inner areas of concrete. The movement of harmful substances through small concrete spaces gradually deteriorates the concrete structure and intensifies the corrosion of the reinforcements exposed to water and oxygen in the long run. The formed cracks also affect the durability of structures by creating a smooth path for the transfer of liquids and gases with harmful substances. Therefore, the need for repairing



cracks in the concrete structures is inevitable. In this regard, different methods can be employed to repair the concrete cracks including autogenous healing, hollow fibers, microcapsules and nanomaterials, mineral

addmixtures such as aluminum sulfate, and bacteria, all symbolically shown in Figure 1. In the following, each of these methods will be reviewed shortly.



Figure 1. Schematic diagram of self-healing strategies in cementitious materials

2.1. Autogenous healing

The first and most natural self-healing concrete method with no external interference is the inherent self-healing of concrete. As observed, some cracks in the old concrete structures are covered with white crystalline material, indicating the concrete ability to spontaneously repair itself by inherently producing chemicals. Once the cracks are repaired in cementitious materials, a gradual decrease is observed in the permeability under the hydraulic gradient (penetration of water and invading ions) over time. In addition, in some cases, complete crack closure is witnessed [4].

2.2. Hollow fibers

The current study highlights the idea of using hollow fibers to hold some elements inside the pipes that are held in place in a concrete structure. In the case of damages or cracks in any part of the concrete, the materials in the pipes, i.e., the restorative elements, are released, thus repairing the cracks [5-6].

2.3. Microcapsules and nanoparticles

Nowadays, the idea producing intelligent self-healing materials suggests the insertion of small capsules into the structure of the used material (in the form of particles, tubes, and sheets) to scratch or rupture the cell body in the case of crack formation. The capsules are released into the cracks and then hardened to close the crack and perform the self-healing process or at least stop the spread of cracks [7-8].

2.4. Mineral admixtures such as aluminum sulfate

Different forms of cementitious materials such as hexacalcium Aluminate Trisulfate Hydrate (Aft),

Aluminate Monosulfate (AFm), and Calcium Carbonate (CaCO_3) can be found in the cracks and crystals of calcium hydroxide in voids made by air bubbles. It was assumed that these hydration products were washed in the crack and recrystallized in the presence of water flowing inside the crack. Based on this idea as well as consideration of the development of self-healing technology in the concrete, Kishi et al. conducted a study on the effect of different elements of self-healing on the self-healing behavior of concrete. The examined samples included the expanding materials, minerals, chemical additives, and several other combinations of these materials. The results from an experimental comparison between a reference sample and that containing 10 % of cement with an expandable compound composed of $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, CaSO_4 , and CaO ash revealed that the crack with a width of 0.22 mm was completely restored after one month. In this process, re-crystallization products are observed between the crack layers [9].

2.5. Bacteria

To date, in order to achieve the desired strength in a majority of studies, several items such as ash, blast furnace slag, silica fume, metakaolin, and other similar materials have been used as additives to the concrete. However, a new technology called bacterial mineral sediment has been developed recently, originating from the metabolic activities of specific microorganisms in the concrete that can improve its durability, stability, and properties in the long run. This process occurs inside or outside the microbial cell or even at a distance from it inside the concrete substrate. Most of the activities of this type of bacteria are based on changes in the soluble chemistry in the bacterial environment to facilitate supersaturation and mineral deposition. Application of

this technology (bio-mineral) to the concrete would lead to new innovative potentials in the production of new types of concrete such as bacterial concrete.

Bacterial concrete is designed based on the deposition of calcite by bacteria which is called Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation (MICP). Calcium carbonate deposits, as a microbial sealant, can fill cracks and crevices in granites, rocks, and sand [10].

3. COMPARING OF DIFFERENT SELF-HEALING STRATEGIES

Table 1 shows different self-healing strategies for comparison according to which, each of these self-healing methods has its own advantages and disadvantages.

Table 1. Comparison of different self-healing strategies [4, 11]

No.	Method	Advantages	Disadvantages
1	Autogenous healing	- Natural method - Natural precipitation of calcium carbonate	- Time-consuming and weak repair - Suitable for small cracks (10 to 100 micrometers) - Inability to control the repair process
2	Hollow fibers	- Release of the healing agent when necessary - Need for medium amount of healing agent - Possible effectiveness under multiple damage events	- Difficulty in casting or molding - Negative effect on the mechanical properties of the cementitious matrix in the case of using a large number of hollow fibers
3	Microcapsules and nanoparticles	- Release of the healing agent when necessary - Simultaneous response to many damaged locations - Possible effectiveness under multiple damage incidents	- Difficulty of preparing microcapsules and casting - Limited amount of healing agents - Concern about the connection between capsules and the cement matrix - Negative effect on the mechanical properties of the cementitious matrix if a large number of capsules are used
4	Expansive agents and mineral admixtures such as Aluminum sulfate	- Proper and good healing efficiency - Proper compatibility with the generated healing products with the cement matrix	- Unfavorable expansion in the case of improper repair - Not guaranteeing production of healing agents if necessary - Effectiveness under different damage incidents
5	Bacteria	- A natural and pollution-free method characterized by biological activities	- Need for many prerequisites to be met - Need for measurements to protect bacteria in concrete - Concern for the recovery of mechanical properties under multiple damage conditions

4. CONCLUSION

The present study presented a review of the previous researches and their results to provide more realistic information about the self-healing concrete as a basic factor and its structural durability. For many years, considerable amount of money has been spent for repairing the structures all around the world, which sometimes exceeds the cost of construction itself. In order to reduce these costs, a number of researchers have studied the durability and longevity of concrete and specifically focused on the self-healing process. However, the findings remained in the theoretical realm, hence not applied to the real-world cases. In addition, experimental experiments were performed on the cement paste. Of the above methods, only the bacterial repair method was tested in concrete; however, it has not been industrialized yet due to its high costs. Instead, expandable and mineral additives were considered as industrial solutions to this problem due to their economic characteristics. Of note, these materials have revolutionized the concepts of Intrinsic Self-Sensing Concrete (ISSC), resources, energy, and conventional concrete materials and made influential changes in the economy, society, and environment.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This project was financially supported by Materials and Energy Research Center (MERC) with the project number of 771397053.

REFERENCES

- Wang, J., Van Tittelboom, K., De Belie, N., Verstraete, W., "Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 26, No. (1), (2012), 532-540. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.054>
- Van Tittelboom, K., De Belie, N., "Self-healing in cementitious materials-A review", *Materials*, Vol. 6, No. 6, (2013), 2182-2217. <https://doi.org/10.3390/ma6062182>
- Stuckrath, C., Serpell, R., Valenzuela, L. M., Lopez, M., "Quantification of chemical and biological calcium carbonate precipitation: Performance of self-healing in reinforced mortar containing chemical admixtures", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 50, (2014), 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.02.005>
- Wu, M., Johannesson, B., Geiker, M., "A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material", *Construction and Building Materials*, Vol. 28, No. 1, (2012), 571-583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086M>
- Dry, C., "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Composite Structures*, Vol. 35, No. 3,

- (1996), 263-269. [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(96\)00033-5C](https://doi.org/10.1016/0263-8223(96)00033-5C)
6. Emami, S., Nouranian, H., Kamallo, A., "Flexural strength and microstructure of alkali resistant glass fiber reinforced calcium aluminates phenolic resin composite", *Advances in Cement Research*, Vol. 23, No. 1, (2011), 11-15. <https://doi.org/10.1680/adcr.9.00002>
 7. Souradeep, G., Kua, H. W., "Encapsulation technology and techniques in self-healing concrete", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 28, No. 12, (2016), 4016165. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001)
 8. Huseien, G. F., Shah, K. W., Sam, A. R. M., "Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight", *Journal of Building Engineering*, Vol. 23, No. 1, (2019), 155-171. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.032C.M>
 9. Kan, C. Y., Lan, M. Z., Kong, L. M., Yang, J. B., "Effect of aluminium sulfate on cement properties", *Materials Science Forum*, Vol. 743-744, Switzerland, (2013), 285-291. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.285>
 10. De Muynck, W., De Belie, N., Verstraete, W., "Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review", *Ecological Engineering*, Vol. 36, No. 2, (2010), 118-136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.02.006W>
 11. De Belie, N., Gruyaert, E., Al-Tabbaa, A., Antonaci, P., Baera, C., Bajare, D., Darquennes, A., Davies, R., Ferrara, L., Jefferson, T., Litina, C., Miljevic, B., Otlewska, A., Ranogajec, J., Roig-Flores, M., Paine, K., Lukowski, P., Serna, P., Tulliani, J. M., Vucetic, S., Wang, J., Jonkers, H. M., "A review of self-healing concrete for damage management of structures", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 5, No. 17, (2018), 1-28. <https://doi.org/10.1002/admi.201800074>



مقاله مروری پژوهشی

مروری بر انواع روش‌های ساخت بتن خودترمیم

ستاره مهرآور^۱، مژگان حیدری^{۲*}، حسین نورانیان^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۳/۰۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۳/۳۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۱۵

کلیدواژه‌ها:

بتن خودترمیم،

میکروکپسوله کردن،

بتن باکتریایی،

افزودنی‌های معدنی،

نانوذرات

چکیده بتن به دلیل استحکام، دوام و هزینه نسبتاً پایین، ماده‌ای است که در سراسر جهان، کاربرد بسیاری در ساخت‌وساز دارد. با این حال، ترک برداشتن و تخریب بتن، حتی در ابتدای عمر آن، اجتناب‌ناپذیر است. از این رو، قطعاً به تعمیر و ترمیم نیاز دارد. با توجه به این که بتن، در بیشتر موارد، بدون پوشش در محیط استفاده می‌شود و شرایط محیطی در طول عمر آن بسیار مؤثر است، استفاده از روش‌هایی برای افزایش دوام و طول عمر آن الزامی به نظر می‌رسد. براساس آمار به دست آمده از مقاله‌ها، پژوهش‌ها، آزمایش‌ها و مشاهدات عینی، گاهی هزینه تعمیر و ترمیم سازه، از هزینه ساخت آن هم بیشتر است. ترک‌های بتنی، دلیل اصلی کاهش عمر سازه‌های بتنی‌اند. بنابراین، از نظر اقتصادی، مقرون به صرفه‌تر است که به جای این که ترک‌های کوچک را پس از ایجاد ترک‌های بزرگ ترمیم کنیم، از رشد ترک‌های کوچک در لحظه ظهورشان جلوگیری کنیم. بدین منظور، بهترین راهکار این است که مواد ترمیم‌کننده، از قبل، برای بهبود ترک‌های زودرس، به بتن اضافه شوند که اصطلاحاً به این روش «خودترمیمی» گفته می‌شود. از این رو، بتن خودترمیم در جهان، به ویژه در سال‌های اخیر، جایگاه ویژه‌ای در صنعت ساخت‌وساز یافته است. در مقاله حاضر، تعدادی از این روش‌ها بررسی و با هم مقایسه می‌شوند تا مشخص شود که کدام روش قابلیت صنعتی شدن بیشتری دارد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.287519.1177>

URL: https://www.jamt.ir/article_150649.html

۱- مقدمه

سخت‌ترین کارهاست، همیشه باید مدنظر قرار گیرد [۶ و ۷]. اغلب مواد، با پیشرفت ریزترک‌های^۱ ساختاری، دچار شکست می‌شوند. نوک هر ترک، مانند چاقو، مواد را برش می‌دهد و در قطعه پیش می‌رود که با گذشت زمان، باعث کاهش استحکام و تخریب مکانیکی قطعه می‌شود [۱۱-۸].

همچنین، ترک در بتن باعث نفوذ آب‌های اسیدی و خورنده و در نتیجه، زنگ‌زدگی میل‌گردها شده و به دلیل این که حجم اکسید آهن از آهن بیشتر می‌شود، باعث تخریب بتن می‌شود. به همین منظور، مواد سیمانی خودترمیم، اهمیت ویژه‌ای دارند و از سال‌ها پیش، به پدیده خودترمیمی توجه و درباره آن

بتن، به دلیل مقاومت زیاد در برابر تنش‌های فشاری، جزء مصالح اصلی در ساخت‌وساز است، اما در عین حال استحکام کششی پایینی دارد که این امر باعث ایجاد ترک در آن، کوتاه شدن عمر و کاهش دوام آن می‌شود [۳-۱].

موادی که خاصیت سیمانی شدن دارند به عنوان اجزای تشکیل دهنده سازه‌ها به کار می‌روند [۴ و ۵]. در این میان، پدیده تخریب و زوال در این سازه‌ها، به منزله عاملی اجتناب‌ناپذیر، باعث کاهش کاربردپذیری این سازه‌ها می‌شود. بنابراین، نگهداری و تعمیر ساختمان‌ها که یکی از پرهزینه‌ترین و

^۱ Microcracks

*عهده دار مکاتبات: مژگان حیدری

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

پیام‌نگار: m.heydari@merc.ac.ir

پژوهش شده است [۱۲ و ۱۳]. به منظور بهبود عملکرد مواد خودترمیم، در دهه اخیر، راهکارهای مختلف و الگوهای جدیدی به کار رفته‌اند [۱۴ و ۱۵]. خودترمیم‌شوندگی یکی از ارزشمندترین پدیده‌هایی است که برای غلبه بر مشکل کاهش یکپارچگی عملکردی که بر اثر آسیب دیدن مواد رخ می‌دهد، به کار می‌آید. بدین سان، فرایند خودترمیم‌کنندگی، باید بلافاصله پس از وقوع آسیب، به طور خودکار اجرا شود تا محدوده آسیب دیده، دوباره به یکپارچگی پیش از آسیب دیدن بازگردد.

بتن خودمتراکم^۱ (SCC) یکی از دستاوردهای نوین فناوری بتن است که سال‌هاست در اروپا، امریکا و ژاپن استفاده می‌شود و روزبه‌روز بر اهمیت آن نزد مهندسان این حوزه افزوده می‌شود [۱۶-۱۸]. مزایای این بتن بیشتر از بتن معمولی است که شامل سیالیت بالا، جدانشدن سنگدانه‌ها از هم و پدیده آب‌انداختگی است. بتن خودمتراکم، افزون بر این که توانایی لازم برای عبور از فضای میان میل‌گردهای فلزی را دارد، می‌تواند بدون عمل ویریه زیر وزن خود متراکم شود [۱۶، ۱۹ و ۲۰]. بتن خودمتراکم، بازه گسترده‌ای از طرح‌های اختلاط را که خواص بتن تازه و سخت‌شده برای کاربری‌های خاص را دارا باشد در بر می‌گیرد [۲۱ و ۲۲]. اگرچه مقاومت، همچنان، معیار اصلی موفقیت این بتن است، اما ویژگی‌های بتن تازه آن، بسیار گسترده‌تر از بتن معمولی و متراکم‌شده توسط لرزاننده‌هاست. این خواص مطلوب باید در زمان و محل بتن‌ریزی حفظ شوند. بعضی از بتن‌ها دارای نفوذپذیری بالایی هستند و یون‌های نفوذی در بتن اساساً در آرماتور تأثیر می‌گذارند و از این رو، دوام سازه بتنی را کاهش می‌دهند. بارگذاری بیش از حد، سازوکارهای زوال، تغییرات حجمی ناشی از دمای بالا، خزش، جمع‌شوندگی، طراحی نادرست، روش‌های ساخت و ساز نامناسب از جمله عوامل ایجاد ترک و کاهش عمر و استحکام بتن هستند. امروزه، برای رفع مجموعه مشکلات فوق، بتن‌های خودترمیم^۲ (SHC) مطرح شده‌اند. «خودترمیم‌شوندگی»، در علم مواد، به معنای توانایی ترک برای جلوگیری از رشد خود در طول زمان و تولید بتنی هوشمند با قابلیت ترمیم ترک، به وسیله برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی، بدون دخالت نیروی انسانی است

[۲۳ و ۲۴].

بیات و مهرآور و همکاران [۲۵ و ۲۶]، در پژوهشی با استفاده از فناوری نانو، نانوسولفات آلومینیم را توسط گوگرد به صورت میکروکپسول سنتز کردند و در ادامه، بتن خودمتراکم با طرح اختلاط مشخص تهیه و در نهایت ویژگی خودترمیمی و مکانیکی نانوچندسازه میکروکپسول سولفات آلومینیم در بتن خودمتراکم ارزیابی شد. فعل و انفعالات شیمیایی^۳ شامل واکنش ترکیباتی است که در معرض سطوح ترک قرار دارند و در صورت وجود آب و رطوبت لازم، رخ می‌دهند و مواد بلورین تولید می‌کنند که رشد پیوسته آن‌ها باعث کاهش طول و عمق ترک و برقراری دوباره پیوستگی بتن می‌شود.

در مقاله حاضر، سعی بر این است، با مروری بر پژوهش‌های گذشته، شناخت واقعی‌تری از انواع روش‌های ساخت بتن خودترمیم و همچنین نحوه ترمیم آن‌ها ارائه شود. همچنین، از آنجایی که تاکنون کمتر در خصوص قابلیت صنعتی شدن آن‌ها بحث شده است، در این مقاله، با نگاهی علمی و صنعتی، امکان صنعتی شدن روش موردنظر بیشتر بررسی می‌شود.

۲- بتن خودترمیم و انواع روش‌های ترمیم بتن

همان‌طور که در قسمت مقدمه اشاره شد، ترک‌خوردگی مشکلی بزرگ برای بسیاری از سازه‌های بتنی است که به علت استحکام کششی کم در بتن‌ها ایجاد می‌شود. درواقع، تغییرات داخلی و خارجی، به شکل فرایندهایی، باعث شکل‌گیری هزاران ترک ریز در نواحی داخلی بتن می‌شوند. جابه‌جایی مواد مضر، از بین فضاهای کوچک بتن، باعث زوال سازه بتنی و خوردگی آرماتورهای می‌شود که در جریان آب و اکسیژن قرار می‌گیرند. دوام بتن نیز با این ترک‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد؛ زیرا این ترک‌ها، برای انتقال مایعات و گازهایی که خود شامل مواد مضرند، مسیر همواری ایجاد می‌کنند [۲۷ و ۲۸]. از این رو، نیاز به ترمیم ترک‌ها، در سازه‌های بتنی، اجتناب‌ناپذیر است. برای ترمیم ترک‌های بتن، روش‌های مختلفی شامل خودترمیمی ذاتی، الیاف توخالی، میکروکپسول و نانوذرات، مواد افزودنی

⁴ Reinforcement

¹ Self-Compacting Concrete

² Self-Healing Concrete

³ Chemical Reactions

منبسط‌شونده و افزودنی‌های معدنی نظیر سولفات آلومینیم و باکتری‌ها نیز وجود دارد که به‌صورت نمادین در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در ادامه، به معرفی و بررسی هریک از این روش‌ها می‌پردازیم.



شکل ۱. دیاگرام انواع روش‌های خودترمیمی بتن

۱-۲- خودترمیمی ذاتی

اولین و طبیعی‌ترین روش خودترمیمی بتن که بدون هیچ‌گونه دخالت خارجی انجام می‌شود، خودترمیمی ذاتی^۱ (AH) بتن است که براساس وقوع واکنش شیمیایی طبیعی و حضور آب رخ می‌دهد. در سال ۱۸۳۶، آکادمی علوم فرانسه اولین بار خودترمیمی ذاتی بتن را براساس ساختارهای نگهدارنده آب بررسی کرد، زیرا مشاهده شد، به دلیل کربناسیون^۲ بین هیدروکسید کلسیم از بتن و قرارگرفتن در معرض جو یا واکنش بین کلسیم، لایه‌های بلوری سفیدی روی ترک‌ها پدید آمده است و برخی ترک‌ها، در سازه‌های بتنی قدیمی، با مواد بلورین سفیدرنگی پوشانده شده‌اند که نشان می‌دهد بتن، به‌تنهایی و خودبه‌خود، قابلیت ترمیم ترک‌ها با تولید مواد شیمیایی را دارد. ترمیم ترک‌ها در مواد سیمانی به کاهش تدریجی نفوذپذیری، تحت گرایان هیدرولیکی (جریان آب از میان یک محیط متخلخل)، در طول زمان منجر می‌شود و در بعضی موارد، ترک‌ها می‌توانند کاملاً بسته شوند [۲۹ و ۳۰]. سازوکارهای زیر در خصوص ترمیم خودبه‌خود بتن در حالت خودترمیمی ذاتی رخ می‌دهد:

(الف) تشکیل کلسیم کربنات یا هیدروکسید کلسیم

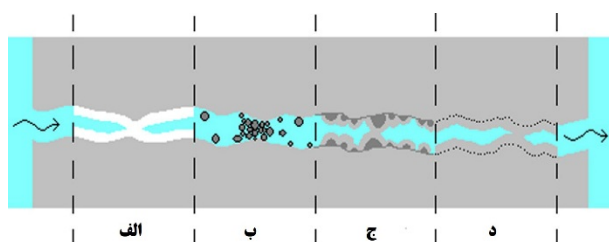
(ب) بسته‌شدن ترک با ناخالصی موجود در آب

(ج) بسته‌شدن ترک با هیدراته‌شدن سیمان هیدراته‌نشده

(د) بسته‌شدن ترک با افزایش حجم مواد سیمانی در کنار ترک‌ها

این سازوکارها در شکل ۲ به ترتیب نشان داده شده‌اند

[۳۱].



شکل ۲. سازوکارهای ممکن برای خودترمیمی ذاتی مواد سیمانی:

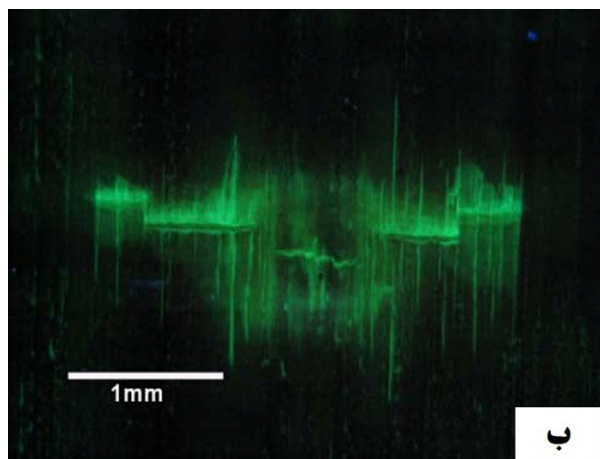
(الف) تشکیل کلسیم کربنات یا کلسیم هیدروکسید؛ (ب) بسته‌شدن ترک با ناخالصی موجود در آب؛ (ج) بسته‌شدن ترک با هیدراته‌شدن سیمان هیدراته‌نشده و (د) بسته‌شدن ترک با افزایش حجم مواد سیمانی در کنار ترک‌ها [۳۱]

۲-۲- الیاف توخالی

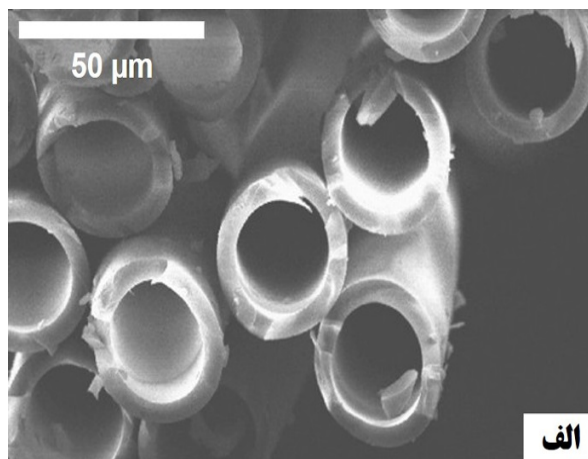
² Carbonation

¹ Autogenous Healing

متفاوت و توسط افراد مختلف مطالعه و بررسی شده است [۳۲]. به‌منظور مشاهده سریع و آسان صدمات داخلی در مواد چندسازه، روشی ارتقایافته برای مشاهده خرابی توسط پنگو باند^۱ طراحی شد [۳۳ و ۳۴]. در این روش، الیاف با مواد ترمیم‌کننده دارای ترکیب فلئورسنت ترکیب شدند تا فرایند ترمیم رصد شود. در شکل ۳، استفاده از فلئورسنت و میکروالیاف نشان داده شده است [۳۳].



این روش بر کاربرد الیاف توخالی، به‌منظور نگهداری بعضی از مواد افزودنی در داخل لوله‌هایی که در ساختار بتن به‌صورت مرکب نگهداری می‌شوند، مبتنی است. در صورت وقوع خسارت یا ترک در هر بخش از بتن، مواد موجود در لوله‌ها که مواد افزودنی ترمیم‌گرند، آزاد می‌شوند و ترک را ترمیم می‌کنند. خودترمیمی با استفاده از الیاف توخالی در سازه‌های مهندسی، مانند مویرگ‌ها در بدن انسان، در شرایط و مواد



شکل ۳. (الف) الیاف توخالی و (ب) نمایش الیاف‌های مویرگی آسیب‌دیده بتن با استفاده از ویژگی فلئورسنت [۳۳]

گسترش ترک در ساختار بتن جلوگیری کنند [۱۴، ۲۵ و ۳۶]. این نگرش مبتنی بر روش خودترمیم مستقل^۵ (ASH) است که شامل افزودن مواد افزودنی طراحی‌شده به مخلوط زمینه^۶ سیمانی برای اهداف ترمیم و تکنیک‌هایی خاص برای انتقال این مواد افزودنی است [۳۷ و ۳۸]. درای [۳۵ و ۳۹]، این پژوهش‌ها را در اوایل دهه ۱۹۹۰، گسترش داد. وی، در روش خود، از رزین برای بستن ترک‌های ایجادشده در درون بتن غیرمسلح بهره برد. امروزه، از این راهکار در مواد چندسازه بسپارپایه^۷ استفاده می‌شود که البته بیشتر در مقیاس میکرون‌اند تا نانو، اما دانشمندان تلاش می‌کنند از عامل‌های هوشمند نانومقیاس استفاده کنند [۴۰ و ۴۱].

در این روش، میکروکپسول، غنی‌سازی می‌شود که هدف از آن، قراردادن اجزایی در حد میکرون از جنس جامد یا قطرات کوچک مایع یا گاز، درون غلافی است که از این مواد در برابر

درای^۲ [۳۵]، دیدگاه استفاده از الگوی خودترمیمی زیستی برای استفاده در بتن را ارتقا داد. این دیدگاه مبتنی بر کاربرد مواد ترمیم‌گر در مویرگ‌هایی است که در قطعات بتنی قرار گرفته‌اند. این قطعات، در اثر صدمه مویرگ‌ها، پاره و باعث آزاد شدن مواد ترمیم‌گر می‌شوند. برای مثال، هنگامی که متیل متاکریلات^۳ مایع در الیاف پلی‌پروپیلن^۴ لوله‌ای در بتن استفاده شود، در اثر پاره شدن، در ترک منتشر و موجب نفوذناپذیری بتن می‌شود.

۲-۳- میکروکپسول و نانوذرات

از رویکردهای نوین تولید مواد و مصالح هوشمند خودترمیم‌کننده، قراردادن کپسول‌های کوچک در ساختار مواد (به شکل ذره، لوله و ورقه) است که هنگام بروز ترک در ماده، بدنه سلول خراش برداشته یا گسیخته می‌شود و به این ترتیب، محتویات درون کپسول‌ها آزاد و سخت می‌شوند تا ترک را ببندند و فرایند خودترمیم‌کنندگی را القا کنند یا دست‌کم از

^۵ Autonomous Self Healing

^۶ Matrix

^۷ Polymer-Matrix Composite

^۱ Pengo Bond

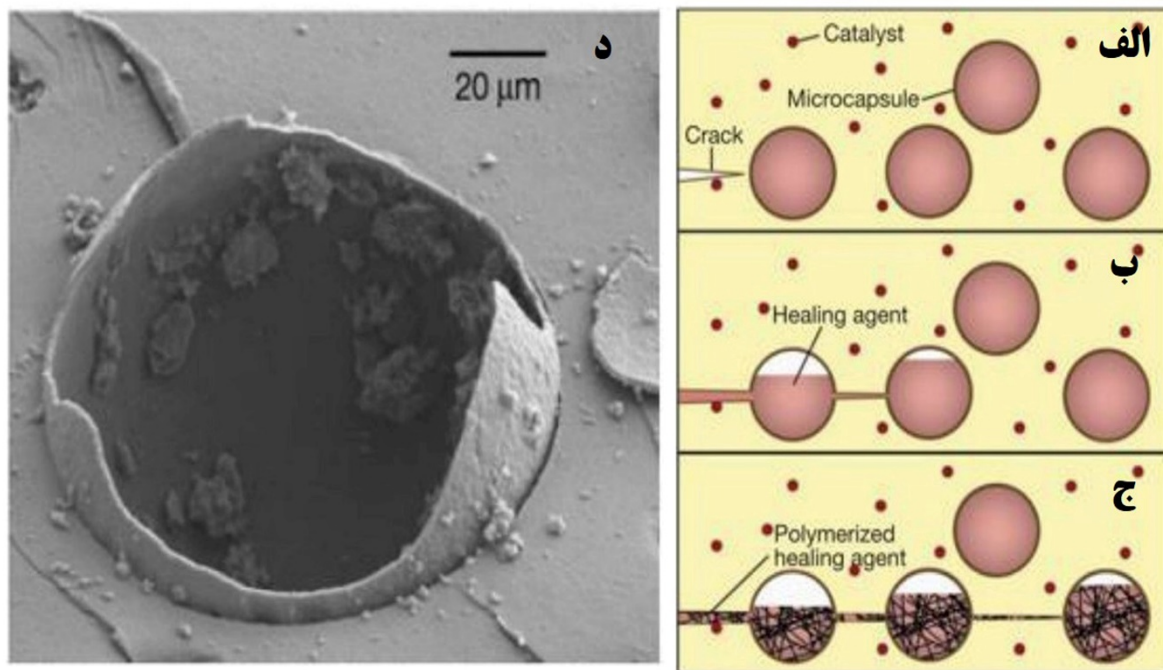
^۲ Dry

^۳ Methyl Methacrylate

^۴ Polypropylene

سپس، این ترک‌ها باعث تخریب میکروکپسول شده و مواد ترمیم‌گر به داخل ترک آزاد می‌شوند و در نهایت، مواد ترمیم‌گر با کاتالیزور تماس می‌یابند، بسپارش^۲ آغاز و ترک بسته می‌شود [۴۳].

شرایط نامناسب یا واکنش‌های نامطلوب محیط‌های خارجی محافظت و آن‌ها را ایزوله کند [۴۲]. وایت^۱ و همکاران [۴۳]، کاربرد روش میکروکپسول در فرایند خودترمیمی را شرح داده‌اند. در شکل ۴، چگونگی عملکرد روش میکروکپسول نشان داده شده است. ابتدا، ترک در ساختار بتن گسترش می‌یابد.



شکل ۴. اساس کاربرد روش میکروکپسول در فرایند ترمیم بتن: (الف) گسترش ترک در ساختار بتن؛ (ب) ترک باعث تخریب میکروکپسول شده و مواد ترمیم‌گر به داخل ترک آزاد می‌شوند؛ (ج) مواد ترمیم‌گر با کاتالیزور تماس می‌یابد، بسپارش آغاز و ترک بسته می‌شود و (د) تصویر میکروسکوپ الکترونی از یک میکروکپسول تخریب‌شده [۴۳]

کاهش نفوذ آب و نفوذپذیری یون کلرید است. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که با کاربرد بتن باکتریایی می‌توان به پرکننده‌ای بتنی با کیفیت بالا و اثربخشی بی‌نظیر و سازگار با محیط زیست و در نهایت، به بهبود دوام مصالح ساختمانی دست یافت [۴۴].

۲-۴- مواد افزودنی منبسط‌شونده و افزودنی‌های معدنی نظیر سولفات آلومینیم

انواع مختلفی از مواد سیمانی، مانند هگزاکلسیم آلومینات تری‌سولفات آبدار^۷ (Aft)، کلسیم مونوسولفات آلومینات^۸

در پژوهش وی جی^۳ و همکاران [۴۴]، مشخص شد که نتایج روش کپسوله‌سازی بهتر از روش کاربرد مستقیم است. همچنین، نشان داده شد که استفاده از باکتری می‌تواند باعث افزایش مقاومت و دوام بتن شود. در این روش، از ایزوله‌های باکتری تولید آنزیم اوره‌آز^۴ مانند باسیلوس سوبتیلیس^۵ و باسیلوس پاستوری^۶ در ترمیم ترک‌های بتن استفاده شد. در این مطالعه، انواع مختلف باکتری‌هایی که می‌توانند برای بهبود ترک‌ها به کار روند بررسی شدند. این مطالعه همچنین مشخص کرده است که باکتری‌ها تأثیر مثبتی بر مقاومت فشاری مکعب‌ها و بتن ملات سیمان پرتلند دارند. از مزایای کاربرد باکتری‌ها،

^۶ Bacillus Pasteurii

^۷ Hexacalcium Aluminate Trisulfate Hydrate (Ettringite) or $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

^۸ Calcium Aluminate Monosulphate or $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

^۱ White

^۲ Polymerization

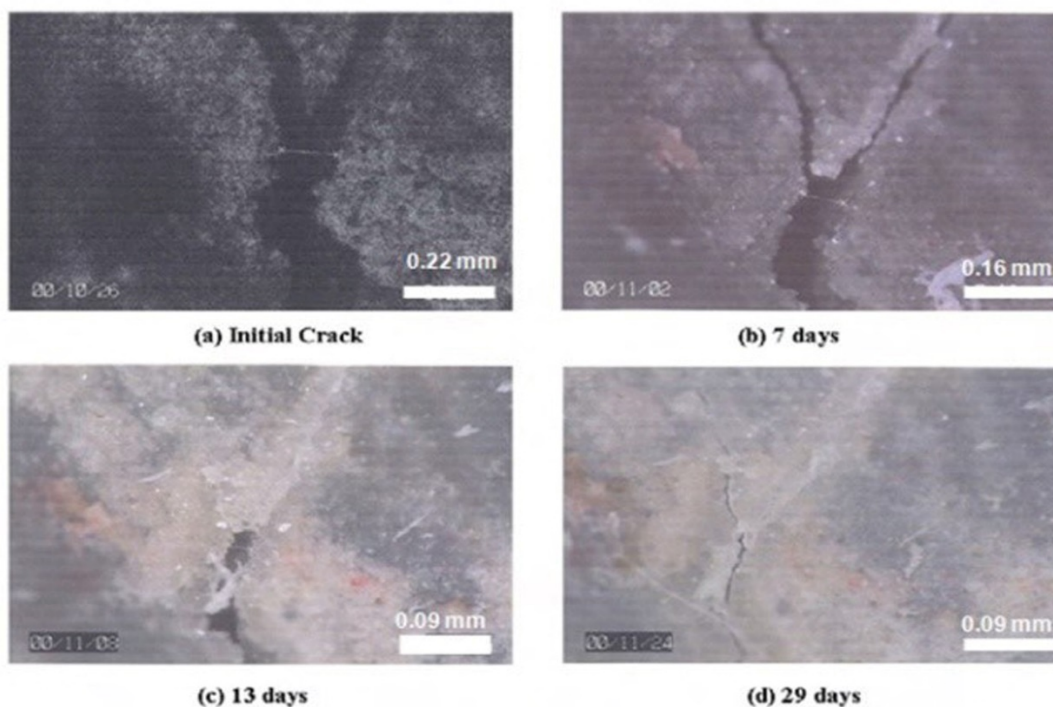
^۳ Vijay

^۴ Urease

^۵ Bacillus Subtilis

مقایسه تجربی بین نمونه مرجع و نمونه‌هایی که ۱۰ درصد از سیمان آن‌ها با ترکیب منبسط‌شونده مرکب از مواد افزودنی C_4A_3S ، $CaSO_4$ و خاکستر CaO ساخته شده بود، نشان داد که ترکی که دارای عرض 0.22 میلی‌متر بود، بعد از یک ماه کاملاً ترمیم شده است. در این فرایند، محصولات تبلور مجدد، در بین لایه‌های ترک، مشاهده شدند. باید توجه داشت که در زمان مشابه، در نمونه‌های بتنی معمولی، مقدار اندکی از ترک ترمیم می‌شود و شکاف باقی می‌ماند. به‌طور کلی، تبلور مجدد مواد افزودنی منبسط‌شونده در حفره‌های هوا، برای خودترمیمی، بسیار مناسب‌تر از شرایطی است که در بتن‌های معمولی اتفاق می‌افتد [۱۱ و ۴۷]. در شکل ۵، فرایند خودترمیم به‌وسیله مواد منبسط‌شونده نشان داده شده است [۴۸].

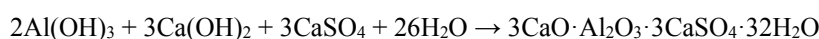
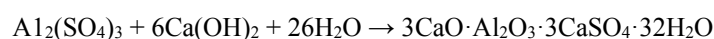
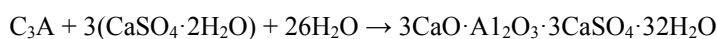
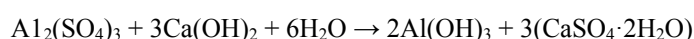
(AFm) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$)، در ترک‌ها و بلورهای هیدروکسید کلسیم و در فضاهای خالی ناشی از حباب‌های هوا مشاهده شده است [۱۰، ۳۱ و ۴۳]. فرض می‌شود که این محصولات آبدار شده^۱، در ترک، شسته شده و در مجاورت آبی که در ترک جریان یافته، مجدداً تبلور یابند. این نگرش مبتنی بر روش ASH شامل افزودن مواد افزودنی طراحی شده به مخلوط زمینه سیمانی برای اهداف ترمیم و همچنین شامل روش‌هایی خاص برای انتقال این مواد افزودنی است [۲۹ و ۳۰]. با توجه به گسترش فناوری خودترمیمی در بتن، کیشی^۲ و همکاران [۴۵ و ۴۶]، پژوهش‌هایی را در خصوص تأثیر مواد افزودنی مختلف خودترمیم بر رفتار خودترمیمی بتن انجام دادند. نمونه‌هایی که بررسی شد، شامل مواد منبسط‌شونده، کانی‌ها و افزودنی‌های شیمیایی و همچنین چندین ترکیب مختلف از این مواد بود. نتایج



شکل ۵. فرایند خودترمیم به‌وسیله مواد منبسط‌شونده [۴۸]

خمیر سیمان، واکنش شیمیایی مربوط به تشکیل اترینگایت^۳ رخ می‌دهد:

در زیر، سازوکار عمل سولفات آلومینیم در سیمان براساس نتایج حاصل از مقالات مرجع ارائه شده است [۳۹]. در



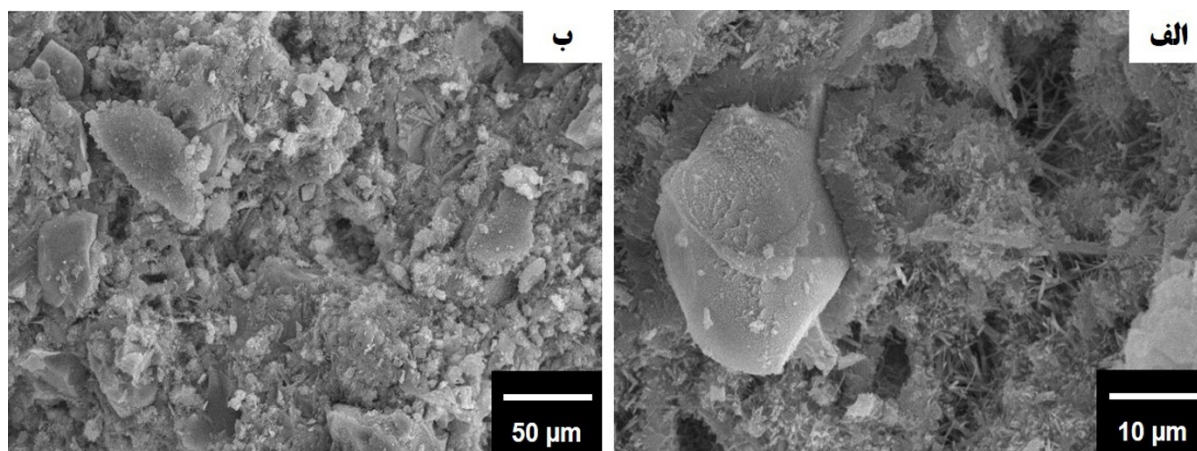
³ Ettringite

¹ Hydration

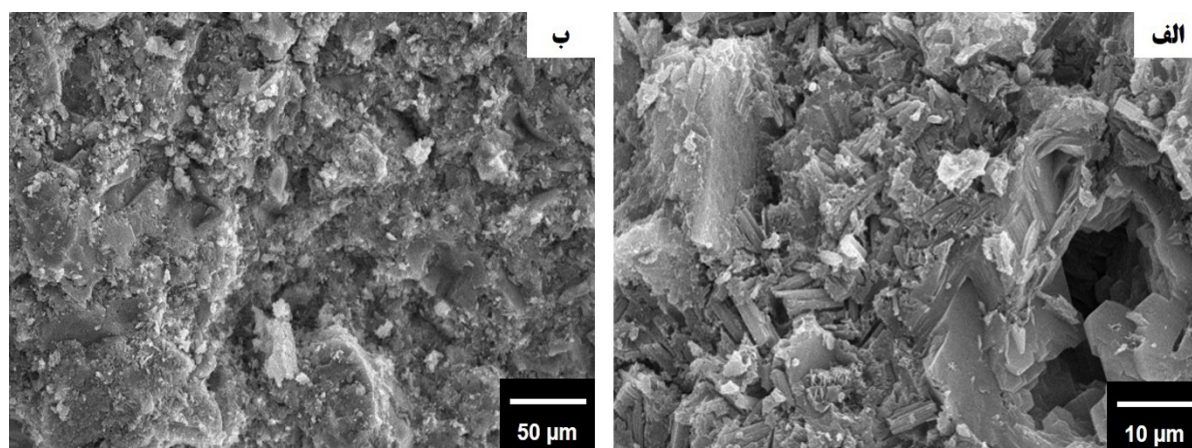
² Kishi

شکاف‌ها تجمع می‌کند (شکل ۶). اما دومین نوع، اترینگایت سوزنی‌شکل کوتاه است که به‌طور گسترده و یکنواخت در خمیر سیمان توزیع می‌شود (شکل ۷).

دو نوع اترینگایت وجود دارد که کاملاً از نظر ریخت‌شناختی و موقعیت با هم متفاوت‌اند. نوع اول، اترینگایت سوزنی‌شکل باریک است که به‌شکل غیریکنواخت کنارهم در



شکل ۶. تصویر SEM سیمان بدون سولفات آلومینیم، پس از یک روز، در مقیاس (الف) ۱۰ میکرومتر و (ب) ۵۰ میکرومتر [۳۹]



شکل ۷. تصویر SEM سیمان با ۱۰ درصد سولفات آلومینیم، پس از یک روز، در مقیاس (الف) ۱۰ میکرومتر و (ب) ۵۰ میکرومتر [۳۹]

سولفات آلومینیم، یون کلسیم را در محلول مصرف می‌کند و از سوی دیگر، یون آلومینیم و یون سولفات را فراهم می‌کند که اترینگایت را تشکیل دهند. این دو جنبه برای تشکیل اترینگایت مفید است. به این معنا است که افزودن سولفات آلومینیم در غلظت آبدارشدن کلسیم تأثیر می‌گذارد و سپس، شکل‌گیری اترینگایت را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

۲-۵- باکتری

خودترمیمی با استفاده از باکتری، ترک‌ها را در زمان‌های عمل‌آوری اولیه پوشش می‌دهد و با ساختار داخلی بتن سازگاری دارد. تاکنون در بیشتر پژوهش‌ها، برای دستیابی به استحکام، از

این شکل‌گیری در محل‌هایی رخ می‌دهد که برای شروع آبدارشدن، از آب پر شده‌اند. شکل‌گیری اترینگایت عمدتاً تابعی از غلظت هیدروکسید کلسیم است؛ یعنی غلظت کلسیم در مایع و pH از عوامل اصلی‌اند. هنگامی که کمی سولفات آلومینیم به سیمان اضافه می‌شود، غلظت کلسیم در جامد و pH نیز کمی تغییر می‌کند. در این مورد، سرعت بلورینگی اترینگایت نسبتاً کم است. اترینگایت عمدتاً در خوشه‌ها و اندازه‌های کوچک تشکیل می‌شود. هنگامی که میزان سولفات آلومینیم زیاد است، کلسیم کمی مصرف می‌شود و کاهش اندکی در pH محلول رخ می‌دهد. سپس اترینگایت در اندازه بزرگ رشد می‌کند و به‌طور گسترده پراکنده می‌شود. در مجموع، از یک‌سو، اضافه‌کردن

موادی نظیر خاکستر، سرباره کوره بلند، دوده سیلیس، متاکائولین^۱ و مواد مشابه به‌عنوان افزودنی به بتن استفاده شده است. این مواد از ویژگی‌های مناسبی مانند استحکام فشاری بالا، میزان انقباض کم، زمان گیرش مناسب، مقاومت در برابر اسید، آتش و حرارت مناسب و هدایت حرارتی کم سیمان برخوردارند [۱۵ و ۴۹]. در پژوهشی که اخیراً توسط شربت‌دار و همکاران [۵۰] انجام شده است، به نقش گران‌روی^۲ با استفاده از مواد پوزولان^۳، مانند متاکائولین و بخار سیلیکا، در خاصیت اصلی بتن خودمترکم پرداخته شده است. در این مقاله، اثر جایگزینی هم‌زمان سیمان با متاکائولین و بخار سیلیکا بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی بتن خودمترکم با درصدهای وزنی مختلف بررسی شد. تمام مخلوط‌ها، از نظر استحکام فشاری، کششی و آزمون جذب آب با سیالیت مناسب، بدون داشتن علائم تفکیک یا بی‌ثباتی بررسی شدند و نتایج آزمون نشان داد که مخلوط‌های بتن خودمترکم حاوی متاکائولین و بخار سیلیکا، استحکام فشاری و کششی بیشتری از بتن بدون پوزولان دارند. اخیراً فناوری جدیدی با عنوان «زیست‌کانی‌سازی» ابداع شده است که این رسوب از فعالیت‌های دگرگشتی^۴ ریزجانداران^۵ خاص در بتن به‌دست می‌آید و در بلندمدت، باعث بهبود دوام و پایداری و خواص بتن می‌شود.

این فرایند می‌تواند در داخل یا خارج سلول میکروبی، یا حتی با فاصله از آن، در داخل زمینه بتنی اتفاق افتد. اغلب فعالیت این نوع باکتری‌ها مبتنی بر تغییر شیمی محلول موجود در محیط فعالیت باکتری برای ایجاد فوق‌اشباع و کانی‌سازی است. استفاده از این فناوری (زیست‌کانی‌سازی) در بتن، پتانسیل جدیدی برای ابداعاتی در زمینه تولید نوع جدیدی از بتن به نام «بتن باکتریایی» ایجاد می‌کند.

بتن باکتریایی، براساس قابلیت رسوب‌دهی کلسیت، به‌وسیله باکتری‌ها طراحی و ساخته می‌شود. این پدیده، «رسوب کلسیت تحریک‌شده با باکتری»^۶ (MICP) نامیده می‌شود. رسوبات کربنات کلسیم، به‌عنوان درزگیر میکروبی، توانمندی بالایی خود را در پرکردن ترک‌ها و شکاف‌های ریز انواع گرانیت،

سنگ و ماسه اثبات کرده‌اند [۵۱ و ۵۲]. فناوری رسوب کلسیت با استفاده از باکتری، فرایندی جذاب و ارزشمند به‌شمار می‌رود؛ زیرا فرایندی طبیعی است و آلودگی زیست‌محیطی ایجاد نمی‌کند. این فناوری می‌تواند برای بهبود استحکام فشاری و سختی نمونه‌های بتنی ترک‌دار یا سازه‌های بتنی تحت تنش استفاده شود. نخستین پژوهش در زمینه تعمیر بتن با MICP را گروه راماکریشنان^۷ انجام دادند [۵۳ و ۵۴]. روش MICP، روشی است که از شاخه علمی بزرگ‌تری به نام «زیست‌کانی‌سازی»^۸ نشأت گرفته است [۵۵-۵۷].

روش MICP شامل مجموعه واکنش‌های پیچیده بیوشیمیایی است و کارایی آن می‌تواند شدیداً تحت تأثیر عواملی نظیر تخلخل محیط، تعداد سلول‌های موجود و حجم مواد مغذی اضافه‌شده قرار گیرد. بافر فسفات یا اوره و ماده حاوی کلسیم مانند کلرید کلسیم می‌توانند به‌عنوان مواد مغذی بسیار مناسب استفاده شوند. باکتری در حضور این مواد مغذی موجب رسوب کلسیت می‌شود. اسیدیته یا pH، عامل مهمی در فعالیت یا عدم‌فعالیت باکتری‌ها در محیط بتن است. به‌عنوان مثال، مقدار بهینه pH یا اسیدیته محیط، برای رشد باسیلوس پاستوری، حدود ۹ است که کاملاً قلیایی است. اسیدیته بالای محیط بتن با pH حدود ۲ تا ۵، مهم‌ترین عامل تأخیر در رشد باکتری است. باین‌حال، باکتری باسیلوس پاستوری می‌تواند درون‌هاگ^۹ ایجاد کند که در مقابل شرایط سخت مقاومت کند [۵۳، ۵۸ و ۵۹].

در پاره‌ای از پژوهش‌ها، از باکتری‌ها به‌صورت افزودنی به بتن استفاده شده است. یکی از روش‌های افزایش دوام بتن و ترمیم ترک‌های موجود در آن، استفاده از روش‌های زیستی اضافه‌کردن باکتری به آب اختلاط بتن است. در پژوهشی که اخیراً توسط پرستگاری و همکاران [۶۰] انجام شده است، نشان داده شد که بتن‌های حاوی باکتری با pH بالا، منافذی با اندازه نسبتاً کوچک (کمتر از ۰/۱ میکرومتر) و محیطی تقریباً خشک دارند. بنابراین، اگر محیط کشت حفاظت‌نشده باشد، در بلندمدت، باکتری در بتن دوام نمی‌آورد و از بین می‌رود. یکی از راهکارهای محافظت از باکتری در بتن، ایجاد حباب‌های هواست

⁶ Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation

⁷ Ramakrishnan

⁸ Biomineralization

⁹ Endospore

¹ Metakaolin

² Viscosity

³ Pozzolan

⁴ Metabolic

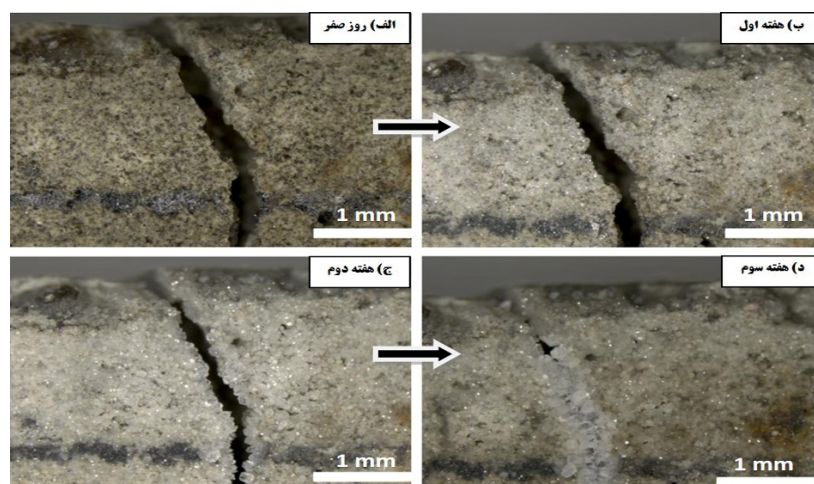
⁵ Microorganisms

موجب افزایش مقاومت فشاری و کاهش مقاومت‌های کششی و خمشی می‌شود [۶۱].

در پژوهشی، باکتری مقاوم به محیط قلیایی، از گونه باسیلوس، به مخلوط بتن، به‌عنوان عامل خودترمیمی، اضافه شد (شکل ۸) [۶۲]. سازوکار اساسی ترمیم ترک به‌وسیله باکتری بر این پایه است که باکتری‌ها مانند کاتالیزور عمل کرده و مواد آغازگر را به پرکننده‌ای مناسب تبدیل می‌کنند. سپس، مواد تولیدشده جدید، نظیر مواد معدنی را برپایه کربنات کلسیم رسوب می‌دهند. این مواد باید مانند نوعی سیمان زیستی عمل کنند و ترک‌های ایجادشده را به‌خوبی ببندند [۶۳]. بنابراین، برای دستیابی به قابلیت مناسبی از خودترمیم‌کنندگی، باید هم باکتری‌ها و هم ماده آغازگر در زمینه بتن وجود داشته باشند. این مواد اضافه‌شده به بتن نباید ویژگی‌های موردنظر بتن را تغییر دهند. باکتری‌هایی که بتوانند شرایط محیط بتن را تحمل کنند، در طبیعت وجود دارند و نوع خاصی از باکتری‌های تشکیل‌دهنده هاگ^۱ مقاوم به قلیا هستند. ویژگی جالب این نوع باکتری‌ها، تولید سلول‌هایی با دیواره‌های ضخیم کروی، مشابه بذر گیاهان است. این هاگ‌ها می‌توانند به‌صورت سلول‌های نهفته، در بتن زندگی کرده و تنش‌های شیمیایی و مکانیکی محیط بتن را تحمل کنند. در محیط خشک، این باکتری‌ها می‌توانند بیش از ۱۰ سال، زنده بمانند [۶۴].

که این پژوهش را اولین بار پرستگاری و همکاران انجام دادند. در این روش، باکتری‌ها وارد منافذ هوا می‌شوند و در آنجا به فعالیت خود ادامه می‌دهند. در این پژوهش، با در نظر گرفتن درصد‌های متفاوت هوا، میزان تأثیر هوا‌داربودن بتن در فعالیت باکتری‌ها، ارزیابی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که حباب‌های هوای ایجادشده در بتن، کارایی باکتری را افزایش می‌دهند و با کاربرد باکتری در بتن هوا‌دار و قراردادن آن در کنار منبع کلسیم، عمق کربناسیون کاهش می‌یابد.

در پژوهشی دیگر، دهقانی و حمزه [۶۱]، خواص مکانیکی بتن خودترمیم‌شونده حاوی میکروارگانیزم را ارزیابی کردند. بتن حاوی میکروارگانیزم در دو غلظت مختلف باکتری باسیلوس پاستوری و ماده مغذی کلسیم لاکتات ساخته و با بتن حاوی میکروسیلیس، بتن حاوی لاتکس و بتن کنترل مقایسه شد. در هر چهار دسته از طرح مخلوط مشابه با نسبت آب به سیمان ۰/۴۸ و حاوی میکروسیلیس، پلیمر لاتکس و کلسیم لاکتات که در درصد‌های مختلف جایگزین سیمان شده‌اند، استفاده شد. نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه از عمل‌آوری، از نظر استحکام فشاری، خمشی و کششی بررسی شدند و نتایج آن‌ها با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که بهترین عملکرد در میان نمونه‌ها، مربوط به بتن حاوی میکروسیلیس است و عامل خودترمیمی (باکتری و ماده مغذی)، در مقایسه با نمونه کنترل،



شکل ۸. افزودن باکتری به مخلوط بتن به‌عنوان عامل خودترمیمی ترک (اندازه ترک اولیه ۱-۰/۰۵ میلی‌متر): (الف) قبل از ترمیم؛ (ب) هفته اول؛ (ج) هفته دوم و (د) بعد از ۲۸ روز ترمیم‌شده [۶۲]

هاگ‌های باکتری‌ها، از چند دهه (محیط خشک) به چند ماه (در بتن)، می‌تواند ناشی از آبدارشدن مداوم سیمان بتن باشد که

متأسفانه زمانی که این باکتری‌ها مستقیماً به بتن اضافه می‌شوند، عمر آن‌ها فقط یک یا دو ماه است. کاهش عمر

¹ Spore

✓ زیست‌کانی‌سازی کنترل‌شده

✓ زیست‌کانی‌سازی القاشده

در زیست‌کانی‌سازی کنترل‌شده، موجود زنده، فرایند هسته‌زایی^۶ و رشد ذرات کانی را تا مراحل آخر کنترل می‌کند. ذرات کانی تشکیل‌شده ترکیب، داخل زمینه آلی یا در مکان‌های مشخص وابسته به سلول و معمولاً به‌صورت درون‌سلولی رسوب می‌کنند [۷۱]. براساس پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه، می‌توان گفت که این فعالیت باکتری‌ها می‌تواند تحت تأثیر پارامترهای شیمیایی - فیزیکی محیطی قرار گیرد و وابسته به فعالیت دگرگشتی و ساختار سطحی سلول باشد. فعالیت‌های دگرگشتی باکتری‌های هتروتروفیک^۷ توسط بعضی از پژوهشگران به‌عنوان سازوکار غالب در ایجاد رسوب کربنات کلسیم مطرح شده است [۷۲ و ۷۳]. سطوح باکتریایی نیز نقش مهمی در ایجاد رسوب کلسیم دارند. به‌علت حضور چندین گروه باردار با بار منفی در سطح باکتری، در محیطی با pH خنثی، یون‌های فلزی با بار مثبت می‌توانند به سطوح باکتری متصل شوند. این امر می‌تواند شرایط جوانه‌زنی ناهمگن^۸ را تشدید کند (شکل ۹). عمدتاً رسوب کربنات روی سطح خارجی سلول باکتری با لایه‌بندی پی‌درپی توسعه می‌یابد و درنهایت، باکتری در بلورهای کربنات در حال رشد گیر می‌افتد. به‌هرحال، تأثیر یا کارکرد واقعی باکتری‌ها در فرایند کانی‌سازی کلسیم هنوز قابل‌بحث است [۷۴].

کاربردهای مطرح‌شده رسوب کربنات کلسیم به‌وسیله باکتری شامل زمینه‌های مواد، تصفیه خاک، حذف آلودگی‌های جامد معدنی خاک، درزبندی و حذف ترک‌ها در سنگ‌ها و سایر مواد متخلخل سنگی است. همچنین، تولید کانی کربنات کلسیم به‌وسیله باکتری، به‌عنوان ابزاری جدید در حفاظت ستون‌های آهکی مطرح شده است [۵۵، ۷۵ و ۷۶]. در برخی پژوهش‌های انجام‌شده در خصوص افزایش طول عمر باکتری در محیط بتن، اثر هاگ باکتری و ترکیب ماده اولیه معدنی زیست‌آلی^۹ در این افزایش عمر بررسی شده است (شکل ۱۰) [۷۷].

نتیجه این آبدارشدن، تشکیل حفره‌هایی کوچک‌تر از یک میکرومتر در زمینه بتن و کوچک‌تر از اندازه هاگ باکتری‌هاست. نکته مهم دیگر این است که افزودن مواد آغازگر زیست‌آلی - معدنی به بتن موجب کاهش خواص بتن نشود. در پژوهش‌های پیشین مشخص شد که موادی نظیر عصاره مخمرها، پیتون^۱ و استات کلسیم موجب کاهش شدید استحکام فشاری بتن می‌شوند. فقط لاکتات کلسیم از این قاعده مستثناست که در مقایسه با نمونه اولیه، افزایش استحکامی ۵۰ درصدی را نشان داد [۵۸، ۶۵ و ۶۶].

۲-۵-۱- انواع باکتری‌های استفاده‌شده در بتن

انواع باکتری‌هایی که تاکنون در خصوص کاربردها در بتن باکتریایی پژوهش شده است عبارت‌اند از:

- باسیلوس پاستوری
- باسیلوس اسفیریکوس^۲
- اشریشیا کلی^۳
- باسیلوس سوبتیلیس

از باکتری‌های قیدشده در بالا، در ساخت بتن باکتریایی استفاده شده است و بیشتر آن‌ها در فرایندی که رسوبات کلسیتی را تولید می‌کند، شرکت می‌کنند و باعث بهبود خواص بتن می‌شوند [۵۸، ۶۲ و ۶۷]، هرچند در بیشتر پژوهش‌های انجام‌شده در خصوص اثر خودترمیمی، از خانواده‌های باکتری باسیلوس برای تولید کلسیم کربنات استفاده شده است، این خانواده از باکتری‌ها با اوره، آمونیوم و دی‌اکسید کربن تغذیه می‌شود و کلسیم کربنات تولید می‌کند [۷۰-۶۸].

۲-۵-۲- سازوکار عمل باکتری‌ها

ظرفیت زیست‌کانی‌سازی پروکاریوت‌ها^۴ و یوکاریوت‌ها^۵ متفاوت است و زیست‌کانی‌سازی کلسیم کربنات، مانند سایر فرایندهای زیست‌کانی‌سازی، می‌تواند با دو سازوکار متفاوت انجام پذیرد:

⁶ Nucleation

⁷ Heterotrophic Bacteria

⁸ Heterogeneous Nucleation

⁹ Bioorganic

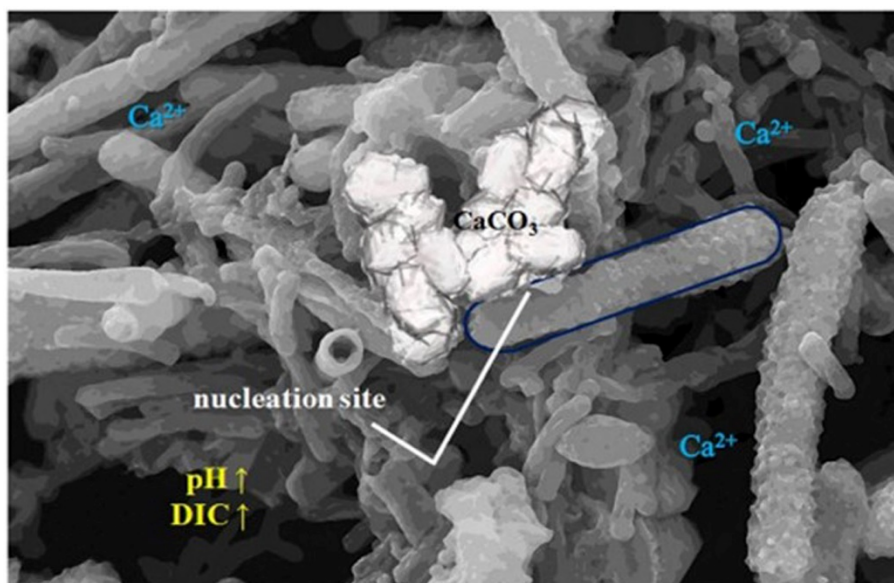
¹ Peptone

² Bacillus Sphaericus

³ Escherichia Coli

⁴ Prokaryotes

⁵ Eukaryotes



شکل ۹. رسوب کربنات کلسیم روی سطح خارجی سلول باکتری [۷۴]



شکل ۱۰. ریزساختار بتن پس از ۶۳ روز ترمیم توسط باکتری با راندمان حدود ۴۰ درصد [۷۷]

۳- مقایسه راهبردهای مختلف خودترمیمی

برای مقایسه، راهبردهای مختلف خودترمیمی در جدول (۱) که پیش‌تر نیز به‌صورت نمادین در شکل (۱) ترسیم شده بود) ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، هریک از این روش‌های خودترمیمی بتن، مزایا و معایبی دارند. برای مثال، روش طبیعی خودترمیمی ذاتی، فرایند بسیار زمان‌بری بوده و فقط برای ترک‌های کوچک قابل‌استفاده است همچنین، کنترل پارامترهای فرایند در این روش دشوار است. در مقابل، در روش الیاف توخالی، عامل ترمیم‌کننده، هنگام ضرورت

و در مقدار متوسط، آزاد می‌شود. به‌علاوه، اثربخشی، در شرایط مختلف، آسیب‌هایی را به‌همراه دارد. در روش میکروکپسول و نانوذرات، امکان پاسخ هم‌زمان به بسیاری از مکان‌های آسیب‌دیده وجود دارد. در روش مواد افزودنی منبسط‌شونده و افزودنی‌های معدنی، راندمان نسبتاً مناسب و سازگاری مناسبی بین محصولات ترمیمی تولیدشده با زمینه سیمانی وجود دارد. سرانجام، روش طبیعی ترمیم باکتریایی است که روشی طبیعی و عاری از آلودگی‌های زیست محیطی است، هرچند نیاز به تجهیزات خاص و همچنین محافظت از باکتری دارد.

جدول ۱. مقایسه راهبردهای مختلف خودترمیمی [۳۱ و ۷۸]

ردیف	راهبرد	مزایا	معایب
۱	خودترمیمی ذاتی	- روش طبیعی - رسوب طبیعی کربنات کلسیم	- ترمیم زمان‌بر و ضعیف - مناسب برای ترک‌های کوچک (۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر) - عدم امکان کنترل فرایند ترمیم
۲	الیاف توخالی	- آزادشدن عامل ترمیم‌کننده هنگام ضرورت - نیاز به مقدار متوسطی از ماده ترمیم‌کننده - اثربخشی احتمالی تحت حوادث متعدد آسیب	- مشکل در ریخته‌گری و یا قالب‌گیری - اثر منفی بر ویژگی‌های مکانیکی زمینه سیمانی - اگر تعداد زیادی از الیاف توخالی به کار گرفته شوند.
۳	میکروکپسول و نانوذرات	- آزادشدن عامل ترمیم‌کننده هنگام ضرورت - پاسخ هم‌زمان به بسیاری از نقاط آسیب‌دیده - اثربخشی احتمالی تحت حوادث متعدد آسیب	- مشکل بودن تهیه میکروکپسول - مقدار محدود عامل ترمیم‌کننده - نگرانی از پیوند بین کپسول و زمینه سیمانی - اثر منفی بر ویژگی‌های مکانیکی زمینه سیمانی - اگر تعداد زیادی کپسول به کار گرفته شود.
۴	مواد افزودنی منبسط‌شونده و افزودنی‌های معدنی نظیر سولفات آلومینیم	- بازدهی مناسب و خوب ترمیم - سازگاری مناسب بین محصولات ترمیمی تولیدشده با زمینه سیمانی	- گسترش و انبساط نامطلوب در صورت انجام ترمیم نامناسب - تضمین‌نشدن تولید محصولات لازم و مناسب برای ترمیم - اثربخشی و کارایی تحت حوادث مختلف آسیب می‌تواند نوعی مشکل باشد.
۵	باکتری‌ها	- روش طبیعی عاری از آلودگی و فعالیت‌های زیستی	- نیاز به تجهیزات خاص - نیاز به اقدامات خاص برای محافظت از باکتری‌ها در بتن - نگرانی برای بازیابی خواص مکانیکی تحت شرایط مختلف

۴- نتیجه‌گیری

برای کاهش این هزینه‌ها، تاکنون، پژوهش‌های بسیاری در زمینه دوام و طول عمر بتن انجام شده که بیشتر آن‌ها در زمینه خودترمیمی بوده و صرفاً جنبه مطالعاتی داشته است. همچنین، آزمون‌های تجربی روی خمیر سیمان انجام شده است. از روش‌های فوق، فقط روش ترمیم توسط باکتری در بتن آزمایش شده که به دلیل اقتصادی نبودن، صنعتی نشده است. اما مواد

در مقاله حاضر، با مروری بر پژوهش‌های پیشین و نتایج آن‌ها، شناخت واقعی‌تری از بتن‌های خودترمیم، به‌منزله عامل اساسی و دوام‌سازه، حاصل شد. سالیان بسیاری است که در جهان، هزینه بسیار زیادی برای ترمیم سازه‌ها صرف می‌شود که گاهی از هزینه ساخت آن سازه هم فراتر می‌رود. به همین دلیل،

11. Ghaleh Barkhordari, M., Nouranian, H., "Improving the hardening behavior of super sulfate cement containing slag with low reactivity by phosphate residue", In *The 9th Iranian Ceramic Congress*, ICC09-005, Tehran, Iran, (1392), (16 September 2013). (In Persian). <https://civilica.com/doc/222089/>
12. Khattab, I. M., Shekha, H., Abdi, M. A., "Study on self-healing concrete types-A review", *Sustainable Structures and Materials*, Vol. 2, No. 1, (2019), 76-87. <https://doi.org/10.26392/SSM.2019.02.01.076>
13. Ghaleh Barkhordari, M., *Synthesis of lightweight composite based on super sulfate and perlite sand cement*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2013). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 05 May 2019)
14. Emami, S., *Development and investigation of the aluminate cement and nanostructured phenolic resin composite properties*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2007). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 07 May 2019)
15. Kamaloo, A., *Characteristics and analysis the specificity of nanocomposite based on the geopolymeric cement*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2007). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 27 May 2019)
16. Okamura, H., Ouchi, M., "Self-compacting concrete", *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 1, No. 1, (2003), 5-15. <https://doi.org/10.3151/jact.1.5>
17. Aydın, A. C., Nasl, V. J., Kotan, T., "The synergic influence of nano-silica and carbon nano tube on self-compacting concrete", *Journal of Building Engineering*, Vol. 20, (2018), 467-475. <https://doi.org/10.1016/j.jobte.2018.08.013>
18. Ouchi, M., Nakamura, S. A., Osterberg, T., Hallberg, S., Myint Lwin, M., "Applications of self-compacting concrete in Japan, Europe and the United States", *Kochi University of Technology*, Kochi, Japan, (2003) ISHPC. <https://trid.trb.org/view/698204>
19. Domone, P. L., "A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, No. 1, (2007), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.07.010>
20. Najim, K. B., Hall, M. R., "A review of the fresh/hardened properties and applications for plain- (PRC) and self-compacting rubberized concrete (SCRC)", *Construction and Building Materials*, Vol. 24, No. 11, (2010), 2043-2051. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.056>
21. Banea, M. D., da Silva, L. F., Campilho, R. D., Sato, C., "Smart adhesive joints: An overview of recent developments", *The Journal of Adhesion*, Vol. 90, No. 1, (2014), 16-40. <http://dx.doi.org/10.1080/00218464.2013.785916>
22. Han, B., Zhang, L., Ou, J., "[Self-healing concrete]", In *Smart and Multifunctional Concrete toward Sustainable Infrastructures*, Springer, Singapore, (2017), 117-155. https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9_7
23. Shah, K. W., Huseien, G. F., "Biomimetic self-healing cementitious construction materials for smart buildings", *Biomimetics*, Vol. 5, No. 4, (2020), 47. <https://doi.org/10.3390/biomimetics504004>
24. Aïssa, B., Theriault, D., Haddad, E., Jamroz, W., "Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2012, No. 854203, (2012), Article ID 854203. <https://doi.org/10.1155/2012/854203>
25. Bayat, B., *Investigation of self-healing properties of portland cement mortar containing aluminum sulfate sealed by encapsulation*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2018). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 21 May 2019)
26. Mehravar, S., *Investigation of self-healing properties by sulfur-encapsulated aluminum sulfate nanocomposite in self-compacting concrete*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2020). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 17 May 2020).
27. Zhang, W., Zheng, Q., Ashour, A., Han, B., "Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 189, No. 1, (2020), 107892-107920.

افزودنی منبسط‌شونده و افزودنی‌های معدنی، به‌دلیل اقتصادی‌بودن، از راهکارهای صنعتی به‌شمار می‌رود. این مواد، انقلابی مهم در حوزه بتن خودحسگر ذاتی^۱ (ISSC)، منابع، انرژی و مصالح بتن معمولی ایجاد می‌کند و در اقتصاد، جامعه و محیط بسیار تأثیرگذار است.

۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت مالی پژوهشگاه مواد و انرژی در انجام این پروژه پژوهشی دانشجویی، مصوب معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی، با کد ۷۷۱۳۹۷۰۵۳ تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Song, H. W., Saraswathy, V., "Corrosion monitoring of reinforced concrete structures-A", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 2, No. 1, (2007), 1-28. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol2/2010001>
2. Berrocal, C. G., Fernandez, I., Rempling, R., "Crack monitoring in reinforced concrete beams by distributed optical fiber sensors", *Structure and Infrastructure Engineering*, Vol. 17, No. 1, (2020), 1-16. <https://doi.org/10.1080/15732479.2020.1731558>
3. Guo, Sh., Chidiac, S., "Self-healing concrete: A critical review", In *Proceedings of the 2019 CSCE Annual Conference*, Laval, QC, Canada, (2019), 12-15. https://csce.ca/elf/apps/CONFERENCEVIEWER/conferences/2019/pdfs/PaperPDFVersion_152_0423094222.pdf
4. Da Costa, V. C., Aboelkheir, M. G., Pal, K., Toledo Filho, R. D., Gomes F., "Smart polymer systems as concrete self-healing agents", In *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*, Elsevier, (2020), 399-413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820702-4.00016-7>
5. Esmaily, H., Nouranian, H., "Production of non-autoclaved pre-fabricated sponge concrete using alkali-activated slag cements", In *The 2nd International Conference on Seismic Resilience*, ICSSR02-090, Tabriz-Iran, (1388), (11 January 2010). (In Persian). <https://civilica.com/doc/844737/>
6. Esmaily, H., Nouranian, H., "The effect of setting temperature on the properties of slag-Activated slag cements", In *The 7th Iranian Ceramic Congress: ICC07*, Shiraz, Iran, (1388), (28-29 April 2009), 1-6. (In Persian). <https://civilica.com/doc/69887/>
7. Shams, A., *The effects of nanoparticles on the healing properties of engineered cement matrix composites*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (2012). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main>, (Accessed: 02 May 2019).
8. Esmaily, H., Nouranian, H., "Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag", *Construction and Building Materials*, Vol. 26, No. 1, (2012), 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.010>
9. Ahmadi, S., Nouranian, H., "Alkali activated slag cement", *Journal of Iranian Ceramic Society*, Vol. 19, No. 20, (1388), (2009), 29-60. (In Persian). <https://www.magiran.com/paper/710669>
10. Ghaleh Barkhordari, M., Nouranian, H., "Preparation of super sulfate green cement using iron slag and phosphate residue", In *The 1st International Conference and Exhibition of Cement Industry, Energy and Environment*, CIEE01-015, Tehran, Iran, (1391), (20 January 2013). (In Persian). <https://civilica.com/doc/211434/>

¹ Intrinsic Self-Sensing Concrete

45. Ahn, T. H., Kishi, T., "Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures", *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 8, No. 2, (2010), 171-186. <https://doi.org/10.3151/JACT.8.171>
46. Wang, X., Xing, F., Zhang, M., Han, N., Qian, Z., "Experimental study on cementitious composites embedded with organic microcapsules", *Materials*, (Basel), Vol. 6, No. 9, (2013), 4064-4081. <https://doi.org/10.3390/ma6094064>
47. Nouranian, H., *Pre-curing of autoclaved aerated concrete (AAC)*, Master Thesis, Materials and Energy Research Center (MERC), (1997). (In Persian). <http://lib.merc.ac.ir/main> (Accessed 5 April 2019)
48. Kishi, T., Ahn, T. H., Hosoda, A., Suzuki, S., Takaoka, H., "Self-healing behavior by cementitious recrystallization of cracked concrete incorporating expansive agent", In *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*, The Netherlands, (18-20 April 2007).
49. Kamalloo, A., Ganjkanlou, Y., Aboutalebi, S. H., Nouranian, H., "Modeling of compressive strength of metakaolin based geopolymers by the use of artificial neural network", *IJE Transactions A: Basics*, Vol. 23, No. 2, (April 2010), 145-152. http://www.ije.ir/article_71847.html
50. Sharbatdar, M. K., Abbasi, M., Fakharian, P., "Improving the properties of self-compacted concrete with using combined silica fume and metakaolin", *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, Vol. 64, No. 2, (2020), 535-544. <https://doi.org/10.3311/PPci.11463>
51. De Muynck, W., De Belie, N., Verstraete, W., "Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review", *Ecological Engineering*, Vol. 36, No. 2, (2010), 118-136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.02.006>
52. Chu, S. C., Mohamed, S. F., Setapar, S. H. M., Ahmad, A., Jawaaid, M., Wani, W. A., Yaqoob, A. A., Ibrahim, M. N. M., "Insights into the current trends in the utilization of bacteria for microbially induced calcium carbonate precipitation", *Materials*, Vol. 13, No. 4993, (2020), 1-28. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13214993>
53. Bang, S. S., Galinat, J. K., Ramakrishnan, V., "Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii*", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 28, No. 4-5, (2001), 404-409. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00348-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00348-3)
54. Santosh, K., Ramachandran, S. K., Ramakrishnan, V., Bang, S. S., "Remediation of concrete using microorganisms", *American Concrete Institute Journal*, Vol. 98, No. 1, (2001), 3-9. <http://dx.doi.org/10.14359/10154>
55. Chen, H. J., Peng, C. F., Tang, C. W., Chen, Y. T., "Self-healing concrete by biological substrate", *Materials* (Basel, Switzerland), Vol. 12, No. 24, 4099, (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12244099>
56. Nayanthara, P. G. N., Dassanayake, A. B. N., Nakashima, K., Kawasaki, S., "Microbial induced carbonate precipitation using a native inland bacterium for beach sand stabilization in nearshore areas", *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 3201, (2019), 1-24. <https://doi.org/10.3390/app9153201>
57. Van Tittelboom, K., De Belie, N., De Muynck, W., Verstraete, W., "Use of bacteria to repair cracks in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, No. 1, (2010) 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.025>
58. Stanaszek-Tomal, E., "Bacterial concrete as a sustainable building material? A review", *Sustainability*, Vol. 12, No. 696, (2020), 1-13. <https://doi.org/10.3390/su12020696>
59. Rahman, M. M., Hora, R. N., Ahenkorah, I., Beecham S., Karim, M. R., Iqba, I., "State-of-the-art review of microbial-induced calcite precipitation and its sustainability in engineering applications", *Sustainability*, Vol. 12, No. 6281, (2020), 1-41. <https://doi.org/10.3390/su12156281>
60. Parastegari, N., Mostofinejad, D., "Influence of bacteria on performance of air entrained concrete", *Amirkabir Journal Civil Engineering*, Vol. 50, No. 6, (2019), 1103-1112. <https://doi.org/10.22060/ceej.2018.12371.5188>
61. Dehghani, H., Hamzeh, R., "Mechanical properties evaluation of self-healing concrete containing microorganisms", *Modares Civil Engineering Journal*, Vol. 21, No. 1, (1400), (2021), 13-29. (In Persian). <https://mcej.modares.ac.ir/article-16-44218-en.html>
62. Wang, J. Y., Soens, H., Verstraete, W., De Belie, N., "Self-healing <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107892>
28. Seifan, M., Samani, A. K., Berenjian, A., "Bioconcrete: Next generation of self-healing concrete", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 100, No. 6, (2016), 2591-2602. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7316-z>
29. Hearn, N., "Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference?", *Materials and Structures*, Vol. 31, No. 8, (1998), 563-567. <https://doi.org/10.1007/BF02481539>
30. Rajczakowska, M., Habermehl-Cwirzen, K., Hedlund, H., Cwirzen, A., "Autogenous self-healing: A better solution for concrete", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 31, No. 9, (2019), 03119001. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002764](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002764)
31. Wu, M., Johannesson, B., Geiker, M., "A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material", *Construction and Building Materials*, Vol. 28, No. 1, (2012), 571-583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086>
32. Emami, S., Nouranian, H., Kamaloo, A., "Flexural strength and microstructure of alkali resistant glass fiber reinforced calcium aluminates phenolic resin composite", *Advances in Cement Research*, Vol. 23, No. 1, (2011), 11-15. <https://doi.org/10.1680/adcr.9.00002>
33. Pang, J. W. C., Bond, I. P., "A hollow fiber reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility", *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 11-12, (2005), 1791-1799. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.0>
34. Trask, R. S., Williams, G. J., Bond, I. P., "Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 4, No. 13, (2007), 363-371. <https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0194>
35. Dry, C., "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Composite Structures*, Vol. 35, No. 3, (1996), 263-269. [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(96\)00033-5](https://doi.org/10.1016/0263-8223(96)00033-5)
36. Khorasani, A. S., Nouranian, H., Yuzbashi, A. A., Moghaddas, S., Raz, M., Tahriri, M., "The effects of nanoparticles of silica and alumina on flow ability and compressive strength of cementitious composites", *Key Engineering Materials*, Vol. 631, Trans. Tech. Publications Ltd., (2015) 119-127. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.631.119>
37. Guo, S., Chidiac, S., "Self-healing concrete: A critical review", In *Proceedings of the 2019 CSCE Annual Conference*, Laval, QC, Canada, (2019), 12-15.
38. Sidiq, A., Gravina, R., Giustozzi, F., "Is concrete healing really efficient? A review", *Construction and Building Materials*, Vol. 205, No. 1, (2019), 257-273. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.002>
39. Kan, C. Y., Lan, M. Z., Kong, L. M., Yang, J. B., "Effect of aluminium sulfate on cement properties", *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, (2013), 285-291. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.285>
40. Souradeep, G., Kua, H. W., "Encapsulation technology and techniques in self-healing concrete", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 28, No. 12, (2016), 4016165. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001)
41. Huseien, G. F., Shah, K. W., Sam, A. R. M., "sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight", *Journal of Building Engineering*, Vol. 23, No. 1, (2019), 155-171. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.032>
42. Lucas, S. S., Von Tapavicza, M., Schmidt, A. M., Bertling, J., Nellesen, A., "Study of quantification methods in self-healing ceramics, polymers and concrete: A route towards standardization", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 27, No. 19, (2016), 2577-2598. <https://doi.org/10.1177/1045389X16641205>
43. White, S., Sottos, N., Geubelle, P., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N., Viswanathan, S., "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, Vol. 409, (2001), 794-797. <https://doi.org/10.1038/35057232>
44. Vijay, K., Murmu, M., Deo, S. V., "Bacteria based self-healing concrete-A review", *Construction and Building Materials*, Vol. 152, No. 1, (2017), 1008-1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.040>

71. Bleszynski, R. F., Thomas, M. D. A., "Microstructural studies of alkali-silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions", *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 7, No. 2, (1998), 66-78. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00030-8)
72. Zhu, T., Dittrich, M., "Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: A review", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 4, No. 4, (2016), 1-21. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2016.00004>
73. López-Moreno, A., Sepúlveda-Sánchez, J. D., Mercedes, E., Guzmán, M. A., Le Borgne, S., "Calcium carbonate precipitation by heterotrophic bacteria isolated from biofilms formed on deteriorated ignimbrite stones: influence of calcium on eps production and biofilm formation by these isolates", *Biofouling*, Vol. 30, No. 5, (2014), 547-560. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.888715>
74. Lee, Y. S., Park, W., "Current challenges and future directions for bacterial self-healing concrete", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 102, No. 1, (2018), 3059-3070. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8830-y>
75. Schaub, S. A., Sorber, C. A., "Virus and bacteria removal from wastewater by rapid infiltration through soil", *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 33, No. 3, (1977), 609-619. <https://doi.org/10.1128/aem.33.3.609-619>
76. Ortega-Villamagua, E., Gudiño-Gomezjurado, M., Palma-Cando, A., "Review microbiologically induced carbonate precipitation in the restoration and conservation of cultural heritage materials", *Molecules*, Vol. 25, No. 5499, (2020), 1-23. <https://doi.org/10.3390/molecules25235499>
77. Lucas, S. S., Moxham, C., Tziviloglou, E., Jonkers, H., "Study of self-healing properties in concrete with bacteria encapsulated in expanded clay", *Science and Technology of Materials*, Vol. 30, No. 1, (2018), 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.stmat.2018.11.006>
78. De Belie, N., Gruyaert, E., Al-Tabbaa, A., Antonaci, P., Baera, C., Bajare, D., Darquennes, A., Davies, R., Ferrara, L., Jefferson, T., Litina, C., Miljevic, B., Otlewska, A., Ranogajec, J., Roig-Flores, M., Paine, K., Lukowski, P., Serna, P., Tulliani, J. M., Vucetic, S., Wang, J., Jonkers, H. M., "A review of self-healing concrete for damage management of structures", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 5, No. 17, (2018), 1-28. <https://doi.org/10.1002/admi.201800074>
- concrete by use of microencapsulated bacterial spores", *Cement and Concrete Research*, Vol. 56, No. 1, (2014), 139-152. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.009>
63. Dhami, N. K., Reddy, M. S., Mukherjee, A., "Improvement in strength properties of ash bricks by bacterial calcite", *Ecological Engineering*, Vol. 39, No. 1, (2012), 31-35. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.11.011>
64. Song, X. F., Wei, J. F., He, T. S., "A method to repair concrete leakage through cracks by synthesizing super-absorbent resin in situ", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 1, (2009), 386-391. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.009>
65. Nguyen, H. T., Ghorbel, E., Fares, H., Cousture, A., "Bacterial self-healing of concrete and durability assessment", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 104, No. 1, (2019), 103-340. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103340>
66. Fahimzadeh, M., Abeyratne, A. D., Mae, L. S., Singh, R., K., Pasbakhsh, P., "Biological self-healing of cement paste and mortar by non-ureolytic bacteria encapsulated in alginate hydrogel capsules", *Materials*, Vol. 13, No. 17, (2020), 3711. <https://doi.org/10.3390/ma13173711>
67. Wang, J. Y., Snoeck, D., Van Vlierberghe, S., Verstraete, W. H., De Belie, N., "Application of hydrogel encapsulated carbonate precipitating bacteria for approaching a realistic self-healing in concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 68, No. 1, (2014), 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.018>
68. Jonkers, H. M., Thijssen, A., Muyzer, G., Copuroglu, O., Schlangen, E., "Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete", *Ecological Engineering*, Vol. 36, No. 2, (2010), 230-235. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.036>
69. Sierra-Beltran, M. G., Jonkers, H., Schlangen, E., "Characterization of sustainable bio-based mortar for concrete repair", *Construction and Building Materials*, Vol. 67, No. C, (2014), 344-352. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.012>
70. Xu, J., Yao, W., "Multiscale mechanical quantification of self-healing concrete incorporating non-ureolytic bacteria-based healing agent", *Cement and Concrete Research*, Vol. 64, No. 1, (2014), 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.003>



Research Note Article - Extended Abstract

Evaluation of the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on MDR Bacteria In Vitro and Male Wistar Rats Liver In Vivo

Rozita Hosein Abbasi ¹, Ali Noori ^{2*}, Monir Doudi ³¹ M. Sc. Student, Department of Microbiology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran² Assistant Professor, Department of Biology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran³ Assistant Professor, Department of Microbiology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran*Corresponding Author's Email: ali.noori55@gmail.com (A. Noori)**Paper History:**

Received: 2021-02-15

Revised in revised form: 2021-08-27

Scientific Accepted: 2021-09-14

Keywords:Titanium Dioxide Nanoparticles,
Macrodilution,
Liver Enzymes,
Well Plate,
Wistar Rats**Abstract**

The main objective of the current study was to investigate the effects of titanium dioxide nanoparticles on some Multi-Drug Resistant (MDR) bacteria and consequently, on the liver of male Wistar rats. In this experimental study, nanoparticles in the form of spheres of 20 nm in diameter were synthesized through co-precipitation method, and their antibacterial effect on several bacterial strains was evaluated based on agar well diffusion and macrodilution methods. In addition, the activities of liver enzymes, i.e., ALT, ALP, and AST, and liver tissues in the mice were examined. The obtained data were compared using one-way ANOVA. The results confirmed the ability of these nanoparticles with the concentration of 640 (mg/L) to inhibit the growth of clinical and standard strains of *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, and *Staphylococcus aureus*. In the case of the activities of liver enzymes AST and ALP, the mentioned concentration of nanoparticles caused a significant decrease in the structure of liver tissue with some disorders. The findings of this study revealed that these nanoparticles halted the growth of some pathogenic bacteria. However, after intraperitoneal injection into the mice body, the mentioned nanoparticles reduced the activity of liver enzymes and tissue abnormalities.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.265267.1149>URL: https://www.jamt.ir/article_136897.html**1. INTRODUCTION**

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the metal nanoparticles that is characterized by remarkable photocatalytic properties beneficial for environmental cleaning and strong disinfection with numerous applications in biological and medical fields such as drug and gene transfer [1]. Today, with the emergence of drug resistance in many pathogenic bacteria, treatment of such infectious diseases is facing many problems [2]. The antimicrobial effects of nanoparticles can be useful in controlling the advancement of these diseases [3]. In this respect, the main objective of the current study was to investigate the effects of titanium dioxide nanoparticles on some Multi-Drug Resistant (MDR) bacteria and then on the liver of male Wistar rats.

2. MATERIALS AND METHODS

In this experimental study, nanoparticles in the form of spheres of 20 nm in diameter were synthesized through co-precipitation method [4]. To this end, *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Acinetobacter baumannii* (ATCC 19606), and *Enterococcus faecium* (ATCC 700221) from the Collection of Industrial Microorganisms of Iran and clinical items were purchased from Nobel Boarding Medical Laboratories located in the south of Isfahan. Then, their antibacterial

effect on several bacterial strains were evaluated based on agar well diffusion and macrodilution methods. Further, the activities of liver enzymes, i.e., ALT, ALP, AST, and liver tissue in the studied mice were examined [5]. Data were compared using one-way ANOVA.

3. RESULTS AND DISCUSSION**3.1. Specifications of TiO₂ nanoparticles**

Findings from the images of the synthesized TiO₂ nanoparticles using TEM electron microscopy showed that the particles were spherical in shape and about 20 nm in size with uniform distribution. The X-Ray Diffraction (XRD) image also included peaks used for measuring the crystals and calculating the nanoparticle size.

3.2. Findings from inhibiting bacterial growth

The results indicated that inhibition of the growth of *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), and *Enterococcus faecium* (ATCC 700221) in both standard and clinical conditions under the influence of high concentrations of TiO₂ nanoparticles was acceptable. Of note, upon increasing the concentration of nanoparticles, the diameter of the non-growth halos would also increase, meaning that nanoparticles with

Please cite this article as: Hosein Abbasi, R., Noori, A., Doudi, M., "Evaluation of the effect of titanium dioxide nanoparticles on MDR bacteria in vitro and male Wistar rats liver in vivo", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 55-68. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.265267.1149>).



concentrations of 520 and 640 mg /l are more effective in inhibiting the bacterial growth.

The results also showed that these nanoparticles with the concentration of 640 (mg/L) were able to inhibit the growth of clinical and standard strains of *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, and *Staphylococcus aureus*. Fakhari et al. in their studies remarked that zinc oxide nanoparticles with the concentration of 640 ppm inhibited the growth of multidrug-resistant clinical *Pseudomonas aeruginosa* [6]. In addition, the effect of antibacterial activity of the coated titanium dioxide on a number of human pathogenic bacteria was confirmed in 2017 [7].

3.3. Results of hepatotoxicity

This concentration of nanoparticles on the activity of liver enzymes (AST, ALP) caused a significant decrease in the structure of liver tissue with some disorders.

According to the obtained results, these nanoparticles halted the growth of some pathogenic bacteria. However, after intraperitoneal injection into the mice body, they reduced the activity of liver enzymes and tissue abnormalities.

4. CONCLUSION

In the present study, the synthesized TiO₂ nanoparticles with spherical morphology of 20 nm in diameter and high concentrations were able to partially inhibit the growth of clinical strains of *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus fascium*, and *Staphylococcus aureus* resistant to several drugs. However, the clinical and standard aspects of *Acinetobacter baumannii* were not affected even at high concentrations. In-vivo studies of male Wistar mice also showed that these nanoparticles with the concentration of 640 (mg /l) adversely affected the activity of liver enzymes AST, ALT, and ALP and also caused histological changes and liver tissue disorders. Due to the less mortality rate in animals, liver disorders may be largely eliminated over time after treatment. However, further research on this subject is required to confirm this statement.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This article is the result of a part of the master's dissertation in the field of microbiology with the ID 17230507952039 of Islamic Azad University, Falavarjan Branch, Iran. The author would like to thank the esteemed officials of the research laboratory and Mr. Sadeghi for their cooperation in injecting and collecting blood from mice.

REFERENCES

1. Jeon, H., Min, Y. J., Ahn, S. H., Hong, S. M., Shin, J. S., Kim, J. H., Lee, K. B., "Graft copolymer templated synthesis of mesoporous MgO/TiO₂ mixed oxide nanoparticles and their CO₂ adsorption capacities", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 414, (2012), 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.009>
2. Yu, B., Leung, K. M., Guo, Q., Lau, W. M., Yang, J., "Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application", *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 11, (2011), 115603. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/22/11/115603/meta>
3. Roy, A. S., Parveen, A., Koppalkar, A. R., Prasad, M. A., "Effect of nano-titanium dioxide with different antibiotics against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, Vol. 1, No. 1, (2010), 37. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2010.11005>
4. Pandey, N. K., Tiwari, K., Roy, A., "ZnO-TiO₂ nanocomposite: Characterization and moisture sensing studies", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 35, No. 3, (2012), 347-352. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0290-x>
5. Xiao, G., Yang, J., Yan, L., "Comparison of diagnostic accuracy of aspartate aminotransferase to platelet ratio index and fibrosis-4 index for detecting liver fibrosis in adult patients with chronic hepatitis B virus infection: a systemic review and meta-analysis", *Hepatology*, Vol. 61, No. 1, (2014), 292-302. <https://doi.org/10.1002/hep.27382>
6. Fakhari, S., Jamzad, M., Kabiri Fard, H., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison", *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 12, No. 1, (2019), 19-24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
7. Caratto, V., Ball, L., Sanguineti, E., Insorsì, A., Firpo, I., Alberti, S., Ferretti, M., Pelosi, P., "Antibacterial activity of standard and N-doped titanium dioxide-coated endotracheal tubes: An in vitro study", *Revista Brasileira de Terapia Intensiva*, Vol. 29, (2017), 55-62. <https://doi.org/10.5935/0103-507X.20170009>



مقاله یادداشت پژوهشی

بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در شرایط برون‌تنی بر باکتری‌های MDR و درون‌تنی بر کبد موش‌های نر نژاد ویستار

رزیتا حسین عباسی^۱، علی نوری^{۲*}، منیر دودی^۳^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران^۲ استادیار، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران^۳ استادیار، گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۲۷

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۶/۰۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

نانوذرات TiO_2

رقت لوله‌ای

آنزیم‌های کبدی

چاهک پلیت

موش ویستار

چکیده پژوهش حاضر با هدف بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) بر چند سویه باکتری مقاوم به چند دارو و سپس بر کبد موش‌های نر نژاد ویستار انجام شد. در این مطالعه تجربی، نانوذرات کروی به قطر ۲۰ میلی‌متر، به روش هم‌رسوبی، سنتز و اثر ضدباکتریایی آن بر چند سویه باکتری با روش‌های انتشار چاهک در آگار و رقت لوله‌ای (Macrodilution) ارزیابی شد. فعالیت آنزیم‌های کبدی ALT، ALP و AST و بافت کبد در موش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها با استفاده از تحلیل واریانس یک‌طرفه (One-Way Analysis of Variance) مقایسه شد. نتایج نشان داد غلظت ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات TiO_2 ، قادر به مهار رشد سویه‌های بالینی و استاندارد سودوموناس آئروژینوزا، اترکوکوکوس فاسیوم و استافیلوکوکوس آئروس و نیز کاهش معنادار فعالیت آنزیم‌های کبدی (ALT و ALP) و برخی اختلالات در ساختار بافت کبد می‌شود. یافته‌ها نشان داد که رشد برخی از باکتری‌های بیماری‌زا تحت تأثیر این نانوذرات، متوقف و پس از تزریق درون صفاقی به موش‌ها باعث کاهش فعالیت آنزیم‌های کبدی و ناهنجاری‌های بافتی می‌شود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.265267.1149>URL: https://www.jamt.ir/article_136897.html

۱- مقدمه

مقاومت آنتی‌بیوتیکی برخی از باکتری‌ها با گذشت زمان و دشوار شدن درمان عفونت‌ها، بررسی این مشکل در جامعه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است تا با ارائه راهکارهایی، بتوان از شیوع استقرار^۲ باکتری‌های مقاوم در بیماران و بیمارستان‌ها کاست و با تجویز داروهای بی‌خطر و مؤثر در درمان عفونت‌های ناشی از باکتری‌های مقاوم به دارو، موجب کاهش مقاومت دارویی باکتری‌ها شد [۳]. نانومواد در پزشکی به‌عنوان معجزه شناخته‌شده در عصر جدید محسوب می‌شوند. بهترین آنتی‌بیوتیک‌هایی که تاکنون سنتز شده‌اند، قادرند ۲۰۰ تا ۲۵۰ نوع از عوامل بیماری‌زا را از بین ببرند؛ درحالی‌که نانومواد حدود

نانومواد بر پایه یون‌های فلزی دارای فعالیت ضد میکروبی گسترده‌ای هستند که علیه بسیاری از میکروارگانیسم‌ها فعالیت دارند. این مواد به‌علت داشتن بار سطحی مناسب و نسبت سطح به حجم زیاد قادرند آنزیم‌ها و دی‌ان‌آ^۱ میکروارگانیسم‌ها را با عدم تعادل الکترون بین گروه‌های دهنده الکترون، غیرفعال کنند و برای مبارزه با میکروب‌های بیماری‌زا می‌توانند انتخاب مناسبی باشند [۱]. عفونت‌های باکتریایی به گسترش همه‌گیری این آلودگی‌ها در جامعه منجر شده است [۲]. باتوجه به افزایش

^۱ DNA^۲ Colonization

*عهده دار مکاتبات: علی نوری

نشانی: ایران، اصفهان، فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد فلاورجان، دانشکده علوم زیستی، گروه زیست‌شناسی، تلفن: ۰۳۱-۳۲۲۶۶۴۰۵، دورنگار: -

پیام‌نگار: ali.noori55@gmail.com

۶۵۰ نوع از عوامل بیماری‌زا را از بین می‌برند [۴]. همچنین غلظت‌های پایین نانوذرات به دلیل غیرسمی بودن، جایگزین مناسبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها به‌شمار می‌آیند [۵].

دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) یکی از نانوذرات فلزی است که خواص قابل‌توجه فوتوکاتالیستی در پاک‌سازی محیط‌زیست، ضد عفونی‌کنندگی قوی و کاربردهای متعددی در زمینه‌های بیولوژیکی و پزشکی نظیر انتقال دارو و ژن دارد [۶]. از زمان شناخت باکتری‌ها، بشر همواره در پی یافتن دارویی مؤثر علیه عفونت‌های ناشی از آن‌ها بوده است و باکتری‌ها نیز به سازوکارهای مؤثری جهت از بین بردن آنتی‌بیوتیک‌ها دست‌یافته‌اند [۷]. امروزه با پیدایش مقاومت دارویی در میان بسیاری از باکتری‌های بیماری‌زا، درمان این دسته از بیماری‌های عفونی با مشکلات بسیاری مواجه شده است. نانوزیست‌فناوری^۱ نیروی محرک اصلی برای ایجاد و اعمال تغییرات جدید در زمینه ضدمیکروبی محسوب می‌شود [۸]؛ به‌طوری‌که رویی^۲ و همکاران [۸] در سال ۲۰۱۰ نشان دادند باکتری‌های *استافیلوکوکوس آرنوس*^۳ و *لیستریا منوسایتوزنز*^۴ نسبت به باکتری‌های *باسیلوس سوبتیلیس*^۵، *اشریشیا کلی*^۶ و *سودوموناس آئروژینوزا*^۷ حساسیت بیشتری به نانوذرات نقره و TiO_2 نشان می‌دهند. همچنین آگیلار^۸ و همکاران [۹] با بررسی فعالیت ضدباکتری TiO_2 روی سلول‌های *سودوموناس آئروژینوزا* نشان دادند که TiO_2 به‌عنوان فوتوکاتالیست دارای اثر ضدباکتریایی بهتری در مقایسه با نانوکامپوزیت ساخته‌شده از TiO_2 است. در تحقیقات دیگری ضمن بررسی خواص نانوذرات [۱۰] به بررسی اثر مهار^۹ نانوذرات TiO_2 و خاصیت فتوکاتالیستی آن بر *استافیلوکوکوس آرنوس*، *اشریشیا کلی* و *آسپرگیلوس فلاووس*^{۱۰} (زردافشانکچه) پرداخته شد و مشخص گردید که نانوذرات فوتوکاتالیست TiO_2 پس از فعال‌شدن توسط نور، به اکسایش ترکیبات آلی و معدنی ساختار میکروارگانیسم‌ها در محلول‌های آبی منجر می‌شوند [۱۱]. بنابراین اثر مهارکنندگی

نانوذرات TiO_2 بر رشد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا به اثبات رسید. در مطالعه دیگری فعالیت‌های ضدباکتری نانوذرات اکسید تیتانیم بر *اشریشیا کلی* انجام گرفت، نتایج بیانگر کاربرد بالقوه نانوذرات TiO_2 در زمینه‌های پزشکی و فعالیت ضدباکتریایی این نانوذرات در برابر باکتری‌های بیماری‌زا بود [۱۲]. بررسی خاصیت ضدباکتریایی کامپوزیت‌های ساخته‌شده با TiO_2 نیز نشان داد که نانوکامپوزیت‌های TiO_2 دارای اثر مهار بر رشد باکتری‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس آرنوس* است [۱۳]. باوجود بررسی‌های انجام‌شده، تاکنون اثر این نانوذرات بر سلامتی انسان به‌طور کامل بررسی نشده است [۱۴]. پیش‌بینی می‌شود که نانومواد می‌توانند با مولکول‌های زیستی وارد واکنش شوند و بر رفتار و خصوصیات سلول و بدن موجود زنده اثر زیادی بگذارند [۱۵]. بنابراین اهمیت مطالعه آنزیم‌های کبدی در این است که تغییر فعالیت‌های این آنزیم‌ها، به‌عنوان شاخص آسیب بافتی، استرس محیطی یا وضعیت بیماری ناشی از اثر ماده آگروژن، محسوب می‌شوند [۱۶]. در این پژوهش باتوجه به ویژگی‌های اختصاصی نانوذرات TiO_2 و مقاومت باکتری‌ها در برابر بسیاری از آنتی‌بیوتیک‌ها، تأثیر این نانوذرات بر مهار رشد باکتری‌های مقاوم به چند آنتی‌بیوتیک در شرایط آزمایشگاهی بررسی شد و در مورد اثر جانبی آن بر پستانداران، فعالیت آنزیم‌های کبدی (AST^{11} ، ALT^{12} و ALP^{13}) و ساختار آسیب‌شناسی^{۱۴} بافت کبد موش‌های نر نژاد ویستار پس از تزریق درون صفاقی نانوذرات مطالعه شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نانوذرات TiO_2

به‌منظور ساخت نانوذرات TiO_2 ، ۵۰ میلی‌لیتر پیش‌ماده TiCl_4 (Code 257168, CAS Number 7550-45-0C) که از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد به‌همراه ۳۰ گرم NaOH ، ۶۰ میلی‌لیتر HCl و ۱۰۰ میلی‌لیتر NH_3 در آب دیونیزه حل شد و پس از انجام واکنش‌های هیدرولیزاسیون^{۱۵} و بپاش^{۱۶}

⁹ Inhibitory

¹⁰ *Aspergillus flavus*

¹¹ Aspartate Transaminase

¹² Alanine Aminotransferase

¹³ Alkaline Phosphatase

¹⁴ Pathology

¹⁵ Hydrolyzation

¹⁶ Polymerization

¹ Nanobiotechnology

² Roy

³ *Staphylococcus aureus*

⁴ *Listeria monocytogenes*

⁵ *Bacillus subtilis*

⁶ *Escherichia coli*

⁷ *Pseudomonas aeruginosa*

⁸ Aguilar

باکتری‌های *سودوموناس آئروژینوزا* (ATCC 27853)،
استافیلوکوکوس آئروس (ATCC 25923)، *آسینتوباکتر بومانی*^۸
 (ATCC 19606) و *انتروکوکوس فاسیوم*^۹ (ATCC 700221) از
 مرکز کلکسیون میکروارگانیسم‌های صنعتی ایران وابسته به
 سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران به صورت لیوفیلیزه^{۱۰}
 و باکتری‌های بالینی از آزمایشگاه‌های تشخیص طبی شبانه‌روزی
 نوبل واقع در جنوب اصفهان خریداری شدند.

۲-۴- آماده‌سازی حیوانات

این پژوهش به‌طور تجربی روی ۲۰ رأس موش نر نژاد
 ویستار^{۱۱} که از لانه حیوانات دانشگاه آزاد اسلامی واحد
 فلاورجان خریداری شده بود، انجام شد. این حیوانات در درجه
 حرارت مناسب آزمایشگاهی (۲۲-۲۰ درجه سلسیوس) و نور
 کافی (۱۲ ساعت روشنایی و ۱۲ ساعت تاریکی) نگهداری
 شدند. موش‌ها دارای میانگین وزنی 170 ± 10 گرم بودند و به
 دو گروه ده‌تایی (یک گروه کنترل و یک گروه تیمار) تقسیم
 شدند. دوز مورد استفاده جهت تزریق درون صفاقی به موش‌ها
 براساس میانگین وزن موش‌ها تهیه شد. در شرایط استریل، گروه
 تیمار، میزان ۱۰ میلی‌لیتر نانوذرات TiO_2 را به ازای هر کیلوگرم
 وزن بدن به صورت درون صفاقی دریافت کرد که معادل دوز
 مؤثر بر مهار رشد باکتری‌ها بود و به گروه شاهد نیز به میزان ۱
 میلی‌لیتر سرم فیزیولوژی به صورت درون صفاقی و در ۷ روز
 متوالی تزریق شد [۱۷]. پس از دوره ۷ روزه تیمار، بیهوشی با
 کتامین^{۱۲} و زایلازین^{۱۳} (کتامین ۸۰ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم
 وزن بدن موش + زایلازین ۱۵ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم
 وزن بدن موش) صورت گرفت و سپس خون‌گیری در دو مرحله
 (مرحله اول، ۷ روز پس از آخرین روز تزریق، از گوشه چشم و
 مرحله دوم، ۲۱ روز پس از آخرین تزریق، از قلب) انجام شد.
 در نهایت سرم خون‌های جمع‌آوری شده پس از ۱۵ دقیقه
 سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شد [۱۸].

نانوذرات TiO_2 کلوئیدی به دست آمد. این محلول به مدت ۳
 ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس درون کوره قرار گرفت تا
 پودر سفیدرنگی حاصل شود. سپس با استفاده از روش‌های
 XRD^1 و TEM^2 (آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان) اندازه،
 خلوص و شکل نانوذرات بررسی شد.

۲-۲- سنجش فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات و آنتی‌بیوتیک‌ها

برای بررسی سنجش حساسیت باکتری‌ها در برابر
 نانوذرات TiO_2 از روش‌های کیفی چاهک پلیت و کمی رقت
 لوله‌ای^۳ (آماده‌سازی رقت سریالی در لوله) استفاده شد. برای این
 هدف، ابتدا محلول‌هایی با کاهش غلظت تدریجی از نانوذرات
 TiO_2 با غلظت‌های (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۶۰، ۳۲۰، ۵۲۰، ۶۴۰،
 ۱/۲۵ و ۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شد. به کمک روش رقت
 لوله‌ای، حداقل غلظت بازدارنده رشد باکتری‌ها^۴ (MIC) و
 حداقل غلظت کشنده باکتری‌ها^۵ (MBC) تعیین شد. همچنین
 برای بررسی مقاومت دارویی از آزمون پادزی‌نگاره^۶ و روش
 استاندارد کربی-بائر^۷ و آنتی‌بیوتیک‌های پنی‌سیلین (P:10
 $\mu g/disc$)، ونکومايسين (V:30 $\mu g/disc$)، تتراسایکلین (TE:30
 $\mu g/disc$)، جنتامایسین (GE:10 $\mu g/disc$)، کلرامفنیکل (C:30
 $\mu g/disc$)، سیپروفلوکساسین (CP:5 $\mu g/disc$)، سولفامتوکسازول
 تری-متوپریم (SXT: 25 $\mu g/disc$)، سفنازیدیم کلانولانیک اسید
 (CAC:30 $\mu g/disc$) و مروپنم (MEN: 10 $\mu g/disc$) استفاده شد
 (تمامی دیسک‌های آنتی‌بیوتیک متعلق به شرکت پادتن طب
 بودند) [۱۰]. در این پژوهش از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و سرم
 فیزیولوژی به ترتیب جهت کنترل مثبت و منفی استفاده شد.
 در این مطالعه خاصیت ضدباکتریایی TiO_2 در طی ۷
 روز مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳- روش آماده‌سازی نمونه‌های باکتریایی استاندارد

⁸ *Acinetobacter baumannii*

⁹ *Enterococcus faecium*

¹⁰ Lyophilized

¹¹ Wistar Rat

¹² Ketamine

¹³ Xylazine

¹ X-Ray Diffraction

² Transmission Electron Microscopy

³ Macro-Tube Dilution

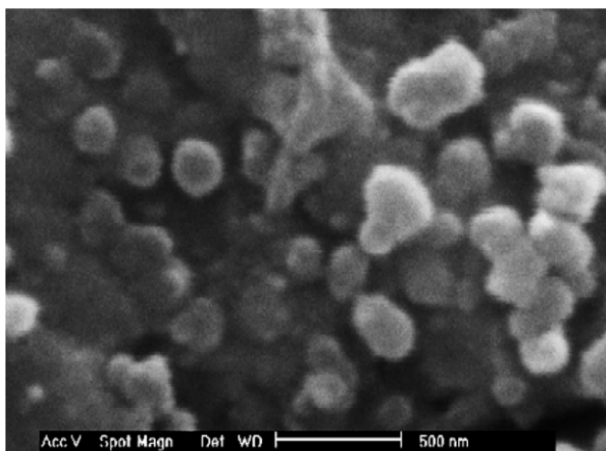
⁴ Minimum Inhibitory Concentration

⁵ Minimum Bactericidal Concentration

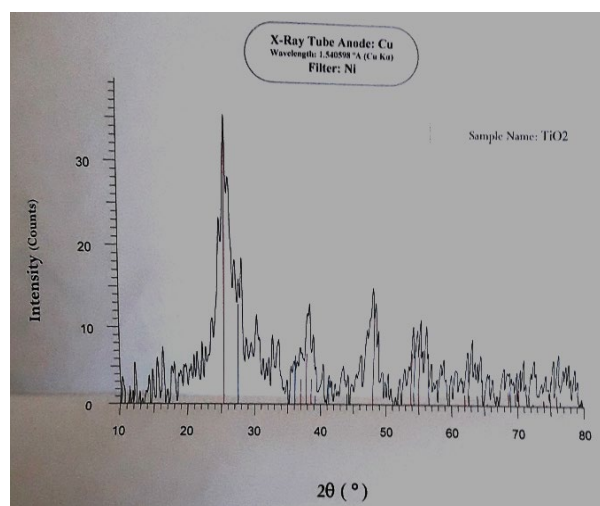
⁶ Antibigram

⁷ Kirby-Bauer Test

استافیلوکوکوس آئروس (ATCC 25923)، آسیتوباکتر بومانی (ATCC 19606) و انتروکوکوس فاسیوم (ATCC 700221) انجام شد.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات TiO_2 سنتز شده



شکل ۲. پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO_2 سنتز شده

باکتری‌های مورد مطالعه در حضور غلظت‌های ۱۶۰، ۲۴۰، ۵۲۰ و ۶۴۰ (میلی گرم بر لیتر) از نانوذرات TiO_2 قرار گرفتند و چون نانوذرات در غلظت‌های پایین‌تر مؤثر نبود، این غلظت‌ها مورد ارزیابی قرار نگرفتند. نتایج جدول ۱ نشان داد که مهار رشد باکتری‌های سودوموناس آئروژینوزا (ATCC 27853)، استافیلوکوکوس آئروس (ATCC 25923) و انتروکوکوس فاسیوم (ATCC 700221) در دو حالت استاندارد و بالینی تحت تأثیر غلظت‌های بالای نانوذرات TiO_2 قابل قبول است.

سنجش فعالیت آنزیم‌های کبدی آسپارات آمینو ترانسفراز (AST)، آلانین آمینو ترانسفراز (ALT) و آلکالین فسفاتاز (ALP) با استفاده از کیت‌های آنزیمی (پارس آزمون، کرج، ایران) و به روش (The International Federation of IFCC) با دستگاه اتو آنالایزر^۱ BT.2008 انجام شد [۱۹].

کبد موش‌ها بلافاصله بعد از خون‌گیری دوم (۲۱ روز پس از آخرین تزریق) به منظور بررسی آسیب‌شناسی بافتی^۲، از بدن خارج شد و برش‌های بافتی تهیه و به روش هماتوکسیلین-اوتوزین^۳ رنگ‌آمیزی شد. سپس با میکروسکوپ نوری (Olympus CX23, Japan) مجهز به دوربین (Canon SX70, Japan) مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۸]. تمام مراحل کار با حیوانات از نظر اخلاق پژوهشی مورد تأیید معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد فلاورجان قرار گرفت.

۲-۵- آنالیز آماری

داده‌های حاصل در نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۹ با استفاده از آزمونهای آماری ANOVA و t-test تجزیه و تحلیل شد. سطح معناداری در تمامی آزمون‌ها کمتر یا مساوی ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نانوذرات TiO_2

یافته‌های تصویربرداری از نانوذرات سنتز شده TiO_2 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی TEM نشان داد که ذرات به شکل کروی، به اندازه ۲۰ نانومتر و با توزیع یکسان و یکنواخت هستند (شکل ۱). همچنین تصویر پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل ۲ شامل پیک‌هایی بود که برای اندازه‌گیری بلورها و محاسبه اندازه نانوذرات استفاده شد.

۳-۲- یافته‌های حاصل از مهار رشد باکتری‌ها

این پژوهش به صورت تجربی روی ۸ ایزوله باکتریایی، شامل ۴ ایزوله بالینی و ۴ ایزوله استاندارد مقاوم به چند آنتی‌بیوتیک (MDR) سودوموناس آئروژینوزا (ATCC 27853)،

³ Haematoxylin and Eosin (H&E)

¹ Auto Analyzer

² Histopathology

همان‌طور که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، متناسب با افزایش غلظت نانوذرات، قطر هاله‌های عدم رشد نیز رو به افزایش است و این بدان معناست که نانوذرات با غلظت‌های ۵۲۰ و ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تأثیرگذاری بیشتری بر مهار رشد باکتری‌ها دارد.

جدول ۱. میانگین قطر هاله عدم رشد (میلی متر) در غلظت‌های مختلف نانوذرات TiO_2 مطابق با روش چاهک پلیت در نمونه‌های باکتریایی بالینی (MDR) و استاندارد

[illegible]

*آنتی بیوتیک ترا سایکلین و سرم فیزیولوژی به ترتیب جهت کنترل مثبت و منفی استفاده شد.

نانوذرات TiO_2 (۶۴۰ ppm)، متعلق به آسیتوباکتریومانی در دو حالت بالینی و استاندارد است. همچنین کمترین میزان MIC در هر دو حالت استاندارد و بالینی (۴۰ ppm)، مربوط به *انتروکوکوس فاسیوم* است. تفاوت‌ها بین غلظت‌های مختلف نانوذرات و مقادیر متفاوت MIC با استفاده از آزمون تی مستقل، معنادار بود. ($P < 0/001$). نتایج آنتی‌بیوگرام باکتری‌های استاندارد و بالینی مورد استفاده در این پژوهش، در جدول ۳ و ۴ ارائه شده است.

در این جدول، بالاترین قطر هاله‌های عدم رشد باکتری‌ها در هر دو حالت استاندارد و بالینی، مربوط به غلظت 640 ppm نانوذرات TiO_2 است. همچنین غلظت‌های مختلف این نانوذرات بر مهار رشد ایزوله‌های استاندارد و بالینی باکتری *آسیتوباکتر* بیومانی تأثیری نداشت.

نتایج سنجش غلظت‌های مختلف نانوذرات TiO_2 به روش رقت‌لوله‌ای روی باکتری‌های مورد آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق این جدول، بالاترین میزان غلظت مهاري رشد (MIC) در دو حالت استاندارد و باليني در بالاترين غلظت

جدول ۲. نمایش حداقل غلظت مهارکننده TiO_2 از رشد باکتری‌ها (MIC) و حداقل غلظت کشنده باکتریایی (MBC)

[illegible]

جدول ۳. نتایج حاصل از مقاومت و حساسیت باکتری‌های گرم مثبت به کمک آزمون آنتی‌بیوگرام

آنتی‌بیوتیک / باکتری	کلرامفینیکل (C) (۳۰ µg/disc)	پنی‌سیلین (P) (۱۰ µg/disc)	ونکومايسين (V) (۳۰ µg/disc)	تتراسایکلین (TE) (۳۰ µg/disc)	جنتامایسین (GE) (۱۰ µg/disc)	سیپروفلوکساسین (Cp) (۵ µg/disc)
استافیلوکوکوس آرنوس (ATCC 25923)	S (۲۶/۳ میلی‌متر)	R	S (۲۱/۶ میلی‌متر)	S (۲۰/۳ میلی‌متر)	R	S (۲۲/۶ میلی‌متر)
استافیلوکوکوس آرنوس بالینی	R	R	S (۲۲/۶ میلی‌متر)	R	S (۲۳ میلی‌متر)	S (۳۹/۶ میلی‌متر)
انتروکوکوس فاسیوم (ATCC 700221)	R	R	S (۲۱/۶ میلی‌متر)	S (۲۲ میلی‌متر)	R	R
انتروکوکوس فاسیوم بالینی	S (۳۶/۶ میلی‌متر)	S (۳۰ میلی‌متر)	S (۳۶/۶ میلی‌متر)	S (۸/۶ میلی‌متر)	S (۲۴ میلی‌متر)	R

R: (Resistant) مقاومت باکتری در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها

S: (Sensitive) حساسیت باکتری در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها

جدول ۴. نتایج حاصل از مقاومت باسیل‌های گرم منفی به کمک آزمون آنتی‌بیوگرام

آنتی‌بیوتیک / باکتری	سولفامتوکسازول تری متوپریم (SXT) (۲۵ µg/disc)	تتراسایکلین (TE) (۳۰ µg/disc)	مروپنم (MEN) (۱۰ µg/disc)	سفتازیدیم کلاولانیک (CAC) (۳۰ µg/disc)	جنتامایسین (GE) (۱۰ µg/disc)	سیپروفلوکساسین (Cp) (۵ µg/disc)
سودوموناس آئروژینوزا (ATCC 27853)	R	S (۱۸ میلی‌متر)	R	R	S (۲۲/۳ میلی‌متر)	S (۳۶ میلی‌متر)
سودوموناس آئروژینوزا بالینی	S (۱۳ میلی‌متر)	S (۱۸/۳ میلی‌متر)	R	R	S (۲۴ میلی‌متر)	S (۴۰ میلی‌متر)
آسیتوباکتر بومانی (ATCC 19606)	S (۱۵/۶ میلی‌متر)	S (۲۵/۳ میلی‌متر)	R	R	R	R
آسیتوباکتر بومانی بالینی	R	S (۱۷/۳ میلی‌متر)	R	R	R	R

R: (Resistant) مقاومت باکتری در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها

S: (Sensitive) حساسیت باکتری در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها

۳-۳- نتایج حاصل از سمیت کبدی

فعالیت آنزیم ALP در مرحله دوم خون‌گیری کاهش معناداری نسبت به مرحله اول خون‌گیری در گروه تیمار داشت ($p < 0.05$)؛ ولی تأثیر نانوذرات TiO_2 بر فعالیت آنزیم‌های کبدی (ALT)، اختلاف معناداری را بین دو مرحله خون‌گیری نشان نداد (جدول ۵).

در این مطالعه، نانوذرات TiO_2 باعث افزایش معنادار فعالیت آنزیم کبدی (AST) در مرحله دوم خون‌گیری (پس از ۲۱ روز) نسبت به مرحله اول و گروه شاهد شدند. همچنین

جدول ۵. غلظت سرمی آنزیم‌های گروه کنترل و گروه آزمایشی موش‌های نر نژاد ویستار دریافت‌کننده نانوذرات TiO_2 به مدت هفت روز

زمان خون‌گیری	گروه‌ها	آلانین آمینوترانسفراز	آسپاراتات آمینوترانسفراز	آلکالین فسفاتاز
۷ روز پس از آخرین تزریق	شاهد	$67/9 \pm 10/4$	$137/5 \pm 12/02$	$586/8 \pm 121/8$
	تجربی	$73/9 \pm 11/1$	$99/7 \pm 18/6$	$585/5 \pm 112/05$
۲۱ روز پس از آخرین تزریق	شاهد	$66/7 \pm 10/4$	$148/7 \pm 23/6$	$621 \pm 130/6$
	تجربی	$62/1 \pm 10/7$	$167/4 \pm 33/3$	$431/9 \pm 152/6$

گروه‌های شاهد دریافت‌کننده سرم فیزیولوژی

گروه‌های تجربی دریافت‌کننده درون صفاقی نانوذرات TiO_2 به مدت ۷ روز

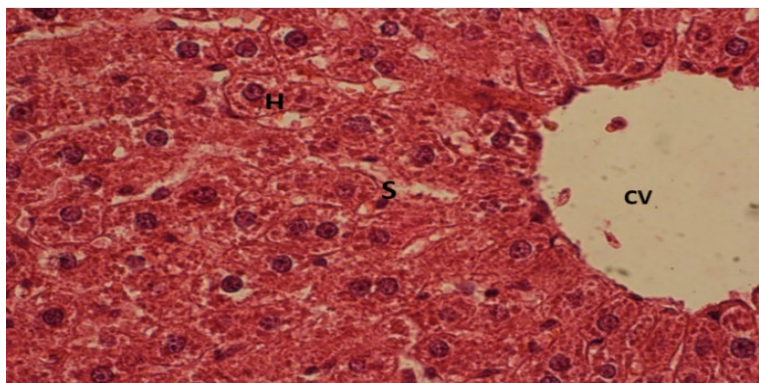
ایزوله بالینی سودوموناس آئروژینوزا به‌ترتیب با غلظت‌های بالاتر از (۶۴۰ ppm و ۵۲۰) در برابر نانوذرات TiO_2 است. مطالعات فخاری و همکاران [۱۹] نشان داد که غلظت ۶۴۰ ppm نانوذرات اکسید روی باعث مهار رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزای بالینی مقاوم به چند دارو شده است. همچنین در سال ۲۰۱۷ فعالیت ضدباکتری تیتانیم دی اکسید پوشش‌دارشده روی تعدادی از باکتری‌های بیماری‌زای انسانی ثابت گردید [۲۰].

مطابق با جدول ۳، سویه‌های بالینی و استاندارد باکتری‌های استافیلوکوکوس آئروس و انتروکوکوس فاسیوم نسبت به آنتی‌بیوتیک‌های پنی‌سیلین و سیپروفلوکساسین مقاوم بودند. در پژوهش نوربخش و همکاران [۲۱]، مشابه این تحقیق، استافیلوکوکوس آئروس‌های بالینی و استاندارد با شناسه (ATCC 25923) نسبت به اکثر آنتی‌بیوتیک‌ها به‌خصوص در برابر انواع پنی‌سیلین‌ها مقاوم بودند.

به‌منظور بررسی اثر نانوذرات TiO_2 بر ساختار بافت کبد، لام‌های متعددی مورد مطالعه قرار گرفت و اختلالات گوناگونی مطابق شکل‌های (۳ تا ۸) مشخص شد.

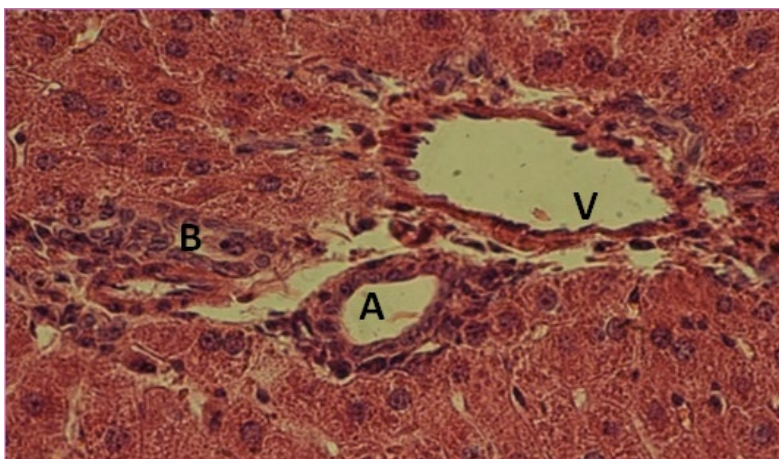
در پژوهش حاضر به‌دلیل خواص ضدباکتریایی نانوذرات، اقدام به سنتز نانوذرات TiO_2 و بررسی تأثیر آن بر تعدادی از باکتری‌های بیماری‌زا، آنزیم‌ها و بافت کبد موش‌های تحت تیمار شد. یافته‌های حاصل از این پژوهش (جدول ۱) نشان داد که نانوذرات TiO_2 به‌شکل کروی و به‌اندازه ۲۰ نانومتر در بالاترین غلظت مورد آزمایش (۶۴۰ ppm)، بیشترین اثر مهاری را بر سویه‌های بالینی و استاندارد انتروکوکوس فاسیوم داشته است؛ درحالی‌که بر سویه‌های بالینی و استاندارد آسیتوباکتر بومانی که یک بیماری‌زای^۱ فرصت‌طلب بوده و به‌تازگی باعث عفونت‌های زیادی در بیمارستان‌ها شده است، هیچ تأثیری نداشته است. این درحالی است که از نظر آماری، اختلاف‌ها بین غلظت‌های مختلف نانوذرات و قطر هاله‌ها معنادار است ($P < 0.001$).

مطابق با جدول ۲، یافته‌های این پژوهش نشان داد که بیشترین MIC و MBC، مربوط به باکتری آسیتوباکتر بومانی و

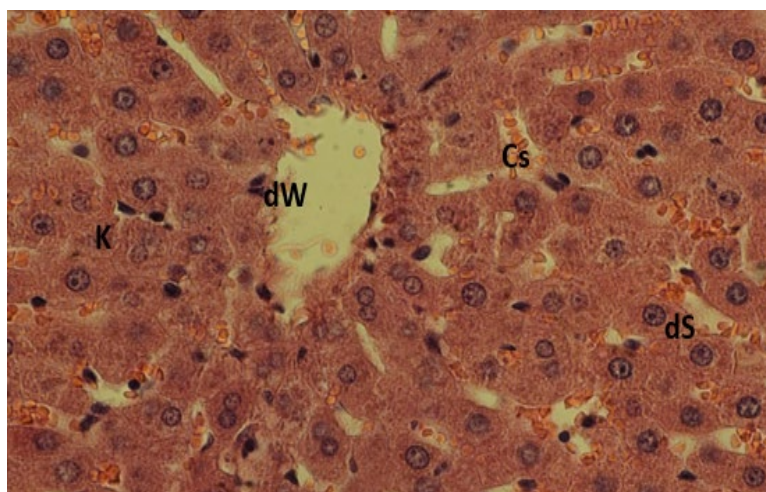


شکل ۳. مقطع بافت کبد گروه کنترل، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، رنگ‌آمیزی H&E، (CV): سیاهرگ مرکزی، (H): هپاتوسیت‌ها

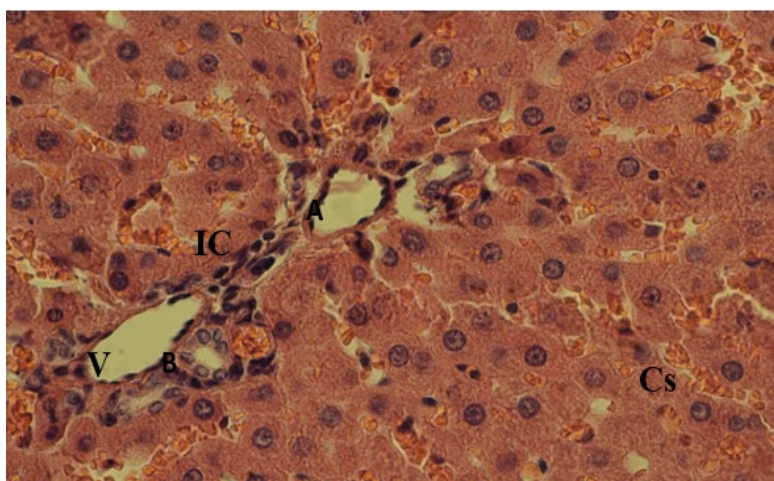
¹ Pathogenic



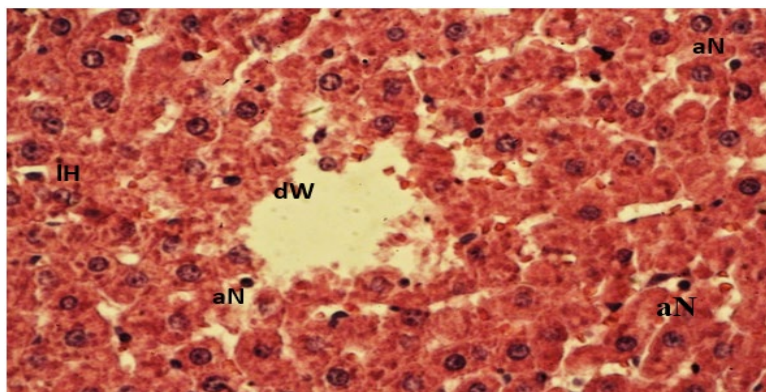
شکل ۴. مقطع بافت کبد گروه کنترل، رنگ‌آمیزی H&E، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، (A): فضای پورت سرخرگ (دیواره ضخیم و عضلانی)، (V): سیاهرگ کبدی (حفره‌های متسع و دیواره‌های کم و بیش نازک‌تر)، (B): مجرای صفراوی (بافت مکعبی ساده)، (هسته‌های سیاه‌رنگ): تجمع کم و بیش پایینی از سلول‌های التهابی، رنگ‌آمیزی H&E، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، (dW): تخریب جداره سیاهرگ مرکز لوبولی، (K): سلول‌های کوپفر (ماکروفاژهایی که از جریان خون وارد کبد شده‌اند)، (dS): اتساع و بی‌نظمی سینوزوئیدها، (Cs): تجمع خون در برخی سینوزوئیدها



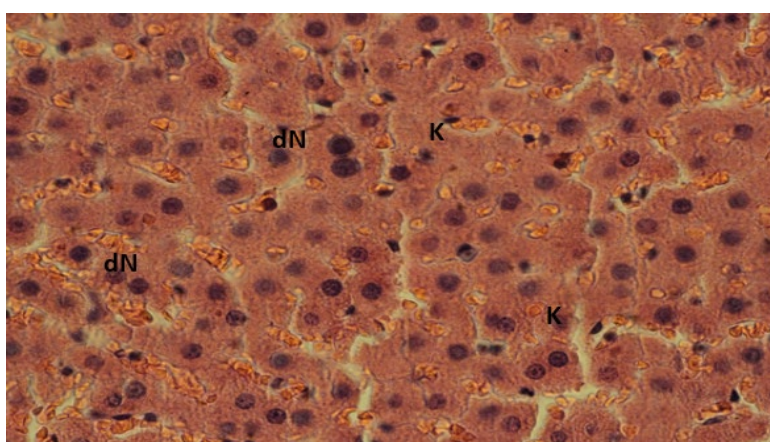
شکل ۵. مقطع بافت کبد گروه تیمار با نانوذرات TiO_2



شکل ۶. مقطع بافت کبد موش‌های گروه تیمار با نانوذرات TiO_2 ، رنگ‌آمیزی H&E، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، (IC): تجمع سلول‌های التهابی (بازوفیل‌ها و نوتروفیل‌ها) در ناحیه پورتال، (Cs): پرخونی سینوزوئیدها، (A): سرخرگ کبدی، (V): سیاهرگ کبدی، (B): مجرای صفراوی



شکل ۷. مقطع بافت کبد گروه تیمار با نانوذرات TiO_2 ، رنگ آمیزی H&E، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، (dW): تخریب جداره سیاهرگ مرکز لوبولی، (IH): هپاتوسیت‌های لیز شده، (aN): آتروفی هسته هپاتوسیت‌ها



شکل ۸. مقطع بافت کبد گروه تیمار با نانوذرات TiO_2 ، رنگ آمیزی H&E، بزرگنمایی (۴۰۰ برابر)، (K): سلول‌های کوپفر، (dN): هپاتوسیت‌های دوهسته‌ای (لیز و رها شدن هسته‌ها)

مقاومت این باکتری در برابر آنتی‌بیوتیک‌های گلیکوپتیدی در بین *انتروکوکوس* ها به‌خصوص *انتروکوکوس فاسیوم* رو به افزایش است [۲۵]. در این پژوهش نیز مشابه نتایج اربابی و همکاران [۲۵] و محمدی و همکاران [۲۶] مشخص شد که آنتی‌بیوتیک‌های مؤثر بر مهار رشد این باکتری، نه تنها شامل آنتی‌بیوتیک‌های کلرامفنیکل، جنتامایسین، ونکومایسین و تتراسایکلین هستند بلکه مطابق با جداول ۱ و ۲، نانوذرات TiO_2 باعث مهار رشد این باکتری شده‌اند.

در این مطالعه مطابق با جدول ۴، مشخص شد که ایزوله‌های بالینی و استاندارد باکتری‌های گرم منفی *سودوموناس آئروژینوزا* و *آسیتوباکتر بومانی* نسبت به آنتی‌بیوتیک‌های سفنازیدیم کلاولانیک اسید و مروپنم به‌طور مشترک مقاوم هستند؛ ولی باکتری *آسیتوباکتر بومانی* علاوه بر آنتی‌بیوتیک‌های فوق در برابر سیپروفلوکساسین و جنتامایسین هم کاملاً مقاوم

سویه باکتری مقاوم به پنی سیلین و نیز مقاومت آنتی‌بیوتیکی سویه‌های بالینی *استافیلوکوکوس آئروس* در برابر آنتی‌بیوتیک‌های پنی سیلین، کلیندامایسین، تورامایسین و تتراسایکلین توسط رحیمی و همکاران [۲۲] نیز گزارش شده است. از آنجائی‌که این باکتری‌ها در ایجاد عفونت‌های بیمارستانی و عفونت‌های موجود در جامعه، طیف گسترده‌ایی را در بر می‌گیرند و مقاومت آنتی‌بیوتیکی در آن‌ها از طریق کروموزوم‌ها، پلاسمیدها و ترانسپوزون‌ها حمل می‌شود، این نوع از مقاومت‌ها با مصرف بی‌رویه آنتی‌بیوتیک‌ها نیز افزایش می‌یابد [۲۳ و ۲۴].

باکتری *انتروکوکوس فاسیوم* نیز به‌صورت ذاتی مقاومت کم و بیش بالایی را نسبت به آنتی‌بیوتیک‌ها نشان داده است و توانایی کسب ژن‌های مقاومت را نیز از طریق پلاسمیدها و ترانسپوزون‌ها دارد؛ به‌طوری‌که امروزه مشاهده شده است،

افزایش می‌دهد که این افزایش شاید به دلیل اعمال سمیت غلظت‌های بالای نانوذرات TiO_2 بر هپاتوسیت‌ها باشد. همچنین فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز کاهش معناداری را نسبت به گروه کنترل نشان داد؛ اما یافته‌های حاصل از بررسی آنزیم آلانین آمینوترانسفراز تغییرات معناداری را در جهت تعیین سمیت نانوذرات TiO_2 ارائه نداد.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات سنتز شده TiO_2 با ریخت‌شناسی کروی و به‌اندازه ۲۰ نانومتر در غلظت‌های بالا توانست تاحدودی مانع رشد سویه‌های بالینی باکتری‌های *سودوموناس آئروژینوزا*، *انتروکوکوس فاسیوم* و *استافیلوکوکوس آئروس* مقاوم به چند دارو شود؛ هرچند متأسفانه بر سویه‌های بالینی و استاندارد آسیتوباکتر بومانی حتی در غلظت‌های بالا مؤثر نبود. همچنین مطالعات درون‌تنی^۲ موش‌های نر نژاد ویستار نشان داد که این نانوذرات در غلظت ۶۴۰ (میلی گرم بر لیتر) بر فعالیت آنزیم‌های کبدی ALT، AST و ALP اثر نامطلوبی دارد و نیز موجب تغییرات بافت‌شناسی و اختلال در بافت کبد موش‌های تحت تیمار می‌شود. با توجه به عدم مرگ و میر در حیوانات، ممکن است با گذشت زمان بیشتری از تیمار، اختلالات کبدی تا حد زیادی برطرف شود که اثبات آن به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد.

۵- سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته میکروبیولوژی با شناسه ۱۷۲۳۰۵۰۷۹۵۲۰۳۹ دانشگاه آزاد اسلامی واحد فلاورجان است و بدین‌وسیله از مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی و نیز از جناب آقای صادقی به‌خاطر همکاری در انجام تزریقات و خون‌گیری از موش‌ها قدردانی و سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Stoll, K. R., Scholle, F., Zhu, J., Zhang, X., Ghiladi, R. A., "BODIPY-embedded electrospon materials in antimicrobial photodynamic inactivation", *Photochemical & Photobiological Sciences*, Vol. 18, No. 8, (2019), 1923-1932. <https://doi.org/10.1039/c9PP00103d>

است. نتایج این پژوهش و بسیاری از محققین نشان داده است که سویه‌های این باکتری نسبت به طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌ها مقاوم است [۲۷ و ۲۸]. مطابق با جداول ۱ و ۲، در این پژوهش هم مشاهده شد که نانوذرات TiO_2 سنتز شده روی این باکتری هیچ تأثیری نداشته است. همچنین، تفاوت چشمگیری بین آثار ضدباکتریایی نانوذرات TiO_2 روی باکتری‌های بالینی مقاوم به چند دارو (MDR) و سویه‌های استاندارد این باکتری‌ها وجود دارد. چنین به نظر می‌رسد که سازوکارهای مقاومت در برابر داروها که به باکتری‌ها این توانایی را می‌دهد که از آنتی‌بیوتیک‌ها اجتناب و دوری کنند، بر عدم کارایی نانوذرات هم تاحدودی مؤثر بوده است [۲۹].

از آنجایی که آمینوترانسفرازها به‌عنوان شاخصی برای سلامت کبد به‌شمار می‌روند و در مراحل اولیه تخریب کبد، آنزیم‌های سیتوپلاسمی هپاتوسیت‌ها ممکن است از سلول‌ها به داخل جریان خون نشت کنند و نفوذپذیری غشاء افزایش یابد [۳۰]، در پژوهش‌های متعدد به‌منظور تشخیص چگونگی تأثیر نانوذرات فلزی بر عملکرد کبد، فعالیت آنزیم‌های کبدی مورد بررسی قرار گرفته است؛ به‌گونه‌ای که نتایج حاصل از مطالعه علیپور و همکاران [۳۰] نشان داد که غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید منیزیم باعث افزایش معناداری بر فعالیت آنزیم‌های آمینوترانسفراز و آلکالین فسفاتاز و همچنین تغییرات بافت‌شناسی کبد موش‌های باردار نژاد NMRI می‌شود. مهدیه و همکاران [۳۱] نشان دادند که افزایش غلظت نانوذرات کروی شکل TiO_2 به‌اندازه ۴۰ نانومتر، باعث افزایش غلظت آنزیم‌های ALT، AST و ALP در موش‌های نر نژاد ویستار می‌شود. در پژوهش دیگری پس از بررسی اثر سمیت نانوذرات اکسید روی و TiO_2 بر تغییرات آسیب‌شناسی بافت^۱ کبد موش‌های سفید آزمایشگاهی نر مشخص گردید که افزایش دوز نانوذرات، تخریب بافت کبد را به‌همراه دارد [۳۲]. از این‌رو، نتایج به‌دست‌آمده از بررسی اثر سمیت نانوذرات TiO_2 بر میزان آنزیم‌های کبدی در این پژوهش نشان داد که این نانوذرات باعث تغییرات معناداری در غلظت‌های این آنزیم‌ها می‌شود؛ به‌گونه‌ای که این نانوذرات پس از گذشت ۲۱ روز بر فعالیت آنزیم اسپارات آمینوترانسفراز سرم اثر گذاشته و فعالیت این آنزیم را

² In vivo

¹ Histopathology

- Journal*, Vol. 90, No. 2, (2006), 619-627. <https://doi.org/10.1529/biophysj.105.061895>
17. Sheydaei, P., Bayrami, A., Azizian, Y., Parvinroo, S., "Study on the toxicity effects of zinc oxide nanoparticles on hematological and serum parameters in mice", *Journal of Arak University of Medical Sciences*, Vol. 19, No. 10, (2017), 39-47. <http://jams.arakmu.ac.ir/article-1-4598-en.html>
 18. Sun, B., Wang, X., Ji, Z., Wang, M., Liao, Y. P., Chang, C. H., Li, R., Zhang, H., Nel, A. E., Xia, T., "NADPH oxidase-dependent NLRP3 inflammasome activation and its important role in lung fibrosis by multiwalled carbon nanotubes", *Small*, Vol. 11, No. 17, (2015), 2087-2097. <https://doi.org/10.1002/sml.201402859>
 19. Fakhari, S., Jamzad, M., Kabiri Fard, H., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison", *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 12, No. 1, (2019), 19-24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
 20. Caratto, V., Ball, L., Sanguineti, E., Inorsi, A., Firpo, I., Alberti, S., Ferretti, M., Pelosi, P., "Antibacterial activity of standard and N-doped titanium dioxide-coated endotracheal tubes: an in vitro study", *Revista Brasileira de Terapia Intensiva*, Vol. 29, (2017), 55-62. <https://doi.org/10.5935/0103-507X.20170009>
 21. Nourbakhsh, F., Momtaz, H., "Detection of antibiotic resistance patterns in *Staphylococcus aureus* strains isolated from patients admitted to Isfahan hospitals during 2014-2015", *KAUMS Journal (FEYZ)*, Vol. 19, No. 4, (2015), 356-363. <http://feyz.kaums.ac.ir/article-1-2788-en.html>
 22. Rahimi, F., Bouzari, M., Katouli, M., Pourshafie, M. R., "Antibiotic resistance pattern of methicillin resistant and methicillin sensitive *Staphylococcus aureus* isolates in Tehran, Iran", *Jundishapur Journal of Microbiology*, Vol. 6, No. 2, (2013), 144-149. <https://doi.org/10.5812/jjm.4896>
 23. Sarowska, J., Futoma-Koloch, B., Jama-Kmiecik, A., Frej-Madrzak, M., Ksiazczyk, M., Bugla-Ploskonska, G., Chorosz-Krol, I., "Virulence factors, prevalence and potential transmission of extraintestinal pathogenic *Escherichia coli* isolated from different sources: Recent reports", *Gut Pathogens*, Vol. 11, No. 1, (2019), 1-16. <https://doi.org/10.1186/s13099-019-0290-0>
 24. Simjee, S., White, D. G., McDermott, P. F., Wagner, D. D., Zervos, M. J., Donabedian, S. M., English, L. L., Hayes, J. R., Walker, R. D., "Characterization of Tn1546 in vancomycin-resistant *Enterococcus faecium* isolated from canine urinary tract infections: Evidence of gene exchange between human and animal enterococci", *Journal of Clinical Microbiology*, Vol. 40, No. 12, (2002), 4659-4665. <https://doi.org/10.1128/JCM.40.12.4659-4665.2002>
 25. Arbabi, L., Boustanshenas, M., Adabi, M., Fathizadeh, S., Rasouli Koochi, S., Afshar, M., Rahbar, M., Majidpour, A., Talebi, M., Talebi Taher, M., "Isolation and antibiotic susceptibility pattern among vancomycin resistant *Enterococci* isolated from clinical samples of different parts of Rasoul-E-Akram hospital", *Journal of Arabil University of Medical Sciences*, Vol. 15, No. 4, (2016), 404-413. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=485025>
 26. Mohammadi, F., Tabaraie, B., Davudian, E., Maleki, A., Maleknia, S., Nejati, M., Tabaraie, T., "Evaluation of drug resistance frequency among *Enterococcus faecium* and *Enterococcus faecalis* strains and detection of vanA/B genes in vancomycin resistance isolated by PCR method in Ilam and Kermanshah hospitals", *Iranian Journal of Medical Microbiology*, Vol. 5, No. 1, (2011), 14-18. <http://ijmm.ir/article-1-172-en.html>
 27. Schreiber IV, H. L., Conover, M. S., Chou, W. C., Hibbing, M. E., Manson, A. L., Dodson, K. W., Hannan, T. J., Roberts, P. L., Stapleton, A. E., Hooton, T. M., Livny, J., "Bacterial virulence phenotypes of *Escherichia coli* and host susceptibility determine risk for urinary tract infections", *Science Translational Medicine*, Vol. 9, No. 382, (2017). eaaf1283. <https://doi.org/10.1126/scitranslmed.aaf1283>
 28. Wang, J., Zhou, G., Chen, C., Yu, H., Wang, T., Ma, Y., Jia, G., Gao, Y., Li, B., Sun, J., Li, Y., Jiao, F., Zhao, Y., Chai, Z., "Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration", *Toxicology Letters*, Vol. 168, (2007), 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2006.12.001>
 29. Xiao, G., Yang, J., Yan, L., "Comparison of diagnostic accuracy of aspartate aminotransferase to platelet ratio index and fibrosis-4 index for detecting liver fibrosis in adult patients with chronic
 30. Pandey, N. K., Tiwari, K., Roy, A., "ZnO-TiO₂ nanocomposite: Characterization and moisture sensing studies", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 35, No. 3, (2012), 347-352. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0290-x>
 31. Narayanamma, A., Rani, A., Raju, M. E., "Natural synthesis of silver nanoparticles by banana peel extract and as an antibacterial agent", *Journal of Polymer and Textile Engineering*, Vol. 3, (2016), 17-25. <https://pdfs.semanticscholar.org/37f0/322904dfb6115963e9b404759363ca05c2e4.pdf>
 32. Ahmed, T., Shahid, M., Noman, M., Niazi, M. B. K., Mahmood, F., Manzoor, I., Zhang, Y., Li, B., Yang, Y., Yan, C., Chen, J., "Silver nanoparticles synthesized by using *Bacillus cereus* SZT1 ameliorated the damage of bacterial leaf blight pathogen in rice", *Pathogens*, Vol. 9, No. 3, (2020), 160. <https://doi.org/10.3390/pathogens9030160>
 33. Alzahrani, K. E., Niazy, A. A., Alsweileh, A. M., Wahab, R., El-Toni, A. M., Alghamdi, H. S., "Antibacterial activity of trimetal (CuZnFe) oxide nanoparticles", *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 13, (2018), 77-87. <https://doi.org/10.2147/IJN.S154218>
 34. Jeon, H., Min, Y. J., Ahn, S. H., Hong, S. M., Shin, J. S., Kim, J. H., Lee, K. B., "Graft copolymer templated synthesis of mesoporous MgO/TiO₂ mixed oxide nanoparticles and their CO₂ adsorption capacities", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 414, (2012), 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.009>
 35. Yu, B., Leung, K. M., Guo, Q., Lau, W. M., Yang, J., "Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application", *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 11, (2011), 115603. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/22/11/115603/meta>
 36. Roy, A. S., Parveen, A., Koppalkar, A. R., Prasad, M. A., "Effect of nano-titanium dioxide with different antibiotics against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*", *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, Vol. 1, No. 1, (2010), 37. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2010.11005>
 37. Diez-Aguilar, M., Morosini, M. I., del Campo, R., Garcia-Castillo, M., Zamora, J., Cantón, R., "In vitro activity of fosfomycin against a collection of clinical *Pseudomonas aeruginosa* isolates from 16 Spanish hospitals: Establishing the validity of standard broth microdilution as susceptibility testing method", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, Vol. 57, No. 11, (2013), 5701-5703. <https://doi.org/10.1128/AAC.00589-13>
 38. Pandey, N. K., Tiwari, K., Roy, A., "ZnO-TiO₂ nanocomposite: Characterization and moisture sensing studies", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 35, No. 3, (2012), 347-352. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0290-x>
 39. Alhadrami, H. A., Al-Hazmi, F., "Antibacterial activities of titanium oxide nanoparticles", *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 1, (2017). <https://pdfs.semanticscholar.org/2225/691484ea44ab9b731a1177d67f8d12e586c8.pdf>
 40. Feng, S., Zhang, F., Ahmed, S., Liu, Y., "Physico-mechanical and antibacterial properties of PLA/TiO₂ composite materials synthesized via electrospinning and solution casting processes", *Coatings*, Vol. 9, No. 8, (2019), 525. <https://doi.org/10.3390/coatings9080525>
 41. Ochiai, T., Fujishima, A., "Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, No. 4, (2012), 247-262. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
 42. Saptarshi, S. R., Duschl, A., Lopata, A. L., "Interaction of nanoparticles with proteins: Relation to bio-reactivity of the nanoparticle", *Journal of Nanobiotechnology*, Vol. 11, No. 1, (2013), 1-12. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-26>
 43. Brun, E., Barreau, F., Veronesi, G., Fayard, B., Sorieul, S., Chanéac, C., Carapito, C., Rabilloud, T., Mabondzo, A., Herlin-Boime, N., Carrière, M., "Titanium dioxide nanoparticle impact and translocation through ex vivo, in vivo and in vitro gut epithelia", *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 11, No. 1, (2014), 1-16. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-13>
 44. Zharov, V. P., Mercer, K. E., Galitovskaya, E. N., Smeltzer, M. S., "Photothermal nanotherapeutics and nanodiagnostics for selective killing of bacteria targeted with gold nanoparticles", *Biophysical*

- nanoparticles on liver histology in mice", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, Vol. 8, No. 4, (2016). 1313-1316. https://www.researchgate.net/publication/336086963_The_effects_of_titanium_dioxide_nanoparticles_on_liver_histology_in_mice
32. Arbabi, S., Bayrami, A., Sheidaii, P., "An investigation of the toxicity of zinc oxide and titanium oxide nanoparticles on some liver enzymes in male mice" *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, Vol. 16, No. 7, (2017), 633-644. <http://journal.rums.ac.ir/article-1-3690-en.html>
 30. Seyedalipour, S. B., Fattahi, R., Khanbabaee, R., Abdollahpour, R., "The effect of MgO nanoparticles on histopathological and biomarker changes of liver injuries (ALT, ALP, and AST) in pregnant NMRI mice", *Journal of Advances in Medical and Biomedical Research*, Vol. 24, No. 102, (2016), 44-56. <http://zums.ac.ir/journal/article-1-3412-en.html>
 31. Yoosefi, M., Shariat, S., Golabi, M. R., Bahrami, A., Dareshouri, H., Ansaripour, M., Modaresi M., "The effects of titanium dioxide hepatitis B virus infection: A systemic review and meta-analysis", *Hepatology*, Vol. 61, No. 1, (2014), 292-302. <https://doi.org/10.1002/hep.27382>



Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis of Porous Nickel Foam Based on Electroless Plating on Polymeric Substrate and Electrodeposition

Masoomeh Zafardoagoo ¹, Sayed Khatiboleslam Sadrnezhaad ^{2*}¹ Ph. D. Student, Department of Materials Science and Engineering, International Campus, Sharif University of Technology, Kish Island, Hormozgan, Iran² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Tehran, Iran*Corresponding Author's Email: sadrnezhaad@sharif.edu (S. Kh. Sadrnezhaad)**Paper History:**

Received: 2022-01-19

Revised in revised form: 2022-02-10

Scientific Accepted: 2022-02-14

Keywords:Porous Nickel,
Open Cell Foam,
Electroless,
Electrodeposition,
Pyrolysis

Abstract The main objective of the current study was to synthesize porous nickel foam through a cost-effective method and study its novel applications. Several characteristics such as a mix of mechanical and physical properties with low density, high fluid permeability, and thermal conductivity have made synthesis methods of metal foams attractive in specific applications for researchers compared to polymers or ceramics foams. Foams are either open or closed cells that mainly affect the material properties and end usage. Wide applications of metallic foams in electrodes, heat exchangers, and filters and nickel foams in battery electrodes and catalysts for hydrogen production as clean energy sources are increasingly investigated nowadays. In this regard, the current study aimed to investigate open cell nickel foams synthesized through multi chemical processes including degreasing, roughening, sensitization, and activation methods to nickel deposition over non-conductive polyurethane. To this end, a thicker layer was coated by hard nickel electrodeposition. Then, polyurethane substrate was removed by pyrolysis in a tube furnace with pure argon gas flow. The characteristics of the nickel coatings were studied using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), metallography, and measurement of specific surface area (BET). In the Nickel foam, the compression strength of the electroless foam was calculated as 0.07 MPa and for the electrodeposited foam, this value increased up to 1.1 MPa. In addition, its hardness was measured as 145 Vickers Hardness (Hv).

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.325426.1210>URL: https://www.jamt.ir/article_144797.html

1. INTRODUCTION

Numerous studies have been carried out on the fabrication methods of open cell metal foams in the last decades. Such studies are mainly divided into four production methods namely the casting, metallurgy powder, metal vapor deposition, and ion deposition (electrodeposition) [1]. In addition, some new categories that are also expensive methods of mass production of metal foams such as spark plasma sintering [2] and sintering and dissolution process [3] can be added to the list. Metal foams such as aluminum, nickel, copper, and their alloys are used in different industries such as filters, battery electrodes, heat exchangers, catalysts, etc. [4-6]. Compared to polymer and ceramic foams, metal foams are characterized by several advantageous properties namely the low density, high thermal conductivity, high thermal shock resistance, and high mechanical strength [6, 7]. The properties of such foams directly depend on the main metal, relative density, and size as well as topology (either open or closed) of the pores [7-9]. Fabrication methods also directly affect the foam properties and costs [5, 10]. The present research aimed to synthesize open cell nickel foam based on a cost-effective method using electroless deposition over polymeric sponge. Then, hard nickel was electrodeposited, and the polyurethane substrate was

removed by a controlled pyrolysis and high pure argon gas flow.

2. MATERIALS AND METHODS

In this study, first, the purchased open-cell polyurethane foam, i.e., 40 ppi, became conductive with the electroless nickel thickness of 2-5 μm coated by multi-step processes including the degreasing, etching, sensitization, activation, and electroless nickel plating. Next, the specimen was completely washed in the distilled water after each step and then dried. After that, the electroplating method was applied to continue depositing a layer of nickel on the former nickel coated by electroless. In this step, the foam was nickel-electrodeposited by hard nickel salt solution with direct current density of 20 Adm^{-2} . The solution was next stirred up using a magnet with 550 rpm, and the thickness of struts increased up to 50-80 μm . Finally, the polymeric substrate was removed by pyrolysis. The coated specimen was then put into the tube furnace and heated in a controlled procedure in order to prevent any thermal shock to the foam. The argon gas with the purity of 99.999 % flowed continuously during heating and cooling in the tube furnace.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Please cite this article as: Zafardoagoo, M., Sadrnezhaad, S. Kh., "Synthesis of porous nickel foam based on electroless plating on polymeric substrate and electrodeposition", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 69-79. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.325426.1210>).



Followed by polyurethane removal, the XRD patterns demonstrated in Figure 1 indicated three primary reflections at 2θ of 44.64° , 51.92° , and 76.46° designated to the (111), (200), and (220) planes of Face-Centered-Cubic (FCC) nickel, respectively, confirming

that Ni was the dominant constituent of the obtained foam. Meanwhile, other small peaks of Ni-P are observed in the XRD pattern due to the sodium hypophosphite reducing agent during the electroless plating.

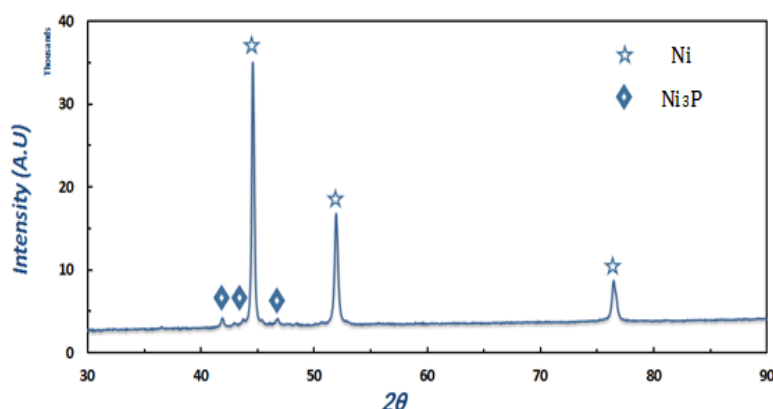


Figure 1. XRD for nickel foam after polyurethane removal

Pure nickel coatings have a truncated pyramidal structure [11] with a typical morphology with (111) preferred texture that is also shown in the SEM images.

Figure 2 shows the compressive stress-strain schematic curve of the metal foam [12]. As observed in the curves, three distinct regions can be distinguished: (1) the linear elastic deformation (straight linear relation between stress and strain), (2) collapse plateau (sudden decrease in stress after the first peak of stress and plateau area), and (3) densification region (slight increase in the

strain, rapid growth of stress, and more significant line slope). The compressive strength values (stress peak after the linear elastic phase) for electroless-coated and hard nickel-coated foams were measured as 0.07 and 1.1 Mpa, respectively, and the hardness value was measured as 147 Hv.

The specific surface area of the synthesized nickel foam was measured as $1.48 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ by N_2 adsorption and desorption isotherms obtained at the liquid- N_2 temperature using a BET analyzer.

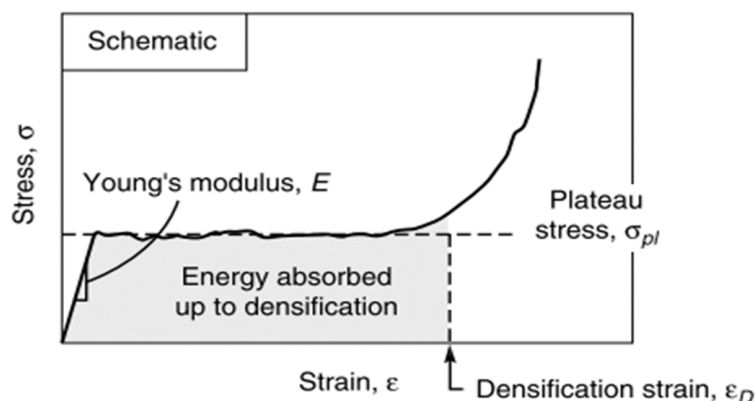


Figure 1. Schematic stress-strain curve of metal foams

4. CONCLUSION

The thickness of the struts coated by electroless method in the range of 5-15 (μm) increased by hard nickel electrodeposition to 50-90 (μm), and an increased plateau height of stress-strain curve of foam was indicative of more compression strength of the porous structure. The specific surface area (S_{BET}) of the synthesized nickel foam was obtained as $1.48 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ that gains significance when using nickel foam as catalyst support and batteries electrode.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to acknowledge Sharif University of Technology for providing research facilities.

REFERENCES

1. Ashby, M. F., Gibson, L. J., "Cellular solids: Structure and properties", *Press Syndicate of the University of Cambridge*, Cambridge, UK, (1997), 175-231.
2. Nivala, P. T., James, S. P., "Metal open-cell foams with periodic topology fabricated by spark plasma sintering", *Materialia*, Vol. 8, (2019), 100428. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100428>
3. Sharma, V. M., Pal, S. K., Racherla, V., "A new sintering method for fabrication of open-cell metal foam parts", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 35, No. 15, (2020), 1717-1726. <https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1784933>
4. Hussain, A., Abidi, I. H., Tso, C. Y., Chan, K. C., Luo, Z., Chao, C. Y. H., "Thermal management of lithium ion batteries using graphene coated nickel foam saturated with phase change materials", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 124, (2018), 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.09.019>
5. Chaturvedi, S., Dave, P. N., Shah, N., "Applications of nano-catalyst in new era", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 16,

- No. 3, (2012), 307-325. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>
6. Zeng, W. -W., Hou, S. -H., Ding, X. -J., Duan, D. -L., Li, S., Zhang, S. -H., "Synthesis and compression property of oxidation-resistant Ni-Al foams", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 30, No. 10, (2017), 965-972. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0569-4>
7. Banhart, J., "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, No. 6, (2001), 559-632. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5)
8. Zhao, C. Y., "Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 55, No. 13, (2012), 3618-3632. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.03.017>
9. Inazawa, S., Hosoe, A., Majima, M., Nitta, K., "Novel plating technology for metallic foam", *SEI Technical Review*, Vol. 71, (2010), 23-30. <http://global-sei.com/technology/tr/bn71/pdf/71-04.pdf>
10. Lefebvre, L. P., Banhart, J., Dunand, D. C., "Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, No. 9, (2008), 775-787. <https://doi.org/10.1002/adem.200800241>
11. Tanksale, A., Beltramini, J., Dumesic, J., Lu, G. Q., "Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts—A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study", *Journal of Catalysis*, Vol. 258, No. 2, (2008), 366-377. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.06.024>
12. Bleistein, T., Jung, A., Diebels, S., "A microsphere-based material model for open cell metal foams", *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Vol. 32, No. 1, (2020), 255-267. <https://doi.org/10.1007/s00161-019-00799-7>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز فوم نیکل متخلخل به روش اندودکاری شیمیایی زیرآیند بسپاری و رسوبدهی الکتروشیمیایی

معصومه ظفر دعاگو^۱، سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، پردیس بین‌الملل، جزیره کیش، هرمزگان، ایران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۰/۲۹

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۱/۲۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

کلیدواژه‌ها:

نیکل متخلخل،

فوم سلول باز،

اندودکاری شیمیایی (الکترولس)،

الکتروشیمیایی،

تجزیه حرارتی

چکیده هدف از این پژوهش، سنتز فوم نیکل متخلخل با کاربری‌های نوین، توسط روشی اقتصادی بود. روش‌های ساخت فوم‌های فلزی، با توجه به ترکیب خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها اعم از چگالی کم، نفوذپذیری بالای سیالات و هدایت حرارتی بالا، در مقایسه با فوم‌های بسپاری و سرامیکی در کاربردهای نوین، جذابیت بیشتری در میان پژوهشگران یافته است. شکل سلول‌ها، اعم از باز یا بسته بودنشان، در خواص و کاربردهای فوم‌ها بسیار مؤثر است. امروزه، پژوهش‌های گسترده‌ای درباره کاربری فوم‌های فلزی در الکترودها، مبدل‌های حرارتی، فیلترهایی مانند فوم نیکل در الکترودهای باتری‌ها و کاتالیزورها در تولید هیدروژن به‌عنوان سوخت پاک انجام می‌شود. در این پژوهش، ابتدا، فرایند چندمرحله‌ای شیمیایی شامل چربی‌زدایی، حکاکی، حساس‌سازی، فعال‌سازی و اندودکاری شیمیایی (رسوبدهی الکترولس) نیکل روی زیرآیند (substrate) بسپار پلی‌پورتان نارسانا انجام شد. سپس لایه ضخیم‌تری از نیکل با روش الکتروشیمیایی نشاند شد و در ادامه، زیرآیند پلی‌پورتان، در کوره تبوئی با جریان گاز آرگون خالص و برنامه عملیات حرارتی کنترل‌شده، با تجزیه حرارتی زدوده شد و فوم نیکل سنتز شد. آزمون‌های شناسایی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اندازه‌گیری سطح ویژه (SBET)، روی فوم نیکل سنتز شده نهایی، انجام شد. طی آزمون فشار، استحکام فشاری فوم حاصل از اندودکاری شیمیایی ۰/۰۷ MPa و با ادامه پوشش‌دهی با روش الکتروشیمیایی، استحکام فشاری به ۱/۱ MPa افزایش یافت و سختی Hv ۱۴۵ اندازه‌گیری شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.325426.1210> URL: https://www.jamt.ir/article_144797.html

۱- مقدمه

تولید فوم، شامل الف) مذاب فلزی یا ریخته‌گری نظیر ریخته‌گری دقیق، ب) پودر جامد فلزی یا متالورژی پودر، ج) بخار فلزی یا اجزای گازی فلزی و د) محلول یونی فلزی (رسوب الکتروشیمیایی) دسته‌بندی می‌شوند [۱-۳]. برخی روش‌های تولید، مانند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای [۴] و تف‌جوشی انحلال^۱ (SDP) [۵] نوین‌ترند و برخی روش‌ها به مرحله تجاری رسیده‌اند و محصولاتشان در بازارهای بین‌المللی معامله می‌شوند [۲ و ۶].

در دو دهه اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای درباره روش‌های تولید دسته جدیدی از مواد پیشرفته متخلخل، فوم‌ها که عامدانه به‌صورت متخلخل و با کاربردهای متنوع در صنایع مختلف دنیا تولید می‌شوند، انجام شده است. فوم‌ها از مواد بسپاری، سرامیکی و فلزی و با خواص متفاوت تولید می‌شوند. چهار روش اصلی تولید فوم‌های فلزی براساس حالت ماده در

^۱ Sintering and Dissolution Process

*عهده دار مکاتبات: سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تلفن: ۰۲۱-۶۶۱۶۵۲۱۵-۰۲۱، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۰۵۷۱۷

پیام‌نگار: sadrnezh@sharif.edu

از سوی دیگر، به دلیل حجم بالای تولید گازهای گلخانه‌ای و گرم شدن روزافزون کره زمین و پیامدها و تهدیدهای جدی تغییرات اقلیمی، پژوهشگران، برای دستیابی به منابع انرژی پاک جایگزین، پژوهش‌های گسترده‌ای در خصوص توسعه مواد نوین در ساخت سلول‌های خورشیدی، توربین‌های بادی و باتری خودروهای الکتریکی انجام داده‌اند. همچنین، فرایندهای تولید هیدروژن از گاز طبیعی، به‌منزله منبع تولید انرژی پاک، مورد توجه پژوهشگران و پالایشگاه‌ها قرار گرفته‌است [۲ و ۷]. در نتیجه، پژوهش‌های گسترده‌ای با هدف بهینه‌سازی این فرایندهای شیمیایی انجام می‌شود. برای مثال، سنتز کاتالیزورهای پایه فومی سرامیکی و فوم فلزی برای استفاده در این صنایع رو به افزایش است. همچنین، در باتری خودروهای الکتریکی، فرایند ساخت الکترودهای فوم نیکلی متخلخل، به‌جای الکترودهای متداول صفحه‌ای، به‌دلیل راندمان بالاتر آن‌ها در ذخیره انرژی، دائماً بهینه‌سازی می‌شود [۸]. فوم‌ها دارای تخلخل‌های سه‌بعدی بیشتر از ۷۵ تا ۹۵ درصد هستند و به‌دلیل داشتن درصد بالای حفره‌ها، چگالی کمی دارند و بسیار سبک‌اند و با توجه به کاربردهای متنوعشان، مطالعات گسترده‌ای درباره رفتار مکانیکی فوم‌ها و روش‌های افزایش استحکام مکانیکی آن‌ها انجام شده است [۹ و ۱۰]. فوم‌های فلزی دارای ترکیبی از ویژگی‌های گوناگون شامل وزن کم، خواص حرارتی و مکانیکی اند و در مقایسه با فوم‌های بسپاری و سرامیکی، مزایا و معایبی دارند. مزیت اصلی فوم‌های فلزی بر فوم‌های بسپاری، استحکام بالاتر، تحمل دمای بیشتر و مقاومت در برابر برخی محیط‌های خوردنده است. از طرفی، قابلیت تغییر شکل پلاستیک فوم‌های فلزی، مقاومت به شوک حرارتی و هدایت حرارتی بالا مزیت اصلی آن‌ها بر فوم‌های سرامیکی است. قابلیت انتقال حرارت و الکتریسیته نیز خاصیت ویژه فوم‌های فلزی است. پژوهشگران همچنین علاقه بسیاری به تحقیق درباره تولید انواع فوم‌های جامد فلزی (مانند آلومینیم، مس، نیکل و آلیاژهای مربوطه) و خواصشان مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی، الکتریکی، صوتی و نفوذپذیری سیالات یافته‌اند. خواص فوم‌های فلزی به خواص فلز پایه، چگالی نسبی و هم‌بندی^۱ حفره‌ها (باز یا بسته بودن حفره‌ها و اندازه حفره‌ها) بستگی دارد. انتخاب و

کاربرد فوم‌های فلزی به ویژگی‌های ذاتی اجزای سازنده آن‌ها وابسته است [۱۴-۱۱]. عیب مهم فوم‌های فلزی، قیمت بالای تولید و مقرون به‌صرفه نبودن آن‌هاست، اما این مشکل با استفاده از روش‌های جدید و مقرون به‌صرفه‌تر تولید مانند روش الکتروشیمیایی تولید فوم‌های فلزی با توجه به نیاز صنایع برطرف می‌شود [۸ و ۱۵]. روش تولید تأثیر فراوانی در خواص فوم حاصله مانند سطح ویژه دارد. برای مثال، سطح ویژه فوم نیکل محصولات دو شرکت اینکوفوم، با فرایند رسوب‌دهی شیمیایی اجزای گازی^۲ (CVD) مقدار $292 \text{ cm}^2 \text{ gr}^{-1}$ و شرکت میتسوبیشی، با فرایند فومینگ دوغابی $19/7 \text{ cm}^2 \text{ gr}^{-1}$ ، با اندازه حفره‌های یکسان معادل ۶۰۰ میکرومتر و تخلخل ۹۵ درصد (اندازه‌گیری شده به روش برنر، امیت و تالر^۳ (BET)) گزارش شده است [۱۶]. فوم‌های فلزی، با توجه به خصوصیات منحصر به فرد خود در بسیاری از صنایع و تجهیزات اعم از الکتروود باتری‌ها، پایه‌های کاتالیست، فیلترها و مبدل‌های حرارتی و تجهیزات زیست‌مواد، عملکرد بهتری از خود نشان داده‌اند [۱۵]. امروزه، پژوهش‌های بسیاری در خصوص مواد فلزی متخلخل و خواص کاتالیزوری آن‌ها از نظر واکنش‌های گوناگون شیمیایی هیدروکربن‌ها در فرایندهای مختلف پتروشیمی در کشورهای پیشرفته صنعتی انجام می‌شود [۱۷ و ۱۸]. از فناوری‌های تولید هیدروژن می‌توان به روش تبدیل^۴ متان اشاره کرد که در این روش، گاز متان تحت واکنش‌های شیمیایی بخار آب یا گاز دی‌اکسید کربن یا ترکیبی از هر دو قرار می‌گیرد و هیدروژن تولید می‌کند [۱۷ و ۱۹]. از مهم‌ترین کاتالیزورهای مصرفی در فرایندهای تبدیل متان، کاتالیزور نیکل است. پژوهش‌های اخیر با رویکردهایی متفاوت اعم از سنتز کاتالیزورهای نوین مانند استفاده از مواد سرامیکی یا فلزی فوم نیکل و حتی بهینه‌سازی جداسازی نیکل برای استفاده از کاتالیزورهای مستعمل انجام شده‌است [۲۰ و ۲۱]. با توجه به کاربرد و خواص مورد نیاز، فرایندهای تکمیلی گوناگونی روی فوم نیکل شامل عملیات حرارتی، آلیاژسازی با عناصری مانند کروم، آهن، آلومینیم، تیتانیم و قلع انجام می‌شود [۲۴-۲۲]. در

^۳ Brunauer, Emmett and Teller^۴ Reforming^۱ Topology^۲ Chemical Vapour Deposition

سلول باز بسپاری، به وسیله رسوب‌دهی اندودکاری شیمیایی، لایه نازک نیکل به ضخامت ۲ تا ۵ میکرومتر نشانده شد.

جدول ۱. مرحله چربی‌زدایی زیرآیند بسپاری

اجزا	غلظت (g.L ⁻¹)	دما (°C)	زمان (min)	pH
هیدروکسید سدیم	۳۵	۷۰	۳	۱۲
کربنات سدیم	۲۵			
فسفات سدیم	۱۰			

جدول ۲. مرحله حکاکی کردن زیرآیند بسپاری

اجزا	غلظت (g.L ⁻¹)	دما (°C)	زمان (min)	pH
پرمنگنات پتاسیم	۱	۴۵	۲	۳
اسید سولفوریک	۰/۵			

جدول ۳. مرحله حساس‌سازی زیرآیند بسپاری

اجزا	غلظت (g.L ⁻¹)	دما (°C)	زمان (min)	pH
کلرید قلع	۲۰	۳۰	۵	۳
اسید کلریدریک	۴۰			

جدول ۴. مرحله فعال‌سازی زیرآیند بسپاری

اجزا	غلظت (g.L ⁻¹)	دما (°C)	زمان (min)	pH
کلرید پالادیم	۰/۵	۵	۴۰	۴
اسید کلریدریک	۱			

جدول ۵. مرحله اندودکاری شیمیایی نیکل روی زیرآیند بسپاری

اجزا	غلظت (g.L ⁻¹)	دما (°C)	زمان (min)	pH
سولفات نیکل	۲۰	۳۰	۸۰	۴
اسید لاکتیک	۳۵			
هیپوفسفات سدیم	۲۵			
استات سدیم	۲۵			

در ادامه، بر روی لایه نازک نیکل فوم حاصل از اندودکاری شیمیایی، با استفاده از حمام نیکل سخت^۵، لایه ضخیم‌تری از نیکل، نشانده شد. رسوب‌دهی نیکل، با استفاده از

این پژوهش، فوم سلول باز نیکل با مشخصه ۴۰ حفره در اینچ^۱ (ppi)، طی فرایند چندمرحله‌ای شیمیایی، به روش اندودکاری شیمیایی^۲ (الکترولس) و سپس با افزایش ضخامت نیکل توسط رسوب‌دهی الکتروشیمیایی سنتز شد.

۲- روش تحقیق

برای سنتز فوم نیکل، ابتدا فوم اسفنجی شکل پلی‌یورتان با حفره‌هایی به اندازه ۴۰ اینچ (ppi) خرید و برش داده شد. همه مواد شیمیایی از برند Merck بودند. مراحل سنتز فوم نیکل طی فرایندی چندمرحله‌ای انجام شد. در کلیه حمام‌ها از همزن سرمایی مغناطیسی برای یکنواخت‌سازی محیط استفاده شد و بعد از هر مرحله، نمونه کاملاً توسط آب مقطر شست‌و شو داده شد تا هیچ‌گونه آلودگی از حمام‌های قبلی وارد حمام بعدی نشود. ابتدا، براساس جدول ۱، زیرآیند^۳ بسپاری چربی‌گیری قلیایی شد تا تمامی ناخالصی‌ها و گردوغبار آن زدوده شود. سپس، با کمک محلولی با ترکیب شیمیایی ذکرشده در جدول ۲، عملیات حکاکی^۴ روی نمونه انجام شد. فرایند حساس‌سازی نمونه با استفاده از غوطه‌ورکردن نمونه در حمام حاوی محلول ارائه‌شده در جدول ۳ انجام شد. این مرحله، مهم‌ترین و تأثیرگذارترین مرحله برای کمک به مرحله فعال‌سازی است؛ زیرا، اگر برخی زیرآیندها در شارژ سطحی یا لایه شکل‌گرفته توسط حساس‌سازی تغییر نیابند، نمی‌توان آن‌ها را آبکاری کرد. حمام فعال‌سازی، گران‌ترین حمام در این فرایند است و هدف از انجام مرحله فعال‌سازی، پدیدآوردن نقاط فعال روی سطح زیرآیند است، زیرا اولین ذرات رسوب شیمیایی در این محل‌ها می‌نشینند. ترکیب شیمیایی این حمام طبق جدول ۴ است. نمونه مجدداً با آب مقطر کاملاً شسته و طبق جدول ۵، وارد حمام اندودکاری شیمیایی نیکل شد و رسوب نقره‌ای‌رنگ و یکنواخت نیکل به روش اندودکاری شیمیایی روی تمام سطح فوم پلی‌یورتان آماده‌شده نشست. فسفات سدیم موجود در این حمام، الکترون لازم برای انجام واکنش شیمیایی را تأمین می‌کند. سپس، نمونه شسته و با خشک‌کن خشک شد و روی نمونه فوم

⁴ Etching

⁵ Hard Nickel

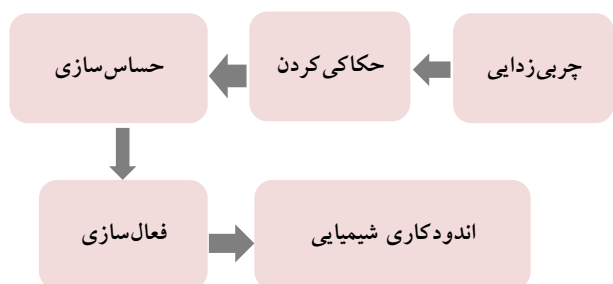
¹ Pore Per Inch

² Electroless Plating

³ Substrate

محل‌هایی از سلول‌ها نیز پلی‌یورتان باقی‌مانده سیاه‌رنگ مشاهده شد (طبق شکل ۳).

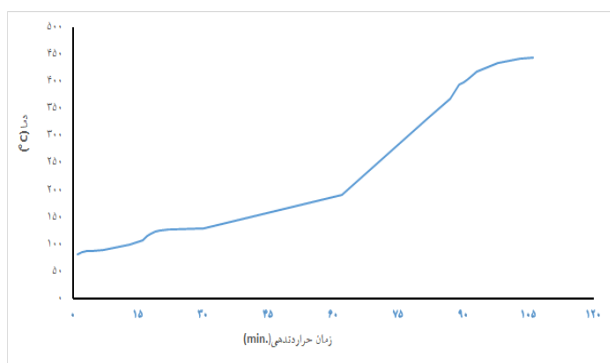
مرحله (۱):



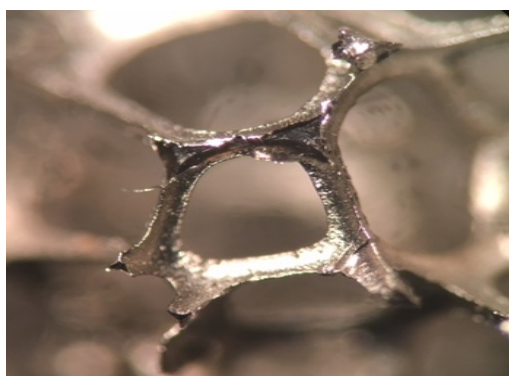
مرحله (۲):



شکل ۱. مراحل تصویری ۱ و ۲ (که فرایند سنتز فوم نیکل سلول باز به روش رسوب‌دهی را نشان می‌دهند)



شکل ۲. نمودار عملیات حرارتی برای حذف پلی‌یورتان



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ نوری تجزیه حرارتی ناقص (این تصویر پلی‌یورتان باقی‌مانده و حفره‌های حاصل از حذف را نشان می‌دهد)

حمام و ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۶، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت با pH برابر با ۵ انجام شد و لایه‌ای از نیکل با سختی بیشتر از سایر حمام‌های حاوی یون نیکل اعم از حمام وات^۱ یا سولفامات^۲ روی فوم قبلی نشانده شد.

جدول ۶. مرحله رسوب الکتروشیمیایی نیکل

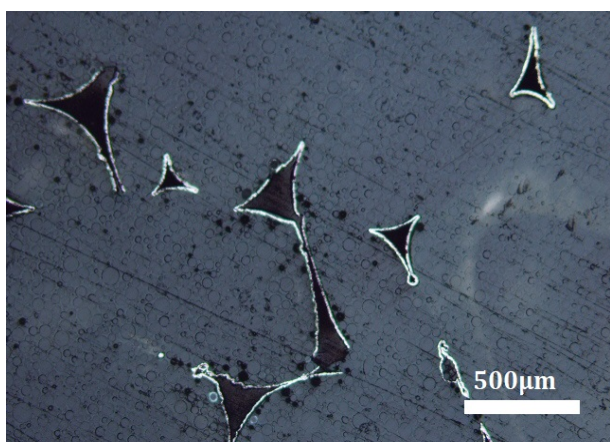
غلظت (g.L ⁻¹)	اجزاء
۱۸۰	سولفات نیکل
۲۵	کلرید آمونیوم
۳۰	اسید بوریک

برای عملیات رسوب‌دهی، آند و کاتد توسط سیم تیتانیومی در حمام قرار گرفتند. نیکل‌های آندی دوبه‌دو در کاغذ صافی قرار گرفتند و در حمام قرار داده شدند. نمونه به منبع تغذیه متصل شد و در دمای محیط با همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه و با اعمال جریان مشخص پوشش‌دهی شد. پس از خروج نمونه از حمام، توسط آب مقطر کاملاً آب‌کشی شد. ضمناً در رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، برای افزایش زبری پوشش که در آماده‌سازی برای کاربرد در ساخت کاتالیزور اهمیت فراوانی دارد، از جریان مستقیم استفاده شد. مرحله بعدی، فرایند حذف زیرآیند پلی‌یورتان در کوره بود. به دلیل حساسیت مرحله زدودن فوم بسپاری، نمونه در کوره تیوبی با جریان آرام گاز آرگون و خلوص بالای ۹۹/۹۹۹ درصد قرار گرفت. طرح‌واره مراحل سنتز در شکل ۱ ارائه شده است. در مرحله حذف زیرآیند بسپاری، ابتدا کوره با نرخ گرمایش ۲ درجه سلسیوس بر دقیقه تا دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس گرم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری شد تا شوک حرارتی به نمونه وارد نشود. سپس کوره تا دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس حرارت‌دهی و به مدت مشخص در این دما نگهداری شد. در آخر، نمونه در کوره با جریان آرام گاز آرگون سرد شد (طبق شکل ۲). گفتنی است، در مواردی که ناخالصی در گاز آرگون وجود داشت یا در هر موردی که به تجزیه حرارتی ناقص منجر شد، ضمن ایجاد حفره‌هایی در فوم نقره‌ای‌رنگ نیکل که نشان‌دهنده زدایش بسپار است، در

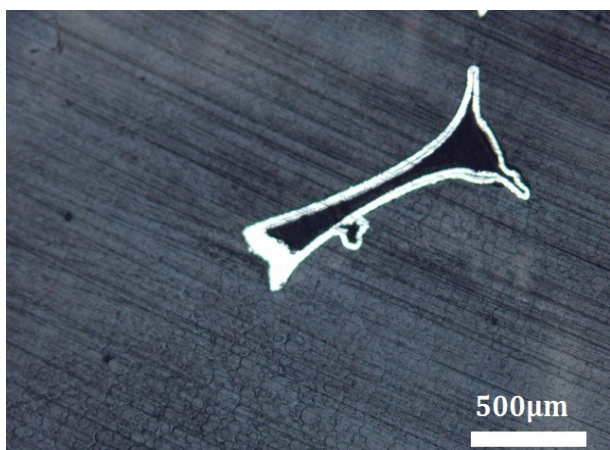
² Sulphamate

¹ Watt

در حمام اندودکاری شیمیایی هستند. عامل احیاکننده فسفیت می‌توانست به ایجاد لایه Ni_3P منجر شود نه لایه خالص نیکل. با وجود این، با کنترل عوامل ساخت حمام‌های پوشش‌دهی یعنی کاهش مقدار ماده احیاکننده و افزایش pH، می‌توان مقدار تشکیل لایه Ni_3P را به‌حداقل رساند. پوشش اندودکاری شیمیایی نیکل فسفر پایین (۵-۱ درصد) میکروبلورین، پوشش حاوی فسفر متوسط (۱۰-۶ درصد) ساختار ترکیبی بلورین-آمورف و پوشش فسفر بالا (۱۳-۱۱ درصد) دارای مقاومت به خوردگی بسیار بیشتر، اما سختی و مقاومت به سایش کمتری از پوشش‌های حاوی فسفر پایین‌تر بودند [۲۵].



(الف)



(ب)

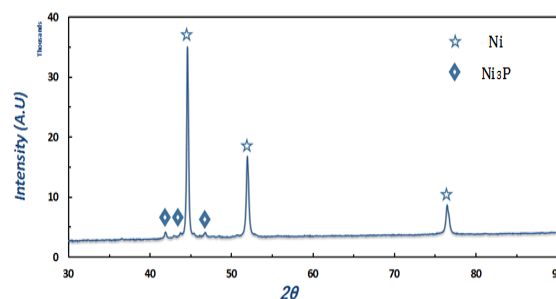
شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع حکاکی شده نمونه فوم نیکل در مقیاس (الف) پوشش اندودکاری شیمیایی ۵۰۰ میکرومتر و (ب) پوشش الکتروشیمیایی ۵۰۰ میکرومتر

پس از حذف زیرآیند بسپاری، استحکام فشاری توسط دستگاه مدل HOUNSFIELD(H10KS) روی نمونه‌هایی با ابعاد $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ در دمای محیط اندازه‌گیری شد. ضمناً لودسل^۱ با ظرفیت ۵۰ کیلوگرم با درصد خطای صفر درصد روی دستگاه نصب شده بود.

پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) توسط دستگاه PANalytical با آند مس و $K\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA) برای شناسایی فازهای بلوری نمونه فوم نیکل سنتز شده انجام شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه فوم نیکل نهایی، از دستگاه نانوسورد^۳ استفاده شد. نمونه در سلول شیشه‌ای دستگاه اندازه‌گیری ریخته و سطح ویژه با استفاده از معادلات برنر، امیت و تلر محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

طیف XRD فوم نیکلی حاصله در شکل ۴ ارائه شده است که حاکی از حضور بیشتر فاز نیکل خالص و مقدار کمی فسفید نیکل بود. قله‌های الگوهای پراش در محدوده $2\theta < 80 < 20$ با نرم‌افزار Expert High Score شناسایی شدند.



شکل ۴. الگوی XRD فوم نیکل سنتز شده

قله‌های اصلی مشاهده شده در زوایای 2θ الگوی XRD فوم نیکل سنتز شده بعد از حذف زیرآیند پلی‌یورتان (شکل ۴)، عبارت‌اند از 44.7° ، 51.9° و 77.4° که مربوط به صفحات بلوری به ترتیب (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) شبکه‌های بلوری مکعب با سطح مرکزدار^۴ (FCC) نیکل است و اثبات می‌کند که ماده اصلی تشکیل دهنده فوم سنتز شده نیکل است. قله‌های کوچک‌تر مربوط به Ni_3P و مربوط به هیپوفسفیت سدیم، عامل احیاکننده

^۳ NanoSORD

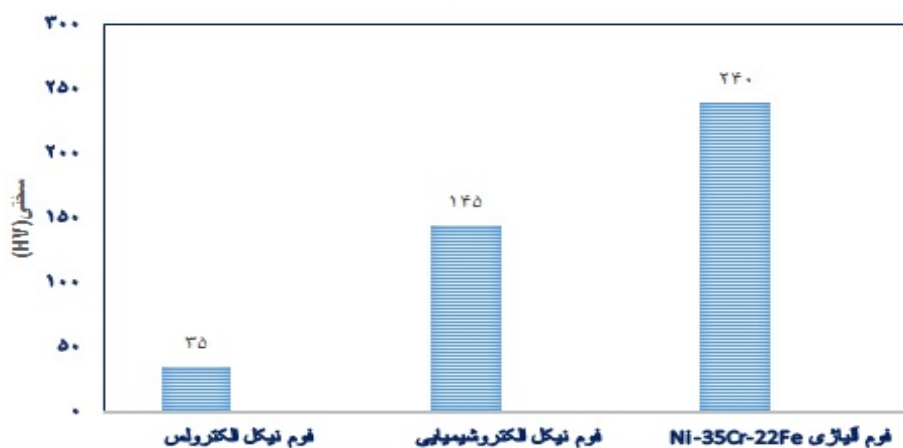
^۴ Face Centered Cubic

^۱ Load Cell

^۲ X-Ray Diffraction

نیکل حدود ۵ تا ۱۰ میکرومتر و ضخامت پوشش نیکل توسط رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نیکل حدود ۶۰ تا ۹۰ میکرومتر افزایش یافت (شکل ۵). در شکل ۶، سختی نمونه‌های فوم نیکلی بعد از اندودکاری شیمیایی و بعد از رسوب الکتروشیمیایی برای فوم نیکل آلیاژی Ni-35Cr-22Fe [۲۶] نشان داده شده است.

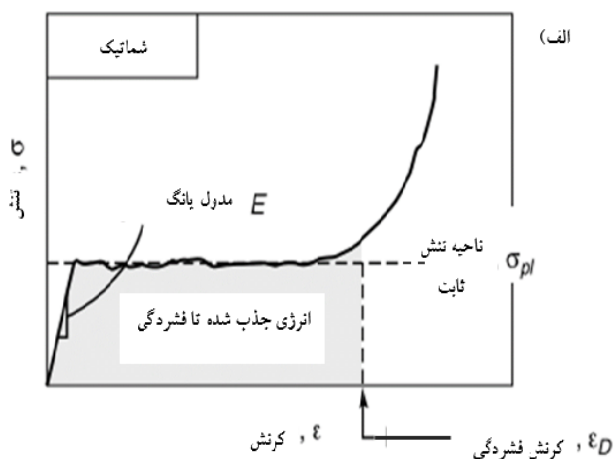
برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها، نمونه فوم در رزین سرد قرار داده شد. پس از سنباده‌زنی سطح، داخل مخلوطی از اسید فلوریدریک و اسید نیتریک به مدت ۳ ثانیه قرار داده و سپس کاملاً با آب مقطر شست‌وشو و خشک شد. ضخامت پوشش نیکل نمونه‌های فومی توسط میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد و ضخامت پوشش حاصل از حمام اندودکاری شیمیایی



شکل ۶. نمودار ستونی سختی نمونه‌های فوم نیکل

قسمت، فشردگی و حتی شکستگی ردیف به ردیف سلول‌ها رخ می‌دهد [۲۸-۳۰]. در نهایت، استحکام فشاری نمونه اندودکاری شیمیایی، ۰/۰۷ MPa و استحکام فشاری نمونه فوم حاصل از الکتروشیمیایی ۱/۱ MPa به دست آمد.

گفتنی است، فوم‌های اندودکاری شیمیایی که برای حذف زیرآبند بسیار پلی‌یورتان، در کوره تیوبی با جریان گاز آرگون با خلوص ۶۵ و ۹۵ درصد حرارت داده شد، به نمونه فوم‌های اکسیدشده با پوسته‌ای نازک تبدیل شد و استحکام فشاری آن به حدی کم بود که قابل اندازه‌گیری نبود.



پس از حذف پایه بسیار پلی‌یورتان، استحکام فشاری در دمای محیط اندازه‌گیری شد. به دلیل پایین بودن استحکام فومی که فقط اندودکاری شیمیایی شده، از نمایش منحنی تنش - کرنش آن صرف‌نظر شد. مقایسه منحنی تنش - کرنش سایر پژوهش‌های انجام‌شده (طرح‌واره شکل ۷ الف) نشان داد که رفتار تغییر شکل بر اثر نیروی فشاری در فوم نیکل سنتز شده در این کار از شکل ۷ ب تبعیت می‌کند و شامل یک ناحیه تغییر شکل الاستیک خطی کوچک که بیانگر تغییر فرم الاستیک در دیواره‌های سلول‌های فوم بوده و سپس یک ناحیه نسبتاً بزرگ که با افزایش کرنش، تنش تقریباً ثابت است و تغییر فرم پلاستیک دیواره سلول‌ها، اتفاق می‌افتد. در این منحنی، افزایش کند کرنش و افزایش ناگهانی تنش با شیبی تند مربوط به ناحیه فشردگی فوم نیکل سنتز شده است و نوسان زیادی دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده پایداری خوب فوم نیکل در برابر نیروی فشاری است [۲۷]. البته در مواردی نوسان‌هایی در این ناحیه دیده می‌شود که به دلیل وجود نقص‌های ساختاری سلول‌ها اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر، تسلیم و حتی شکست در برخی نواحی و سلول‌های ضعیف رخ می‌دهد. در ادامه، در منحنی تنش - کرنش، با افزایش کرنش، تنش نیز افزایش می‌یابد. در این

درواقع، یکی از اهداف مهم پژوهشگران در ساخت کاتالیزورهای ناهمگن، افزایش سطح ویژه است، زیرا این مشخصه در قابلیت جذب در واکنش‌های کاتالیزوری بسیار تأثیرگذار است [۳۳]. در مواد متخلخل سلول باز، سطح بیرونی فوم به مراتب کمتر از سطوح داخلی درهم پیچیده آن است و سطح خارجی فوم‌ها قابل چشم‌پوشی است [۳۴]. برای اندازه‌گیری سطح ویژه فوم نیکل روش BET مؤثر است و در فرایندهای کاتالیزوری، مولکول‌های گازی به راحتی داخل ریزحفره‌های فوم نیکل شده و در واکنش جامد - گاز، با افزایش قابلیت جذب، سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. عدد S_{BET} برای نمونه فوم نیکل خالص سنتز شده، $1/48 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ به دست آمد و در کاتالیزور فومی Ru/Ce/Ni، سطح ویژه به مقدار $1/8 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ گزارش شده است [۳۵].

۴- نتیجه‌گیری

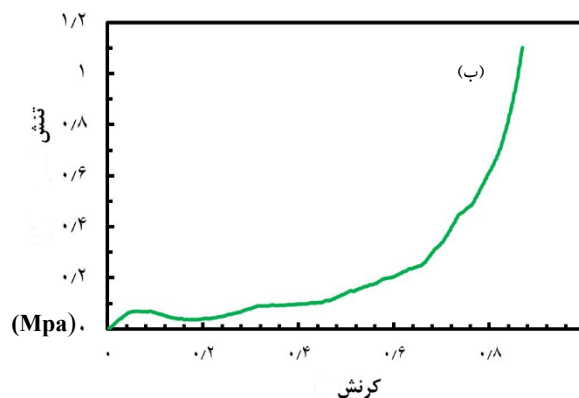
در این پژوهش، زیرآیند پلی‌یورتان با اندازه حفره‌های ۴۰ اینچی (ppi) طی فرایند چندمرحله‌ای شیمیایی و توسط روش اندودکاری شیمیایی به فوم نیکل تبدیل شد. سپس ضخامت پوشش توسط رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تا حداکثر ۹۰ میکرومتر افزایش یافت و در نتیجه استحکام فوم نیکل سلول باز از $0/07 \text{ Mpa}$ به $1/1 \text{ Mpa}$ و سختی آن از 35 Hv به 145 Hv افزایش یافت. مرحله زدودن زیرآیند بسیاری اهمیت بسیاری دارد و اگر این فرایند کنترل نشود، محصول نهایی اکسید می‌شود و استحکام مکانیکی نخواهد داشت. فوم نیکل چگالی کمی دارد و استحکام آن در کاربرد نهایی آن بسیار تأثیرگذار خواهد بود. S_{BET} فوم نیکل خالص سنتز شده، $1/48 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ به دست آمد که برای کاربرد در الکتروود باتری و کاتالیست می‌تواند امیدبخش باشد [۳۱].

۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های دانشگاه صنعتی شریف، در انجام و پیشبرد این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

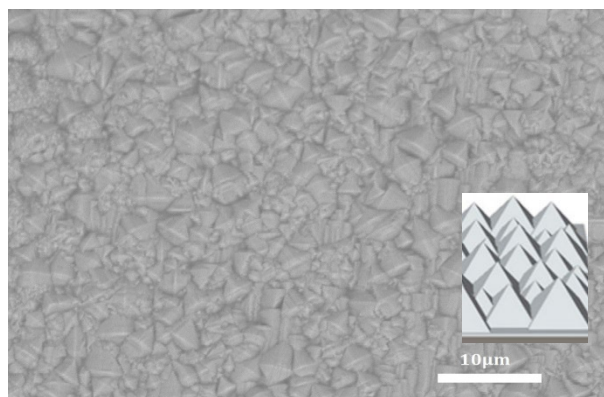
1. Ashby, M. F., Gibson, L. J., "Cellular solids: Structure and properties", *Press Syndicate of the University of Cambridge*, Cambridge, UK, (1997), 175-231.



شکل ۷. الف) منحنی طرح‌واره تنش - کرنش فوم‌های فلزی [۳۱] و ب) منحنی تنش - کرنش فوم نیکلی رسوب‌دهی شده به روش الکتروشیمیایی

از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی سلول‌های فوم نیکلی سنتز شده در شکل ۸، ساختار هرمی بریده شده ناقصی که ریخت‌شناسی مخصوص رسوب‌های نیکل خالص با بافت ترجیحی (۱۱۱) است، مشاهده می‌شود [۳۲].

در ادامه، پس از بررسی‌های متعدد، به منظور بهبود استحکام، با افزایش خلوص گاز آرگون به ۹۹/۹۹۹ درصد، نمونه سالم و با استحکام بالاتری به دست آمد و ضخامت پوشش با روش الکتروشیمیایی افزایش داده شد. با توجه به این‌که نفوذپذیری فوم سلول باز در کاربرد آن بسیار مهم است، افزایش ضخامت تا ۹۰ میکرومتر انجام شد، در حالی که اندازه هر سلول فوم سنتز شده حدود ۶۰۰ میکرومتر بود. در فوم‌ها، به دلیل ساختار متخلخل و وجود حفره‌ها، اندازه سطح ویژه به شدت افزایش می‌یابد و همین خاصیت در برخی کاربردها، نظیر ساخت کاتالیزورهای نوین، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است.



شکل ۸. تصویر SEM ساختار بلوری رسوب الکتروشیمیایی نیکل

در مقیاس ۱۰ میکرومتر

19. Pegios, N., Schroer, G., Rahimi, K., Palkovits, R., Simeonov, K., "Design of modular Ni-foam based catalysts for dry reforming of methane", *Catalysis Science & Technology*, Vol. 6, No. 16, (2016), 6372-6380. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00282J>
20. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim, (1997).
21. Salari, H., "Optimization study of nickel leaching from used catalysts and investigation of nickel separation by precipitation", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 69-75. <https://dx.doi.org/10.30501/jamt.2020.232659.1093>
22. Pang, Q., Wu, G. H., Xiu, Z. Y., Chen, G. Q., Sun, D. L., "Synthesis and mechanical properties of open-cell Ni-Fe-Cr foams", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 534, (2012), 699-706. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.034>
23. Steinhauer, B., Kasireddy, M. R., Radnik, J., Martin, A., "Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 366, No. 2, (2009), 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.021>
24. Vinay, B., Rao, K. S., "Development of aluminum foams by different methods and evaluation of its density by Archimedes principle", *Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science*, Vol. 2, No. 4, (2012), 148-152. <https://doi.org/10.9756/BIJEMS.1866>
25. Elansezhian, R., Ramamoorthy, B., Kesavan Nair, P., "Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, No. 5-7, (2008), 709-712. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.021>
26. Qiu, P., Wu, G. -H., Sun, D. -L., Xiu, Z. -Y., Zhang, Q., Hu, Z. -L., "Compressive property and energy absorption characteristic of 3D open-cell Ni-Cr-Fe alloy foams under quasi-static conditions", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, No. 2, (2012), s566-s572. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(12\)61762-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61762-2)
27. Lajevardi, S. A., Shahrabi, T., Szpunar, J. A., "Synthesis of functionally graded nano Al₂O₃-Ni composite coating by pulse electrodeposition", *Applied Surface Science*, Vol. 279, (2013), 180-188, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.067>
28. Chen, J., "Mechanical properties of electrolyte jet electrodeposited nickel foam", *Journal of Engineering Science and Technology Review*, Vol. 6, No. 2, (2013), 53-56. <http://jestr.org/downloads/Volume6Issue2/fulltext126213.pdf>
29. Yu, H., Guo, Z., Li, B., Yao, G., Luo, H., Liu, Y., "Research into the effect of cell diameter of aluminum foam on its compressive and energy absorption properties", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 454, (2007), 542-546. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.091>
30. Duarte, I., Fiedler, T., Krstulović-Opara, L., Vesnjak, M., "Brief review on experimental and computational techniques for characterization of cellular metals", *Metals*, Vol. 10, No. 6, (2020), 726. <https://doi.org/10.3390/met10060726>
31. Bleistein, T., Jung, A., Diebels, S., "A microsphere-based material model for open cell metal foams", *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Vol. 32, No. 1, (2020), 255-267. <https://doi.org/10.1007/s00161-019-00799-7>
32. Tanksale, A., Beltramini, J., Dumesic, J., Lu, G. Q., "Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts—A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study", *Journal of Catalysis*, Vol. 258, No. 2, (2008), 366-377. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.06.024>
33. Abdollahifar, M., Haghighi, M., Babaluo, A. A., Talkhoncheh, S. K., "Sono-synthesis and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-MgO nanocatalyst: Effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO₂ reforming of CH₄", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 31, (2016), 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.12.010>
34. Liu, P., Chen, G., *Porous Materials: Processing and Applications*, Oxford Elsevier Science & Technology, Butterworth-Heinemann, (2014).
35. Cimino, S., Cepollaro, E. M., Lisi, L., Fasolin, S., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L., "Ru/Ce/Ni metal foams as structured catalysts for the methanation of CO₂", *Catalysts*, Vol. 11, No. 1, (2021), 13. <https://doi.org/10.3390/catal11010013>
2. Pang, Q., Wu, G. H., Xiu, Z. Y., Jiang, L. T., Sun, D. L., "Microstructure, oxidation resistance and high-temperature strength of a new class of 3D open-cell nickel-based foams", *Materials Characterization*, Vol. 70, (2012), 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.05.010>
3. Wan, T., Liu, Y., Zhou, C., Chen, X., Li, Y., "Fabrication, properties, and applications of open-cell aluminum foams: A review", *Journal of Materials Science & Technology*, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.039>
4. Nivala, P. T., James, S. P., "Metal open-cell foams with periodic topology fabricated by spark plasma sintering", *Materialia*, Vol. 8, (2019), 100428. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100428>
5. Sharma, V. M., Pal, S. K., Racherla, V., "A new sintering method for fabrication of open-cell metal foam parts", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 35, No. 15, (2020), 1717-1726. <https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1784933>
6. Mellouli, S., Dhaou, H., Askri, F., Jemni, A., Ben Nasrallah, S., "Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 23, (2009), 9393-9401. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.043>
7. Hussain, A., Abidi, I. H., Tso, C. Y., Chan, K. C., Luo, Z., Chao, C. Y. H., "Thermal management of lithium ion batteries using graphene coated nickel foam saturated with phase change materials", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 124, (2018), 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.09.019>
8. Chaturvedi, S., Dave, P. N., Shah, N., "Applications of nano-catalyst in new era", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 16, No. 3, (2012), 307-325. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>
9. Zeng, W. -W., Hou, S. -H., Ding, X. -J., Duan, D. -L., Li, S., Zhang, S. -H., "Synthesis and compression property of oxidation-resistant Ni-Al foams", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 30, No. 10, (2017), 965-972. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0569-4>
10. Fly, A., Meyer, Q., Whiteley, M., Iacoviello, F., Neville, T., Shearing, P., Brett, D. J. L., Kim, C., Chen, R., "X-ray tomography and modelling study on the mechanical behaviour and performance of metal foam flow-fields for polymer electrolyte fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 14, (2019), 7583-7595. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.206>
11. Banhart, J., "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, No. 6, (2001), 559-632. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5)
12. Zhao, C. Y., "Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 55, No. 13, (2012), 3618-3632. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.03.017>
13. Inazawa, S., Hosoe, A., Majima, M., Nitta, K., "Novel plating technology for metallic foam", *SEI Technical Review*, Vol. 71, (2010), 23-30. <http://global-sei.com/technology/tr/bn71/pdf/71-04.pdf>
14. Tajik Jamal-Abad, M., "Experimental investigation on the effect of partially metal foam inside the absorber of parabolic trough solar collector", *International Journal of Engineering*, Vol. 30, No. 2, (2017), 281-287. <https://iranjournals.nla.ir/handle/123456789/336022>
15. Lefebvre, L. P., Banhart, J., Dunand, D. C., "Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, No. 9, (2008), 775-787. <https://doi.org/10.1002/adem.200800241>
16. Diao, K. K., Xiao, Z., Zhao, Y. Y., "Specific surface areas of porous Cu manufactured by lost carbonate sintering: Measurements by quantitative stereology and cyclic voltammetry", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 162, (2015), 571-579. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.031>
17. Li, D., Nakagawa, Y., Tomishige, K., "Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 408, No. 1, (2011), 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.018>
18. Rosen, B. A., Gileadi, E., Eliaz, N., "Electrodeposited Re-promoted Ni foams as a catalyst for the dry reforming of methane", *Catalysis Communications*, Vol. 76, (2016), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.014>



Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Powders Synthesized by Solution Combustion Method as the Lithium-Ion Batteries Cathode Material

Maedeh Karami ¹, Seyed Morteza Masoudpanah ^{2*}, Hamid Reza Rezaei ³

¹ M. Sc., Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

³ Professor, Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: masoodpanah@iust.ac.ir (S. M. Masoudpanah)

Paper History:

Received: 2021-08-31

Revised in revised form: 2021-10-24

Scientific Accepted: 2021-11-14

Keywords:

Lithium Ion Battery,
Cathode Material,
 LiFePO_4 ,
Solution Combustion Synthesis,
Electrochemical Properties

Abstract

The current research aims to synthesize LiFePO_4 nanoparticles as common cathodic materials used for lithium-ion batteries through the solution combustion synthesis method using a mixture of different types of organic fuels such as Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)-Glycine (CG), CTAB-Citric Acid (CCA), and CTAB-Urea (CU), considering the effects of fuel contents with the oxidant ratio of 5. The low rate of combustion reaction led to direct formation of LiFePO_4 phase which was accompanied by some impurity phases. According to the results from the X-ray powder diffraction, single-phase LiFePO_4 powders can be obtained followed by calcination at 700 °C for three h under the 95 % Ar + 5 % H_2 atmosphere. The functional groups of the LiFePO_4 powders were characterized based on Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. In addition, small particles (~ 100-400 nm) with spherical morphologies as a function of fuel type were detected in Scanning Electron Microscopy (SEM) images. The electrochemical properties confirmed that the highest discharge capacity could be obtained using a mixture of CTAB and citric acid fuels (at the rate of 0.2 C, 127 mAh g^{-1}) characterized by high crystallinity and small particle size.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186>

URL: https://www.jamt.ir/article_160871.html

1. INTRODUCTION

LiFePO_4 with an olivine structure is an interesting cathode material that is widely used in Lithium-Ion Batteries (LIBs) owing to its high theoretical capacity (170 mAh g^{-1}), high safety, abundant resources, low toxicity, environmentally-friendly nature, and excellent thermal stability [1]. However, its low electronic and ionic conductivity is a challenge to commercial applications that demands carbon coating, cation doping, and downsizing of particles. Therefore, it can be concluded that the electrochemical performance of LiFePO_4 cathodes, especially their capability rate, strongly depends on their purity, particle size, and shape, which are tunable by taking control over the synthesis methods. The LiFePO_4 powders with different particle shapes are mainly prepared by solvo/hydrothermal routes [2]. However, these methods are sometimes difficult to apply. For example, they usually require expensive solvent and complicated equipment, and they are very time-consuming. For these reasons, many efforts have been made so far to develop other low-temperature chemical routes such as coprecipitation, spray pyrolysis, and solution combustion synthesis. Among different wet chemical routes, solution combustion that functions based on an exothermic reaction is widely used for preparing the nanostructured metals, alloys, oxides, and sulfides due to its simplicity, flexibility, and high product yield. The precursor

solution is prepared by mixing a suitable amount of metal precursors and organic fuels in water solvent [3]. Burning of organic fuels would release sufficient heat for the exothermic reaction to proceed as a self-sustaining process. The final products can be directly obtained followed by calcination at low temperatures as a consequence of the molecular-level mixing of cations and high combustion temperatures. Furthermore, the as-combusted products are usually spongy with high pore volumes and large specific surface area due to the liberation of a large volume of combustion gases [4]. The amount and type of the consumed fuel are crucial factors that determine the phase, microstructure, particle shape, and size of the as-combusted products. Among different organic fuels, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) is considered a suitable organic fuel for SCS of LiFePO_4 mainly because the CTAB molecules can prevent violent combustion of lithium nitrate (LiNO_3), thus yielding great amount of powder after the combustion reaction [5]. Furthermore, the CTAB as a cationic surfactant can act as a soft template for modifying the microstructure of the obtained powders. However, the combustion reaction rate of CTAB fuel is quite low due to its long hydrocarbon chain, favoring to combine it with other common organic fuels such as glycine, citric acid, and urea.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Please cite this article as: Karami, M., Masoudpanah, S. M., Rezaei, H. R., "Electrochemical performance of LiFePO_4/C powders synthesized by solution combustion method as the lithium-ion batteries cathode material", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 81-93. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186>).



In this study, LiFePO_4 nanoparticles were synthesized based on the solution combustion synthesis method using a mixture containing different types of organic fuels such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-Glycine (CG), CTAB-Citric Acid (CCA), CTAB-Urea (CU) at a fuel-to-oxidant molar ratio of 5. The combusted powders on a hot plate were calcined at 700°C for three h under a 95 % Ar + 5 % H_2 atmosphere. The obtained LiFePO_4 powders were analyzed using the X-ray diffractometry, thermal analysis, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Moreover, the LiFePO_4 powders were coated on an Al foil and cut to assemble the coin cells (2016) in an Ar filled glovebox. The electrochemical tests including the galvanostatic charge/discharge, capability rate, and cycling performance were performed on a BTS 10 mA5V NEWARE station.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The slow rate of combustion reaction led to direct formation of LiFePO_4 phase with some impurity phases followed by the combustion reaction. Based on the XRD patterns, it can be deduced that followed by calcination, LiFePO_4 powders become single-phase, irrespective of

fuel type. However, the crystal quality including the lattice constants and crystallite depend on the fuel type. For example, the CG fuel ensures higher crystal quality. The functional groups of the LiFePO_4 powders were characterized by FTIR spectroscopy to confirm the high crystal quality of the prepared LiFePO_4 powders. Small particles ($\sim 100\text{-}400\text{ nm}$) with spherical morphologies are observed in the SEM images as a function of fuel type. The CG fuel has larger particles while the CU fuel has smaller particles due to its lower combustion temperatures. There are charge and discharge voltage plateaus about 3.4 V vs. Li/Li^+ in the LiFePO_4 powders due to the phase transformation between the LiFePO_4 and FePO_4 phases. The difference between charge and discharge voltage plateau as a criterion of electrode polarization decreased from 45 to 38 and 25 mV for CG to CU and CCA, respectively. The electrochemical properties showed that the highest discharge specific capacity of 127 mAh g^{-1} at the current rate of 0.2 C was obtained using the CTAB-citric acid mixed fuels. The discharge specific capacity for the CG and CU fuels decreased by 70 and 50 mAh g^{-1} , respectively. Finally, after 30 cycles at the current of 1C (Figure 1), the CCA powders exhibited high cycling performance with the capacity retention of 99 %.

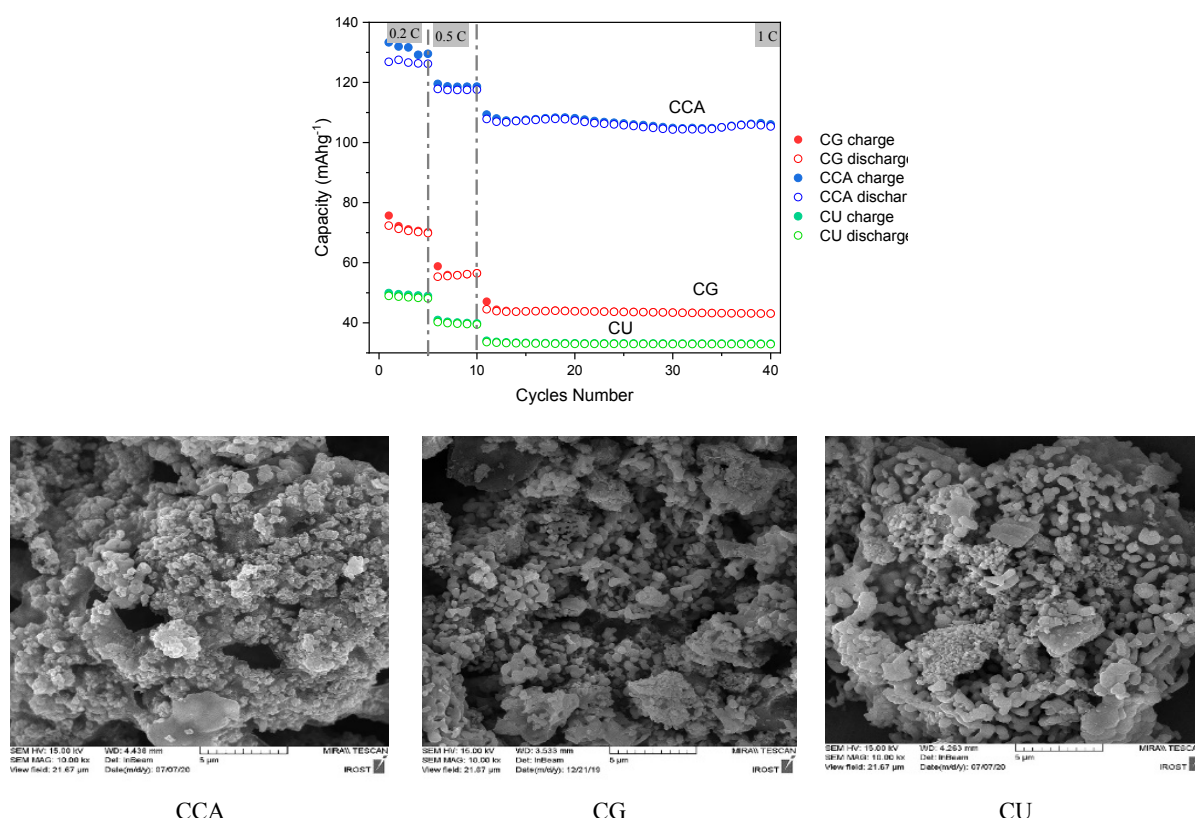


Figure 1. Capability rate, cycling performance, and microstructure of the as-calcined LiFePO_4 powders

4. CONCLUSION

Single-phase LiFePO_4 powders were successfully prepared through the solution combustion synthesis method using LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as the oxidants and mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and citric acid, CTAB and glycine,

and CTAB and urea as the fuel. The mixed fuels had low combustion rates, thus leading to the high yield products. The particle size and shape were dependent on the fuel type. The CTAB-citric acid mixed fuel led to the highest discharge specific capacity of 127 mAh g^{-1} at the current rate of 0.2 C. The discharge specific capacity of the CG and CU fuels decreased by 70 and 50 mAh g^{-1} ,

respectively. The LiFePO_4 powders prepared by CTAB-citric acid mixed fuels exhibited higher cycling performance with the capacity retention of 99 % after 30 cycles at the current rate of 1C.

REFERENCES

1. Shi, H., Zhang, Y., Dong, P., Huang, X., He, J., Duan, J., Wang, D., Zhang, Y., "A facile strategy for recovering spent LiFePO_4 and LiMn_2O_4 cathode materials to produce high performance $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, (2020), 11698-11704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.201>
2. Sarmadi, A., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., "L-lysine-assisted solvothermal synthesis of hollow-like structure LiFePO_4/C powders as cathode materials for Li-ion batteries", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 15, (2021) 5405-5413. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.002>
3. Deganello, F., Tyagi, A. K., "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 64, No. 2, (2018), 23-61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
4. Thoda, O., Xanthopoulou, G., Vekinis, G. Chroneos, A., "Review of recent studies on solution combustion synthesis of nanostructured catalysts", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 20, (2018), 1800047. <https://doi.org/10.1002/adem.201800047>
5. Shirazi Moghadam, Y., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., Daneshdalab, R., "Electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ powders synthesized by solution combustion method: Effect of CTAB as a fuel", *Advanced Powder Technology*, Vol. 31, No. 2, (2018) 639-644. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.019>



مقاله کامل پژوهشی

عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4/C سنتز شده به روش احتراق محلولی به عنوان ماده کاتد باتری‌های لیتیم - یون

مأده کرمی^۱، سید مرتضی مسعودپناه^{۲*}، حمیدرضا رضایی^۳^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۶/۰۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۸/۰۲

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۳

کلیدواژه‌ها:

باتری لیتیم - یون،

ماده کاتدی،

 LiFePO_4

سنتز احتراق محلولی،

خواص الکتروشیمیایی

چکیده در این پژوهش، نانوذرات LiFePO_4 که به عنوان ماده کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیم - یون شناخته می‌شود، با استفاده از روش سنتز احتراق محلولی تهیه شدند. واکنش احتراق محلولی توسط مخلوط سوخت‌هایی مانند ترکیب ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و گلیسین (CG)، و سیتریک اسید (CCA)، CTAB و اوره (CU) و در نسبت سوخت به اکسندۀ برابر ۵ انجام شد. به دلیل نرخ واکنش احتراق آهسته، فاز LiFePO_4 پس از احتراق تشکیل شد، اما با ناخالصی‌هایی همراه بود. ارزیابی فازی پودر توسط پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در اتمسفر (۹۵ % Ar + ۵ % H₂)، پودر LiFePO_4 تک فاز به دست می‌آید. آزمون FTIR نیز، به منظور شناسایی گروه‌های عاملی، برای پودر LiFePO_4 انجام شد. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمایانگر ریزدانه‌هایی با ریخت‌شناسی کروی مانند بودند. با بررسی خواص الکتروشیمیایی، بیشترین ظرفیت شارژ به مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (در نرخ ۰/۲C، ۱۲۷ mAh g⁻¹) تعلق داشت که به دلیل بلورینگی بالا و اندازه ذرات کم آن بود.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186> URL: https://www.jamt.ir/article_160871.html

۱- مقدمه

قیمت ارزان و سازگاری با محیط زیست در باتری‌های لیتیم - یون است [۱-۴]. از طرفی، ماده کاتدی LiFePO_4 ، با داشتن عیوبی همچون هدایت الکتریکی و یونی پایین و سرعت کم انتشار یون لیتیم، در کاربردهای تجاری با مشکلاتی روبه‌روست که برای رفع این مشکلات، اغلب از پوشش‌دهی با کربن، آلایش کاتیون و کاهش اندازه ذرات استفاده می‌شود [۲، ۳ و ۵]. در باتری‌های لیتیم - یونی لازم است الکترودها، علاوه بر رسانایی الکتریکی، قابلیت ذخیره و هدایت یون‌ها را نیز داشته باشند. این عامل سبب محدود شدن انتخاب الکترودها می‌شود؛ زیرا، علاوه بر لحاظ کردن ولتاژ و ظرفیت بالا، باید رسانایی یونی خوبی هم وجود داشته باشد. براین اساس، نانوساختارها،

باتری‌های لیتیم - یون، به عنوان دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی، به دلیل چگالی انرژی بالا و سرعت شارژ بیشتر از سایر سامانه‌های ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ چراکه باتری‌های لیتیم - یون در وسایل الکترونیکی قابل حمل، مانند گوشی‌های همراه و دوربین‌ها و خودروهای هیبریدی، به دلیل چگالی انرژی بالا، ولتاژ کاری بالا و طول عمر چرخه‌ای، کاربرد گسترده‌ای دارند. خواص الکتروشیمی باتری‌های لیتیم - یونی وابسته به ماده کاتدی است که در میان انواع مواد کاتدی، LiFePO_4 ، به عنوان ماده کاتدی مرغوب و با ظرفیت شارژ بالا (۱۷۰ mAh g⁻¹)، دارای پایداری شیمیایی و عملکرد چرخه‌ای،

*عهده دار مکاتبات: سید مرتضی مسعودپناه

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۷۷۴۵۹۱۵۱، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۴۸۰

پیام‌نگار: masoodpanah@iust.ac.ir

CTAB می تواند واکنش احتراق را در حضور LiNO_3 ، به عنوان اکسندای قوی، تعدیل کند. پودر LiFePO_4 تک فاز، با نسبت ثابت ۵ برابر، برای هر سه نوع سوخت ساخته شد.

۲- روش تحقیق

ترکیب CTAB $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ با گلیسین و ترکیب CTAB با سیتریک اسید و ترکیب CTAB با اوره به عنوان سوخت و لیتیم نیترات (LiNO_3)، آهن نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) و آمونیوم دی هیدروژن فسفات^۱، به عنوان اکسندای ۳۰ میلی لیتر آب، با نسبت مولکولی سوخت به اکسندای ۵ برابر، حل می شوند. محلول همگن روی صفحه داغ^۲ تا دمای حدود ۲۵۰ درجه سلسیوس شعله ور می شود. پس از آن، پودرهای سنتز شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، در محیط آرگون تکلیس می شوند.

رفتار واکنش احتراقی ژل های خشک شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، با آزمون گرماسنجی (TGA/DTA) و با استفاده از دستگاه STA Bähr 504، در محیط هوا با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس مطالعه شد.

به منظور آگاهی از میزان تشکیل ترکیب LiFePO_4 و بررسی وجود فازهای ناخالصی احتمالی، از آزمون پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) با دستگاه مدل (DRON-8) Bouvestnik با پرتو $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، مجهز به تکفام ساز گرافیتی، ساخت کشور روسیه (بین ۱۰ تا ۸۰ درجه کمک گرفته شد. با کمک دستگاه SHIMADZU 8500S نیز، آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۴ (FTIR) برای نمونه های سنتز شده انجام شد. ریزساختار و مساحت سطح ویژه پودرها، با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FESEM-TScan-9) Model Mira 2LMU و روش جذب-واجذب گاز نیتروژن micromeritics ASAP2020، به ترتیب مشخصه یابی شدند. پودرها، به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، تحت هم دما^۶ جذب-واجذب، گاززدایی شدند.

به دلیل این که مسافت نفوذ را کاهش می دهند و نسبت سطح به حجم بالایی نیز دارند، راه حلی مناسب برای بهبود رسانایی یونی به شمار می روند [۶ و ۷]. بنابراین، عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4 به شدت به خلوص، ریزساختار و ریخت شناسی آن ها بستگی دارد که از طریق واپایش^۱ متغیرهای سنتز قابل تنظیم اند [۹-۷]. از بین روش های گوناگون سنتزی که تاکنون برای LiFePO_4 استفاده شده است، روش سنتز احتراق محلولی، به دلیل تولید ماده ای با درجه خلوص بالا مخصوصاً در مقیاس نانو، کاربرد گسترده تری دارد [۱ و ۱۰]. روش سنتز احتراقی بر یک اصل استوار است و آن واکنش خود به خودی است که بعد از گرفتن گرمای اولیه آغاز می شود. این واکنش در سنتز نانوساختارهای فلزات، آلیاژها، اکسیدها، سولفیدها و غیره کاربرد گسترده ای دارد [۷ و ۱۱]. استفاده از این روش، علاوه بر سهولت و صرفه جویی در وقت و عملکرد بالای محصول و تطبیق پذیری بالا، موجب صرفه جویی در هزینه های تمام شده تولید باتری نیز می شود؛ چراکه عموماً نیترات های استفاده شده، به عنوان ماده مورد نیاز در این روش، ارزان قیمت هستند [۱۲ و ۱۳]. به علاوه، محصولات حاصل از احتراق، به دلیل تولید حجم فراوانی از گازها که با سوزاندن سوخت های آلی آزاد می شوند، معمولاً متخلخل و دارای حجم منافذ زیاد و سطح ویژه بالا هستند [۷]. مقدار و نوع سوخت انتخاب شده، عامل مهمی برای واپایش فاز، ساختار و اندازه ذرات محصولات حاصل از احتراق است [۷ و ۱۴]. به عنوان مثال، در مقاله اخیر که به تازگی چاپ شده است، تأثیر ضریب سوخت های مختلف در دو نوع سوخت ستیل تری متیل آمونیوم برمید^۲ (CTAB) و مخلوط سوخت CTAB و گلیسین^۳ بررسی شده است [۱۵]. در این مقاله، برای اولین بار، از سه نوع سوخت متفاوت شامل مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید^۴ و مخلوط سوخت CTAB و اوره با ضریب سوخت برابر استفاده شد. نسبت سوخت CTAB به گلیسین و سیتریک اسید و اوره یک به یک است. CTAB نوعی سوخت فعال سطحی کاتیونی است که دارای سر قطبی و دم هیدروکربنی بلند است. سوخت

^۱ X-ray Diffraction (XRD)

^۲ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۳ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

^۴ Isotherm

^۱ Control

^۲ CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB)

^۳ Glycine

^۴ Citric Acid (CA)

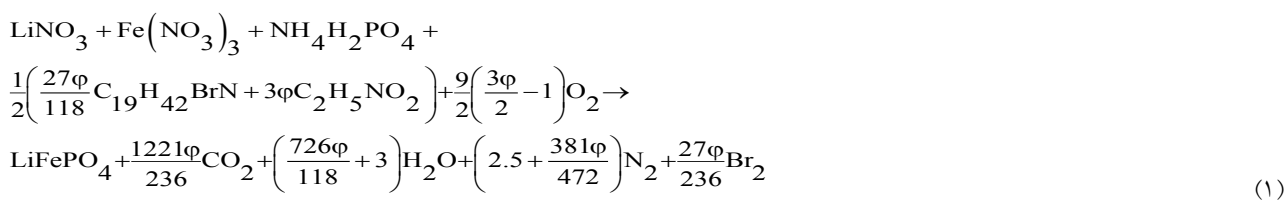
^۵ Ammonium Dihydrogen Phosphate

^۶ Hot Plate

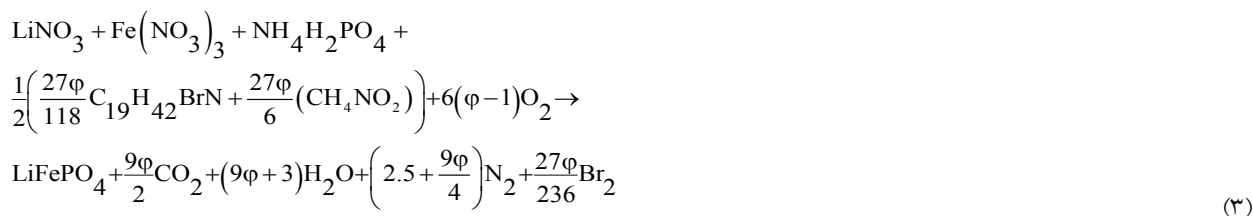
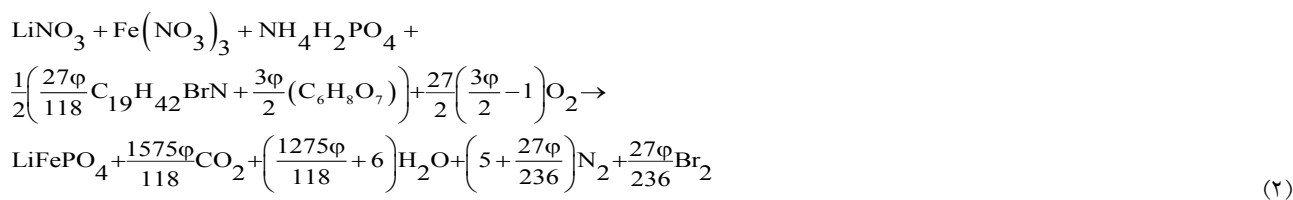
از ساخت باتری سکه‌ای، این باتری، به وسیله دستگاه آزمون باتری NEWARE BTS-5V10mA، تحت آزمون سنجش ظرفیت قرار گرفت و ظرفیت آن‌ها در نسبت‌های ظرفیتی متفاوت و جریان متفاوت در نرخ C برابر 170 mAg^{-1} ، در جریان‌های مختلف با گستره ولتاژ ۲ تا $4/5$ ولت در برابر الکتروده Li/Li^+ در چگالی، اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

با در نظر گرفتن گازهای H_2O ، Br_2 ، N_2 ، CO_2 می‌توان واکنش اکسایش مخلوط سوخت گلاسیسین و CTAB را به عنوان تابعی از مقدار سوخت (n) به شرح زیر نوشت:



همچنین، می‌توان واکنش اکسایش برای مخلوط سوخت سیتریک اسید و CTAB را به صورت زیر نوشت:



اکسیدان، برای مخلوط CTAB و گلاسیسین ($\varphi = n/3$)، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید ($\varphi = 2n/3$) و مخلوط CTAB و اوره ($\varphi = 2n/9$) تعیین شود [۱۶].

دو غاب الکتروکاری از مخلوط پودرهای به دست آمده با کربن سیاه و چسب پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید^۱ (PVDF) (به ترتیب ۷۵: ۱۵: ۱۰) در حلال N-متیل-۲-پیرولیدون^۲ (NMP) آماده شد. دو غاب حاصل به روش دکتر بلید^۳، با ضخامت ۲۵ میکرومتر، روی فویل آلومینیمی پوشش داده شد و سپس، درون آون خلأ، تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، خشک شد. به منظور سرهم کردن باتری سکه‌ای، قطب مثبت باتری، قرص کاتد، الکترولیت (محللول یک مولار LiPF_6 در اتیلن کربنات و دی‌متیل کربنات به نسبت یک به یک)، لایه جداکننده پلیمری (پلی پروپیلن Celgard 2400)، قرص آندی (قرص لیتیومی به قطر ۱۲ میلی‌متر)، فتر فولادی، قرص فولادی (پرکننده فضای خالی باتری)، قطب منفی باتری و انبر، وارد دستگاه تحت خلأ گلوباکس^۴ (که برای واپاش غلظت اکسیژن و رطوبت هوا استفاده می‌شود) ساخت ایران شدند. پس

با این حال، بهتر است، برای مطالعه واکنش احتراق، نسبت سوخت به اکسیدان (φ) به جای مقدار سوخت (n) در نظر گرفته شود. ارزش تعیین شده، براساس نسبت ظرفیت کل سوخت به

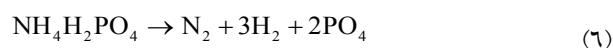
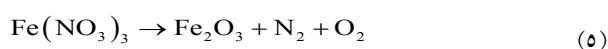
³ Dr Blade

⁴ GloveBox

¹ PolyVinylidene Fluoride (PVDF)

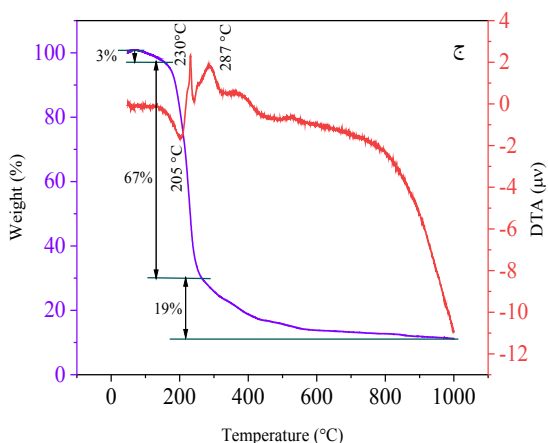
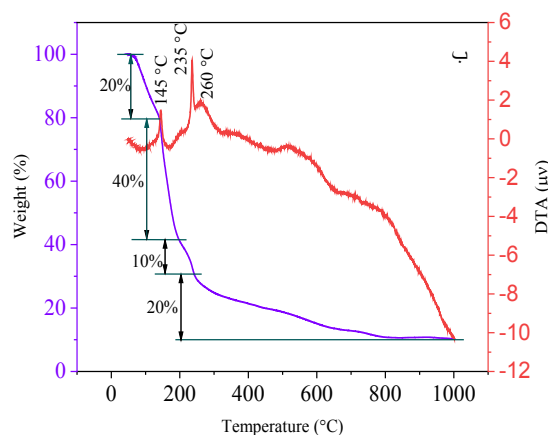
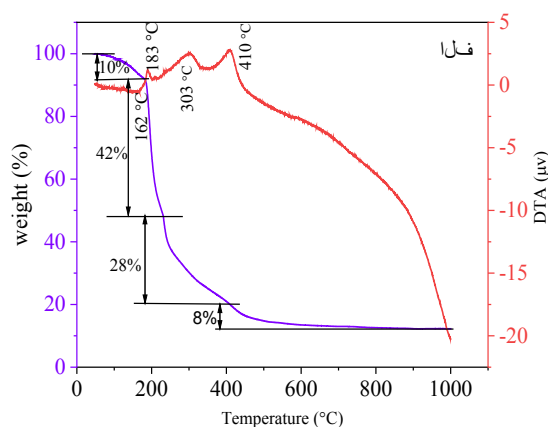
² N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)

سلسیوس مشاهده می‌شود که حدود ۱۰ درصد کاهش وزن تدریجی دارد، برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، از شروع فرایند تا دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس، حدود ۲۰ درصد کاهش وزن و برای مخلوط سوخت CTAB و اوره، از شروع فرایند تا دمای ۲۰۵ سلسیوس، حدود ۳ درصد کاهش وزن مشاهده می‌شود. در هر سه نوع سوخت، میزانی آب فیزیکی ازدست می‌رود و گاز برم (Br_2) آزاد می‌شود [۱۷]. برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، سه قله گرمازا در دمای ۱۸۳ و ۳۰۳ و ۴۱۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که به ترتیب با کاهش وزن حدود ۴۲ و ۲۸ و ۸ درصد همراه است [۱۵]. برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، از دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس تا ۲۳۵ درجه سلسیوس، کاهش وزنی حدود ۴۰ درصد و از دمای ۲۳۵ تا ۲۶۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی حدود ۱۰ درصد مشاهده می‌شود و برای مخلوط سوخت CTAB و اوره، از حدود دمای ۲۰۵ درجه سلسیوس تا ۳۲۰ درجه سلسیوس، حدود ۶۷ درصد کاهش وزن رخ می‌دهد. در هر سه نوع سوخت، فرایند گرمازا به خروج گازهای H_2O ، CO_2 و N_2 می‌انجامد. این فرایند گرمازا را می‌توان به واکنش بین آنیون‌های نیترات و ژل‌های پلیمری که در سوخت و مواد اولیه موجودند، نسبت داد. برای تجزیه مواد اولیه که به اکسیدها و فسفات‌ها ربط داده می‌شود، به انرژی گرمایی کافی نیاز است. براساس واکنش زیر، انرژی گرمایی سبب تجزیه مواد اولیه می‌شود [۱۸ و ۱۹]:



برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، قله گرمازای گسترده‌ای در بازه ۴۳۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که با ۸ درصد کاهش وزن همراه است [۱۵]. برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و CTAB و اوره، در محدوده ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، قله گرمازای گسترده‌ای دیده می‌شود که همراه با کاهش وزن تدریجی در حدود ۲۰ درصد است. در هر سه نوع سوخت، می‌توان به واکنش میانی

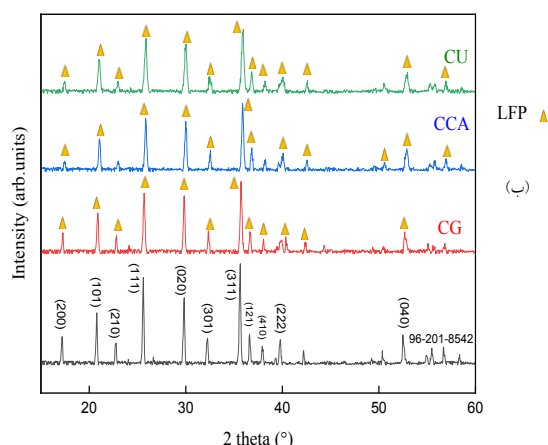
آزمون گرماسنجی ژل‌های خشک‌شده که برای هرکدام از مخلوط‌های سوختی در $\phi = 5$ تهیه شده است، در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱. منحنی TGA/DTA ژل‌های خشک‌شده تهیه‌شده با الف) مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره

قله‌ای گرماگیر با شدت کم، برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، از شروع فرایند تا دمای حدود ۱۶۲ درجه

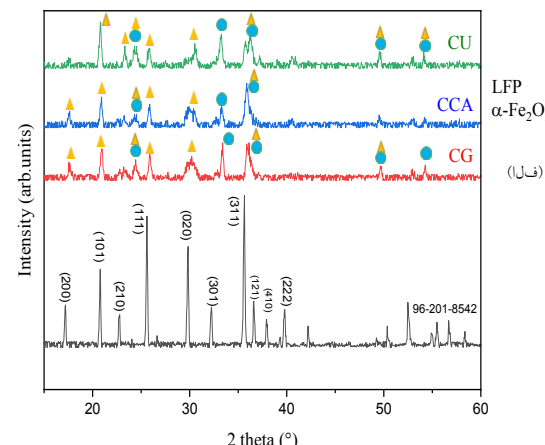
[۲۱]. شکل ۲(الف)، نتایج XRD پودرهای آماده‌شده پس از احتراق و شکل ۲(ب)، نتایج XRD پودرهای آماده‌شده پس از تکلیس^۱ را برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت یک به یک و نسبت سوخت ۵ برابر، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، در محیط مخلوط گازهای آرگون و هیدروژن (95 % Ar + 5 % H₂) نشان می‌دهند.



برای تشکیل فاز تدریجی LiFePO₄ اشاره کرد که به صورت رابطه زیر نوشته می‌شود [۲۰]:



روند آهسته واکنش احتراق توسط سوخت CTAB، برای تشکیل ساختارهای پیچیده در دماهای نسبتاً کم، مفید است



شکل ۲. مقایسه نتایج XRD پودر LiFePO₄ با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG)، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA) و مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) با نسبت‌های سوختی ۵ برابر میزان استاندارد (الف) پس از احتراق و (ب) پس از تکلیس

میزان پهنای قله بیشتر از مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید بوده و شدت قله کمتر از مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید است که این امر بلورینگی کم و اندازه ذرات بزرگ‌تر مخلوط سوخت CTAB و اوره را نشان می‌دهد. جدول ۱، ثابت شبکه و اندازه زوایای پودر تکلیس‌شده مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، ثابت شبکه، در هر سه وجه a، b و c، برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، نزدیک به هم بوده، ولی میزان ثابت شبکه برای مخلوط سوخت CTAB و اوره از این دو نوع سوخت بیشتر است.

قله‌های موجود در شکل با استفاده از کارت‌های مرجع تشخیص فازها^۲ شناسایی شدند. پس از تکلیس، در هر سه نوع سوخت، فاز LiFePO₄ (با شماره کارت ۸۵۴۲-۲۰۱-۹۶) و فاز هماتیت (با شماره کارت ۸۸۱-۹۰۱-۹۶) وجود می‌آید. در هر سه نوع سوخت، فازهای شناسایی‌شده LiFePO₄ تقریباً یکسان و شدت قله‌های اصلی و میزان شدت قله‌ها تقریباً یکسان است. در هر سه نوع سوخت، پودرهای تکلیس‌شده تک‌فاز LiFePO₄ (با شماره کارت ۸۵۴۲-۲۰۱-۹۶)، بدون هیچ ناخالصی با صفحات اصلی (۳۱۱)، (۱۰۱)، (۰۲۰)، (۱۱۱)، (۱۲۱)، (۲۲۲)، (۳۰۱) و (۲۰۰)، در سامانه بلوری راست‌لوزی^۳ با گروه فضایی Pnma تشکیل شدند. الگوهای XRD ترکیب LiFePO₄ تحت تأثیر چهار واکنش قوی (۱۰۱)، (۱۱۱) + (۲۰۱)، (۲۱۱) + (۰۲۰) و (۳۱۱) قرار دارند که شدت نسبی آن‌ها تحت تأثیر اختلال کاتیون‌های Li⁺ است [۲۲]. در مخلوط سوخت CTAB و اوره،

³ Orthorhombic

¹ Calcination

² Joint Committee on Powder Diffraction Standards

جدول ۱. ثابت شبکه و اندازه زوایای پودر سنتز شده LiFePO_4 با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت در نسبت سوخت ۵ برابر

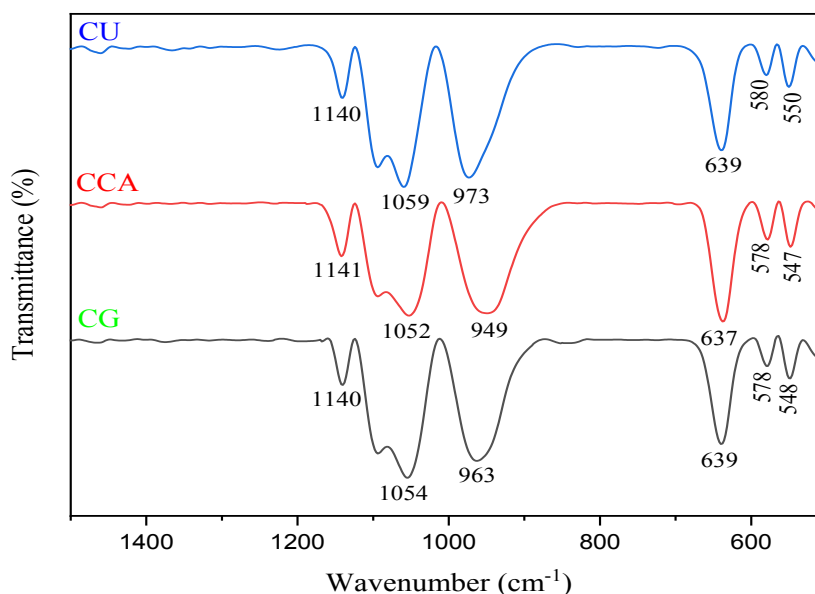
نوع سوخت	ثابت شبکه $a (A^\circ)$	ثابت شبکه $b (A^\circ)$	ثابت شبکه $c (A^\circ)$	اندازه زوایا $(\alpha = \beta = \gamma) (درجه)$
مخلوط سوخت CTAB و گلیسین [۱۵]	۱۰/۳۲۴	۶/۰۰۷	۴/۶۹۳	۹۰
مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید	۱۰/۳۲۸	۶/۰۰۹	۴/۶۹۴	۹۰
مخلوط سوخت CTAB و اوره	۱۰/۳۴۰	۶/۰۱۴	۴/۶۹۸	۹۰

ساختمان الوینی LiFePO_4 را تعیین می‌کند [۲۳]. سه پیوند، در محدوده ۹۰۰ تا ۱۱۵۰، مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش N-O موجود در نمونه در اثر انحلال نیترات‌ها و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن $(\text{PO}_4)^{3-}$ است [۲۴].

در شکل ۴، تصاویر ثبت شده میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) ذرات سنتز شده LiFePO_4 توسط مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر، پس از تکلیس، در محیط مخلوط آرگون و هیدروژن (95 % Ar + 5 % H₂)، به مدت ۳ ساعت، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

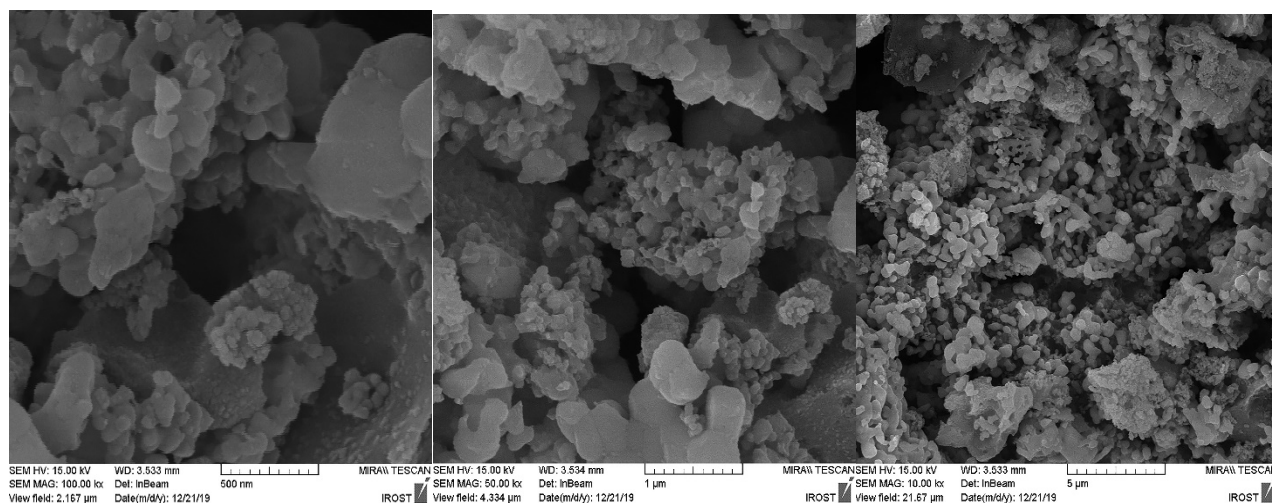
شکل ۳، نتیجه آزمون FTIR مخلوط سوخت گلیسین و CTAB، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر پس از تکلیس را نشان می‌دهد که به منظور شناسایی ساختارهای مولکولی پودر LiFePO_4 ، با ضریب سوخت ۵ برابر، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت انجام شد.

برای هر سه نوع مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره، پیوندهای محدوده $464-639 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-Br هستند که ناشی از شکسته شدن مولکول‌های برم موجود در نمونه در اثر انحلال CTAB است و

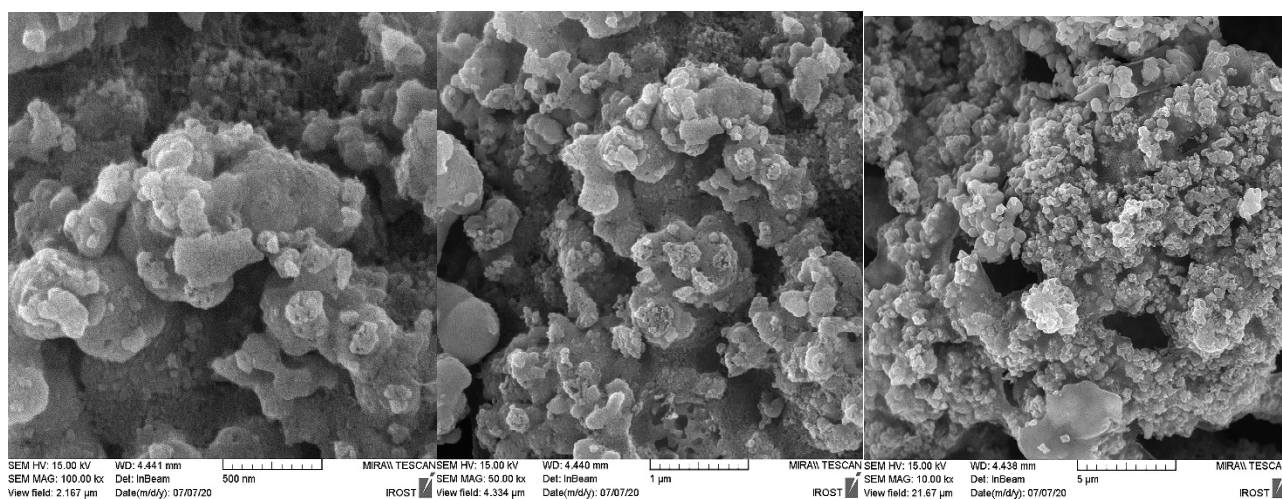


شکل ۳. مقایسه نتایج FTIR نمونه LiFePO_4 سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG) [۱۵]، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA) و مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) با نسبت سوخت ۵ برابر، پس از تکلیس، در دمای ۷۰۰ به مدت ۳ ساعت

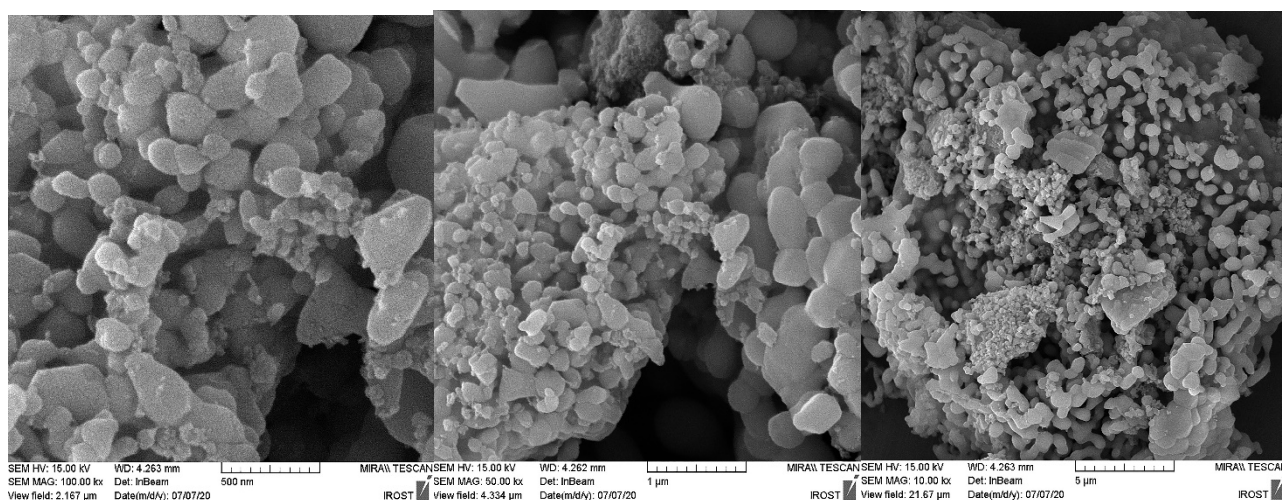
^۱ Scanning Electron Microscope (SEM)



(الف)



(ب)



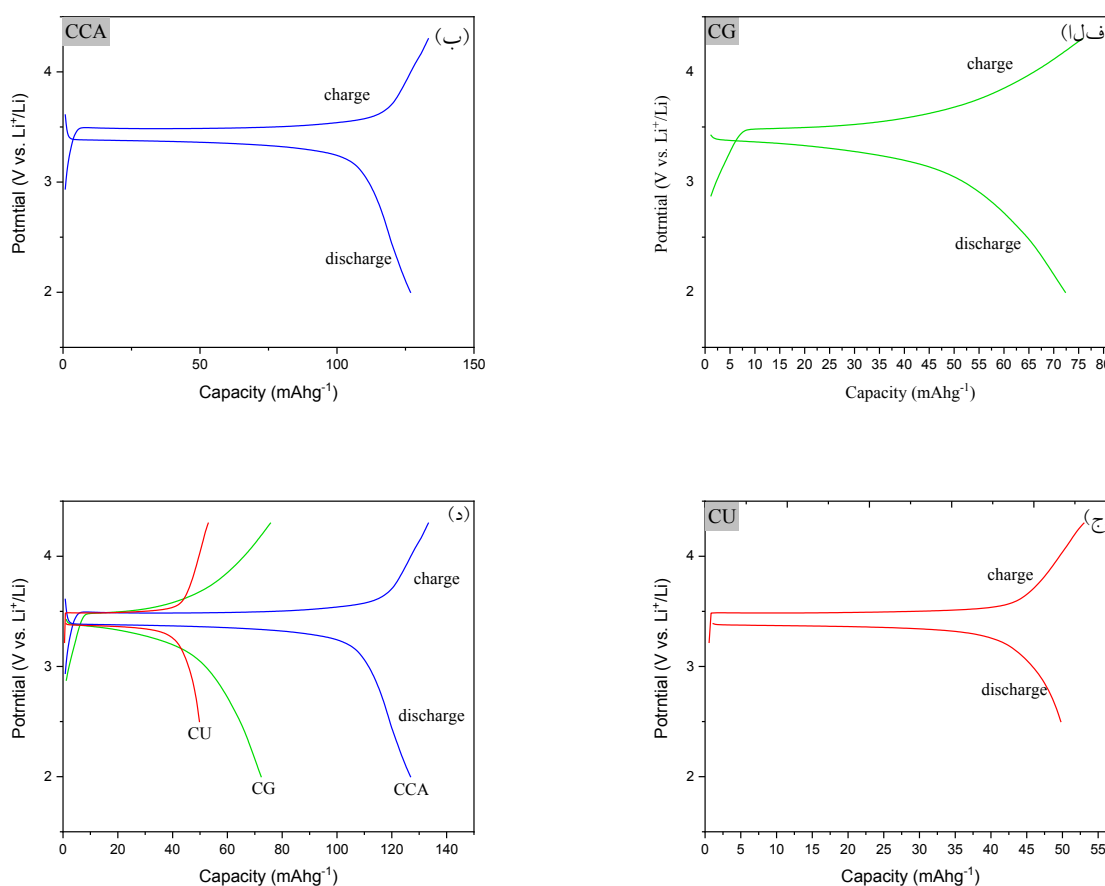
(ج)

شکل ۴. تصاویر SEM نمونه سنتز شده LiFePO_4 در سه بزرگ‌نمایی ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ هزار برابر با (الف) مخلوط سوخت CTAB و گلايسين، (ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتريک اسيد و (ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت ۵ برابر

سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی مواد کاتدی می‌شود [۲۵]. نزدیک‌بودن دمای ذوب CTAB و گلیسین، به افزایش میانگین اندازه ذرات نسبت به دو سوخت دیگر منجر شده است.

در شکل ۵، منحنی‌های دشارژ-شارژ اولیه، در نرخ ۰/۲C و محدوده ۲ تا ۴/۵ ولت، برای سلول سکه‌ای بسته‌شده با ماده کاتدی LiFePO_4 که با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره سنتز شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در محیط گاز آرگون و هیدروژن (۹۵ % Ar + ۵ % H_2) تکلیس شده، نشان داده شده است.

همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، ریخت‌شناسی ذرات کروی شکل است. میانگین اندازه ذرات پودر تکلیس شده برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره به ترتیب برابر ۳۳۱، ۳۵ و ۱۵۴ نانومتر است. میزان کلوخه‌ای شدن در مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید کمتر از دو نوع سوخت دیگر است. میزان تخلخل در مخلوط سوخت CTAB و اوره بیشتر از دو نوع سوخت دیگر است. ذرات ریز، با بهبود ساختار حفره‌مانند، به راحتی در الکترولیت حل می‌شوند و مسیر نفوذ کوتاهی را برای یون لیتیم در ماده کاتدی فراهم می‌کنند که



شکل ۵. منحنی‌های دشارژ-شارژ اولیه باتری‌های سکه‌ای تولید شده از پودرهای سنتز شده LiFePO_4 در نرخ ۰/۲C (الف) مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG)، (ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA)، (ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) و (د) مقایسه هر سه نوع سوخت با هم در نرخ ۰/۲C

به ترتیب معادل ۴۲، ۷۴ و ۲۹ درصد ظرفیت نظری است. در میان این سه نوع سوخت، ابتدا ظرفیت مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، سپس مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و در آخر مخلوط سوخت CTAB و اوره از همه بالاتر است که

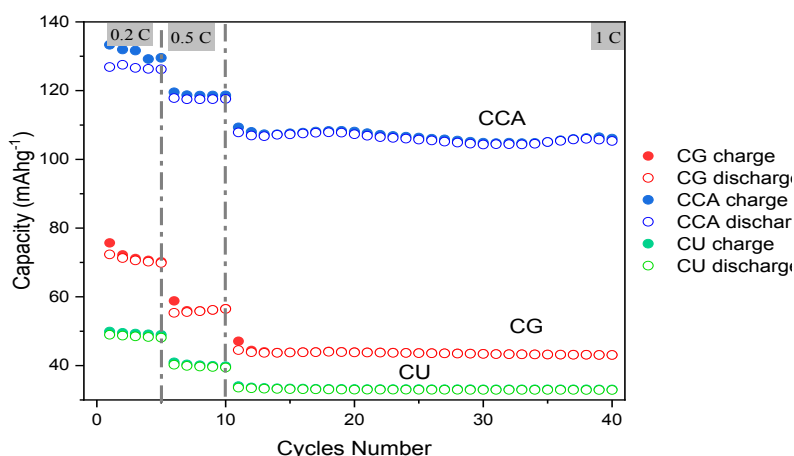
براساس شکل ۵(د)، ظرفیت دشارژ اولیه برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره در نرخ ۰/۲C، به ترتیب، برابر ۷۲/۳۳، ۱۲۶/۸۵ و ۴۸/۹۶ میلی‌آمپر ساعت بر گرم است که

گلاسیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر را در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۲C، ۰/۵C و ۱C نشان می‌دهد. افزایش نرخ شارژ و دشارژ، معمولاً، سبب ایجاد ظرفیت برگشت‌پذیر پایین‌تری می‌شود؛ چرا که ورود و خروج کاتیون‌های Li^+ ، به دلیل مشکلات نفوذ، با مشکلاتی روبه‌رو می‌شود [۲۷].

ظرفیت باتری پس از ۳۰ چرخه، با نرخ ۱C، برای مخلوط سوخت CTAB و گلاسیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره به ترتیب برابر است با ۴۳/۰۶، ۱۰۵/۳۵ و ۳۲/۸۹ میلی‌آمپر ساعت بر گرم که معادل ۲۵، ۶۲ و ۱۹ درصد ظرفیت نظری است.

می‌توان این ظرفیت بالا را به میزان خلوص، بلورینگی و اندازه ذرات کوچک مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید نسبت داد. نمایه ولتاژ فلات^۱ $LiFePO_4$ منجر به انتقال فازی بین $LiFePO_4$ و $FePO_4$ را نشان می‌دهد [۲۶].

تفاوت شارژ و دشارژ در مخلوط سوخت CTAB و گلاسیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره، در نرخ ۰/۲C به ترتیب برابر ۰/۱۱، ۰/۲۷ و ۰/۲۷ ولت است. در این سه سوخت، فقط مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، با اختلاف کم، میزان سرعت نفوذ سریع لیتیم را بین رسم شارژ و دشارژ (۰/۱۱ ولت) نشان می‌دهد [۲۱]. شکل ۶، عملکرد چرخه‌ای باتری سکه‌ای تولیدشده از پودرهای $LiFePO_4$ سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و



شکل ۶. عملکرد چرخه‌ای باتری‌های سکه‌ای تولیدشده از پودر $LiFePO_4$ سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و گلاسیسین، سیتریک اسید و CTAB و اوره، پس از تکلیس شدن در نسبت سوخت ۵ برابر و نرخ شارژ و دشارژ ۰/۲C و ۰/۵C و ۱C (دایره توپر: شارژ، دایره توخالی: دشارژ)

سوخت کمتر از دو سوخت دیگر بود. میزان ظرفیت دشارژ بعد از ۳۰ چرخه با نرخ ۱C به میزان ۱۰۵/۳۵ که معادل ۶۲ درصد میزان ظرفیت نظری $LiFePO_4$ به دست آمده با استفاده از مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید بود، در مقایسه با دو سوخت دیگر، بالاتر بود و پایداری بیشتری داشت.

۵- سپاسگزاری

لازم است از دانشگاه علم و صنعت ایران که شرایط پژوهش را در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد فراهم کرد،

۴- نتیجه‌گیری

CTAB، به‌منزله سوخت مشترک، در هر سه نوع مخلوط سوختی، برای تهیه پودرهای $LiFePO_4$ استفاده شد. پودر تک‌فاز، پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، تحت اتمسفر خنثی به دست آمد. در هر سه نوع مخلوط سوخت، پس از تکلیس، فاز خالص $LiFePO_4$ بوجود آمد. تفاوت فقط در میزان بلورینگی آن‌ها بود. اندازه ذرات در مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید کوچک‌ترین مقدار را داشت و از لحاظ ریخت‌شناسی، میزان کلوخه‌گی در این نوع

¹ Voltage Plateau

CoFe₂O₄ powders prepared by solution combustion synthesis", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 424, (2017), 352-358. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.073>

15. Karami, M., Masoudpanah, S. M., Rezaie, H., "Solution combustion synthesis of hierarchical porous LiFePO₄ powders as cathode materials for lithium-ion batteries", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 6, (2021), 1935-1942. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.007>
16. Jain, S., Adiga, K., Verneker, V. P., "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 40, (1981), 71-79. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5)
17. Vasei, H. V., Masoudpanah, S. M., Adeli, M., Aboutalebi, M. R., "Solution combustion synthesis of ZnO powders using CTAB as fuel", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 7, (2018), 7741-7745. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.202>
18. Hadadian, S., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., "Solution combustion synthesis of Fe₃O₄ powders using mixture of CTAB and citric acid fuels", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 32, No. 2, (2019), 353-360. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-018-4685-9>
19. Hamedani, S. F. N., Masoudpanah, S. M., Bafghi, M. S., Baloochi, N. A., "Solution combustion synthesis of CoFe₂O₄ powders using mixture of CTAB and glycine fuels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 86, No. 3, (2018), 743-750. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-018-4671-5>
20. Yin, W., Wang, W., Zhou, L., Sun, S., Zhang, L., "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, No. 1-3, (2010), 194-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.068>
21. Haghi, Z., Masoudpanah, S. M., "CTAB-assisted solution combustion synthesis of LiFePO₄ powders", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 91, No. 2, (2019), 335-341. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-019-05002-6>
22. Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghib, K., *Lithium Batteries, Science and Technology*, Springer, Switzerland, (2016), 29-68. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>
23. Rajoba, S. J., Jadhav, L. D., Kalubarme, R. S., Yadav, S. N., "Influence of synthesis parameters on the physicochemical and electrochemical properties of LiFePO₄ for Li-ion battery", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 774, (2019), 841-847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.325>
24. Salah, A. A., Jozwiak, P., Zaghib, K., Garbarczyk, J., Gendron, F., Mauger, A., Julien, C. M., "FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 65, No. 5, (2006), 1007-1013. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.01.019>
25. Vedala, S., Sushama, M., "Urea assisted combustion synthesis of LiFePO₄/C nano composite cathode material for lithium ion battery storage system", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, No. 1, (2018), 1649-1656. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.259>
26. Yamada, A., Koizumi, H., Nishimura, S. I., Sonoyama, N., Kanno, R., Yonemura, M., Nakamura, T., Kobayashi, Y., "Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO₄", *Nature Materials*, Vol. 5, No. 5, (2006), 357-360. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1634>
27. Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H., Huang, X., "Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 13, (2011), 4869-4875. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.119>

قدردانی شود. همچنین، از آقای دکتر دانش طلب از شرکت صبا باتری، برای تأمین الکترولیت و سایر ملزومات، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Myung, S. T., Amine, K., Sun, Y. K., "Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 283, (2015), 219-236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.119>
2. Satyavani, T., Kumar, A. S., Rao, P. S., "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, No. 1, (2016), 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>
3. Pistoia, G., *Lithium-Ion Batteries*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2013). <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09658-8>
4. Linden, D., *Handbook of Batteries*, in Fuel and energy abstracts, (1995).
5. Wakiyama, M., "Recent developments in lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering*, Vol. 33, No. 4, (2001), 109-134. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00030-4)
6. Gao, C., Zhou, J., Liu, G., Wang, L., "Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO₄ hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance", *Journal of Materials Science*, Vol. 52, No. 3, (2017), 1590-1602. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-016-0453-z>
7. Fathi, H., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., Parnianfar, H., "Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe₃O₄ powders", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 10, (2017), 7448-7453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.017>
8. Li, X., Shao, Z., Liu, K., Zhao, Q., Liu, G., Xu, B., "Influence of synthesis method on the performance of the LiFePO₄/C cathode material", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 529, (2017), 850-855. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.080>
9. Li, Q., Zheng, F., Huang, Y., Zhang, X., Wu, Q., Fu, D., Zhang, J., Yin, J., Wang, H., "Surfactants assisted synthesis of nano-LiFePO₄/C composite as cathode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 5, (2015), 2025-2035. <https://doi.org/10.1039/C4TA03293D>
10. Ozawa, K., *Lithium Ion Rechargeable Batteries, Materials, Technology, and New Applications*, John Wiley & Sons, (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/9783527629022>
11. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V., "Solution combustion synthesis of nanoscale materials", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 23, (2016), 14493-14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
12. Whittingham, M. S., "Lithium batteries and cathode materials", *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 10, (2004), 4271-4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
13. Hu, M., Pang, X., Zhou, Z., "Recent progress in high-voltage lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 237, (2013), 229-242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.024>
14. Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, S. M., Aboutalebi, M. R., "Effect of starting solution acidity on the characteristics of



Original Research Article - Extended Abstract

Hydroxyapatite Bioceramic Heat Transfer Comparison in Water and Simulated Body Fluid after Addition of Carbon Nanotube

Omid Malekhamadi ¹, Mahdi Kalantar ^{2*}, Mohsen Nouri Khezrabad ³¹ M. Sc. Student, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran² Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran³ Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran*Corresponding Author's Email: mkalantar@yazd.ac.ir (M. Kalantar)**Paper History:**

Received: 2021-07-04

Revised in revised form: 2021-08-30

Scientific Accepted: 2021-09-14

Keywords:Thermal Conductivity,
Hydroxyapatite,
Carbon Nanotube,
Dental Coating,
Nanofluid

Abstract Although Hydroxyapatite (HA) is one of the biocompatible and insulating ceramics, Carbon Nanotube (CNT) is superior due to its high thermal conductivity. This research aims to compare the thermal conductivity of HA/CNT composite in two fluids, i.e., water and Simulated Body Fluid (SBF), to achieve simultaneous biocompatibility and thermal conductivity for dental coatings. To this end, followed by synthesizing the hydroxyapatite, the HA nanofluid was made, and the prepared carbon nanotube was added to the HA nanofluid (volume ratio of HA:CNT was 1:1) to achieve the hybrid nanofluid with different volume fractions (0.2 to 1.0 Vol %). The thermal conductivity was then measured for the two water and SBF fluids in the temperature range of 20 to 50 °C. The results showed that 1.0 Vol % sample of the hybrid nanofluid had the maximum thermal conductivity enhancement compared to the SBF-based hybrid and water-based hybrid nanofluids with 32 % and 20 % enhancement, respectively, at 50 °C.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.293503.1181>URL: https://www.jamt.ir/article_160874.html

1. INTRODUCTION

Dispersion of solid nanoparticles in a liquid is called "nanofluid" [1]. In medical or industrial applications, solid nanoparticles can be carbon-based materials, polymers, ceramics, etc., and the fluid can be water, ethylene glycol, blood, etc. [2]. To achieve the desired properties, hybrid nanofluid with more than one type of nanomaterials [3] is more commonly used. For instance, Hydroxyapatite (HA) nanopowder is characterized by good biocompatibility properties, yet it is insulated. On the contrary, carbon-based materials such as Carbon Nanotubes (CNTs) have excellent thermal conductivity but they lack biocompatibility [4]. Therefore, a mixture of these two nanomaterials will ensure both biocompatibility and thermal conductivity [5]. With the rapid progress in modern dentistry, high-energy tools such as dental lasers and optical deposition devices are increasingly used in dental surgeries such as laser tooth whitening and restoration, hypersensitivity treatment, and deposition of dental restorative materials. During these treatments, quite high temperature is applied on the surface and inside of the tooth which may cause Tooth Thermal Pain (TTP). Although these dental treatment methods are widely used, the basic mechanisms are not completely clear. Therefore, a comprehensive study should be carried out to better elaborate the process of heat transfer and the consequent thermal damages to teeth. This will in turn improve the design and optimization of clinical treatment strategies.

Malekhamadi et al. [6] in their research calculated the values of TCE of HA nanofluid in water and Simulated Body Fluid (SBF) as -6.0 % and -9.0 %, respectively. Li et al. [7] in their study added the CNT to titanium dioxide in water/ethylene glycol and then discovered an increase in the thermal conductivity of the hybrid nanofluid up to +56.48 %. Du et al. [8] found that followed by adding CNT to iron oxide in water, the thermal conductivity of the hybrid nanofluid increased up to +23.33 %.

This research made a comparison of the thermal conductivity of the HA/CNT composite in two fluids, i.e., water and SBF, to achieve simultaneous biocompatibility and thermal conductivity for dental coatings. In this regard, followed by synthesizing the hydroxyapatite, the HA nanofluid was made, and the prepared carbon nanotube was added to the HA nanofluid (volume ratio of HA:CNT was 1:1) to achieve the hybrid nanofluid with different volume fractions ranging from 0.2 to 1.0 Vol %. The thermal conductivity was then measured for the two fluids under study at temperatures of 20, 25, 30, 35, 40, 45, and 50 °C. The current study primarily aimed to determine the permissible temperature range for HA/CNT dental coatings to prevent TTP and improve the design and optimization of the clinical treatment strategies.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Nanofluid preparation

Please cite this article as: Malekhamadi, O., Kalantar, M., Nouri Khezrabad, M., "Hydroxyapatite bioceramic heat transfer comparison in water and simulated body fluid after addition of carbon nanotube", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 95-105. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.293503.1181>).



To prepare the nanofluid, different Vol % of composite powder (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1) were added to the water fluid or SBF and stirred for two hours using a magnetic stirrer. Then, homogenization was done using an ultrasonic device for 10 minutes, and carboxyl methyl cellulose was added to the nanofluids for more stability.

2.2. Thermal conductivity measurements

The thermal conductivity of the HA-CNT nanofluids with different volume fractions was measured using KD2 PRO device equipped with a KS1 sensor made of stainless steel at temperatures of 20, 25, 30, 35, 40, 45, and 50 °C. To evaluate the uncertainty of the obtained results, each sample test was repeated three times at a certain temperature. The value of Thermal Conductivity Enhancement (TCE) can be calculated through the following equation [6]:

$$\text{TCE (\%)} = \frac{k_{nf} - k_{bf}}{k_{bf}} * 100 \quad (1)$$

where k_{nf} is the thermal conductivity of the nanofluid, and k_{bf} the thermal conductivity of the base fluid. Laboratory equipment for thermal conductivity

measurement included water bath, KD2 PRO device, and different fluid content samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal conductivity

The thermal conductivity of the two nanofluids was measured for the volume fractions of 0.2 to 1 Vol % in the temperature range of 25 to 50 °C. The thermal conductivity increased upon increasing either temperature or volume fraction. The reason behind the greater effect of temperature on an increase in the conductivity of nanofluids with a higher volume fraction was the Brownian motion at higher temperatures [6]. The results showed that an increase in either temperature or volume fraction does not similarly increase the thermal conductivity of nanofluids due to the non-uniformity of the increasing slope. Figure 1 makes a comparison of the TCE in water and SBF fluids with an increase in the volume fraction. In addition, Figure 2 makes a 3D comparison of TCE in water and SBF fluids. The results of Figure 1 revealed that the TCE of nonaqueous-based nanofluid (SBF nanofluid) was higher than that of aqueous-based nanofluid. In fact, addition of CNT to the HA SBF-based nanofluid has a greater effect on the TCE compared to the addition of CNT to the HA water-based nanofluid.

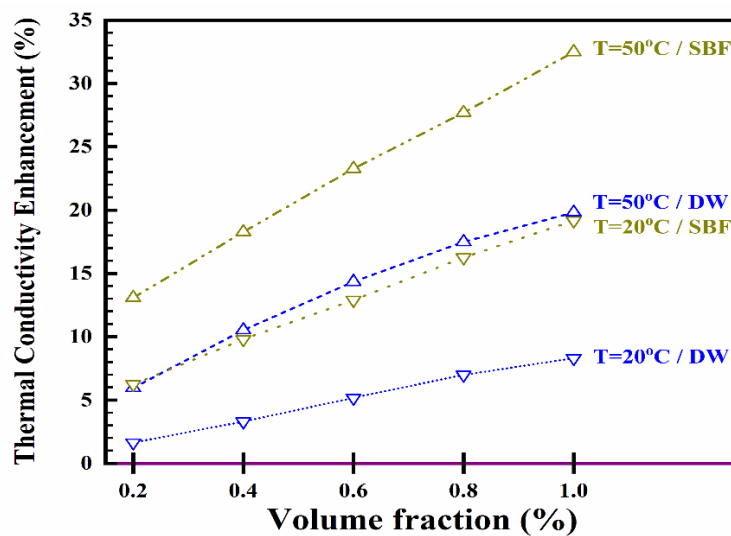


Figure 1. Comparison of the TCE in water and SBF fluids

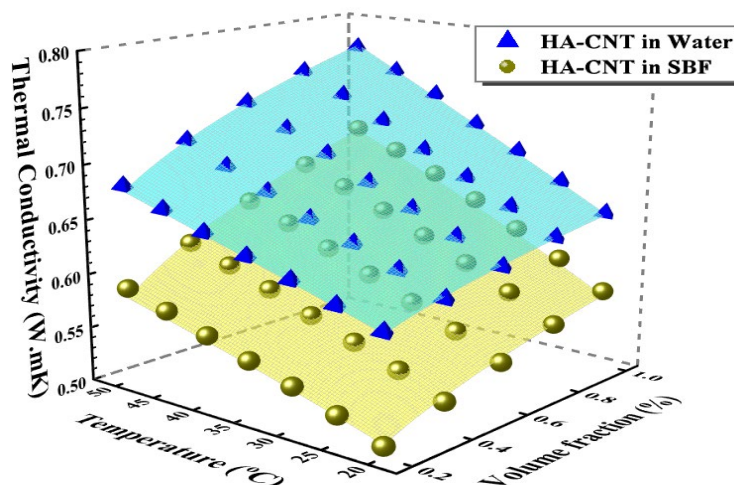


Figure 2. 3D comparison of thermal conductivity in two fluids, water and SBF

4. CONCLUSION

For both water and SBF, with an increase in the HA-CNT Vol % and temperature, the thermal conductivity of the mentioned nanofluids would considerably increase. The highest TCE value of 32 % was measured for the SBF-based nanofluid with 1 Vol % of HA-CNT at the temperature of 50 °C while in similar conditions, the TCE value for water-based nanofluid was obtained as 20 %. For future research works, HA-Graphene (and its Oxide) can be substituted by HA-CNT.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful for the support of the Mining and Metallurgy Laboratory at Yazd University and Advanced Materials Research Institute at Islamic Azad University, Najafabad branch.

REFERENCES

1. Ganvir, R. B., Walke, P. V., Kriplani, V. M., "Heat transfer characteristics in nanofluid—A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 75, (2017), 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.010>
2. Sheikholeslami, M., Rokni, H. B., "Simulation of nanofluid heat transfer in presence of magnetic field: A review", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 115, Part B, (2017), 1203-1233. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.108>
3. Bakthavatchalam, B., Habib, K., Saidur, R., Saha, B. B., Irshad, K., "Comprehensive study on nanofluid and ionanofluid for heat transfer enhancement: A review on current and future perspective", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 305, (2020), 112787. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112787>
4. Bhattacharya, M., Seong, W. J., "Carbon nanotube-based materials—Preparation, biocompatibility, and applications in dentistry", *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, (2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815886-9.00003-6>
5. Janković, A., Eraković, S., Mitrić, M., Matić, I. Z., Juranić, Z. D., Tsui, G. C., Tang, C. Y., Mišković-Stanković, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., "Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 624, (2015), 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.078>
6. Malekahmadi, O., Kalantar, M., Nouri-Khezrabad, M., "Effect of carbon nanotubes on the thermal conductivity enhancement of synthesized hydroxyapatite filled with water for dental applications: Experimental characterization and numerical study", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 144, No. 6, (2021), 2109-2126. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10593-w>
7. Li, Y., Moradi, I., Kalantar, M., Babadi, E., Malekahmadi, O., Mosavi, A., "Synthesis of new dihybrid nanofluid of TiO₂/MWCNT in water–ethylene glycol to improve mixture thermal performance: Preparation, characterization, and a novel correlation via ANN based on orthogonal distance regression algorithm", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 144, No. 6, (2021), 2587-2603. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10392-9>
8. Du, C., Nguyen, Q., Malekahmadi, O., Mardani, A., Jokar, Z., Babadi, E., D'Orazio, A., Karimipour, A., Li, Z., Bach, Q. V., "Thermal conductivity enhancement of nanofluid by adding multiwalled carbon nanotubes: Characterization and numerical modeling patterns", *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, (2020). <https://doi.org/10.1002/mma.6466>



مقاله کامل پژوهشی

مقایسه انتقال حرارت زی‌سرامیک هیدروکسی‌آپاتیت در آب و مایع شبیه‌ساز بدن پس از اضافه کردن نانولوله‌های کربنی

امید ملک‌احمدی^۱، مهدی کلانتر^{۲*}، محسن نوری خضرآباد^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۴/۱۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۰۸

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

هدایت حرارتی،

هیدروکسی‌آپاتیت،

نانولوله‌های کربنی،

پوشش‌دهی دندانی،

نانوسیال

چکیده درحالی‌که هیدروکسی‌آپاتیت، یکی از زی‌سرامیک‌های زیست‌سازگار و عایق است، نانولوله‌های کربنی از قابلیت هدایت حرارتی بالایی برخوردارند. این پژوهش با هدف مقایسه هدایت حرارتی چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله کربنی، در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن به منظور دستیابی هم‌زمان به زیست‌سازگاری و هدایت حرارتی برای پوشش‌دهی دندانی انجام شد. در این مطالعه، پس از سنتز هیدروکسی‌آپاتیت، نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت ساخته و نانولوله‌های کربنی آماده‌سازی شده (با نسبت حجمی هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله کربنی معادل ۱) به آن اضافه شد تا نانوسیال با درصدهای حجمی مختلف (۰/۲ تا ۱) از ماده چندسازه‌ای به دست آید. آزمون‌های پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) برای مشخصه‌یابی نانومواد و مواد چندسازه‌ای انجام شد. اندازه‌گیری هدایت حرارتی برای هر دو نانوسیال چندسازه‌ای بر پایه آب و مایع شبیه‌ساز بدن در بازه دمایی ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. نتایج نشان داد که بالاترین درصد افزایش هدایت حرارتی در نانوسیال چندسازه‌ای، مربوط به نمونه یک درصد حجمی است؛ به‌طوری‌که برای نانوسیال چندسازه‌ای بر پایه آب، افزایش ۲۰ درصدی و برای نانوسیال چندسازه‌ای بر پایه مایع شبیه‌ساز بدن، افزایش ۳۲ درصدی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس حاصل می‌شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.293503.1181> URL: https://www.jamt.ir/article_160874.html

۱- مقدمه

پراکندگی نانوذرات جامد در یک مایع را «نانوسیال» می‌نامند [۱ و ۲]. در کاربردهای پزشکی یا صنعتی، نانوذرات جامد می‌توانند مواد مبتنی بر کربن، پلیمرها، سرامیک‌ها و غیره باشند و سیال نیز می‌تواند آب، اتیلن گلیکول، خون و غیره باشد [۳-۶]. از کاربردهای صنعتی نانوسیال، می‌توان به موارد انتقال حرارت، مبدل‌های حرارتی در دستگاه‌های خنک‌کننده،

جمع‌کننده‌های خورشیدی و غیره اشاره کرد [۷-۹]. برای کاربردهای پزشکی نیز می‌توان دارورسانی هوشمند، تأثیر گرانش در صنایع غذایی، کاشتینه‌های دندانی و غیره را نام برد. برای دستیابی به خواص مطلوب، نانوسیال ترکیبی (بیش از یک نوع نانومواد) [۱۰] کاربردهای بیشتری دارد. به‌عنوان مثال، نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خاصیت زیست‌سازگاری خوبی دارد؛ اما عایق است؛ درحالی‌که، مواد مبتنی بر کربن^۳ از هدایت

^۱ Nanofluid

^۲ Implant

^۳ Carbon-Based Materials

لمینت دندانانی مانند مقاومت در برابر سایش و خوردگی، ترشوندگی، چسبندگی و زیست‌سازگاری را اصلاح کند [۲۰-۲۳].

ملک‌احمدی و همکاران [۲۴] در پژوهش خود، افزایش هدایت حرارتی نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت در آب و مایع شبیه‌ساز بدن را به ترتیب ۶- درصد و ۹- درصد محاسبه کردند. لی^۸ و همکاران [۲۵] در پژوهش خود، پس از افزودن نانولوله‌های کربنی به دی‌اکسید تیتانیم در آب/اتیلن گلیکول، افزایش هدایت حرارتی نانوسیال ترکیبی را ۵۶/۴۸+ درصد ذکر کردند. دو^۹ و همکاران [۲۶] در پژوهش خود، پس از افزودن نانولوله‌های کربنی به اکسید آهن^{۱۰} در آب، افزایش هدایت حرارتی نانوسیال ترکیبی را ۳۳/۲۳ درصد ارزیابی کردند.

این مطالعه با هدف مقایسه هدایت حرارتی چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن به منظور دستیابی هم‌زمان به زیست‌سازگاری و هدایت حرارتی برای پوشش‌دهی کاشتینه دندانانی انجام شد. در این پژوهش پس از سنتز هیدروکسی‌آپاتیت، نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت ساخته و نانولوله‌های کربنی آماده‌سازی شده با نسبت حجمی هیدروکسی‌آپاتیت-نانولوله‌های کربنی معادل ۱ به آن اضافه شد تا نانوسیال با درصدهای حجمی مختلف (۰/۲ تا ۱) از ماده چندسازه‌ای حاصل شود. آزمون‌های پراش پرتوی ایکس^{۱۱} (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^{۱۲} (FESEM) به منظور مشخصه‌یابی نانومواد و مواد چندسازه‌ای انجام شد. اندازه‌گیری هدایت حرارتی چندسازه برای دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن در دماهای ۲۰، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. هدف اصلی این پژوهش، تعیین محدوده اعمال دمای مجاز برای پوشش دندانانی هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی جهت جلوگیری از احساس درد حرارتی دندان و همچنین بهبود طراحی و بهینه‌سازی راهبردهای درمان بالینی بود.

حرارتی عالی برخوردارند، در عوض، زیست‌سازگاری مناسبی ندارند [۱۱]. بنابراین، با مخلوط این دو نوع نانومواد، می‌توان به هر دو ویژگی زیست‌سازگاری و هدایت حرارتی دست یافت [۱۲ و ۱۳].

در بسیاری از کاربردهای زیست‌پزشکی، انتقال حرارت نقش مهمی در درمان‌های زم‌زیست‌شناسی^۱ و زیست‌شناسی بیش‌گرمایی^۲ دارد. در این کاربردها، از انحراف حرارتی^۳ به‌طور انتخابی برای حفظ یا تخریب سلول‌ها و بافت‌ها استفاده می‌شود. با پیشرفت سریع در دندانپزشکی نوین، ابزارهای پُر انرژی^۴ مانند لیزرهای دندانانی و دستگاه‌های بسپارش نوری^۵ به‌طور فزاینده‌ای در جراحی دندان مانند ترمیم و سفیدسازی دندان با لیزر، درمان بیش‌حساسی^۶ و بسپارش مواد ترمیم‌کننده دندانانی استفاده می‌شوند. در طی این درمان‌ها، بر سطح و داخل دندان، دمای بسیار بالایی اعمال می‌شود که ممکن است احساس درد حرارتی دندان^۷ را ایجاد کند. با اینکه این روش‌های درمانی دندانپزشکی، کاربرد گسترده‌ای دارند، سازوکارهای اساسی، کاملاً مشخص نیستند. بنابراین، برای درک بهتر روند انتقال حرارت در دندان و آسیب حرارتی دندان، به مطالعه‌ای جامع نیاز است. این امر باعث بهبود طراحی و بهینه‌سازی راهبردهای درمان بالینی می‌شود.

هیدروکسی‌آپاتیت، یکی از زی‌سرامیک‌هایی است که در دهه گذشته به دلیل زیست‌سازگاری بالا و استخوان‌سازی در دندانپزشکی به‌کار رفته است [۱۴ و ۱۵]. با ادامه پیشرفت در روش‌های پوشش‌دهی کاشتینه دندانانی، تقاضای فزاینده‌ای برای مواد مصنوعی دندانانی مانند زی‌سرامیک‌های هیدروکسی‌آپاتیت وجود دارد [۱۶-۱۹]. همچنین، نانولوله‌های کربنی، یکی از مواد مبتنی بر کربن است که به دلیل هدایت گرمایی/الکتریکی بالا در دهه گذشته در کاربردهای پزشکی در نظر گرفته شده است [۱۱]. خواص زیستی کاشتینه دندانانی (آلیاژ Ti-6AL-4V) و لمینت‌های دندانانی را می‌توان با پوشش‌های چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت بهبود بخشید. یکی از این پوشش‌های چندسازه‌ای، هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی است که می‌تواند ویژگی‌های سطحی و زیستی کاشتینه دندانانی و پوشش

⁷ Tooth Thermal Pain

⁸ Yicheng Li

⁹ Congcong Du

¹⁰ Iron (II, III) Oxide

¹¹ X-Ray Powder Diffraction

¹² Field Emission Scanning Electron Microscope

¹ Cryobiology

² Hyperthermic Biology

³ Thermal Excursions

⁴ High-Energy

⁵ Light Polymerizing Units

⁶ Hypersensitivity Treatment

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی مواد

در ابتدا، هیدروکسی‌آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، به روش حرارتی- مکانیکی ستر شد [۲۷]. استخوان ران گاو به مدت ۴ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس، در کوره مافلی حرارت داده شد. سپس، خردایش آن به مدت ۶ ساعت در آسیاب گلوله‌ای با محفظه و گلوله‌های زیرکونیایی انجام شد. به‌منظور تولید پودر همگن چندسازه‌ای، مخلوط هیدروکسی‌آپاتیت سترشده و نانولوله‌های کربنی (به نسبت حجمی مساوی) در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲۰ ساعت مورد آسیاکاری قرار گرفت.

۲-۲- آماده‌سازی نانوسیال

برای تهیه نانوسیال چندسازه‌ای، درصدهای حجمی مختلفی از پودر چندسازه‌ای (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱) به سیال آب یا مایع شبیه‌ساز بدن اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط دستگاه همزن مغناطیسی^۱ هم‌زده شد. سپس، همگن‌سازی توسط یک دستگاه فراصوت^۲ به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و برای پایداری بیشتر نانوسیال‌ها، کربوکسیل متیل سلولز^۳ به آن‌ها اضافه شد.

به‌منظور ساخت مایع شبیه‌سازی‌شده بدن (SBF)، ابتدا دو محلول A و B (جدول ۱) به‌صورت مجزا تهیه شدند؛ برای این امر، درون دو بشر به‌صورت مجزا، ۸۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر ریخته، دمای آن‌ها به ۳۷ درجه سلسیوس رسانده و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. ۰/۹۳۴ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۱ مولار به هریک از دو بشر اضافه شد و فرصت داده شد تا کاملاً در آب حل شود. مجدداً ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر دیگر به هریک از دو بشر اضافه شد. در ادامه به‌ترتیب، نمک‌های نام‌برده و با مقادیر ارائه‌شده در جدول ۱ به‌منظور تهیه محلول‌های A و B به دو بشر افزوده شدند. لازم‌به‌ذکر است که بعد از اضافه کردن هر نمک، زمان کافی داده شد تا نمک به‌طور کامل در محلول حل شود. با مخلوط کردن محلول A و B با مقادیر مساوی و رساندن دمای آن به ۳۷ درجه سلسیوس، مایع شبیه‌سازی‌شده بدن حاصل شد.

این دو محلول از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و می‌توان

آن‌ها را در دمای محیط نگهداری کرد؛ البته ظروف پلی‌پروپیلن برای نگهداری ارجحیت دارند. لازم به ذکر است، در رابطه با تکثیر زیستی در محلول A باید مراقب بود و آن را در یک محل تاریک نگهداری کرد و یا مقادیر جزئی فرمالدهید یا سدیم آزید^۴ به آن افزود. در این مقاله از روش نگهداری محلول در محیط تاریک استفاده شد.

جدول ۱. مواد تشکیل‌دهنده مایع شبیه‌ساز بدن [۲۴]

محلول		اسید/نمک
B	A	
۰/۹۳۴	۰/۹۳۴	HCl یک مول (میلی‌لیتر)
۶/۱۲۹	۶/۱۲۹	NaCl (گرم)
--	۵/۸۹۰	NaHCO ₃ (گرم)
--	۰/۴۹۸	Na ₂ HPO ₄ .3H ₂ O (گرم)
۰/۵۴۰	--	CaCl ₂ (گرم)

۲-۳- اندازه‌گیری هدایت حرارتی

هدایت حرارتی نانوسیال‌های چندسازه‌ای هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی با کسر حجمی متفاوت، توسط دستگاه KD2 PRO با حسگر KS1، ساخته‌شده از فولاد ضدزنگ، در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. برای یافتن عدم قطعیت نتایج، آزمایش هر نمونه در دمای مشخص، سه بار تکرار شد. درصد افزایش هدایت حرارتی از معادله زیر به‌دست آمد [۲۴]:

$$\text{TCE (\%)} = \frac{k_{nf} - k_{bf}}{k_{bf}} * 100 \quad (۱)$$

که در آن TCE، افزایش هدایت حرارتی، k_{nf} ، هدایت حرارتی نانوسیال چندسازه‌ای و k_{bf} ، هدایت حرارتی سیال پایه است. تجهیز آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری هدایت حرارتی شامل: حمام آب^۵، دستگاه KD2 PRO و نمونه‌های محتوی سیال

^۴ Sodium Azide

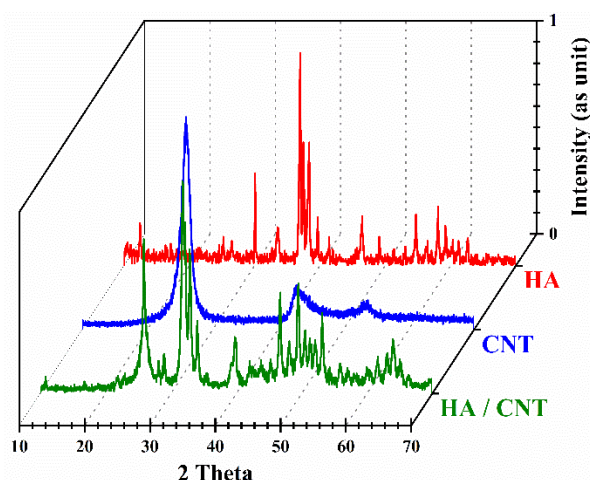
^۵ Water Bath

^۱ Magnetic-Stirrer

^۲ Sonicator

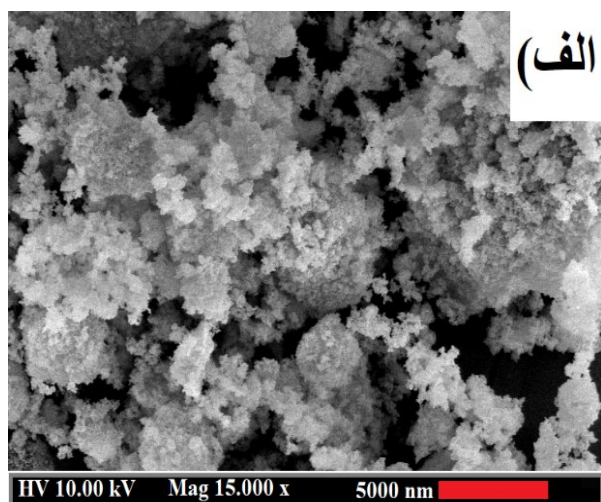
^۳ Carboxyl Methyl Cellulose

وجود قله‌های $2\theta = 31/82$ و $2\theta = 25/86$ درجه به ترتیب با فاصله بین‌لایه‌ای $3/4418$ و $2/8101$ آنگستروم که قله‌های مشخصه هیدروکسی‌آپاتیت و نانولوله‌های کربنی هستند، ترکیب این دو ماده را تأیید می‌کنند.



شکل ۱. الگوی XRD هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده، نانولوله‌های کربنی و چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی بر مبنای واحد

در شکل ۲، تصاویر میکروسکوپی هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده در مقیاس ۵ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، ریخت‌شناسی سطح هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده دارای ساختار صفر بُعدی است؛ به این معنی که ذرات، دارای ریخت‌شناسی کروی و در ابعاد نانو هستند. ابعاد این ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است.



متفاوت بود. برای هر کسر حجمی، اندازه‌گیری هدایت حرارتی به ترتیب از دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس، با گام پنج درجه سلسیوس، انجام شد.

۲-۴-۲- مشخصه‌یابی پودر

۲-۴-۲-۱- فاز یابی

برای شناسایی فازهای موجود در نانوپودر سنتز شده هیدروکسی‌آپاتیت و همچنین نانوپودر چندسازه‌ای، از آزمون XRD، با دستگاه D8ADVANCE، استفاده شد. این آزمون، به وسیله پرتوی ایکس Cu-K α ، طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، با نرخ رویش ۰/۰۲ درجه و زمان توقف هر گام ۱ ثانیه، در محدوده زاویه 2θ برابر ۱۰ تا ۷۰ درجه، انجام شد.

۲-۴-۲-۲- ریز ساختار

مطالعه ریز ساختار نانوپودرها و نانوپودر چندسازه‌ای پس از فلزنگاری^۱ نمونه‌ها، با استفاده از FESEM، مدل FEI NOVA NanoSEM450، با ولتاژ ۱۰ کیلوولت، انجام شد. قبل از آن، سطح نمونه، با روکشی از طلا پوشش داده شد تا با ایجاد رسانایی، از تجمع بار الکتریکی روی سطح، جلوگیری شود.

۳- نتایج و بحث

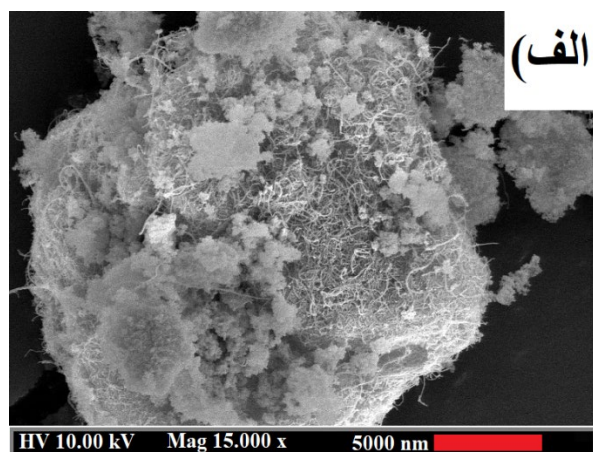
۳-۱- مشخصه‌یابی

در شکل ۱، الگوی XRD سه ماده هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده، نانولوله‌های کربنی و چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی ارائه شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده دارای قله مشخصه در $2\theta = 37$ درجه با فاصله بین‌لایه‌ای^۲ $2/4274$ آنگستروم است. با توجه به انطباق کامل سایر قله‌ها با کارت استاندارد ۰۲۷۴-۲۳۰-۹۶، تشکیل کامل هیدروکسی‌آپاتیت تأیید می‌شود. همچنین، نانولوله کربنی دارای سه قله مشخصه در $2\theta = 25/9$ ، $2\theta = 42/76$ و $2\theta = 53/77$ درجه، به ترتیب با فاصله بین‌لایه‌ای $3/4366$ ، $2/1128$ و $1/7034$ آنگستروم است. وجود این سه قله، حضور نانولوله‌های کربنی خالص را تأیید می‌کند. در مورد چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی،

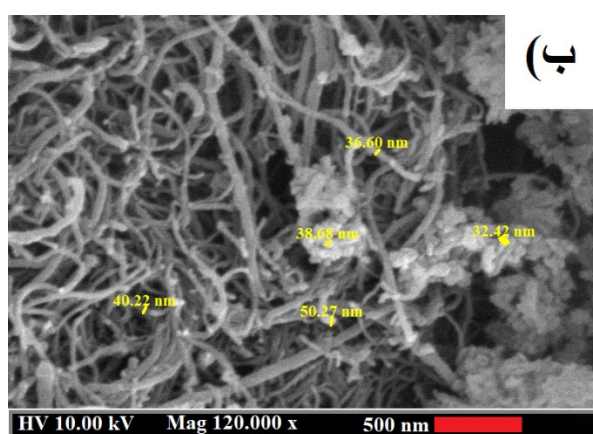
² D-Lattice Spacing

¹ Metallography

در شکل ۴، تصاویر میکروسکوپی از چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی در مقیاس ۵ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر ارائه شده است. مطابق شکل، پر شدن فضای خالی بین ذرات هیدروکسی‌آپاتیت توسط نانولوله‌های کربنی و ترکیب این دو ماده قابل مشاهده است. لازم به ذکر است پراکندگی نانولوله‌های کربنی در زمینه هیدروکسی‌آپاتیت پس از آسیاکاری مکانیکی به‌دست آمده است.



(الف)

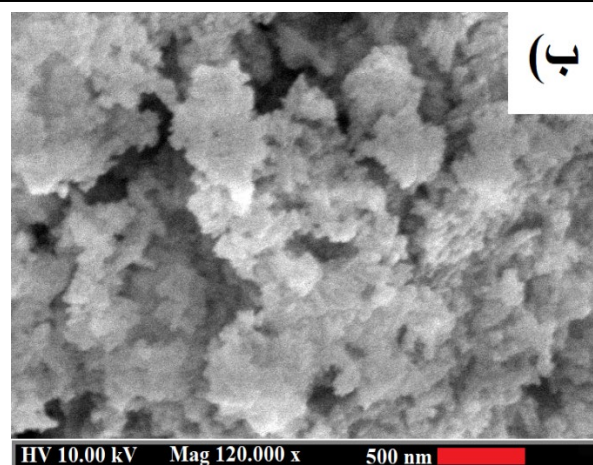


(ب)

شکل ۴. تصاویر SEM چندسازه هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی در بزرگنمایی (الف) ۱۵ و (ب) ۱۲۰ هزار برابر

۳-۲- هدایت حرارتی

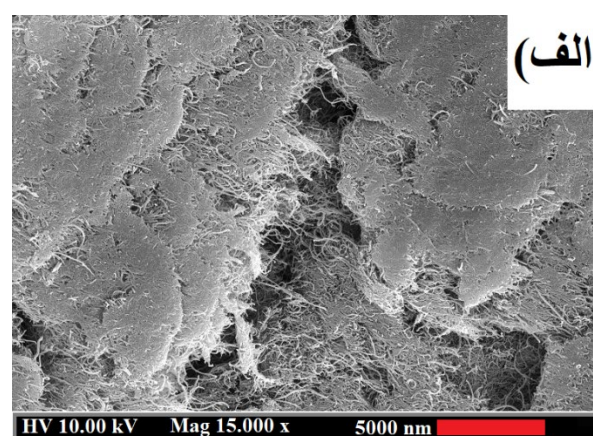
هدایت حرارتی دو نانوسیال چندسازه‌ای، برای کسر حجمی ۰/۲ تا ۱ درصد در بازه دمایی ۲۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس، اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۵ و ۶، مقایسه هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن را نشان می‌دهند. در شکل ۵، مقایسه در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس و در شکل ۶، مقایسه در کسر حجمی‌های ۰/۲ و ۱ درصد انجام شده است. شکل ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش دما یا کسر



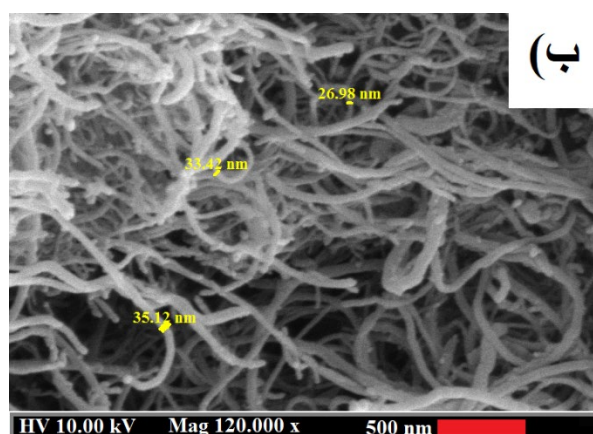
(ب)

شکل ۲. تصاویر SEM هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده در بزرگنمایی (الف) ۱۵ و (ب) ۱۲۰ هزار برابر

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپی نانولوله‌های کربنی در مقیاس ۵ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، ریخت‌شناسی سطح نانولوله‌های کربنی دارای ساختار یک‌بُعدی است؛ به‌این‌معنی که لوله‌ها دارای یک محور میکرومتری و دو محور نانومتری هستند.



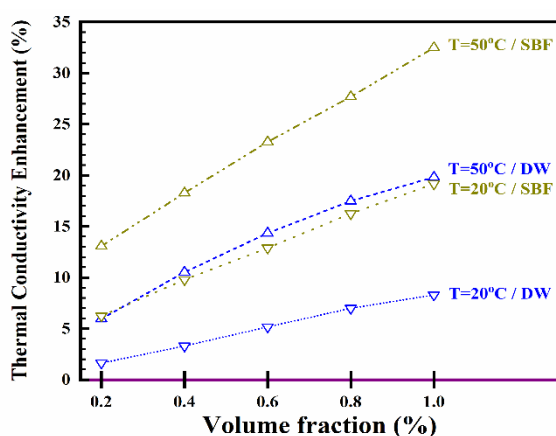
(الف)



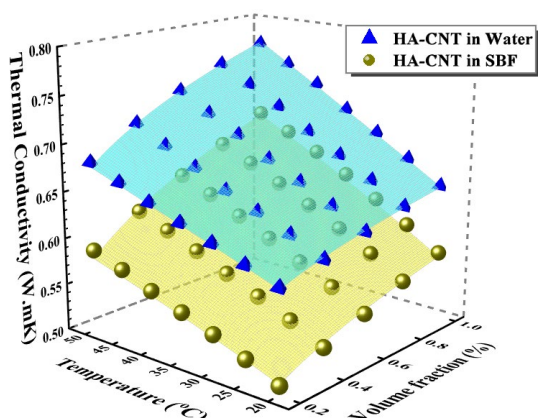
(ب)

شکل ۳. تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی در بزرگنمایی (الف) ۱۵ و (ب) ۱۲۰ هزار برابر

حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن نشان داده شده است. نتایج شکل ۷ نشان می‌دهد که درصد افزایش هدایت حرارتی نانوسیال چندسازه‌ای پایه غیریابی با ورود ماده چندسازه‌ای در سیال پایه آن (نانوسیال SBF) در مقایسه با درصد افزایش هدایت حرارتی نانوسیال چندسازه‌ای پایه آبی بیشتر است. درواقع، افزودن نانولوله‌های کربنی به نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت-مایع شبیه‌ساز بدن، در مقایسه با افزودن نانولوله‌های کربنی به نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت-آب، اثر بیشتری بر درصد افزایش هدایت حرارتی داشته است.



شکل ۷. مقایسه درصد افزایش هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن

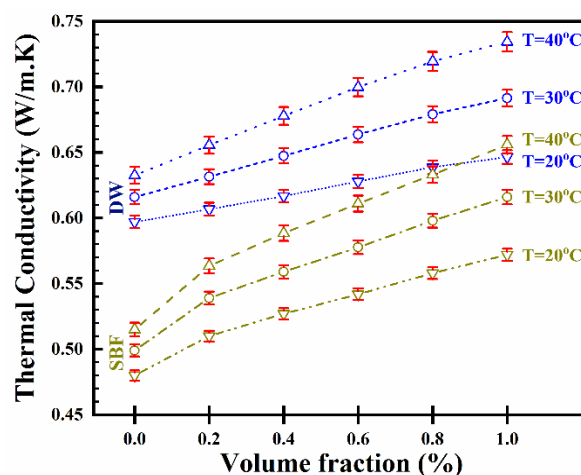


شکل ۸. مقایسه سه‌بعدی هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن

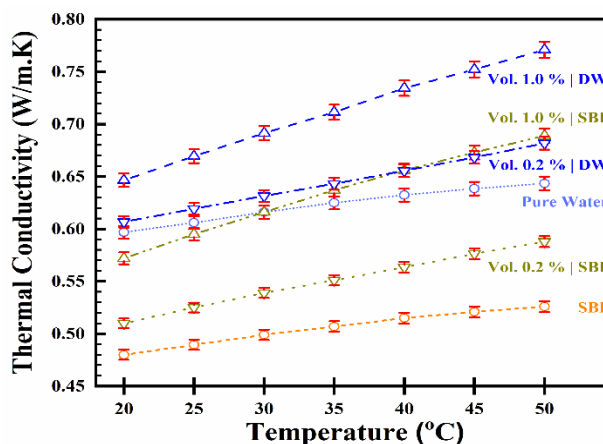
۴- نتیجه‌گیری

- (۱) نتایج آزمون XRD تأییدکننده شکل‌گیری هیدروکسی‌آپاتیت در فرایند سنتز از استخوان گاو بود.
- (۲) نتایج مشاهدات SEM تأییدکننده نانو بودن ذرات

حجمی، هدایت حرارتی افزایش می‌یابد؛ درضمن هدایت حرارتی در نمونه نانوسیال‌های پایه آبی بیشتر از نانوسیال‌های پایه غیریابی است. علت تأثیر بیشتر دما بر افزایش رسانایی نانوسیال‌های چندسازه‌ای با کسر حجمی بالاتر، می‌تواند به سبب افزایش برخورد بین ذرات جامد نانو (حرکت براونی) در دماهای بالاتر و کسر حجمی بیشتر ذرات باشد [۲۴]. نتیجه اینکه افزایش دما یا کسر حجمی، در افزایش هدایت حرارتی نانوسیال‌ها، روند مشابهی را (به دلیل همسان نبودن شیب افزایشی) نشان نمی‌دهد.



شکل ۵. مقایسه هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن در برابر کسر حجمی برای دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس



شکل ۶. مقایسه هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن در برابر دما برای کسر حجمی‌های ۰/۲ و ۱ درصد

در شکل ۷، مقایسه درصد افزایش هدایت حرارتی چندسازه در دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن با افزایش کسر حجمی ماده چندسازه‌ای و در شکل ۸، مقایسه سه‌بعدی هدایت

- Sustainable Energy Reviews*, Vol. 75, (2017), 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.010>
2. Chakraborty, S., Panigrahi, P. K., "Stability of nanofluid: A review", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 174, (2020), 115259. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>
 3. Sheikholeslami, M., Rokni, H. B., "Simulation of nanofluid heat transfer in presence of magnetic field: A review", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 115, Part B, (2017), 1203-1233. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.108>
 4. Bakthavatchalam, B., Habib, K., Saidur, R., Saha, B. B., Irshad, K., "Comprehensive study on nanofluid and ionanofluid for heat transfer enhancement: A review on current and future perspective", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 305, (2020), 112787. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112787>
 5. Tawfik M. M., "Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 75, (2017), 1239-1253. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.111>
 6. Kumar, S., Hassan, S. B., Sharma, K. V., Baheta, A., "Heat transfer coefficients investigation for TiO₂ based nanofluids", *International Journal of Engineering*, Vol. 32, No. 10, (2019), 1491-1496. <https://doi.org/10.5829/IJE.2019.32.10A.19>
 7. Sidik, N. A., Yazid, M. N., Samion, S., "A review on the use of carbon nanotubes nanofluid for energy harvesting system", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 111, (2017), 782-794. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.04.047>
 8. Dey, D., Kumar, P., Samantaray, S., "A review of nanofluid preparation, stability, and thermo-physical properties", *Heat Transfer—Asian Research*, Vol. 46, No. 8, (2017), 1413-1442. <https://doi.org/10.1002/hjt.21282>
 9. Borode, A. O., Ahmed, N. A., Olubambi, P. A., "A review of heat transfer application of carbon-based nanofluid in heat exchangers", *Nano-Structures & Nano-Objects*, Vol. 20, (2019), 100394. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100394>
 10. Salman, S., Talib, A. A., Saadon, S., Sultan, M. H., "Hybrid nanofluid flow and heat transfer over backward and forward steps: A review", *Powder Technology*, Vol. 363, (2020), 448-472. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.12.038>
 11. Bhattacharya, M., Seong, W. J., "Carbon nanotube-based materials—Preparation, biocompatibility, and applications in dentistry", *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, (2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815886-9.00003-6>
 12. Janković, A., Eraković, S., Mitrić, M., Matić, I. Z., Jurančić, Z. D., Tsui, G. C., Tang, C. Y., Mišković-Stanković, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., "Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 624, (2015), 148-157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.078>
 13. Park, J. E., Jang, Y. S., Bae, T. S., Lee, M. H., "Biocompatibility characteristics of titanium coated with multi walled carbon nanotubes—hydroxyapatite nanocomposites", *Materials*, Vol. 12, No. 2, (2019), 224. <https://doi.org/10.3390/ma12020224>
 14. Khalili, A., Naeimi, F., Fakhrizadeh, A., "Electrodeposited hydroxyapatite/graphene oxide/zirconia oxide composite coatings: Characterization and antibacterial activity", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 4, (2020), 8-14. <https://doi.org/10.30501/ACP.2020.233349.1037>
 15. Hadidi, M., "Evaluation of corrosion resistance of electrophoretic-deposited HA-Cu and HA-CuO nanocomposite coatings on Ti6Al4V", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 1, (2016), 55-60. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70324>
 16. Jaafar, A., Hecker, C., Árki, P., Joseph, Y., "Sol-gel derived hydroxyapatite coatings for titanium implants: A review", *Bioengineering*, Vol. 7, No. 4, (2020), 127. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7040127>
 17. Kaur, S., Bala, N., Khosla, C., "Characterization of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel by sol-gel technique", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 55, No. 3, (2019), 357-366. <https://doi.org/10.3103/S1068375519030104>
 18. Lim, H. P., Park, S. W., Yun, K. D., Park, C., Ji, M. K., Oh, G. J., Lee, J. T., Lee, K., "Hydroxyapatite coating on TiO₂ nanotube by sol-gel method for implant applications", *Journal of Nanoscience*

هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده و نیز تأییدی بر پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ای از هیدروکسی‌آپاتیت پس از آسیاکاری مکانیکی بود.

۳) برای هر دو سیال آب و مایع شبیه‌ساز بدن، با افزایش درصد ماده چندسازه‌ای هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی و نیز افزایش دما، رسانایی حرارتی نانوسیال‌ها افزایش یافت.

۴) نتایج اندازه‌گیری رسانایی حرارتی، نشان‌دهنده بالاتر بودن درصد افزایش هدایت حرارتی نانوسیال‌های چندسازه‌ای بر پایه مایع شبیه‌ساز بدن در مقایسه با نانوسیال‌های چندسازه‌ای بر پایه آب بود.

۵) بالاترین درصد افزایش رسانایی حرارتی (۳۲ درصد) متعلق به نانوسیال بر پایه مایع شبیه‌ساز بدن با ۱ درصد حجمی ماده چندسازه‌ای هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس بود؛ در حالی که در شرایط مشابه، درصد افزایش رسانایی حرارتی برای نانوسیال بر پایه آب، ۲۰ درصد بود.

۶) افزودن نانولوله‌های کربنی به نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت در مایع شبیه‌ساز بدن تأثیر بیشتری در افزایش هدایت حرارتی نسبت به نانوسیال هیدروکسی‌آپاتیت در آب داشت.

۷) باتوجه به محدوده هدایت حرارتی عاج دندان که ۰/۳۶ تا ۰/۸۸ وات بر متر-کلوین می‌باشد، محدوده دمایی مجاز برای پوشش دندان‌های هیدروکسی‌آپاتیت/نانولوله‌های کربنی جهت جلوگیری از احساس درد حرارتی دندان‌های هر دما در محدوده ۰/۵۰ تا ۰/۸۰ وات بر متر-کلوین مشخص شد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت آزمایشگاه معدن و متالورژی، در دانشگاه یزد و پژوهشکده مواد پیشرفته، در دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

1. Ganvir, R. B., Walke, P. V., Kriplani, V. M., "Heat transfer characteristics in nanofluid—A review", *Renewable and*

24. Malekahmadi, O., Kalantar, M., Nouri-Khezrabad, M., "Effect of carbon nanotubes on the thermal conductivity enhancement of synthesized hydroxyapatite filled with water for dental applications: experimental characterization and numerical study", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 144, No. 6, (2021), 2109-2126. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10593-w>
25. Li, Y., Moradi, I., Kalantar, M., Babadi, E., Malekahmadi, O., Mosavi, A., "Synthesis of new dihybrid nanofluid of TiO₂/MWCNT in water-ethylene glycol to improve mixture thermal performance: Preparation, characterization, and a novel correlation via ANN based on orthogonal distance regression algorithm", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 144, No. 6, (2021), 2587-2603. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10392-9>
26. Du, C., Nguyen, Q., Malekahmadi, O., Mardani, A., Jokar, Z., Babadi, E., D'Orazio, A., Karimipour, A., Li, Z., Bach, Q. V., "Thermal conductivity enhancement of nanofluid by adding multiwalled carbon nanotubes: Characterization and numerical modeling patterns", *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, (2020). <https://doi.org/10.1002/mma.6466>
27. Esmailkhanian, A., Sharifianjazi, F., Abouchenari, A., Rouhani, A., Parvin, N., Irani, M., "Synthesis and characterization of natural nano-hydroxyapatite derived from turkey femur-bone waste", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 189, No. 3, (2019), 919-932. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03046-6>
19. Catauro, M., Barrino, F., Blanco, I., Piccolella, S., Pacifico, S., "Use of the sol-gel method for the preparation of coatings of titanium substrates with hydroxyapatite for biomedical application", *Coatings*, Vol. 10, No. 3, (2020), 203. <https://doi.org/10.3390/coatings10030203>
20. Ansari, Z., Kalantar, M., Kharaziha, M., Ambrosio, L., Raucci, M. G., "Polycaprolactone/fluoride substituted-hydroxyapatite (PCL/FHA) nanocomposite coatings prepared by in-situ sol-gel process for dental implant applications", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147, (2020), 105873. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105873>
21. Park, J. E., Jang, Y. S., Bae, T. S., Lee, M. H., "Multi-walled carbon nanotube coating on alkali treated TiO₂ nanotubes surface for improvement of biocompatibility", *Coatings*, Vol. 8, No. 5, (2018), 159. <https://doi.org/10.3390/coatings8050159>
22. Bazli, L., Siavashi, M., Shiravi, A., "A review of carbon nanotube/TiO₂ composite prepared via sol-gel method", *Journal of Composites and Compounds*, Vol. 1, No. 1, (2019), 1-9. <https://doi.org/10.29252/jcc.1.1.1>
23. Ansari, Z., Kalantar, M., Soriente, A., Fasolino, I., Kharaziha, M., Ambrosio, L., Raucci, M. G., "In-situ synthesis and characterization of chitosan/hydroxyapatite nanocomposite coatings to improve the bioactive properties of Ti6Al4V substrates", *Materials*, Vol. 13, No. 17, (2020), 3772. <https://doi.org/10.3390/ma13173772>

CONTENTS

Effect of Precursor Concentration on the Microstructure of Aluminum Oxide Coating Made through the Solution Precursor Plasma Spray Process Amir Kebriyaei, Mohammad Reza Rahimpour, Mansour Razavi, Atabak Alizadeh Herfati	1-12
Investigation of the Microstructure and Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ Composites Siamak Alipour, Mohammad Maleki Shahraki, Javad Kolivandzadeh	13-22
Mechanism of Strontium Adsorption on Nanostructured Hydroxyapatite in an Aqueous Solution Fateme Asjadi, Amir Hossein Rahmani, Fateme Hadi	23-34
An Overview of Different Types of Self-Healing Concrete Construction Methods Setareh Mehravar, Mojgan Heydari, Hossein Nouranian	35-53
Evaluation of the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on MDR Bacteria In Vitro and Male Wistar Rats Liver In Vivo Rozita Hosein Abbasi, Ali Noori, Monir Douli	55-68
Synthesis of Porous Nickel Foam Based on Electroless Plating on Polymeric Substrate and Electrodeposition Masoom Zafardoagoo, Sayed Khatiboleslam Sadrezaad	69-79
Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Powders Synthesized by Solution Combustion Method as the Lithium-Ion Batteries Cathode Material Maedeh Karami, Seyed Morteza Masoudpanah, Hamid Reza Rezaei	81-93
Hydroxyapatite Bioceramic Heat Transfer Comparison in Water and Simulated Body Fluid after Addition of Carbon Nanotube Omid Malekahmadi, Mahdi Kalantar, Mohsen Nouri Khezrabad	95-105

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

A. R. Khavandi

Iran university Science and Technology, Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesarakhi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

S. Hesarakhi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL ADVISORY BOARD

F. S. Torknik

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

PAGE MAKER

F. Hajizadeh

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

Journal of **Advanced Materials and Technologies (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)**

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

Tel: (+9826)36280040-49 (Ext 381), Fax: (+9826)36201888

Materials and Energy Research Center (MERC)

- | | |
|--|---------------|
| Effect of Precursor Concentration on the Microstructure of Aluminum Oxide Coating Made through the Solution Precursor Plasma Spray Process
Amir Kebriyaei, Mohammad Reza Rahimipour, Mansour Razavi, Atabak Alizadeh Herfati | 1-12 |
| Investigation of the Microstructure and Dielectric Properties of Polyvinyl Alcohol-CaCu₃Ti₄O₁₂ Composites
Siamak Alipour, Mohammad Maleki Shahraki, Javad Kolivandzadeh | 13-22 |
| Mechanism of Strontium Adsorption on Nanostructured Hydroxyapatite in an Aqueous Solution
Fatemeh Asjadi, Amir Hossein Rahmani, Fatemeh Hadi | 23-34 |
| An Overview of Different Types of Self-Healing Concrete Construction Methods
Setareh Mehravar, Mojgan Heydari, Hossein Nouranian | 35-53 |
| Evaluation of the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on MDR Bacteria In Vitro and Male Wistar Rats Liver In Vivo
Rozita Hosein Abbasi, Ali Noori, Monir Doudi | 55-68 |
| Synthesis of Porous Nickel Foam Based on Electroless Plating on Polymeric Substrate and Electrodeposition
Masoomeh Zafardoagoo, Sayed Khatiboleslam Sadrnezhaad | 69-79 |
| Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Powders Synthesized by Solution Combustion Method as the Lithium-Ion Batteries Cathode Material
Maedeh Karami, Seyed Morteza Masoudpanah, Hamid Reza Rezaei | 81-93 |
| Hydroxyapatite Bioceramic Heat Transfer Comparison in Water and Simulated Body Fluid after Addition of Carbon Nanotube
Omid Malekahmadi, Mahdi Kalantar, Mohsen Nouri Khezrabad | 95-105 |