



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۱۱، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

- ۱-۱۲ سنتز آلفا-تری کلسیم فسفات و بررسی خصوصیات سیمان تک جزئی حاصل از آن
رحیم جهاننیده، علی اصغر بهنام قادر، سعید حصارکی
- ۱۳-۲۶ بررسی ساخت شیشه با استفاده از نفیلین سینیت فراوری شده کلیر، ایران
آیدا فایقی نیا
- ۲۷-۴۳ پوشش نانوکامپوزیتی چندجزئی منعطف برای جذب مؤثر امواج الکترومغناطیسی
علی رشیدی، غلامرضا کیانی، ایوب کریم زاد قویدل، مهسا مهدوی نیا
- ۴۵-۵۶ رسوب نشانی شیمیایی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل بر سطح توری فولاد زنگ نزن
به منظور کاربرد در ابرخازن ها
فرنوش فراهانی، علیرضا فضلعلی، مهدی کزازی
- ۵۷-۶۹ ساخت و مشخصه یابی هیدروژل های نانوکامپوزیتی ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی
به منظور استفاده در حوزه زیست پزشکی
شادی مشیدی، حسین سرپولکی، علیرضا خاوندی
- ۷۱-۸۷ هیدروژل تزریقی حساس به دما (کیتوسان/ژلاتین/بتا-گلیسرول فسفات) بهینه شده با
نانوکامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن کربوکسیله/ژلاتین حاوی سلول های بنیادی در
مهندسی بافت قلب
مریم کاظمی، فراز چوگان، علی حسین رضایان، روح الله مهدی نواز اقدام، سیدحسین احمدی تفتی

نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته

مدیرمسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

سردبیر

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
علی‌اصغر 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، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	نادر نظافتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران	محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، 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 حاجی‌زاده

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روح‌الله چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت و سقم داده‌ها و نتیجه‌گیری‌های مقالات منتشرشده در نشریه مواد و فناوری‌های 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 فناوری‌های 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: ۰۲۶(۳۶۲۰۱۸۸۸)

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۲ سنتز آلفا-تری کلسیم فسفات و بررسی خصوصیات سیمان تک جزئی حاصل از آن
رحیم جهان‌دیده، علی‌اصغر بهنام‌قادر، سعید حصارکی
- ۱۳-۲۶ بررسی ساخت شیشه با استفاده از نفلین سینیت فراوری شده کلیر، ایران
آیدا فایقی‌نیا
- ۲۷-۴۳ پوشش نانوکامپوزیتی چندجزیی منعطف برای جذب مؤثر امواج الکترومغناطیسی
علی رشیدی، غلامرضا کیانی، ایوب کریم‌زاد قویدل، مهسا مهدوی‌نیا
- ۴۵-۵۶ رسوب‌نشانی شیمیایی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل بر سطح توری فولاد زنگ‌نزن
به منظور کاربرد در ابرخازن‌ها
فرنوش فراهانی، علیرضا فضلعلی، مهدی کنازی
- ۵۷-۶۹ ساخت و مشخصه‌یابی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی
به منظور استفاده در حوزه زیست‌پزشکی
شادی مشیدی، حسین سرپولکی، علیرضا خاوندی
- ۷۱-۸۷ هیدروژل تزریقی حساس به دما (کیتوسان/ژلاتین/بتا-گلیسرول فسفات) بهینه‌شده با
نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/نانولوله کربن کربوکسیله/ژلاتین حاوی سلول‌های بنیادی در
مهندسی بافت قلب
مریم کاظمی، فراز چوگان، علی‌حسین رضایان، روح‌الله مهدی‌نواز اقدام، سیدحسین احمدی تفتی



Synthesis and Characterization of Alpha-Tricalcium Phosphate and Its Single-Component Cement

Rahim Jahandideh ¹, AliAsghar Behnamghader ^{2*}, Saeed Hesarak ³

¹ Ph. D. Candidate, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz, Iran

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

³ Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz, Iran

*Corresponding Author's Email: a-behnamghader@merc.ac.ir (A. A. Behnamghader)

Paper History:

Received: 2021-06-30

Revised in revised form: 2021-08-26

Scientific Accepted: 2022-09-14

Keywords:

Alpha-Tricalcium Phosphate,
Synthesis,
Cement,
Calcium Deficiency Hydroxyapatite

Abstract Alpha-tricalcium phosphate can be used as a powder component in the preparation process of calcium phosphate cements in hard tissue applications. In this study, the mentioned powder was synthesized through chemical precipitation method using calcium nitrate and diammonium hydrogen phosphate as the raw materials. The resulting powder was heat-treated at 1250 °C and quenched at the ambient temperature. The results of X-Ray Diffraction (XRD) analysis and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy confirmed the formation of crystalline Alpha-tricalcium phosphate phase and presence of P-O chemical groups, respectively. The Single-component cement was prepared using Alpha-tricalcium phosphate powder with the liquid phase containing 2.5 % disodium hydrogen phosphate. The resulting cement sample had an initial setting time of 17 ± 1 minute and the compressive strength of 21 ± 2 MPa. The XRD and FTIR experiments revealed the formation of a great amount of calcium deficient hydroxyapatite as the resulting cement product. According to the findings, the cement setting occurred through the hydrolysis of Alpha-tricalcium phosphate powders and the formation of calcium deficient hydroxyapatite nanoflakes of approximately 500 nm in length. Finally, the cement acellular bioactivity experiment confirmed that the hydroxyapatite was formed on the outer surface of the cement during 14 days of immersion in the simulated body fluid.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.293011.1179>

URL: https://www.jamt.ir/article_158197.html

1. INTRODUCTION

One of the main reasons why calcium phosphates are used as the bone fillers and substitutes is to obtain a bone-like mineral composition and chemical affinity. Hydroxyapatite is an important mineral component in hard tissues such as teeth and bone. The synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications usually requires high temperatures. For this reason, the produced apatite is very crystalline and insoluble at physiological pH [1]. One solution to this problem is to use formulations that react at the room temperature to produce Calcium Deficient Hydroxyapatite (CDHA) products. Of note, α -TCP is an unstable phase under 1100 °C that dissolves in water or phosphate solutions and then precipitates as CDHA, which is known as a stable component compared to α -TCP. The CDHA formation at the room temperature allows it to be set by forming a network of entangled crystals [2, 3]. This property, along with other advantageous characteristics such as biocompatibility, workability, injectability, bioactivity, and resorbability, has made α -TCP cement a bone replacement material for hard tissue engineering [4]. Resorbability is considered a desirable characteristic of implantable materials. Calcium phosphate cements show low resorption in both passive and active methods. Passive resorption depends on the chemical

composition, porosity, and crystallinity of the hardened cement as well as the pH of cement surface and surrounding tissues interface [5]. Upon controlling the α -TCP characteristics using the synthesis method, its resorption rate can be improved. Different methods were used to prepare α -TCP powder, most of which are based on a solid-state reaction [3]. In this study, monophasic α -TCP powder was synthesized through the chemical precipitation-heat treatment process at low temperatures. The powder was then used to prepare the single-component α -TCP cement. The synthesis and physicochemical properties as well as the bioactivity of the cement were reported in this paper.

2. MATERIALS AND METHODS

In the first step, the α -TCP powder was synthesized using the chemical precipitation heat treatment method, as shown in Figure 1. Then, the single-component cement was prepared using the synthesized α -TCP powder with the liquid phase containing 2.5 % Na_2HPO_4 . The cement was prepared by mixing the powder phase with the liquid phase at the P/L ratio of 2 g/ml to form a homogeneous paste. The phase composition and microstructure of the synthesized powder and its hydrated cement were analyzed through XRD, FTIR, and FE-SEM analyses. The setting times of



the cement were assessed using the Gillmore needles (ASTM C266-89) [6]. The porosity of the cement was measured using Archimedes' principle [7], and the compressive strength of the cylindrical cement sample was tested according to the ASTM standard F451 using a universal testing machine. Kokubo method [8] was

employed to investigate the in-vitro bioactivity via cement immersion in Simulated Body Fluid (SBF). The washout of the disc-shaped cement was determined by measuring the weight loss in a dynamic water environment [9].

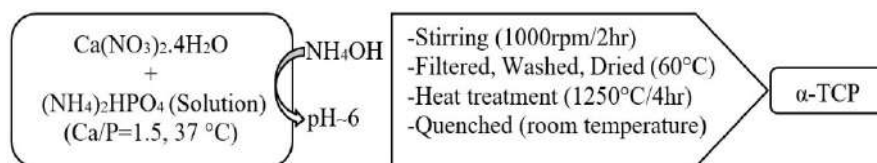


Figure 1. Synthesis flowchart of α -TCP powder

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2a illustrates the XRD pattern of the synthesized powder, thus confirming the formation of the monophasic α -TCP. The X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) experiments done on the cement confirmed the formation of high amounts of Calcium Deficient Hydroxyapatite (CDHA) (Figure 2b), indicating the conversion of α -TCP to CDHA. However, the peak related to the α -TCP powder was almost observed mainly due to the fact that the hydrolysis reaction was not complete, and a certain percentage of the remaining unhydrolyzed α -TCP was identified in the cement. This is completely natural from the point of view of the dissolution chemistry of raw materials, as reported by other researches [4]. The XRD pattern of the cement after 14 days of immersion in the

SBF confirmed the formation of HA on the cement surface (Figure 2c). The intensity of the apatite peaks increased followed by their immersion in the SBF, compared to the apatite formed during the cement setting, thus confirming the re-formation of apatite on the cement surface during immersion in the SBF solution. Since the surface of the cement immersed in the SBF is covered by HA, the peaks corresponding to the remaining α -TCP powder cannot be; instead, HA can be observed as the dominant phase on the surface of the cement. Ginebra et al. also reported the complete conversion of α -TCP peaks to CDHA for the same cement mixture after 15 days of immersion in Ringer's solution [10]. It should be noted that the FTIR analysis also confirmed the phases identified by XRD among the chemical functional groups related to each phase.

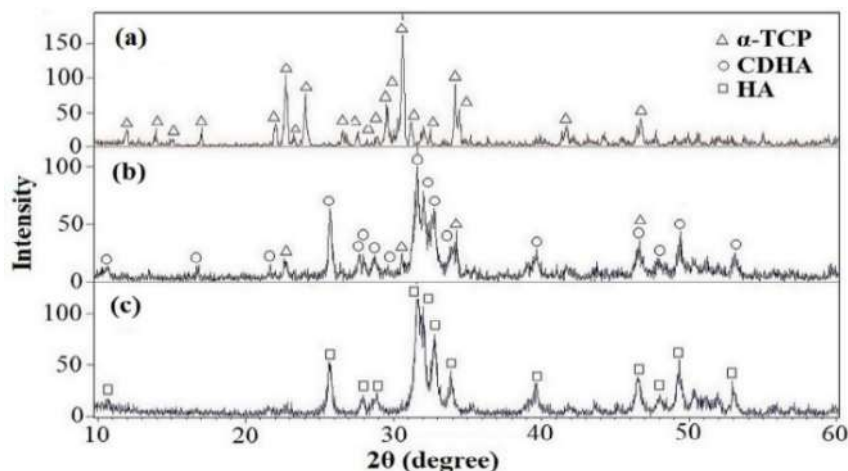


Figure 2. XRD patterns: α -TCP powder (a), cement (b), and cement after immersion in SBF (c)

The initial and final setting times of the cement sample were measured as 17 ± 1 and 35 ± 2 minutes, respectively, and its porosity percentage was calculated as 39.7 % according to the Archimedes' principle. The compressive strength of the cement sample was 21 ± 2 MPa. The cross-section surface morphology was investigated using FE-SEM observations (Figures 3a and 3b). The resulting cement product was found to be formed as the flake-like nanocrystals on the non-hydrolyzed α -TCP powder. According to the XRD experiments (Figure 2c) and results from the chemical cementation process, the nature of these flake-like nanocrystals was CDHA. In the set cement sample, the micrometer porosities with the size of about 2-4 μm were found in the region between particles. The setting

of the cement through the hydrolysis of α -TCP powders could result in the formation of CDHA nanoflakes of approximately 500 nm in length. The FE-SEM images of the cement after immersion in the SBF solution confirmed the presence of a biomimetic coating with a granular structure at low magnification (5 kx) and flake-like nanocrystals at high magnification (25 kx) (Figure 3c and 3d). The washout rate of the cement was measured by its weight loss after 3, 7, 14, and 21 days of immersion in the SBF. The cement maintained its cohesion and geometric dimensions without any significant physical degradation. The minor assessed washout could be correlated to the ion dissolution and release.

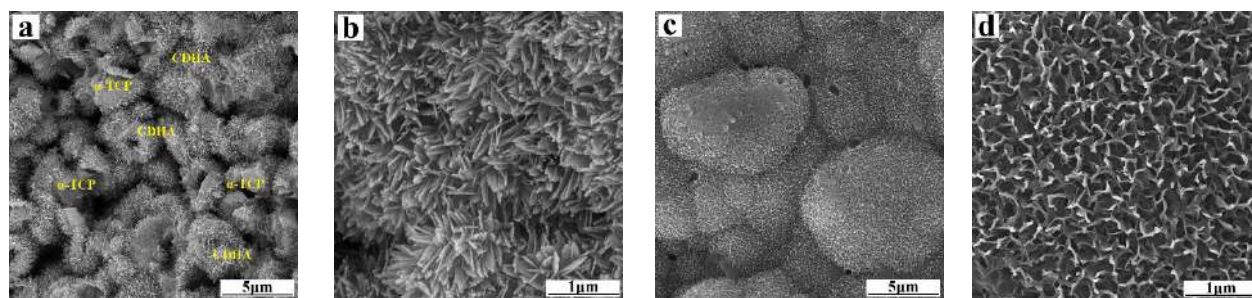


Figure 3. FE-SEM images of cement (a, b: before and c, d after immersion in SBF)

4. CONCLUSION

The method used in the chemical synthesis made it possible to obtain the α -TCP compound at a lower temperature and higher phase purity than those in other conventional itineraries. The single-component cement was prepared using synthesized α -TCP with a liquid phase containing 2.5 % Na_2HPO_4 . The XRD and FTIR experiments done on the cement sample confirmed the formation of great amounts of CDHA through the cementation process. Based on the porosity and mechanical strength values as well as the results from acellular bioactivity and washout experiments, it can be concluded that the single-component α -TCP cement prepared in this research work can be considered a suitable candidate for further cellular in-vitro experiment and in-vivo animal model trial.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This research paper is part of a student thesis in Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz, Iran. We hereby thank all the colleagues of the organisation who helped us in carrying out this research work.

REFERENCES

- Almirall, A., Larrecq, G., Delgado, J. A., Martinez, S., Planell, J. A., Ginebra M. P., "Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of an α -TCP paste", *Biomaterials*, Vol. 25, No. 17, (2004), 3671-3680. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.066>
- Hideki, M., Takafumi, K., "The hydration of α -tricalcium phosphate", *Journal of the Ceramic Association*, Vol. 84, No. 968, (1976), 209-213. https://doi.org/10.2109/jcersj.1950.84.968_209
- Carrodeguas, R. G., De Aza, S., " α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, No. 10, (2011), 3536-3546. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
- Dorozhkin, S. V., "Self-setting calcium orthophosphate formulations", *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 4, No. 4, (2013), 209-311. <https://doi.org/10.3390/jfb4040209>
- LeGeros, R. Z., Parsons, J. R., Daculsi, G., Driessens, F., Lee, D., Liu, S. T., Metsger, S., Peterson, D., Walker, M., "Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics", *Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior*, Vol. 523, No. 1, (1988), 268-271. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1988.tb38519.x>
- American Society for Testing and Material (ASTM), "ASTM C266-89 A: Standard test method for time of setting of hydraulic-cement paste by gillmore needles", West Conshohocken, PA, (2004). Available at: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C266-04.htm>
- Xie, Y., Liu, J., Cai, Sh., Bao, X., Li, Q., Xu, G., "Setting characteristics and high compressive strength of an anti-washout, injectable calcium phosphate cement combined with thermosensitive hydrogel", *Materials*, Vol. 13, No. 24, (2020), 5779. <https://doi.org/10.3390/ma13245779>
- Kokubo, T., Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, Vol. 27, No. 15, (2006), 2907-2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- Chen, F., Song, Z., Liu, Ch., "Fast setting and anti-washout injectable calcium-magnesium phosphate cement for minimally invasive treatment of bone defects", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 3, No. 47, (2015), 9173-9181. <https://doi.org/10.1039/c5tb01453k>
- Ginebra, M. P., Fernandez, E., De Maeyer, E. A. P., Verbeeck, R. M. H., Boltong, M. G., Ginebra, J., Driessens, F. C. M., Planell, J. A., "Setting reaction and hardening of an apatitic calcium phosphate cement", *Journal of Dental Research*, Vol. 76, No. 4, (1997), 905-912. <https://doi.org/10.1177/00220345970760041201>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز آلفا-تری کلسیم فسفات و بررسی خصوصیات سیمان تک جزئی حاصل از آن

رحیم جهاننیده^۱، علی اصغر بهنام قادر^{۲*}، سعید حصارکی^۳

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشگاه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

^۲ دانشیار، پژوهشگاه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

^۳ استاد، پژوهشگاه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۰۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

آلفا-تری کلسیم فسفات،

سنتز،

سیمان،

هیدروکسی آپاتیت با کمبود کلسیم

چکیده آلفا-تری کلسیم فسفات، به عنوان جزء پودری در فرآیند تهیه سیمان‌های کلسیم فسفاتی جهت بازسازی بافت سخت استفاده می‌شود. در این تحقیق، پودر مذکور از مواد اولیه نیترات کلسیم و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات به روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز شد. پودر حاصل در ۱۲۵۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و در دمای محیط به سرعت سرد شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) پودر سنتز شده، تشکیل فاز آلفا-تری کلسیم فسفات بلوری و وجود گروه‌های شیمیایی P-O را تأیید کرد. سیمان تک جزئی با استفاده از پودر آلفا-تری کلسیم فسفات و فاز مایع حاوی ۲/۵ درصد دی‌سدیم هیدروژن فسفات تهیه شد. سیمان حاصل با زمان گیرش اولیه 1 ± 17 دقیقه، دارای استحکام فشاری 2 ± 21 مگاپاسکال بود. آزمایش‌های XRD و FTIR تشکیل مقدار زیادی هیدروکسی آپاتیت با کمبود کلسیم را به عنوان محصول سیمان تأیید کرد. طبق یافته‌ها، گیرش سیمان از طریق آب‌کافت پودرهای آلفا-تری کلسیم فسفات و تشکیل نانوفلس‌های هیدروکسی آپاتیت با کمبود کلسیم به طول تقریبی ۵۰۰ نانومتر اتفاق افتاده است. آزمایش زیست‌فعال، تشکیل هیدروکسی آپاتیت در سطح خارجی سیمان را طی ۱۴ روز غوطه‌وری در مایع شبیه‌سازی شده بدن، نشان داد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.293011.1179> URL: https://www.jamt.ir/article_158197.html

۱- مقدمه

دستیابی به ترکیب معدنی که تمایل شیمیایی آن مشابه با استخوان باشد، یکی از دلایل استفاده از کلسیم فسفات‌ها به عنوان مواد پرکننده و جایگزین استخوان است. در میان کلسیم فسفات‌ها، هیدروکسی آپاتیت^۱ (HA) به دلیل شباهت استوکیومتری و ساختاری آن به استخوان، بیشتر از همه، مورد مطالعه قرار گرفته است. معمولاً برای تولید HA با کاربردهای

زیست‌شیمیایی^۲، به دمای بالا نیاز است و آپاتیت تولید شده بس‌بلور^۳ و در pH کاراندام‌شناختی^۴ نامحلول است [۱]. فرمول‌بندی‌هایی که در دمای اتاق واکنش گیرش دارند و محصول براشیت^۵ (DCPD) یا هیدروکسی آپاتیت با کمبود کلسیم^۶ (CDHA) تولید می‌کنند، اولین بار توسط براون و چاو^۷ گزارش شدند [۲]. واکنش گیرش می‌تواند در اثر فعل و انفعالات اسید و بازی مواد کلسیم فسفاتی و یا آب‌پوشی^۸ تنها یک فاز

^۱ Hydroxyapatite

^۲ Biochemical

^۳ Polycrystal

^۴ Physiological

^۵ Dicalcium Phosphate Dihydrate

^۶ Calcium Deficient Hydroxyapatite

^۷ Brown & Chow

^۸ Hydration

*عهده دار مکاتبات: علی اصغر بهنام قادر

نشانی: ایران، البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۳۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: a-behnamghader@merc.ac.ir

به وسیله فضاهای بین بلورک های درون کلوخه ها ایجاد می شود [۹]. سیمان با محصول CDHA به واسطه ترکیب شیمیایی و داشتن تخلخل دارای قابلیت باز جذب بهتری است [۷ و ۹].

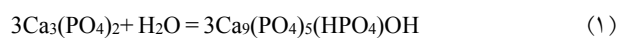
روش های مختلفی برای تهیه پودر α -TCP مورد استفاده قرار می گیرند که اکثر آن ها بر پایه واکنش حالت جامد [۴ و ۱۰]. روش سنتز به کار رفته در این تحقیق، ارزان، آسان و بدون نیاز به تجهیزات پیچیده است که در زمان و دمای عملیات حرارتی پایین تری در مقایسه با روش های حالت جامد انجام می شود. با این روش می توان پودر α -TCP تک فاز تهیه کرد. در این تحقیق α -TCP تک فاز تهیه شده، به عنوان فاز پودری سیمان تک جزئی استفاده شد و خصوصیات شیمی فیزیکی و زیست فعالی سیمان مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه پودر α -TCP

از روش رسوب دهی شیمیایی- عملیات حرارتی برای تهیه پودر α -TCP استفاده شد (شکل ۱). پودر نیترات کلسیم $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ Merck به آرامی به محلول آمونیوم هیدروژن فسفات $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ Merck اضافه و برای تنظیم pH، محلول NH_4OH به محتویات ظرف واکنش افزوده شد و ظرف حاوی مخلوط واکنش دهنده ها به مدت ۲ ساعت روی همزن قرار گرفت. رسوب حاصل با استفاده از صافی^۷ جداسازی، شستشو و خشک شد. پودر خشک شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سلسیوس با نرخ حرارتی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه عملیات حرارتی شد و جهت جلوگیری از تغییرات فازی (تبدیل به β -TCP) به سرعت در دمای اتاق سرد شد. بررسی خصوصیات پودر سنتز شده با آزمون های پراش اشعه ایکس^۸ (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوری^۹ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^{۱۰} (FE-SEM) و طیف سنجی پراکنده انرژی^{۱۱} EDS انجام شد.

اتفاق بیفتد. واکنش آب کافت^۱ آلفا-تری کلسیم فسفات^۲ (α -TCP) $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ مطابق واکنش (۱) است.



α -TCP در زیر دمای ۱۱۰۰ سلسیوس یک فاز ناپایدار است؛ به همین دلیل هنگام قرارگیری در آب یا محلول های فسفاتی، حل شده و به صورت CDHA که کلسیم فسفات پایدارتری است، رسوب می کند. تشکیل CDHA در دمای اتاق اجازه می دهد تا سیمان از طریق ایجاد شبکه بلورهای سوزنی درهم پیچیده گیرش یابد [۳ و ۴]. این خصوصیت به همراه مزایای دیگر مانند زیست سازگاری، کارپذیری، تزریق پذیری، زیست فعالی و قابلیت باز جذب، سیمان های کلسیم فسفاتی α -TCP را به عنوان مواد پرکننده و جایگزین استخوان در زمینه مهندسی بافت مطرح کرده است [۵].

قابلیت باز جذب مواد قابل کاشت مهندسی بافت، ویژگی مطلوبی است. سیمان های α -TCP جزو مواد با قابلیت باز جذب هستند؛ با این وجود در بدن به دلیل وجود بافت استخوانی رشد یافته در اطراف کاشتنی و کاهش نفوذ به آن، میزان باز جذب بسیار کند است [۶]. سیمان های کلسیم فسفاتی در هر دو روش غیرفعال و فعال، باز جذب پایینی دارند. باز جذب غیرفعال، به ترکیب شیمیایی سیمان سخت شده، تخلخل، میزان تبلور و pH فاز میانی بین سطح سیمان و بافت های اطراف آن بستگی دارد [۷]. باز جذب فعال توسط سلول ایجاد می شود؛ فعالیت درشت خوارها^۳ یا استخوان کاه ها^۴ با ایجاد pH حدود ۵/۵، سرعت انحلال سطح سیمان را افزایش می دهد [۸].

با در نظر گرفتن موارد فوق، سیمان های α -TCP می توانند مواد مناسبی برای بازسازی استخوان ها باشند. سیمان های کلسیم فسفاتی به طور ذاتی متخلخل هستند. تخلخل آن ها نانو و میکرومتری است. تشکیل خوشه ها^۵ و کلوخه ها^۶ هنگامی که CDHA در اطراف ذرات α -TCP رسوب می کند، باعث ایجاد تخلخل میکرومتری می شود. از طرف دیگر، تخلخل نانومتری

⁷ Filter

⁸ X-Ray Diffraction

⁹ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

¹⁰ Field Emission Scanning Electron Microscope

¹¹ Energy Dispersive Spectroscopy

¹ Hydrolysis

² Alpha-Tricalcium Phosphate

³ Macrophages

⁴ Osteoclasts

⁵ Clusters

⁶ Agglomerates

زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه سیمانی تهیه شده، براساس استاندارد ASTM⁴ C266-89 و با استفاده از روش سوزن های گیل مور^۵ اندازه گیری شد. این آزمایش سه بار تکرار شد. در این روش، آثار باقی مانده سوزن روی نمونه سیمانی به وسیله سوزن های مخصوص در دوره های متفاوت زمانی ارزیابی و در صورت باقی نماندن اثری از سوزن روی نمونه سیمانی، گیرش تأیید می شود [۱۱].

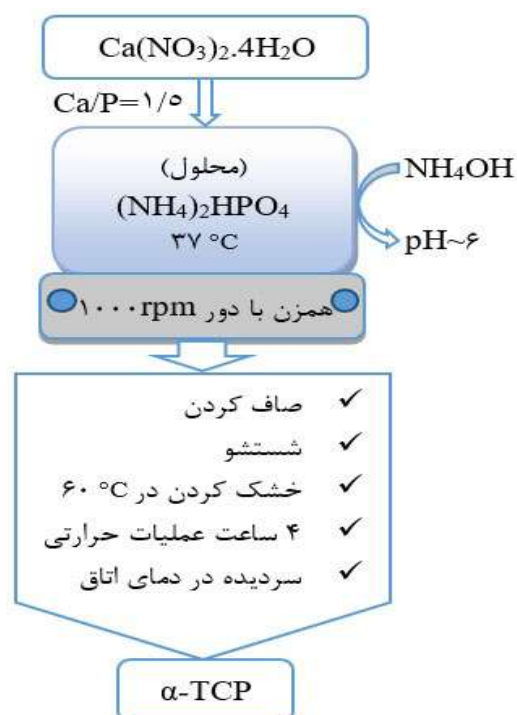
استحکام فشاری نمونه سیمانی تهیه شده براساس استاندارد (استوانه ای به ارتفاع ۱۸ و قطر ۹ میلی متر)، توسط دستگاه اندازه گیری استحکام فشاری با سرعت بارگذاری ۱ میلی متر بر دقیقه اندازه گیری شد. این آزمایش نیز سه بار تکرار شد.

برای ارزیابی زیست فعالی در شرایط آزمایشگاهی، سیمان در SBF غوطه ور شد و در داخل گرم خانه تکانشی^۶ در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۱۴ روز قرار گرفت. محلول SBF هر ۲۴ ساعت تعویض شد. بعد از ۱۴ روز نمونه به آرامی با آب غیر یونیزه شسته و در دمای اتاق خشک شد. ریخت شناسی سطح سیمان بعد از غوطه وری در SBF توسط میکروسکوپ FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت [۱۲].

مقاومت به آب شوئی نمونه سیمانی با اندازه گیری تغییرات کاهش وزن در داخل آب مقطر که هر ۲۴ ساعت عوض می شد، بررسی شد [۱۳]. دیسک سیمانی تهیه شده، قبل و بعد از غوطه وری در آب مقطر با دقت وزن و باتوجه به معادله (۱)، درصد کاهش وزن ($W_L\%$) پس از زمان های غوطه وری ۳، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز محاسبه شد. در این رابطه W_0 وزن اولیه نمونه و W_t وزن نمونه خشک شده بعد از غوطه وری در زمان های ۳، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز است.

$$W_L\% = \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

درصد تخلخل سیمان طبق اصل ارشمیدس محاسبه شد. نمونه سیمانی به مدت ۲ ساعت در تاوَن با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و وزن نمونه خشک شده (W_{dry}) اندازه گیری شد. نمونه سیمانی به مدت ۲۴ ساعت در اتانول



شکل ۱. مراحل سنتز پودر α-TCP به روش رسوب دهی شیمیایی

۲-۲- تهیه سیمان

به منظور تهیه فاز پودری سیمان، پودر α-TCP سنتز شده، به مدت ۴ ساعت آسیاب و از الک ۶۰۰ مش عبور داده شد. فاز مایع با استفاده از محلول Na_2HPO_4 ۲/۵ درصد به عنوان شتاب دهنده گیرش تهیه شد. برای تهیه سیمان، پودر α-TCP و فاز مایع به نسبت $P/L=2$ مخلوط شدند. خمیر حاصل جهت انجام آزمون استحکام فشاری داخل قالب تفلونی استوانه ای شکل به ارتفاع ۱۸ و قطر ۹ میلی متر و نیز برای آزمون های زیست فعالی و مقاومت به آب شوئی به شکل دیسک به قطر ۹ و ارتفاع ۴/۵ میلی متر قالب گیری شد. همه نمونه های حاصل جهت کامل شدن فرایند گیرش به مدت ۲۴ ساعت در داخل تاوَن^۱ با رطوبت ۱۰۰ درصد و دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفتند.

۳-۲- مشخصه یابی

تغییرات فازی و ریخت شناسی^۲ α-TCP سنتز شده و سیمان تهیه شده از α-TCP، قبل و بعد از غوطه وری در مایع شبیه سازی شده بدن^۳ (SBF) توسط آزمون های XRD، FTIR، FE-SEM و EDS بررسی شدند.

⁴ American Society for Testing and Materials

⁵ Gillmore Needles

⁶ Shaker Incubator

¹ Oven

² Morphology

³ Simulated Body Fluid

کامل شدن واکنش گیرش، در الگوی پراش XRD قابل شناسایی است. با این وجود، پیک‌های مربوط به ماده اولیه سیمان (α -TCP) با شدت کمتر قابل مشاهده است که نشان می‌دهد واکنش آب‌کافت کامل نبوده و درصدی از α -TCP واکنش نکرده در محصول سیمان وجود دارد. این امر با نگاهی که شیمی انحلال مواد اولیه دارد، کاملاً طبیعی است و در سایر تحقیقات و محصولات تجاری نیز دیده می‌شود [۵]. شکل (۲-ج) الگوی XRD سیمان بعد از غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. تشکیل فاز هیدروکسی‌آپاتیت در سطح سیمان قابل شناسایی است. همچنین با پوشیده شدن سطح نمونه توسط HA، پیک‌های مربوط به ماده اولیه α -TCP قابل شناسایی نیست و فاز غالب در سطح نمونه سیمانی، HA است.

چین ابرا^۱ و همکارانش تبدیل کامل پیک‌های α -TCP به CDHA را برای ترکیب سیمانی مشابه، پس از ۱۵ روز غوطه‌وری در محلول رینگر^۲ گزارش کردند [۱۵]. گیرش و سفت شدن سیمان مربوط به واکنش هیدراتاسیون α -TCP و ایجاد محصول CDHA است.

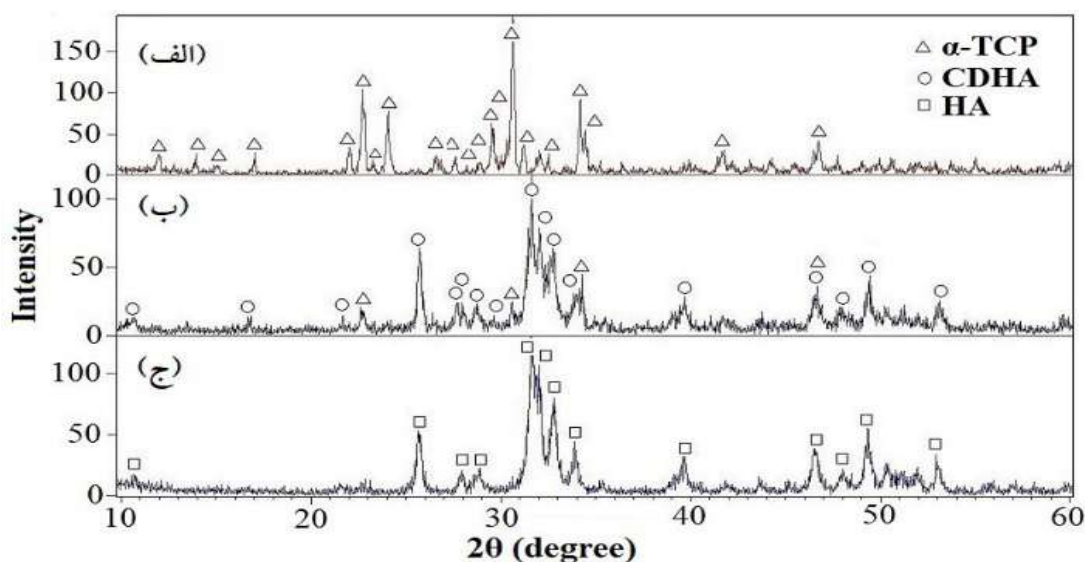
غوطه‌ور شد تا اتانول کاملاً به تخلخل‌ها نفوذ کند. نمونه از اتانول خارج شد و بعد از حذف اتانولی که در سطوح آن بود، وزن نمونه اشباع‌شده (W_{sat}) اندازه‌گیری شد. در مرحله آخر، وزن غوطه‌وری نمونه (W_{susp}) در اتانول توزین شد. تخلخل سیمان با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد [۱۴].

$$\text{Porosity}(\%) = \frac{(W_{sat} - W_{dry})}{(W_{sat} - W_{susp})} \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پراش اشعه ایکس

شکل (۲-الف) الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتز شده را بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. این الگو تنها حضور فاز α -TCP را تأیید می‌کند و با الگوی پراش کارت (۰۳۴۸-۰۰۹) JCPDS مطابقت دارد. پیکی که نشان‌دهنده تشکیل سایر فازهای کلسیم فسفات‌های نظیر HA یا β -TCP باشد (که در اثر تبدیل فازی حین سرد کردن ایجاد می‌شوند)، مشاهده نمی‌شود. شکل (۲-ب) الگوی XRD محصول سیمانی ایجاد شده را نشان می‌دهد. تبدیل α -TCP به CDHA بعد از



شکل ۲. آزمون پراش اشعه ایکس، (الف) پودر α -TCP سنتز شده، (ب) سیمان، (ج) سیمان بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF

اجازه نفوذ سریع مایع از میان این لایه را بدهد. در این مرحله باید لایه CDHA، نازک، ناپیوسته یا نفوذپذیر به انتقال یون باشد. در مرحله دوم وقتی لایه CDHA ضخیم‌تر شد و به‌طور کامل سطح ذرات α -TCP را می‌پوشاند، سرعت نفوذ مایع از لایه

آب‌کافت α -TCP به‌طور عمده توسط دو سازوکار کنترل می‌شود. در مرحله اول، واکنش توسط سطح پودر α -TCP در تماس با مایع کنترل می‌شود و این تا زمانی ادامه دارد که لایه سطحی تشکیل شده CDHA در اطراف ذرات α -TCP اولیه،

² Ringer's Solution

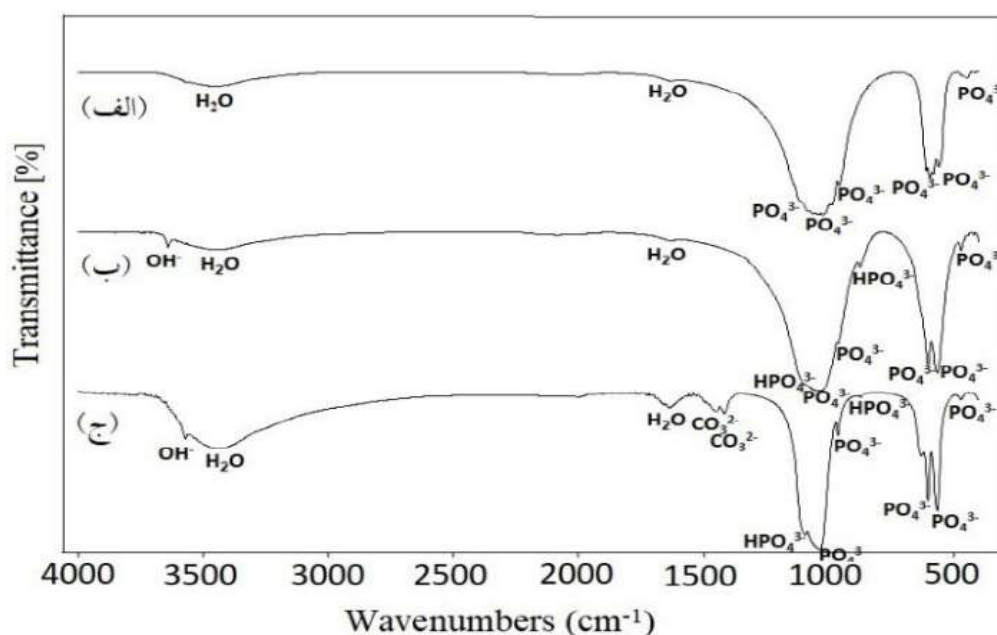
¹ Ginebra

به پیوند غیر هیدروژنی مد کششی OH^- و همچنین مدهای ارتعاشی P-O در محدوده $560-610 \text{ cm}^{-1}$ و $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ تأیید می‌شود [۱۷ و ۱۸]. شکل (۳-ج) طیف FTIR سیمان را بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد. تشکیل فاز هیدروکسی‌آپاتیت کربناته در سطح سیمان قابل شناسایی است. در این طیف نوارهای جذبی مشخصه ساختار HA کربناته از طریق نوارهای جذبی مربوط به کربنات CO_3^{2-} در محدوده $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است. وارد شدن یون کربنات در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت تشکیل شده در SBF، به دلیل حضور یون‌های کربنات در محلول SBF است [۲۰-۱۸]. نوارهای جذبی مربوط به HPO_4^{2-} ، OH^- و P-O که در طیف CDHA مشاهده شد، در این نمونه نیز دیده می‌شوند. لازم به ذکر است که این نوارهای جذبی نشان‌دهنده ساختار آپاتیتی هستند.

CDHA ایجاد شده کمتر از سرعت انحلال α -TCP می‌شود. به این معنی که سازوکار نفوذ، واکنش آب‌کافت را کنترل می‌کند [۱۶].

۳-۲- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوری

شکل (۳-الف) طیف FTIR پودر α -TCP سنتز شده را بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. در این طیف نوارهای جذبی مشخصه ساختار α -TCP از طریق دو نوار گسترده در $531-605 \text{ cm}^{-1}$ با مد خمشی نامتقارن P-O (ν_4) و $944-1076 \text{ cm}^{-1}$ با مد کششی نامتقارن P-O (ν_3)، تأیید می‌شود [۴ و ۱۷]. شکل (۳-ب) طیف FTIR سیمان را نشان می‌دهد. در این طیف مقادیر غالب ترکیب CDHA از طریق شناسایی نوارهای جذبی مربوط به HPO_4^{2-} در محدوده 870 cm^{-1} و 1091 cm^{-1} ، نوار جذبی OH^- در محدوده 3570 cm^{-1} (مربوط



شکل ۳. آزمون FTIR، (الف) پودر α -TCP سنتز شده، (ب) سیمان، (ج) سیمان بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF

ایجاد می‌شوند.

۳-۳- اندازه‌گیری زمان گیرش و آزمون استحکام فشاری

زمان گیرش اولیه و نهایی اندازه‌گیری شده با سوزن گیل‌مور در نمونه سیمانی تهیه شده، به ترتیب 17 ± 2 و 35 ± 2 دقیقه بود. همچنین نمونه سیمانی تهیه شده دارای استحکام فشاری 21 ± 2 مگاپاسکال بود.

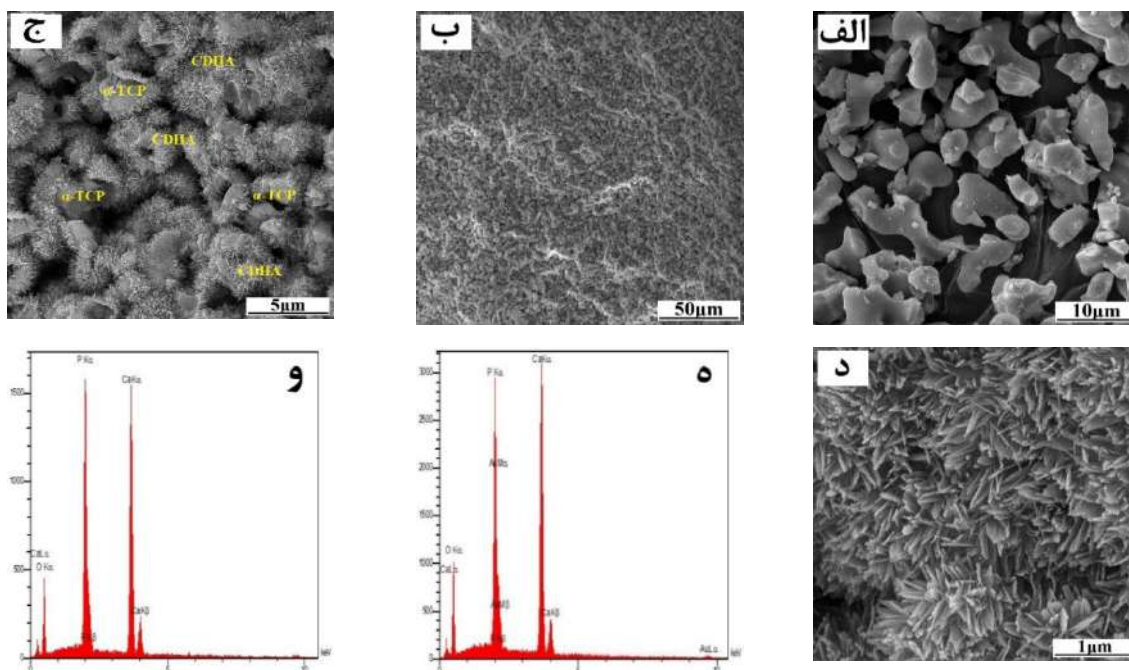
نوارهای جذبی اختصاصی α -TCP و HA در جدول (۱) خلاصه شده است. نوارهای مربوط به آب جذب شده از محیط در $3700-3000 \text{ cm}^{-1}$ و 1635 cm^{-1} در هر سه طیف مربوط به پودر α -TCP، محصول سیمانی CDHA و سیمان غوطه‌ور شده در SBF قابل مشاهده‌اند [۱۸]. HA کربناته و CDHA، ساختاری مشابه با HA دارند؛ با این تفاوت که CDHA در اثر کمبود کلسیم و HA کربناته در اثر جایگزینی یون کربنات در ساختار HA،

جدول ۱. مدهای ارتعاشی ویژه α -TCP و HA [۱۵ و ۱۷]

مد ارتعاشی	بسامد ارتعاش (cm^{-1})	
	HA	α -TCP
PO ₄ (v ₁)	۹۶۳	۹۶۳
PO ₄ (v ₂)	۴۳۳ ۴۴۸	۴۶۲
PO ₄ (v ₃)	۱۰۲۹ ۱۰۳۴ ۱۰۴۱ ۱۰۴۸ ۱۰۵۷ ۱۰۶۴ ۱۰۸۷	۱۱۲۰ ۱۱۰۰ ۱۰۸۴ ۱۰۲۵ ۹۹۰
PO ₄ (v ₄)	۵۸۰ ۵۹۱ ۶۰۷ ۶۱۴	۵۹۷ ۵۸۳ ۵۷۲ ۵۵۹
OH (v ₁)	۳۵۷۰	-

۳-۴- میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (FE-SEM) و EDS

شکل (۴-الف) تصویر FE-SEM از پودر سنتز شده بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۵۰ درجه سلسیوس که از الک ۶۰۰ مش عبور داده شده را نشان می‌دهد. اندازه تقریبی ذرات α -TCP تهیه شده به عنوان فاز پودری سیمان، زیر ۱۰ میکرومتر است. شکل (۴-ب) تصویر سطح خارجی سیمان است که ریخت‌شناسی یکنواخت سطح سیمان تشکیل شده را نشان می‌دهد. تصویر سطح مقطع شکست سیمان (شکل ۴-ج)، نشان می‌دهد که سطح ذرات α -TCP تا عمق معینی آب‌کافت شده و مغز واکنش نکرده، α -TCP باقی مانده است که با کنده شدن ذرات CDHA تشکیل شده روی آن، نمایان شده‌اند. تخلخل‌های میکرومتری با اندازه تقریبی ۲-۴ میکرومتر در فضای بین ذرات و تخلخل‌های نانومتری در فضاهای بین بلورک‌های CDHA تشکیل شده، قابل رؤیت‌اند. همان‌طور که در تصویر مشخص است، آب‌کافت در سطح ذرات α -TCP اتفاق افتاده و نانوفلس‌های CDHA را ایجاد می‌کند و درهم‌رفتگی این نانوفلس‌ها باعث گیرش سیمان می‌شود. طول تقریبی این نانوفلس‌ها ۵۰۰ نانومتر است که در شکل (۴-د) قابل مشاهده است.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM، (الف) پودر α -TCP سنتز شده با بزرگنمایی ۵KX، (ب) سطح خارجی سیمان با بزرگنمایی ۱KX، (ج) مقطع شکست سیمان با بزرگنمایی ۱۰KX، (د) نانوفلس‌های CDHA در مقطع شکست با بزرگنمایی ۵۰KX، (ه) EDS سیمان و (و) EDS پودر α -TCP سنتز شده

می‌دهند. نسبت Ca/P در α -TCP برابر ۱/۵ و در CDHA در محدوده ۱/۶۷-۱/۵ قرار دارد. تعیین مقدار دقیق Ca/P با استفاده

نتایج آزمون EDS برای هر دو نمونه α -TCP سنتز شده و سیمان تهیه شده از آن، حضور عناصر کلسیم و فسفر را نشان

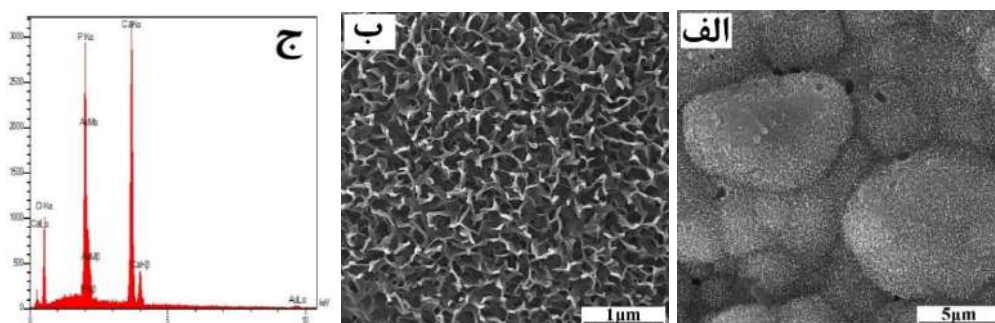
است. در شرایط کاراندام‌شناختی، یک لایه آپاتیت شبیه به استخوان رسوب می‌کند که بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF قابل تشخیص است [۱۲ و ۲۱].

شکل (۵-الف و ب)، تصاویر FE-SEM از سطح نمونه سیمانی را بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی سطح نشان می‌دهد که روی سطح سیمان به وسیله لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت پوشیده شده است که آزمون XRD نیز این موضوع را تأیید می‌کند. آزمون EDS حضور عناصر کلسیم و فسفر را نشان می‌دهد. در EDS دلیل کمتر بودن نسبت Ca/P از مقدار معمول برای HA کربناته تشکیل شده، هم پوشانی پیک‌های فسفر با پیک طلای پوشش داده شده روی نمونه است. در شکل (۵-ب) شبکه‌ای از بلورهای فلس مانند درهم‌تنیده یا صفحات گلبیگ مانند برای سیمان‌های کلسیم فسفات بر پایه α -TCP، پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF قابل مشاهده است.

از آزمون EDS به دلیل هم پوشانی پیک‌های مربوط به فسفر با عنصر طلا که به عنوان پوشش استفاده می‌شود، امکان پذیر نیست و به همین دلیل، نسبت Ca/P در منحنی‌های EDS برای α -TCP و CDHA کمتر از مقدار واقعی آن‌هاست. استفاده از نتایج EDS به صورت کیفی می‌تواند مفید باشد. با مقایسه کردن شدت پیک‌های مربوط به عناصر کلسیم و فسفر در دو نمونه α -TCP و CDHA به ترتیب در شکل‌های (۴-و) و (۴-ه)، مشخص می‌شود که با تشکیل CDHA، نسبت Ca/P در نمونه سیمانی افزایش یافته است. مقدار فسفر مورد نیاز برای این اتفاق می‌تواند از طریق محلول گیرش Na_2HPO_4 ۲/۵ درصد تأمین شده باشد.

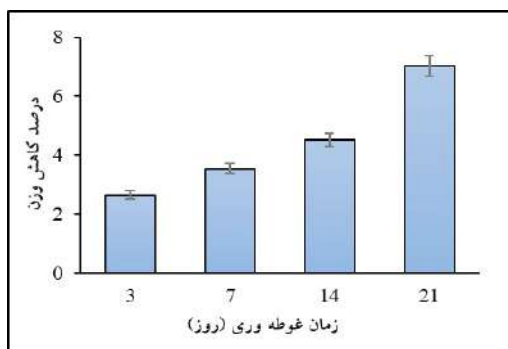
۳-۵- بررسی زیست‌فعالی در SBF

زیست‌فعال بودن مواد با تشکیل یک لایه سطحی از هیدروکسی آپاتیت پس از غوطه‌وری در SBF قابل شناسایی



شکل ۵. تصاویر FE-SEM سطح سیمان بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF، (الف) بزرگنمایی ۱۰KX، (ب) بزرگنمایی ۵۰KX (ج) EDS سطح سیمان بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF

سیمان مؤثر است. خاطرنشان می‌شود که این امر، جدای از تکمیل آپاتیت‌زایی آرام و طولانی مدتی است که در توده سیمان درون بدن رخ می‌دهد [۲۲ و ۲۳].



شکل ۶. منحنی مقاومت به آب‌شوئی سیمان بعد از غوطه‌وری در آب مقطر در زمان‌های مختلف

۳-۶- بررسی مقاومت به آب‌شوئی سیمان

نتایج مقاومت به آب‌شوئی نمونه‌ها در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که منحنی نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری، میزان کاهش وزن بیشتر شده که بیشترین مقدار کاهش وزن تقریباً برابر با ۷ درصد، بعد از ۲۱ روز بوده است. منحنی نشان می‌دهد که رابطه آب‌شوئی با زمان برای سیمان مورد مطالعه به صورت خطی نیست. نتایج تغییرات کاهش وزن بعد از ۳، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز غوطه‌وری در آب مقطر، نشان می‌دهد که نمونه سیمانی، انسجام و ابعاد هندسی خود را پس از غوطه‌وری حفظ می‌کند و تخریب فیزیکی قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. کاهش وزن، بیشتر مربوط به انحلال و رهاش یونی از سیمان موردنظر است که بر ایجاد لایه آپاتیتی روی

۳-۷- محاسبه درصد تخلخل سیمان

سیمان با محلول، میزان انحلال و رهایش یونی را افزایش می‌دهد. بررسی زیست‌فعالی نمونه سیمانی در محیط SBF، تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت روی نمونه سیمانی را نشان می‌دهد. این آزمایش در زمره آزمایش‌های زیست‌فعالی سیستم‌های مهندسی بافت استخوان، طبقه‌بندی می‌شود. البته در گام‌های بعدی، آزمایش‌های سلولی و مدل‌های حیوانی برای تکمیل اطلاعات زیست‌فعالی مورد نیاز است.

۵- سپاسگزاری

این مقاله، حاصل بخشی از پایان‌نامه مصوب دانشجویی در مقطع دکتری است که با حمایت پژوهشگاه مواد و انرژی اجرا شده است. بدین‌وسیله از کلیه همکاران سازمان که در انجام این پژوهش ما را یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

مراجع

1. Almirall, A., Larrecq, G., Delgado, J. A., Martinez, S., Planell, J. A., Ginebra M. P., "Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of an α -TCP paste", *Biomaterials*, Vol. 25, No. 17, (2004), 3671-3680. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.066>
2. Brown, W. E., Chow, L.C., "Dental resporative cement pastes", U.S. Patent 4518430 A, (1985). <https://www.freepatentsonline.com/4518430.html>
3. Hideki, M., Takafumi, K., "The hydration of α -tricalcium phosphate", *Journal of the Ceramic Association*, Vol. 84, No. 968, (1976), 209-213. https://doi.org/10.2109/jcersj.1950.84.968_209
4. Carrodegua, R. G., De Aza, S., " α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, No. 10, (2011), 3536-3546. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
5. Dorozhkin, S. V., "Self-setting calcium orthophosphate formulations", *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 4, No. 4, (2013), 209-311. <https://doi.org/10.3390/jfb4040209>
6. Valle, S., Mino, N., Munoz, F., Gonzalez, A., Planell, J. A., Ginebra, M. P., "In vivo evaluation of an injectable macroporous calcium phosphate Cement", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 18, (2007), 353-361. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0700-y>
7. LeGeros, R. Z., Parsons, J. R., Daculsi, G., Driessens, F., Lee, D., Liu, S. T., Metsger, S., Peterson, D., Walker, M., "Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics", *Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior*, Vol. 523, No. 1, (1988), 268-271. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1988.tb38519.x>
8. Shimazaki, K., Mooney, V., "Comparative study of porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate as bone substitute", *Journal of Orthopaedic Research*, Vol. 3, No. 3, (1985), 301-310. <https://doi.org/10.1002/jor.1100030306>
9. Montufar, E. B., Traykova, T., Gil, C., Harr, I., Almirall, A., Aguirre, A., Engel, E., Planell, J. A., Ginebra, M. P., "Foamed surfactant solution as a template for self-setting injectable hydroxyapatite scaffolds for bone regeneration", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, No. 3, (2010), 876-885. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.018>
10. Asadi Tabrizi, R., Zamanian, A., Hesarakhi, S., "Effects of time, temperature and precursor on solid state synthesis of α -TCP",

درصد تخلخل نمونه سیمانی طبق اصل ارشمیدس با استفاده از معادله (۲)، $39/7$ درصد محاسبه شد. همچنین پردازش تصاویر میکروسکوپی سیمان در بزرگنمایی ۱، ۱۰ و $50\times$ به ترتیب مقدار تخلخل $36/9$ ، $38/8$ و $39/2$ درصد را نشان می‌دهد. درصد تخلخل با افزایش بزرگنمایی اندکی افزایش پیدا کرده است که دلیل آن لحاظ شدن تخلخل‌های ریزتر در تخلخل کل سیمان است.

۴- نتیجه‌گیری

نوآوری انجام‌شده در فرایند سنتز شیمیایی باعث شد تا ترکیب α -TCP در دمای کمتر و با خلوص فازی بیشتری نسبت به روش‌های متداول تهیه شود. این ترکیب به عنوان ماده اولیه در تهیه سیمان تک‌جزیی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان‌طور که نتایج XRD، FTIR و FE-SEM نشان می‌دهد گیرش در اثر آب‌کافت α -TCP و تبدیل آن به نانوفلس‌های CDHA و درهم‌رفتگی و قفل شدن مکانیکی آن‌ها اتفاق می‌افتد. رشد بلورهای CDHA باعث تقویت استحکام فشاری شده است. آب‌شویی سیمان‌های کلسیم فسفاتی هم در داخل بدن و هم در شرایط آزمایشگاهی بسیار کند است و سیمان‌های کلسیم فسفاتی در نتیجه آب‌کافت α -TCP و تشکیل CDHA در سطح نمونه، معمولاً افزایش توده‌ای را پس از زمان طولانی خیساندن تجربه می‌کنند. باتوجه به حالیت بیشتر α -TCP در مقایسه با CDHA، تشکیل CDHA بر سطح سیمان در محیط آبی می‌تواند انحلال α -TCP را کاهش دهد.

واکنش سیمان گیرش‌یافته در محیط آبی شامل انحلال محصول سیمانی CDHA و α -TCP باقی‌مانده است. لازم به ذکر است که آب‌کافت α -TCP باقی‌مانده می‌تواند منجر به رسوب مجدد CDHA شود. نتایج مقاومت به آب‌شویی نشان می‌دهد که انحلال α -TCP و CDHA، از مقدار CDHA که ممکن است مجدداً در محیط آبی رسوب کند، بیشتر است؛ بنابراین، وزن نمونه سیمانی بعد از غوطه‌وری در زمان‌های مختلف، مقداری کاهش نشان می‌دهد. باتوجه به این‌که انسجام و ابعاد هندسی نمونه سیمانی پس از غوطه‌وری حفظ می‌شود؛ بنابراین کاهش وزن بیشتر مربوط به انحلال و رهایش یونی از سیمان موردنظر است. تخلخل موجود در سیمان (به دلیل افزایش سطح تماس

- Bandyopadhyay, A., Bose, S., (ed.), Academic Press, (2013), 11-47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415800-9.00002-4>
18. Berzina-Cimdina, L., Borodajenko, N., "Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy", Theophile, T., *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, IntechOpen, (2012), 123-148. <https://doi.org/10.5772/36942>
 19. Ramanan, S. R., Venkatesh, R., "A study of hydroxyapatite fibers prepared via sol-gel route", *Materials Letters*, Vol. 58, No. 26, (2004), 3320-3323. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.030>
 20. Montel, G., Bonel, G., Heughebaert, J. C., Trombe, J. C., Rey, C., "New concepts in the composition, crystallization and growth of the mineral component of calcified tissues", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 53, No. 1, (1981), 74-99. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90057-9)
 21. Gil, F. J., Padro's, A., Manero, J. M., Aparicio, C., Nilsson, M., Planell, J. A., "Growth of bioactive surfaces on titanium and its alloys for orthopaedic and dental implants", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 22, No. 1, (2002), 53-60. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00389-7](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00389-7)
 22. Feng, B., Guolin, M., Yuan, Y., Changshen, L., Zhen, W., Jian, L., "Role of macropore size in the mechanical properties and in vitro degradation of porous calcium phosphate cements", *Materials Letters*, Vol. 64, No. 18, (2010), 2028-2031. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.008>
 23. Lu, J., Descamps, M., Dejou, J., Koubi, G., Hardouin, P., Lematre, J., Proust, J. P., "The biodegradation mechanism of calcium phosphate biomaterials in bone", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 63, No. 4, (2002), 408-412. <https://doi.org/10.1002/jbm.10259>
 - Advanced Ceramics Progress*, Vol. 1, No. 1, (2015) 36-39. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=458574>
 11. American Society for Testing and Material (ASTM), "ASTM C266-89 A: Standard test method for time of setting of hydraulic-cement paste by gillmore needles", West Conshohocken, PA, (2004). Available at: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C266-04.htm>
 12. Kokubo, T., Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, Vol. 27, No. 15, (2006), 2907-2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
 13. Chen, F., Song, Z., Liu, Ch., "Fast setting and anti-washout injectable calcium-magnesium phosphate cement for minimally invasive treatment of bone defects", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 3, No. 47, (2015), 9173-9181. <https://doi.org/10.1039/c5tb01453k>
 14. Xie, Y., Liu, J., Cai, Sh., Bao, X., Li, Q., Xu, G., "Setting characteristics and high compressive strength of an anti-washout, injectable calcium phosphate cement combined with thermosensitive hydrogel", *Materials*, Vol. 13, No. 24, (2020), 5779. <https://doi.org/10.3390/ma13245779>
 15. Ginebra, M. P., Fernandez, E., De Maeyer, E. A. P., Verbeeck, R. M. H., Boltong, M. G., Ginebra, J., Driessens, F. C. M., Planell, J. A., "Setting reaction and hardening of an apatitic calcium phosphate cement", *Journal of Dental Research*, Vol. 76, No. 4, (1997), 905-912. <https://doi.org/10.1177/00220345970760041201>
 16. Ginebra, M. P., Fernandez, E., Driessens, F. C. M., Planell, J. A., "Modeling of the hydrolysis of α -tricalcium phosphate", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 10, (1999), 2808-2812. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02160.x>
 17. Sampath Kumar, T. S., "Physical and chemical characterization of biomaterials", *Characterization of Biomaterials*,



Research Note Article - Extended Abstract

Investigation of Glass Preparation using Processed Nepheline Syenite from Kaleybar, Iran

Aida Faeghinia *

Assistant Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Alborz, Iran

*Corresponding Author's Email: a.faeghinia@merc.ac.ir (A. Faeghinia)**Paper History:**

Received: 2021-04-05

Revised in revised form: 2021-05-12

Scientific Accepted: 2021-05-21

Keywords:Nepheline,
Glass,
Structure,
Processing

Abstract In this study, the change of the structure of Nepheline (Neph) (including two minerals, syenite and microcline) was studied, using hydrothermal and milling methods by the 2 % mol. soda (NaNeph) and 30 wt % lime (CaNeph), respectively. The X-ray diffraction and Raman spectra show that, the structure of the microcline phase in the (CaNeph) sample remained stable but the structure of Nepheline was somewhat degraded. The main characteristic XRD peaks of Nepheline in the NaNeph sample at 28° stayed compared to the CaNeph one. According to Raman spectroscopy the structural order of alumina-silicate rings in CaNeph sample was higher than Neph due to the 3 hrs. milling and entering of the alkaline earth elements into the ring structure. Finally, Nepheline bearing glass samples with chemical composition of 6 wt % Al_2O_3 -65.5 wt % SiO_2 -13 wt % Na_2O -16 wt % CaO were used. The amounts of used Nepheline in the composition of glasses were 25 to 38 % by weight (depending on the final composition). The difference in thermal behavior of GCaNeph, GNaNeph and GNeph glasses was compared by means of thermal analysis (DTA/TG) and volumetric change (dilatometry). The glass transition temperatures were 25, 37 °C increased in GCaNeph and GNaNeph compared to Neph samples (without processing) respectively. The chemical resistance of GCaNeph and GNaNeph glasses in the present work was 4 times higher than GNeph. The density of GCaNeph glass in the present work was 0.9 g/cm³ higher than GNeph.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.276618.1159>URL: https://www.jamt.ir/article_130853.html**1. INTRODUCTION**

The effect of the compositions of the GNeph, CaGNeph, NaNeph Nepheline bearing glasses on the thermal and chemical properties as well as the density of the resulting glass has been widely studied in recent years. In line with those research studies, the present study utilized Nepheline syenite collected from Kaleybar area, Iran, to devise a formulation of a type of glass with casting capacity. To this end, the physical properties of glass, including density and transition temperature, were investigated by partial crushing of Nepheline with lime. The idea of crushing Nepheline in the presence of lime was inspired by a previous study on the extraction of potash from Nepheline [1-3]. The maximum weight percentage of Nepheline used in glass industry is 11 %. However, the current research attempted to increase this amount with the objective of increasing the chemical resistance, which in turn increased its consumption in industry. Consequently, the sales market of Nepheline in the glass production industry increased as the chemical resistance increased.

2. MATERIALS AND METHODS

The ball-to-powder ratio was chosen to be 10:1. In this respect, 50 grams of Nepheline powder and lime was mixed with 500 grams of alumina balls at 250 rpm and

kept for three hours. The ratio of the Nepheline powder to calcium hydroxide powder was 70:30 % by weight. In the second sample, 4 grams of 2 M soda solution was mixed with 4 grams of Nepheline powder with a total volume of 30 ml in an autoclave at the temperature of 80 °C for five days and then, the desired powder was washed three times with distilled water. Finally, it was placed in the dryer at the temperature of 80 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 makes a comparison of all three samples of raw Nepheline namely Neph, CaNeph (milled with lime), and NaNeph (autoclaved with soda). The broadening of some main peaks resulted from the reduction in the crystallites in the milled sample can be seen in Figure 1.

Some peaks related to lime Ca(OH)_2 overlap with those of Nepheline. To identify the peaks of lime in the sample, the diffraction pattern of this sample is illustrated along with the standard card of lime in Figure 2.

The comparison and magnification of the XRD results of the two samples of CaNeph and Neph resulting from Figure 2 are presented in Figure 3 along with the standard cards of lime and Nepheline in the range of 2θ angles equal to 15 to 45 degrees.



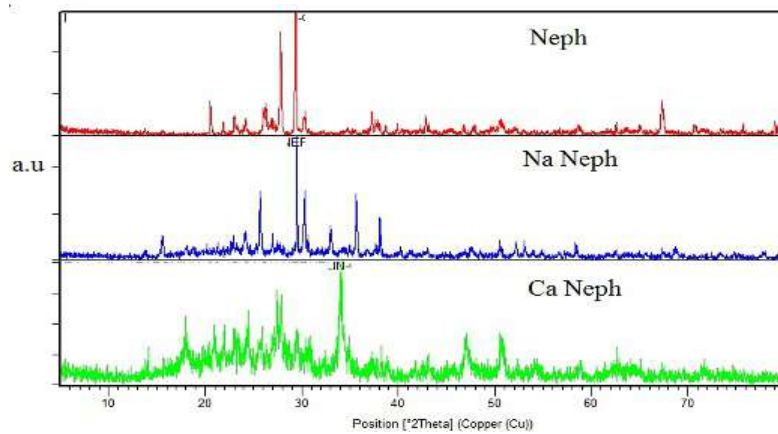


Figure 1. XRD results of all three raw Nepheline samples Neph, CaNeph, and NaNeph

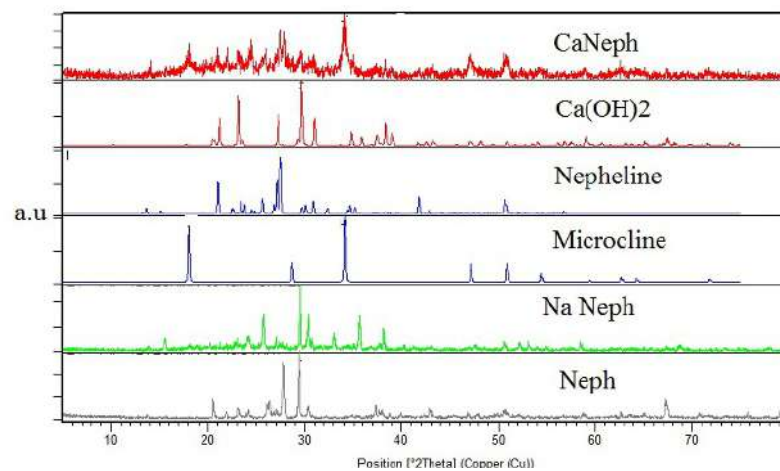


Figure 2. XRD results of the CaNeph, NaNeph, and Neph samples along with the JCPD standard cards of Microcline minerals and Nepheline minerals and Ca(OH)_2 at all diffraction angles

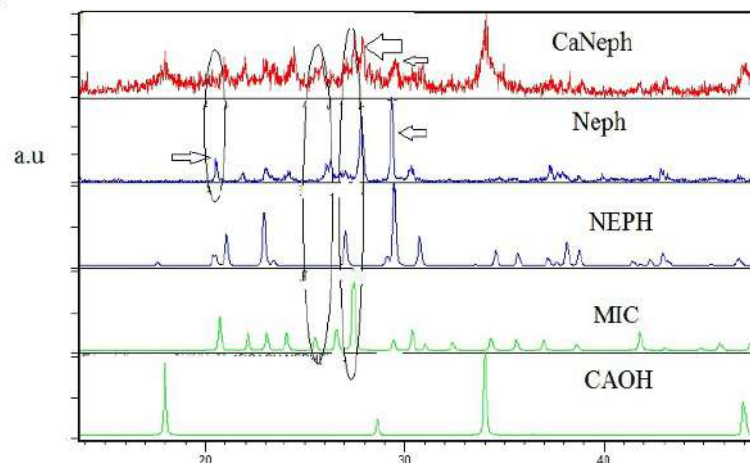


Figure 3. Comparison and magnification of the XRD results from two CaNeph and Neph samples along with the standard cards of lime and Nepheline in the angle range of $2\theta = 15$ to 45 degrees. Here, the decrease in the mineral intensity of Nepheline in the CaNeph sample was determined at the angles related to flash

A comparison of the XRD diffraction results of all samples in Figure 1, 2 and 3 were made according to which, some microcline crystal plates were expanded at the angles of 26 and 28 degrees, and some Nepheline plates were lost at the angle of 27 degrees XRD of the CaNeph sample. The intensity of the diffraction peaks in Figures 2 and 3 that show the height of the peaks corresponding to the main angles of Nepheline mineral in the hydrated sample was reduced. In addition, the

height of the main peaks related to Microcline (MIC) in the hydrated sample at the angles of 18, 38, and 29 degrees were completely reduced.

4. CONCLUSION

The present study investigated the structure of Nepheline in Kaleybar region, Iran, composed of two minerals, i.e., syenite and microcline, using the

hydrothermal and grinding methods in the presence of soda and lime, respectively. Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD) were employed to evaluate the changes in the soil structure and finally, all three samples were used in the composition of glass, and the physical-chemical properties of the obtained glass were studied. The height of the peak corresponding to the principal angles of the Nepheline mineral in the hydrated sample was slightly changed. However, the intensity of the main peaks related to microcline in the hydrated sample decreased at the angles of 21 and 28 degrees. In the sample ground with lime, the height of the main peak corresponding to the mineral Nepheline in the system was much lower than that of microcline (compared to raw Nepheline). In other words, the microcline of the system formed a solid solution. While its structure and amount did not change followed by its reaction with lime, the Nepheline structure was destroyed due to the reduction of the main peak of Nepheline at 27 degrees in this sample the microcline structure in this system would be degraded. In general, the following remarks can be made:

1) The chemical resistance of the GCaNeph GNaNeph glasses produced in the present work was four times higher than the glasses produced with Neph Nepheline alone.

2) The density of the GCaNeph glass structure produced in the present work was 0.9 g/cm^3 higher than that of the GNeph sample.

3) The structural order of the alumina silicate rings in CaNeph Nepheline was higher than that of Neph Nepheline due to the grinding and the introduction of alkaline earth and alkaline into the ring structure.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Mr. Jabari and Neflin Kaleybar Institute of Materials, Energy and Mining Industries for their spiritual support and technical or laboratory assistance, who were also of much assistance during this research.

REFERENCES

1. Yang, F., Karasev, A., Goran, P. J., "Effect of Nepheline syenite on iron losses in slags during desulphurization of hot metal Annika", *Steel Research International*, Vol. 87, (2016), 5599-5572. <https://doi.org/10.1002/srin.201500154>
2. Jena, S. K., Dhawan, N., Rath, S. S., Rao, D. S., Das, B., "Investigation of microwave roasting for potash extraction from Nepheline syenite", *Separation and Purification Technology*, Vol. 161, (2016), 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.039>
3. Schroevers, W., *Naturally occurring radioactive materials in construction, Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action, Tu1301 NORM4Building)*, 1st Edition, Woodhead Publishing, (2017). <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00665-4>



مقاله یادداشت پژوهشی

بررسی ساخت شیشه با استفاده از نفلین سینیت فراوری شده کلیر، ایران

آیدا فایقی‌نیا *

استادیار، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۲۲

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۲/۳۱

کلیدواژه‌ها:

نفلین،

شیشه،

ساختار،

فراوری

چکیده در این پژوهش، تغییر ساختار نفلین سینیت (Neph) که متشکل از دو کانی نفلین و میکروکلین است، با استفاده از دو روش هیدروترمال و آسیاب به ترتیب در حضور ۲ درصد مولی سود (NaNeph) و ۳۰ درصد وزنی آهک (CaNeph) بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس و طیف رامان نشان داد که ساختار میکروکلین در نمونه CaNeph، پایدارتر است و ساختار نفلین تا حدودی تخریب می‌شود و در نمونه NaNeph، پیک‌های اصلی مشخصه کانی نفلین در ۲۸ درجه نسبت به نمونه CaNeph حفظ می‌شود؛ در CaNeph، به دلیل سه ساعت آسیاب، با ورود عناصر قلیائی خاکی به ساختار حلقوی، نظم ساختاری حلقه‌های آلومیناسیلیکاتی نسبت به Neph بالاتر می‌شود. در نهایت، در تهیه شیشه با ترکیب شیمیایی $6\text{Al}_2\text{O}_3 - 65/5\text{SiO}_2 - 13\text{Na}_2\text{O}$ درصد وزنی ۱۳ درصد و 16CaO درصد وزنی ۱۶ درصد و 25CaO درصد وزنی ۲۵ تا ۳۸ درصد وزنی (بسته به ترکیب نهایی) استفاده شد. تفاوت رفتار حرارتی شیشه‌های GNaNeph، GCaNeph و GNeph به وسیله آنالیز حرارتی همزمان (DTA/TG) و تغییر حجم سنجی (دیلاتومتری) مقایسه شد. دمای انتقال به شیشه در نمونه‌های GCaNeph و GNaNeph نسبت به نمونه بدون فراوری (GNeph) به ترتیب ۳۷ و ۲۵ درجه سلسیوس افزایش یافت. مقاومت شیمیایی شیشه‌های GCaNeph و GNaNeph در پژوهش حاضر، ۴ برابر بیشتر از GNeph و تراکم ساختار شیشه CaNeph نسبت به GNeph، ۰/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب بیشتر بود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.276618.1159>URL: https://www.jamt.ir/article_130853.html

۱- مقدمه

$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ در حوالی ۱۱۵۰ درجه سلسیوس ذوب غیرمتجانس دارد که به لیوسیت ($\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$) تبدیل و مذاب، غنی از سیلیکا می‌شود. فلدسپات پتاسیک به علت ویسکوزیته بالاتر و کاهش جزئی ویسکوزیته با افزایش دما، باعث پایداری بدنه‌های سرامیکی با جداره نازک در فرایند پخت طولانی مدت می‌شود. فاز شیشه‌ای، به تدریج در فضای ذرات سرامیک پخش می‌شود؛ پس نوع فلدسپات پتاسیک به نوع سدیک آن، حتی در چینی‌های الکتریکی^۱، ارجح است. از سوی دیگر، واکنش پذیری نوع سدیک با کوارتز، بیشتر است. در صنعت چینی، به خصوص در قطعات بزرگ، نفلین به علت کاهش دمای ذوب و نیز کاهش

در صنعت سرامیک و شیشه، فلدسپات و نفلین^۱ سینیت به طور ویژه به کار گرفته می‌شوند. ۵۵ درصد فلدسپات تولیدی در جهان، در صنعت سرامیک و ۳۵ درصد آن، در صنعت شیشه استفاده می‌شود؛ اما در مورد نفلین، این موضوع برعکس است؛ یعنی ۷۰ درصد آن در صنعت شیشه و ۱۵ تا ۲۰ درصد آن در صنعت سرامیک مصرف می‌شود. در فلدسپات پتاسیک، $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 1$ ولی در نفلین این نسبت، $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2$ است. فلدسپات سدیک $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ در ۱۱۱۸ درجه سلسیوس ذوب متجانس دارد؛ اما فلدسپات پتاسیک

^۱ Nepheline^۲ Electrical Porcelain

*عهده دار مکاتبات: آیدا فایقی‌نیا

نشانی: ایران، البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: a.faeghinia@merc.ac.ir

به دلیل پایداری شیمیایی بالای این شیشه‌هاست. در این به‌کارگیری، ویسکوزیته شیشه به قدری بالاست که شیشه در داخل تانک ذوب ریخته‌گری، به همراه مواد رادیواکتیو باقی می‌ماند و بدین ترتیب محیط‌زیست از آثار مخرب تشعشعات مواد رادیواکتیو محفوظ می‌ماند [۱۲].

تاکنون اثر ترکیب شیشه حاوی نفلین Gneph، CaGNeph و NaNeph بر ویژگی‌های حرارتی، شیمیایی و چگالی شیشه حاصل، گزارش نشده است. در این پژوهش، به ارائه فرمول‌بندی شیشه با استفاده از نفلین سینیت با قابلیت ریخته‌گری پرداخته شده است. در ادامه، با خردایش جزئی نفلین با آهک، خواص فیزیکی شیشه اعم از چگالی و دمای انتقال به شیشه بررسی می‌شود. ایده خردایش نفلین در حضور آهک منبعت از پژوهش‌هایی است که قبلاً روی استخراج پتاس از نفلین صورت گرفته بود [۱۱].

نفلین با اتوکلاو و آسیاب به ترتیب در حضور سود و آهک تغییر ساختار می‌دهد که مقرون به صرفه است و نیازی به هزینه و امکانات پیچیده (مانند شناورسازی^۴، آب‌شویی^۵ و...) ندارد. به دلیل افزایش قیمت تمام‌شده ماده اولیه آلومینای خالص در شیشه و نیز گران بودن سیلیس خالص آهن‌زدایی‌شده، این ایده وجود دارد که اگر این دو ماده اولیه را، به مقدار نسبتاً قابل توجهی، از نفلین سیانیت تأمین کنیم، قیمت نهایی شیشه کاهش می‌یابد. هرچند اکنون نیز در صنعت سرامیک از این ماده استفاده می‌شود، اما به دلایلی که در بالا ذکر شد، در صنعت شیشه بیشتر از ۱۱ درصد وزنی استفاده نمی‌شود. پژوهش حاضر، با هدف افزایش مقاومت شیمیایی شیشه، بر افزایش مقدار مصرف نفلین متمرکز شده است که در نهایت مقدار مصرف آن در صنعت بالاتر رفته و بدین ترتیب بازار فروش محصول نفلین در شیشه‌های خاص با مقاومت شیمیایی بالاتر، بیشتر شود.

۲- روش تحقیق

بودن نفلین سینیت منطقه کلیر که در کار حاضر مورد استفاده قرار گرفت، براساس نتایج XRF^۶ دارای ترکیب شیمیایی زیر است (جدول ۱). یک فرمول شیمیایی ثابت شیشه،

قیمت تمام‌شده مواد اولیه، می‌تواند تاحدی جایگزین جدیدی برای فلدسپات پتاسیک باشد، چون زمان پخت را نیز کوتاه می‌کند. همچنین، نفلین سینیت عاری از سیلیکای آزاد است و نسبت به انواع دیگر فلدسپات، آهن کمتری دارد که با به‌کارگیری آن در صنعت سرامیک می‌توان هزینه‌ها را کاهش داد [۱]. در صورت استفاده از نفلین سینیت در بدنه چینی، به دلیل اثر پیروپلاستیک^۱ کمتر این ماده در فاز شیشه‌ای، تغییر شکل بدنه کمتر می‌شود [۲]. استفاده از نفلین بدون آهن‌زدایی، به دلیل خاصیت ضدسایشی، در صنعت کف‌پوش مطرح شده است [۳]. پوشش شیشه-سرامیک نفلینی روی ماده دندان، از تبلور شیشه آلومینوسیلیکات سدیمی به دست می‌آید. ضریب انبساط حرارتی این شیشه-سرامیک، منطبق با ماده دندان است؛ اما از ماده معدنی در ترکیب آن استفاده نمی‌شود. این شیشه-سرامیک از ترکیب سیلیس، آلومینا و سدیم با استوکیومتری نفلین سنتز می‌شود [۴]. به علت وجود شبکه‌های سیلیکاتی زنجیره‌ای و بلند در نفلین، این ماده اولیه در ترکیب الیاف شیشه (E-GLASS) استفاده می‌شود؛ چرا که در فرایند تولید این شیشه‌ها به گرانروی^۲ بالا و کشش سطحی پایین نیاز است. از طرف دیگر به دلیل سطح ویژه بالای این محصولات، باید بدنه شیشه‌ای تهیه‌شده، در برابر خوردگی مقاوم باشد [۵، ۶ و ۷].

نفلین سینیت مگنتیت‌دار و آهن‌زدایی‌شده در شیشه-سرامیک‌های شفاف سبز و قهوه‌ای رنگ استفاده می‌شود. در این سامانه از تیتان و اکسید منیزیم برای تبلور بهتر شیشه-سرامیک استفاده می‌شود و این شیشه-سرامیک‌ها به عنوان مصالح ساختمانی رنگی با استحکام بالا به‌کارگیری می‌شوند [۸]. همچنین نفلین سینیت در بخش ریخته‌گری صنعت فولاد، به جای CaF_2 و فلورسپار به عنوان گدازاور، استفاده می‌شود. نقش آن بیشتر در کاهش ضخامت لایه سرپاره موجود، است که بدین ترتیب می‌توان مصرف آن را در صنعت ریخته‌گری افزایش داد [۹ و ۱۰]. اخیراً از نفلین برای استخراج آلومینا و پتاس، با استفاده از ریزموج^۳ و با کمک خاصیت جایگزینی یون کلسیم به جای پتاسیم استفاده شده است [۱]. از جمله موارد به‌کارگیری خاص نفلین، استفاده از شیشه‌های نفلینی در دفن زباله‌های هسته‌ای

⁴ Flotation

⁵ Leaching

⁶ X-Ray Fluorescence Spectrometry

¹ Pyroplastic

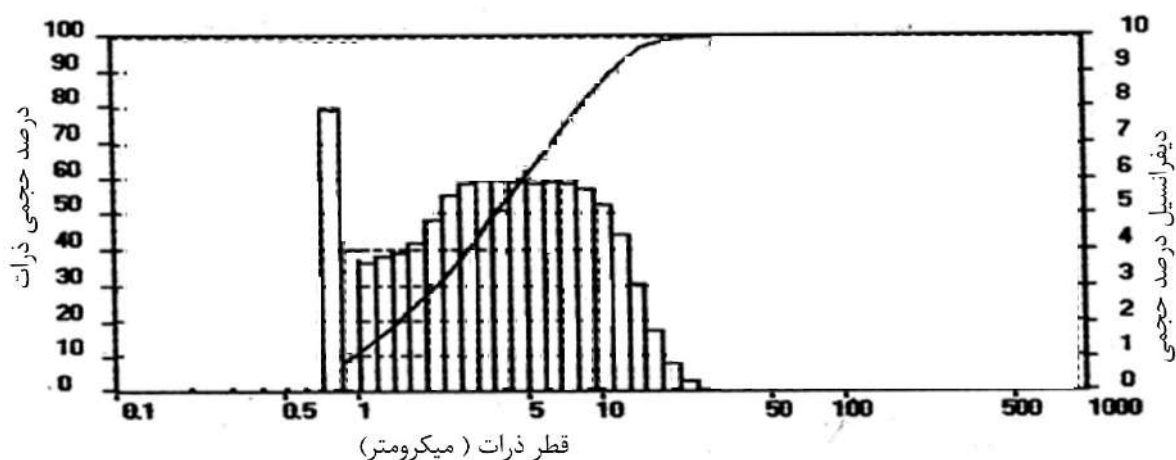
² Viscosity

³ Microwave

برای استفاده از نفلین در ساخت شیشه مقرر شد که قبل از استفاده، دو فرایند آسیاب و آب‌پوشی روی آن انجام شود و تأثیر این عملیات بر نفلین و تهیه مذاب شیشه بررسی شود. هدف، شکستن زنجیره‌های نفلین و تغییر ساختار زنجیره‌ای سیلیکاتی و بررسی آن در ساختار شیشه نهایی بود. دو روش، مطابق توضیح زیر استفاده شد.

۲-۱- استفاده از آسیاب و اتوکلاو

در روش آسیاب نفلین با آهک که با CaNeph نام‌گذاری شد [دلیل شناسه‌گذاری: Ca مربوط به $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و Neph مربوط به نفلین]، نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ انتخاب شد. بدین ترتیب ۵۰ گرم پودر نفلین و آهک با ۵۰۰ گرم گلوله آلومینایی در شرایط ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت سه ساعت قرار گرفت و نسبت پودر نفلین به پودر هیدروکسید کلسیم ۷۰ به ۳۰ درصد وزنی انتخاب شد. شکل ۱ نمودار توزیع اندازه ذرات را در نمونه آسیاب‌شده نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه CaNeph

(۱)، پودر CaNeph و NaNeph با احتساب مقدار اکسیدهای کلسیم و سدیمی که در خود دارند، در داخل فرمول قرار گرفتند.

۲-۳- ساخت شیشه

برای تهیه شیشه، از ترکیب‌های CaNeph، NaNeph و Neph با ترکیب و درصدهای وزنی مطابق جدول (۲) استفاده شد. مواد اولیه صنعتی شامل سیلیس، کربنات سدیم و کربنات کلسیم به ترتیب از معدن ازندریان، فیروزآباد و شرکت صنایع

مورد مطالعه قرار گرفت و درصد وزنی اکسیدهای مورد استفاده در آن با استفاده از فرمول‌های رایج در شیشه‌های فلوت سودالایم یا شیشه‌های E-Glass تعریف، طراحی و انتخاب شد [۱].

جدول ۱. ترکیب شیمیایی خاک نفلین Neph و فرمول‌بندی شیمیایی

شیشه مورد مطالعه

اکسیدهای موجود	نفلین سینیت Neph (درصد وزنی)	شیشه مورد مطالعه (درصد وزنی)
SiO_2	۵۸	۶۵
Al_2O_3	۲۳	۶
Na_2O	۸/۵	۱۲/۷۱
CaO	۱/۳	۱۶
BaO	۰/۸	۰/۱۶
MgO	۰/۵	۰/۱۵
K_2O	۵	۰/۲
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	۲/۹	-

۲-۲- عملیات حرارتی با سود در اتوکلاو NaNeph

در مورد نمونه دوم، NaNeph (Na مربوط به NaOH و Neph مربوط به نفلین)، ۲ مولار از محلول سود به میزان ۴ گرم با ۴ گرم پودر نفلین با حجم کلی ۳۰ میلی‌لیتر در اتوکلاو در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ روز قرار گرفت و سپس پودر موردنظر با آب مقطر سه‌بار شستشو شد. در نهایت در خشک‌کن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در پایان، برای تهیه شیشه سودالایم با ترکیب شیمیایی ذکرشده در جدول

محلول اسیدی جدید به سامانه اضافه شد. این روش اندازه گیری، برای مطالعه سینتیک^۵ حل شدن ماده نفلینی، استاندارد نیست؛ ولی از نظر مقایسه ای می تواند مورد استناد قرار گیرد [۱۳].

۵-۲- ظرفیت حرارتی Cp

ظرفیت حرارتی نمونه ها با استفاده از روش گرماسنجی رویشی تفاضلی شار حرارتی و توسط دستگاه DSC^۶ مدل TOLEDO DSC 1 ساخت شرکت سوئیسی Mettler در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس اندازه گیری شد.

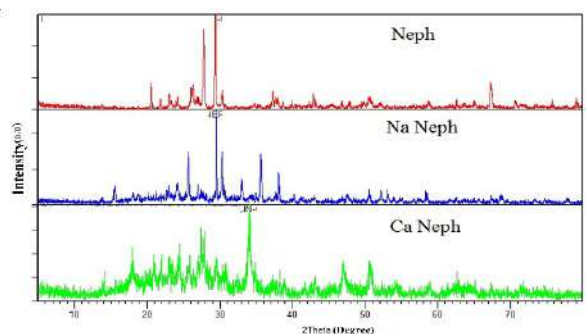
۶-۲- چگالی شیشه

دستگاه پیکنومتر گازی با استفاده از یک گاز خالص بی اثر (هلیوم یا نیتروژن) و به کمک روابط گاز ایده آل، می تواند چگالی پودر و سایر مواد جامد با شکل هندسی نامنظم را با دقت مطلوبی اندازه گیری کند. از دستگاه پیکنومتر گازی که بر اساس استانداردهای ASTM D6226 و ایزو ۲۱۵۴ ساخته شده بود برای اندازه گیری چگالی شیشه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی فازی

نتایج آزمون پراش اشعه ایکس سه نمونه نفلین خام Neph، آسیاب شده با آهک CaNeph و سود NaNeph در شکل ۲ با هم مقایسه شده اند. پهن شدگی برخی پیک های اصلی می تواند ناشی از ریز شدن بلورک های موجود در نمونه آسیاب شده باشد.



شکل ۲. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای سه نمونه نفلین خام (Neph)، CaNeph و NaNeph

معدنی کوثر و نیز نفلین سینتیک کلیبر تهیه شد. بعد از ترکیب ۱۰۰ گرم از مخلوط مواد اولیه در بوتله آلومینایی در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس با یک ساعت ماندگاری، نمونه های شیشه ای در قالب برنزی ذوب و ریخته گری شدند.

جدول ۲. درصد وزنی مواد اولیه مصرفی در شیشه های تهیه شده از ماده نفلین با نام های GNaNeph، GCaNeph و GNeph به همراه کربنات های مصرفی

مواد اولیه در شیشه ها (درصد وزنی)	GCaNeph	GNaNeph	GNeph
SiO ₂ ازندریان (با خلوص ۹۹ درصد اسیدشویی شده)	۴۸/۲۸	۴۸/۲	۴۸
نفلین کلیبر	۳۵/۷۱	۳۲	۲۰
Na ₂ CO ₃ فیروزآباد	۱۵/۹۱	-	۱۱
CaCO ₃ شرکت کوثر	-	۲۰	۲۱

برای به دست آوردن محدوده نرم شوندگی و استحاله های فازی، تجزیه حرارتی هم زمان (DTA^۱/TGA^۲) (STA) پودر به کمک دستگاه Netch-STA 1640 ساخت کشور آلمان انجام شد. ضریب انبساط حرارتی نمونه ها با استفاده از دستگاه تغییر حجم سنجی^۳ (دیلاتومتری) Netch ساخت کشور آلمان و با استفاده از لوله کوارتزی با انبساط مشخص، اندازه گیری شد. طیف XRD^۴ نمونه های CaNeph، NaNeph و Neph توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل D-500 SIMENS با ولتاژ ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۵۰ میلی آمپر انجام شد.

۴-۲- مقاومت شیمیایی

شیشه های حاصل از سه منبع نفلین مختلف، در محلول اسیدی (اسیدکلریدریک با غلظت ۱۲ میلی لیتر در ۱ لیتر آب)، در زمان های مختلف قرار گرفتند و کاهش وزن آن ها اندازه گیری شد. در هر بار توزین، برای جلوگیری از اثر لایه تشکیل شده و اثر آب شویی، محلول مورد استفاده دور ریخته شد و مجدداً

^۴ X-Ray Diffraction Analysis

^۵ Kinetics

^۶ Differential Scanning Calorimetry

^۱ Differential Thermal Analysis

^۲ Thermal Gravimetric Analysis

^۳ Dilatometry

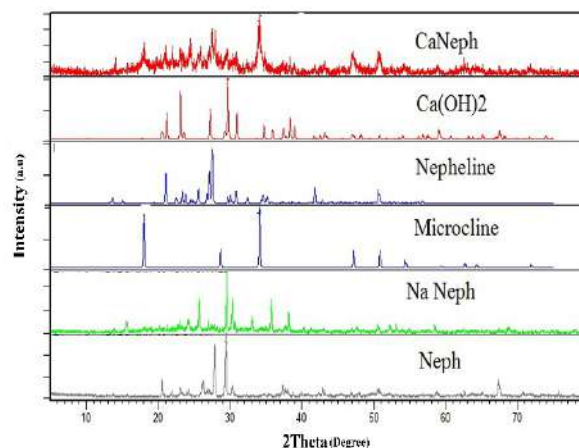
با مقایسه نتایج XRD نمونه‌ها در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که در نمونه CaNeph، پهن‌شدگی برخی صفحات بلوری میکروکلین در زوایای ۲۶ و ۲۸ درجه و از بین رفتن برخی صفحات نفلین در زاویه ۲۷ درجه اتفاق افتاده است. از مقایسه شدت پیک‌های پراش در شکل‌های ۳ و ۴ نتیجه می‌شود که:

۱- ارتفاع پیک‌های اصلی کانی نفلین در نمونه آب‌پوشیده با سود، کاهش یافته است. ارتفاع پیک‌های اصلی میکروکلین (MIC) در نمونه آب‌پوشیده در زوایای ۱۸، ۳۸ و ۲۹ درجه نیز به‌طور کامل کاهش یافته است.

۲- در نمونه آسیاب‌شده با آهک، ارتفاع پیک اصلی کانی نفلین (در ۲۸ درجه) نسبت به پیک اصلی میکروکلین (در ۳۵ درجه)، بسیار کاهش یافته است؛ به عبارتی احتمالاً میکروکلین در اثر واکنش با آهک، محلول جامد تشکیل داده و ساختار و مقدار آن تغییری نکرده است؛ ولی ساختار نفلین در این نمونه، استحاله شدیدتری پیدا کرده است. در این سامانه، به نظر می‌رسد میکروکلین به دلیل پهن‌شدگی پیک‌ها، ریزتر شده است؛ اما پیک‌های اصلی در ۱۸ و ۳۵ درجه به قوت خود باقی مانده‌اند. با مقایسه نسبت شدت پیک‌های اصلی که در نمونه خام Neph مشاهده شده بود، شدت پیک نفلین، بیشتر از میکروکلین است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه مرجع Neph، مقدار نفلین بیشتری وجود دارد و به هم‌ریختگی ساختاری این فاز (نفلین) با آسیاب نیز بیشتر شده است. از مقایسه ساختار بلوری نفلین با میکروکلین به نظر می‌رسد که احتمال تخریب در شبکه نفلین بیشتر است؛ چون تقارن ساختاری کمتری دارد، فضای شبکه‌اش بازتر و ضریب انبساط آن بیشتر از میکروکلین است [۱۴]. از آنجاکه کلسیم و پتاسیم آرایش الکترونی مشابه هم دارند، احتمال جایگزینی کاتیونی در میکروکلین بیشتر است [۱۵]؛ بنابراین، با آسیاب احتمالاً تخریب شبکه نفلین صورت می‌گیرد. از طرفی ساختار میکروکلین، محلول جامد تشکیل می‌دهد و به علت این جایگزینی، تا حدودی با پهن‌شدگی پیک‌های اصلی، ساختار شبکه ریزتر می‌شود.

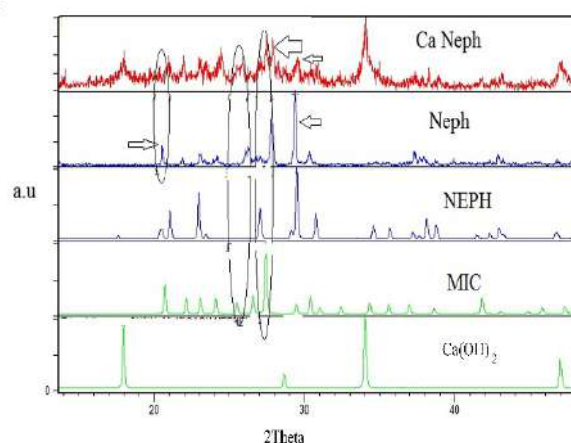
۳-۲- ظرفیت گرمایی ویژه

برخی پیک‌های مربوط به آهک Ca(OH)_2 با نفلین هم‌پوشانی دارند. برای مشخص شدن پیک‌های آهک در نمونه، الگوی پراش این نمونه به همراه کارت استاندارد آهک در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳. نتایج XRD هر دو نمونه CaNeph، NaNeph و Neph به همراه کارت‌های استاندارد JCPDS کانی‌های میکروکلین^۱، نفلین و Ca(OH)_2 در تمام زوایای پراش

مقایسه و بزرگنمایی نتایج XRD دو نمونه CaNeph و Neph منتج از شکل ۳ در شکل ۴ به همراه کارت‌های استاندارد آهک و نفلین در محدوده زوایای ۲۰ برابر ۱۵ تا ۴۵ درجه ارائه شده است.

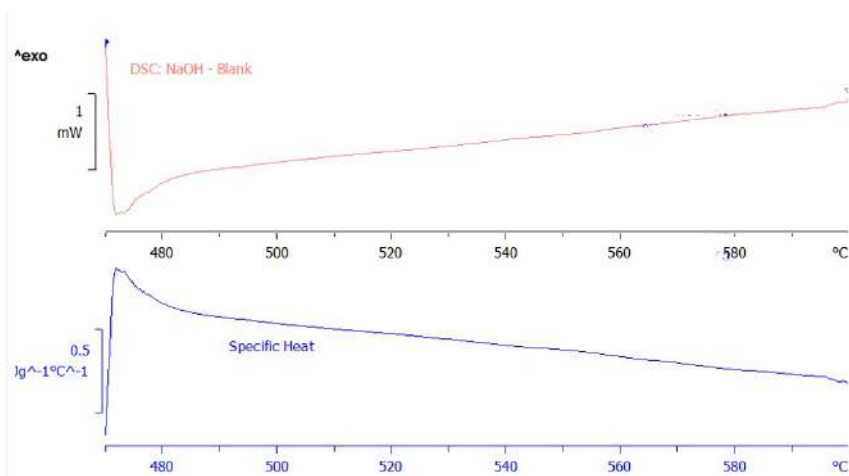


شکل ۴. مقایسه و بزرگنمایی نتایج XRD دو نمونه CaNeph و Neph به همراه کارت‌های استاندارد آهک و نفلین در محدوده زوایای ۲۰ برابر ۱۵ تا ۴۵ درجه. کاهش شدت کانی نفلین در نمونه CaNeph در زوایای مرتبط، با پیکان مشخص شده است.

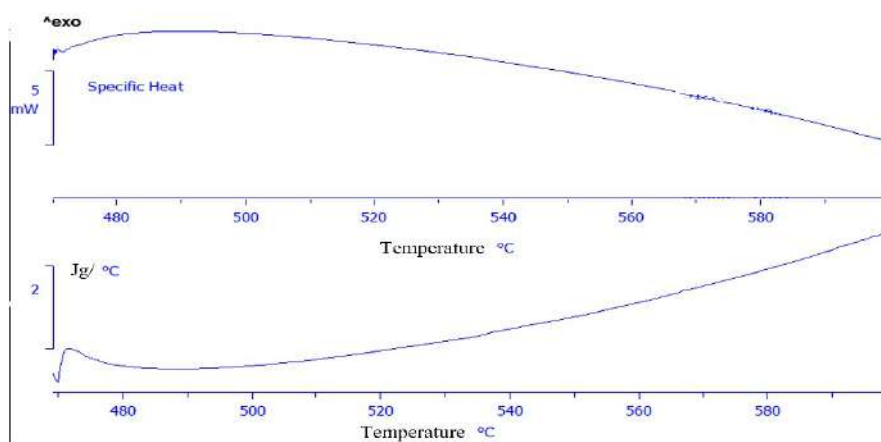
^۱ Microcline (MIC)

بیشتری نسبت به نمونه NaNeph است که این مسئله نیز می‌تواند ناشی از گوشه‌های به اشتراک گذاشته شده چهاروجهی‌های SiO_4 با AlO_4 باشد [۱۶].

برای اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه و بررسی رفتار شیشه‌ها، از دو پودر CaNeph و NaNeph آزمون DSC به‌عمل آمد که نتایج آن در شکل‌های ۵(الف) و ۵(ب) ارائه شده است. با توجه به این‌که ظرفیت گرمایی CaNeph بیشتر از NaNeph است احتمالاً، CaNeph دارای انتروپی ساختاری

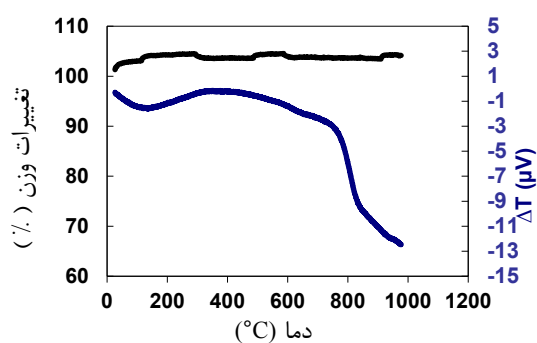


(الف)



(ب)

شکل ۵. نتایج اندازه‌گیری Cp در نمونه (الف) NaNeph و (ب) CaNeph



(الف)

۳-۳- رفتار حرارتی

شکل‌های ۶(الف)، (ب) و (ج)، رفتار حرارتی STA پودر شیشه‌های GCaNeph، GNeph و GNaNeph را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نقطه انتقال (T_g) این شیشه‌ها تیز نیست که برای بررسی آن، از آنالیز تغییرحجم‌سنجی استفاده شد (شکل ۷). برای ردیابی نقطه ذوب نیز از دیفرانسیل منحنی DTA در شکل ۸ استفاده شد.

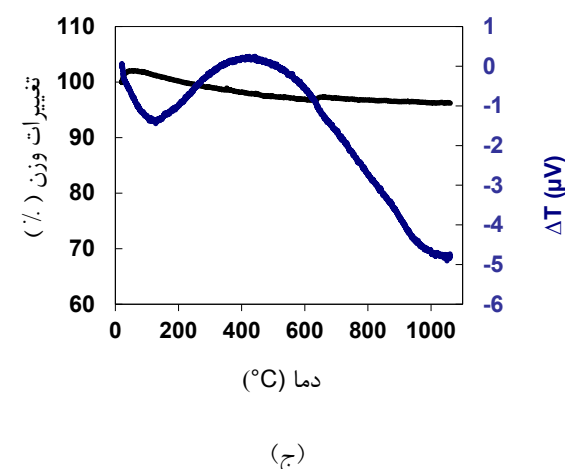
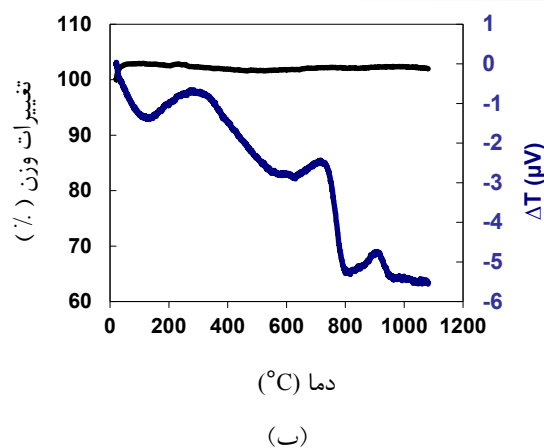
دماهای حدود ۶۱۳، ۶۳۸ و ۶۴۰ درجه سلسیوس قرار دارد که به‌ترتیب در سه شیشه GNeph، GNaNeph و GCaNeph ردیابی شده است و احتمالاً مربوط به دمای انتقال به شیشه است؛ زیرا اساساً دمای شروع تغییر شکل در آزمون تغییر حجم سنجی و دمای انحراف از خط پایه در DTA، باید با هم تطابق داشته باشند.

پیک گرماگیر نهایی که با شیب تند در منحنی DTA قابل مشاهده است، می‌تواند مربوط به نقطه ذوب ناگهانی شیشه در نمونه شیشه GCaNeph و ذوب غیر ناگهانی در شیشه GNeph باشد. مشاهده می‌شود نمونه شیشه GCaNeph انتقال ۴۰ درجه‌ای را در دمای ذوب نشان می‌دهد. قبلاً در قسمت طیف‌سنجی نشان داده شد که علی‌رغم ساختار آمورف نفلین، حلقه‌های منظم شش‌تایی از سیلیکات‌ها در سامانه GCaNeph بیشتر شده است. در مطالعات قبلی [۱۶] اشاره شده است که در صورت تغییر در شکل حلقه‌های چهاروجهی، سرعت سرمایش آن‌ها برای تشکیل شیشه متفاوت خواهد بود. به عبارت دیگر به علت تغییر در تاریخچه حرارتی شیشه حاصله، می‌توان گفت که علی‌رغم یکی بودن ترکیب شیمیایی، دمای انتقال به شیشه در نمونه GCaNeph افزایش یافته است؛ یعنی ظاهراً ساختار شیشه با استفاده از نفلین CaNeph اندکی متراکم‌تر از نمونه شیشه GNeph شده است.

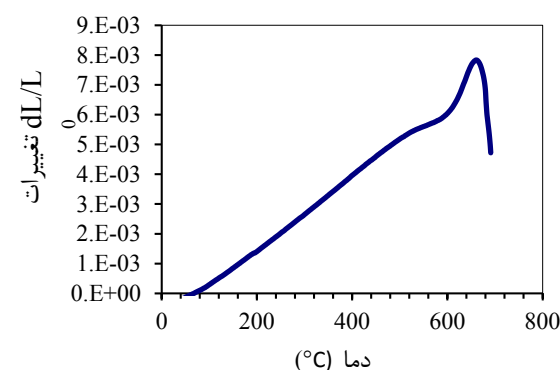
از سوی دیگر با استفاده از نتایج تغییر حجم سنجی نمونه نفلین‌دار مشخص می‌شود که این نوع شیشه ضریب انبساط حرارتی بسیار بیشتری ($11/5 \times 10^{-6} / K$) نسبت به شیشه‌های معمولی ($8/5 \times 10^{-6} / K$) دارد.

منحنی دیفرانسیل از DTA برای به‌دست آوردن نقطه ذوب نیز در شکل ۸ ارائه شده است.

مطابق شکل ۸، آنتالپی ذوب شیشه در این دو سامانه متفاوت است. از آنجا که دمای ذوب شیشه ناشی از ترمودینامیک ترکیب و کینیتیک حرارتی ماده است، می‌توان گفت که احتمالاً آنتالپی ذوب^۱ در نمونه GCaNeph در دمای ۷۶۳ درجه سلسیوس بوده که بیشتر از نمونه GNeph در دمای ۷۳۸ درجه سلسیوس است. ارتفاع پیک ذوب شیشه GCaNeph نیز در حین ذوب که دلالت بر گرمایش جذب شده دارد، ۰/۴- میلی‌ولت بیشتر از نمونه GNeph است.



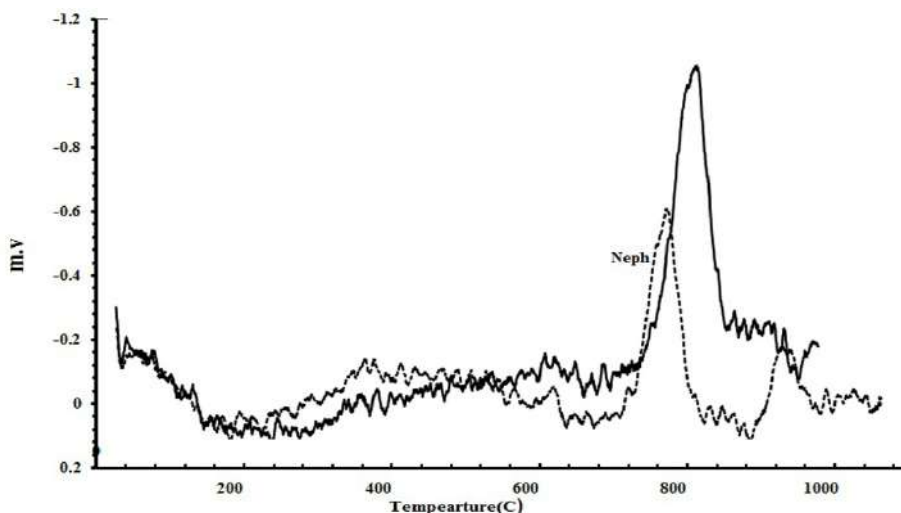
شکل ۶. منحنی DTA مربوط به شیشه (الف) GCaNeph، (ب) GNeph و (ج) GNaNeph



شکل ۷. منحنی تغییر حجم سنجی (دیلاتومتري) شیشه GNeph برای به‌دست آوردن دمای T_g

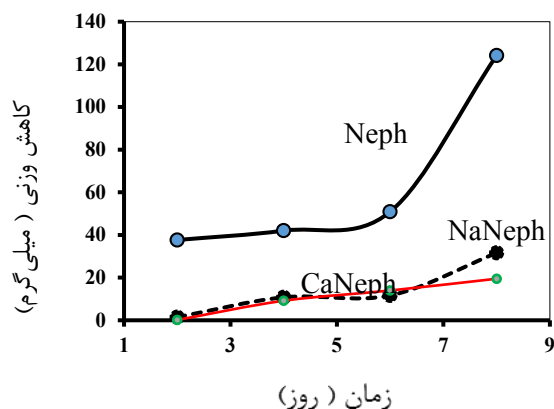
از مقایسه نتایج آنالیز STA در شکل ۶ و نتایج تغییر حجم سنجی در شکل ۷ که اولی تغییرات جزئی آنتالپی و دومی تغییرات جزئی ابعادی را نشان می‌دهد، مشخص می‌شود که اولین پیک گرماگیر جزئی (تغییر جزئی در شیب منحنی) در

¹ Melting Enthalpy



شکل ۸. دیفرانسیل منحنی DTA از دو نمونه شیشه تهیه‌شده با نفلین‌های مختلف GCaNeph و GNeph

در شکل ۹، تغییرات کاهش وزن نمونه‌های شیشه غوطه‌ور شده در داخل محلول اسیدکلریدریک، برحسب زمان، در سه روز مختلف با فواصل زمانی ۲ روزه رسم شده است.



شکل ۹. نتایج آزمون خوردگی نمونه‌های شیشه Neph، GCaNeph و NaNeph در محلول‌های اسیدی کاهش درصد وزنی در اسید بر حسب روز

طبق نتایج به‌دست‌آمده شیشه نمونه CaNeph تراکم ساختاری بیشتری نسبت به نمونه Neph دارد که می‌تواند در خواص خوردگی نمونه‌ها نیز تأثیر داشته باشد. در مطالعات قبلی [۱]، شیشه موردنظر فقط با مخلوط نفلین و آهک تولید شده بود که در کار حاضر، کربنات سدیم و سیلیس نیز به فرمول‌بندی اضافه شد تا این شیشه خاصیت ریخته‌گری داشته باشد؛ بدین ترتیب می‌توان ادعا کرد که با آسیاب نفلین، خاصیت

پیک گرمای دیگری بلافاصله بعد از ذوب در نمونه GNeph مشاهده می‌شود که می‌تواند دلیلی بر تمایل به تبلور مجدد نفلین در این سامانه باشد [۱۷]. این پدیده در نمونه GCaNeph مشاهده نمی‌شود که احتمالاً به علت پایداری بالای این شیشه در برابر تبلور است [۱۸].

همچنین وجود پیک گرمای در دمای ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل خروج آب‌های سطحی در نفلین است که به نظر می‌رسد به علت حساسیت بالای دستگاه ظاهر شده است؛ اما در نمونه GCaNeph حساسیت دستگاه کمتر بوده و این پدیده شناسایی نشد.

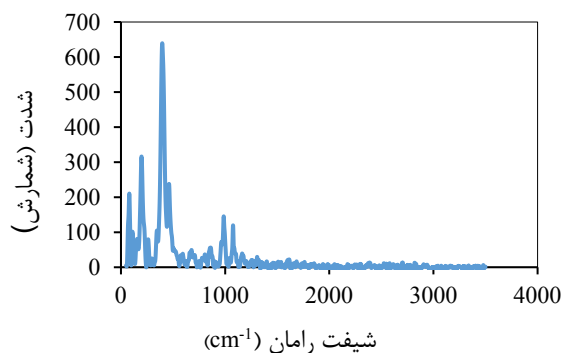
برای مقایسه چگالی شیشه‌های به‌دست‌آمده از دو نمونه GCaNeph و GNeph، آزمون چگالی پیکنومتری به‌عمل آمد و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. نتایج دانسیتمتری شیشه‌های GCaNeph و GNeph

کد شیشه	چگالی (g/cm ³)	درصد خطا
GNeph	۲/۳۷۸۹	۰/۰۰۶۱
GCaNeph	۲/۴۶۷۴	۰/۰۰۷۱

در این پژوهش، تراکم ساختار شیشه تولیدشده از نفلین GCaNeph نسبت به نمونه GNeph بیشتر بود.

۳-۴- مقاومت شیمیایی شیشه‌ها



(ج)

شکل ۱۰. نتایج طیف رامان نمونه (الف) Neph، (ب) CaNeph و (ج) NaNeph

تفاوت پاسخ طیف رامان با طیف مادون قرمز در هنگام برخورد به ماده در این است که ارتعاشات متقارن و نامتقارن پیوندها در ماده، به ترتیب در مقابل امواج مادون قرمز و امواج رامان غیرفعالند. نوارهای رامان تفکیک شده از هم بدین صورت شناسایی می‌شوند که هرچه تعداد چهاروجهی شرکت‌کننده در هر حلقه و زاویه داخل چهاروجهی کمتر باشد، انرژی تشدید ارتعاش^۲ و بسامد باند بیشتر می‌شود.

باند تیز اصلی در 515 cm^{-1} و باند کوچک‌تر دیگری در 464 cm^{-1} ، به کشش و خمش مخلوط واحدهای TOT^3 در چهاروجهی‌ها نسبت داده می‌شود و نوارها در 295 cm^{-1} و 384 cm^{-1} مشخصه خمش TOT مربوط به حلقه‌های شش-عضوی^۴ است [۱۹].

پیک بسیار تیزی که در 1100 cm^{-1} در نمونه CaNeph دیده می‌شود، می‌تواند به چینش منظم Al مربوط باشد که در این نمونه نسبت به نمونه‌های NaNeph و Neph بیشتر مشاهده می‌شود [۲۰]. در نمونه Neph، این پیک خاص، نسبتاً پهن و ضعیف است که می‌تواند به تغییرات گسترده طول اتصال و در نتیجه بی‌نظمی در شبکه Si-O-Al مربوط باشد. البته بازه 700 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} به ترکیب بسیار حساس است و تغییرات پیک در این بازه بسیار شدیدتر از سایر بازه‌هاست.

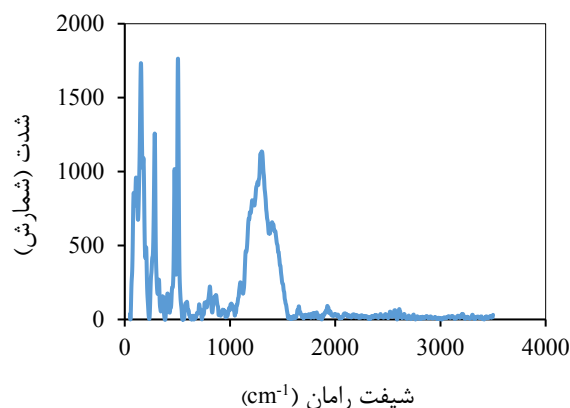
پیک تیز در نمونه Neph در بازه 284 cm^{-1} مربوط به ترکیبی از ارتعاشات خمشی Si-O-Si و O-Si-O است. تأثیر نوع چینش چند وجهی‌ها در مواجهه با بازه طول‌موج کوتاه تر نیز

پایداری شیشه نفلین به دست آمده، افزایش پیدا می‌کند؛ اگر چه ممکن است تغییرات محسوسی در نقطه ذوب ایجاد نشود.

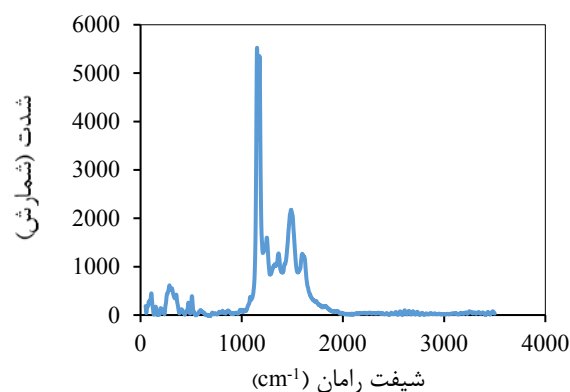
اگر هر روز محلول اسیدشویی عوض شود، حالیت و کاهش وزن، به سرعت در نمونه‌های شیشه‌ای توده‌ای شکل GCaNeph و GNaNeph به کمترین مقدار خود می‌رسد. این امر نشان می‌دهد که اجتماع و تمرکز قلیائی‌ها در محلول اسیدشویی، ممکن است سبب افزایش نرخ اسیدشویی شود؛ ولی در نمونه GNeph با خروج سیلیس از شیشه، بسیار سریع‌تر رخ می‌دهد. از این رو می‌توان گفت ساختار شیشه توده‌ای GNeph در محیط اسیدی، با افزایش زمان، دچار خوردگی می‌شود.

۳-۵- طیف‌سنجی رامان

شکل ۱۰، نتایج طیف‌سنجی رامان^۱ نمونه‌های خاک NaNeph، CaNeph و Neph را که در معرض طول موج لیزر ۵۳۲ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفتند، نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

³ Tetrahedral-Octahedral-Tetrahedral

⁴ 6-membered Rings

¹ Raman Spectroscopy

² Vibration's Resonance Energy

سلسیوس افزایش یافت. با توجه به قیمت بالای آلومینا در شیشه، از این پس می توان از این نوع نفلین در صنعت شیشه و یا چینی استفاده کرد.

۵- سپاسگزاری

از آقای مهندس جباری در پژوهشگاه مواد و انرژی و نیز صنایع معدنی نفلین کلیبر که نویسندگان مقاله را در انجام این پژوهش یاری کردند و یا با حمایت معنوی نظیر کمک فنی یا آزمایشگاهی، نقش سازنده ای در شکل گیری این پژوهش داشتند، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Burat, F., Kangal, O., Onal, G., "An alternative mineral in the glass and ceramic industry: Nepheline syenite", *Minerals Engineering*, Vol. 19, No. 4, (2006), 370-371. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.015>
- Aydın, T., Kunduracı, N., Akbay, A., "The effect of Nepheline syenite addition on pyroplastic deformation of sanitarywares", *Science of Sintering*, Vol. 50, No. 1, (2018), 85-94. <https://doi.org/10.2298/SOS1801085A>
- Ozturka, Z. B., Yildiz, B., "The effect of different fluxes on thermal behavior of floor tile glazes", *Acat Physica Polonica A*, Vol. 127, No. 4, (2015), 1183-1185. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1183>
- Wang, M. Ch., Wu, N. Ch., Hon, M. H., "Preparation of Nepheline glass-ceramics dental porcelain and their application", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 37, No. 4, (1994), 370-375. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90177-5)
- Maeda, K., Hirose, M., Kobayashi, T., "High performance transparent glass-ceramics for optical components", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 123, No. 10, (2015), 949-954. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.949>
- Navrotsky, A., Perwedeau, G., Mcmillan, P., Coutures, J., "A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, No. 11, (1982), 2039-2047. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90183-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90183-1)
- Gurevich, B. I., Kalinkin, A. M., Tyukavkina V. V., "Effect of the mechanical activation of Nepheline concentrate on its binding properties in mixed cements", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 86, No. 7, (2013), 965-970. <https://doi.org/10.1134/S1070427213070045>
- Guzmán-Carrillo, H. R., Pérez, J. M., Romero, M., "Crystallisation of Nepheline-based glass frits through fast firing process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 470, (2017), 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.043>
- Holand, W., Beall, G. H., "Glass ceramic technology", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 31, No. 4, (2015), 550-551. <https://dx.doi.org/10.1080/10426914.2015.1059074>
- Yang, A. F., Karasev, A., Jonsson, P. G., "Effect of Nepheline syenite on iron losses in slags during desulphurization of hot metal Annika", *Steel Research International*, Vol. 87, (2015), 5599-5572. <https://doi.org/10.1002/srin.201500154>
- Jena, S. K., Dhawan, N., Rath, S. S., Rao, D. S., Das, B., "Investigation of microwave roasting for potash extraction from Nepheline syenite", *Separation and Purification Technology*, Vol. 161, (2016), 104-111. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.039>

مشخص است. این بازه، ارتعاشات شبکه بلوری که منبعث از کاتیون های بزرگ کلسیم و سدیم است را نشان می دهد.

ولده^۱ نشان داد که اگر مکان و موقعیت پیوندهای Si-Al منظم تر شود، شدت پیک رامان در بازه 455 cm^{-1} بیشتر می شود. این پدیده منظم تر شدن مکان های (یا موقعیت های) آلومینوسیلیکات در میکروکلین بیشتر دیده می شود [۲۱].

در پژوهش دیگری نشان داده شد که پیک 396 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل حلقه های چهارعضوی است که از طریق حرکت اتم های اکسیژن پل ساز به سمت مرکز حلقه (به غیر از مکان های حلقوی که در آن آلومینیوم وجود دارند) ایجاد می شود [۲۲]. این پیک به صورت مشهود در NaNeph مشاهده می شود. گفته شده است که گرایه^۲ ارتعاشی زیر 289 cm^{-1} مربوط به جابه جایی اتم های سدیم در جهت عمود بر محور بلوری a در نمونه آلیت است که منجر به جابه جایی برشی چهاروجهی ها در محیطی متأثر از اتم های سدیم می شود [۲۱] که این پدیده در نمونه NaNeph اتفاق می افتد و نشان دهنده نفوذ اکسید سدیم در ساختار خاک نفلین است.

۴- نتیجه گیری

در کار حاضر از مطالعات طیف سنجی و پراش اشعه ایکس برای بررسی تغییر ساختار خاک نفلین با استفاده از دو روش هیدروترمال و آسیاب در حضور سود و آهک استفاده شد و خواص فیزیکی- شیمیایی شیشه های مینا و به دست آمده از این نمونه ها مقایسه شد. در نمونه آسیاب شده با آهک، ساختار نفلین تخریب و میکروکلین ریزتر شد. مقاومت شیمیایی شیشه های GCaNeph و GNaNeph، چهار برابر بیشتر از شیشه های NaNeph بود. تراکم ساختار شیشه GCaNeph نسبت به GNeph، 0.9 g/cm^3 بیشتر بود. نسبت حجمی فاز میکروکلین در CaNeph نسبت به همین فاز در NaNeph، بیشتر بود. مقدار نفلین مصرفی در تهیه شیشه در کار حاضر، ۱۰ درصد وزنی بالاتر از نمونه شیشه های مشابه بود. شیشه های تجاری، تخت و لیافی شکل، با درصد وزنی نفلین سینیت در کار حاضر قبلاً تهیه نشده است (در این شیشه ها میزان نفلین کمتر استفاده می شود). T_g در نمونه GNaNeph و GCaNeph، حدود ۲۵ تا ۳۷ درجه

² Mode

¹ Velde

18. Berlanga, G., Acosta-Maeda, T., Sharma, S., Porter, J., Dera P., Shelton, H., Taylor G., Misra, A., "Remote Raman spectroscopy of natural rocks", *Applied Optics*, Vol. 58, No. 32, (2019), 8971-8980. <https://doi.org/10.1364/AO.58.008971>
19. Goryainov, S. V., Secco, R. A., Huang, Y., Liu, H., "Amorphization and post-amorphous phases of NaA zeolite at high -T conditions ", *High Pressure Research*, Vol. 26, No. 4, (2006), 395-400. <https://doi.org/10.1080/08957950601092291>
20. Rostami; S., Farzanegan, A., Rahmani, A., Yousefi, A., "Simulation and genetic algorithms for optimizing comminution circuit at Gol-e-Gohar Iron plant", *International Journal of Engineering*, Vol. 26, No. 6, (2013), 663-670. http://www.ije.ir/article_72136_
21. Mckeown, D. A., "Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 °C through the melting temperature", *American Mineralogist*, Vol. 90, No. 10, (2005), 1506-1517. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1726>
22. Frogner, P., Broman, C., Lindblom, S., "Weathering detected by Raman spectroscopy using Al-ordering in albite ", *Chemical Geology*, Vol. 151, No. 1-4, (1998), 161-168. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00077-1)
12. Schroeyers, W., *Naturally occurring radioactive materials in construction, Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action, Tu1301 NORM4Building)*, 1st Edition, Woodhead Publishing, (2017). <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00665-4>
13. Tolf, M. P., Lasaga, A.C., Panatano, C., White, W. B., "The kinetics of dissolution of Nepheline (NaAlSiO₄)", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, No. 3, (1986), 379-392. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90191-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90191-2)
14. Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K. U., Lenci, T., "Viscosity, fragility, and configurationally entropy of melts along the join SiO₂-NaAlSiO₄", *American Mineralogist*, Vol. 82, No. 9-10, (1997), 979-990. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1014>
15. Onodera, Y., Takimoto, Y., Hijiya, H., "Origin of the mixed alkali effect in silicate glass", *NPG Asia Materials*, Vol. 11, No. 75, (2019), 180-184. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0180-4>
16. Ligny, D., de Richet, P., Westrum, E., "Heat capacity and entropy of rutile (TiO₂) and Nepheline (NaAlSiO₄)", *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 29, No. 1-3, (2002), 267-272. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0229-z>
17. Kucuk, A., Clare, A. G., Jones, L. E., "Differences between surface and bulk properties of glass melts I. Compositional deference's and impudence of volatilization on composition and other physical properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 261, (2000), 28-38. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00610-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00610-9)



Original Research Article - Extended Abstract

Flexible Multicomponent Nanocomposite Cover for Efficient Absorption of Electromagnetic Waves

Ali Rashidi¹, Gholamreza Kiani^{2*}, Ayub Karimzad Ghavidel³, Mahsa Mahdavinia⁴¹ M. Sc., Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Electrical and Computer Engineering, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran² Associate Professor, Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran³ Lecturer, Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Tehran, Iran⁴ Ph. D. Student, Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran*Corresponding Author's Email: g.kiani@tabrizu.ac.ir (Gh. Kiani)**Paper History:**

Received: 2022-02-14

Revised in revised form: 2022-03-26

Scientific Accepted: 2022-04-26

Keywords:Electromagnetic Wave Absorber,
Multicomponent Nanocomposite,
Polyaniline,
Nickel Nanowires,
Carbon Nanotubes

Abstract The main objective of this research was to fabricate a flexible Multi-component Nanocomposite (MN) cover with high efficiency to absorb Electro-Magnetic Waves (EMW). For this purpose, nine MNs containing Carbon Nanotubes (CNTs), core-shell structure of Polyaniline-Fe₃O₄ (PANI), and Nickel Nanowires (NiNW) were prepared with different weight percentages of 2, 4, and 6 with the thickness of 2 mm within the waterborne polyacrylic. Then, their structural characteristics were investigated through Field-Emission Electron Microscopy (FE-SEM). The protection value of the covers against EMW were measured using a Vector Network Analyzer (VNA) machine at the frequency range of 8-12 GHz. The results revealed that followed by an increase in the concentration of the fillers, they formed a dense and conductive network within the matrix, thus leading to more interaction by EMW and eventually more absorption. The simultaneous presence of all three of EMW absorption enhancers including CNTs, PANI, and NiNW offered a more effective shielding than that in both single and double components by improving the matrix electrical and magnetic conductivity. Finally, the evaluations proved that the nanocomposite containing the mentioned three fillers with the weight percentage of 6 wt % and effective shielding of 22 dB exhibited the most ideal performance between other nanocomposites over the X-frequency range.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.329382.1216>URL: https://www.jamt.ir/article_164803.html**1. INTRODUCTION**

The electromagnetic radiation emitted by the electronic devices causes an increase in the magnetic pollution which in turn has adverse effects on the electronic systems and human health [1, 2]. Effective shielding covers are one of the well-known methods for reducing the unfavorable impacts of this radiation that are also regarded as an efficient method for suppressing the radiation of electromagnetic waves and protecting the equipment [3]. Great interests have been taken in the polymeric nanocomposites due to their significant efficiency in shielding against the electromagnetic radiations. Carbon nanotubes are known as the conductive fillers that are widely applied due to their high surface-to-volume ratio, very low permeability, unique electrical conductivity, and low mass density [4]. In addition to the carbon nanotubes, some other materials such as polyaniline, iron oxide, and nickel can be used for the fabrication of the electromagnetic wave shields owing to their high conductivity and suitable magnetic properties [5, 6]. Many research studies have been conducted to develop a method and find the suitable materials for preparing an effective electromagnetic shield [7, 8]. To the best of our knowledge, the effect of the application of

multicomponent fillers on the function of the electromagnetic properties of flexible nanocomposites has rarely been investigated. In this regard, the present research aims to propose a method for producing nature-friendly multi-component flexible, low thickness, and high efficiency electromagnetic shields. To this end, a multi-component nanocomposite consisting of carbon nanotubes, nickel nanowires, and polyaniline core-shell nano-structure with iron oxide within the flexible waterborne polyacrylic matrix was prepared with different concentrations. In this regard, attempts were made to investigate the effects of each component of the nanocomposite as well as their combination on the overall effective shielding, absorption characteristics, and reflection of waves in the frequency range of 8-12 GHz.

2. MATERIALS AND METHODS

In order to prepare the polyaniline-Fe₃O₄ core-shell structure, in-situ synthesis [9] was taken into consideration. Nickel nanowires were synthesized based on the method proposed in [10]. To achieve a high dispersion degree and reduce the re-agglomerates, the carbon nanotubes were functionalized [11]. To fabricate the nanocomposites, first, 2 mL of 50 % waterborne

Please cite this article as: Rashidi, A., Kiani, Gh., Karimzad Ghavidel, A., Mahdavinia, M., "Flexible multicomponent nanocomposite cover for efficient absorption of electromagnetic waves", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 27-43. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.329382.1216>).



polyacrylic with 6 mL of distilled water (with a ratio of 1:3) was diluted. The low viscosity of the matrix facilitates the efficiency enhancement in the function of ultrasonic waves in both spreading and dispersing of nanoparticles. Next, the nanomaterials with different weight percentages were added to the prepared matrix. Then, the suspensions were sonicated for 10 minutes at

the power of 50 watts. The obtained mixtures were individually poured into a silicone mold with the dimensions of $22.8 \times 10.1 \times 2$ mm. The samples were then kept at the ambient temperature for 12 hours to dry completely. The shielding performance of the samples were measured by a VNA machine in the frequency range of 8-12 GHz.

Table 1. Nanocomposite shields prepared with different concentrations and compositions

Number of filler components	Nanocomposite covers	MWCNT (W%)	NiNW (W%)	Fe ₃ O ₄ -PANI (W%)
Single component	No. 1	6 %	—	—
	No. 2	—	6 %	—
	No. 3	—	—	6 %
Duple component	No. 4	6 %	6 %	—
	No. 5	—	6 %	6 %
	No. 6	6 %	—	6 %
Three components	No. 7	2 %	2 %	2 %
	No. 8	4 %	4 %	4 %
	No. 9	6 %	6 %	6 %

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 individually demonstrates the shielding components of each prepared specimens including absorption loss, reflection loss, and total shielding (EMI SE). This figure makes a comparison of the obtained results and according to the results, nanocomposite No. 9 exhibited the best performance with the highest total effective shielding value equal to 22 dB. High weight percentage of the fillers within this sample increases the probability of electromagnetic waves interacting with the conductive fragment, thus enhancing the EMI SE [11]. Moreover, formation of the conductive network by

carbon nanotubes and nickel nanowires in higher concentrations is another reason based on which we can justify our findings. Obviously, a decrease in the concentration would reduce the interaction of electromagnetic waves with conductive fragments, hence a reduction in the effectiveness of EMI SE. Introduction of any further individual filler could not enhance the shielding as much as addition of multicomponent composition could do. In summary, it can be concluded that application of only single-component nanoparticle materials such as iron oxide and nickel nanowires cannot provide the desired shielding against electromagnetic waves [12-14].

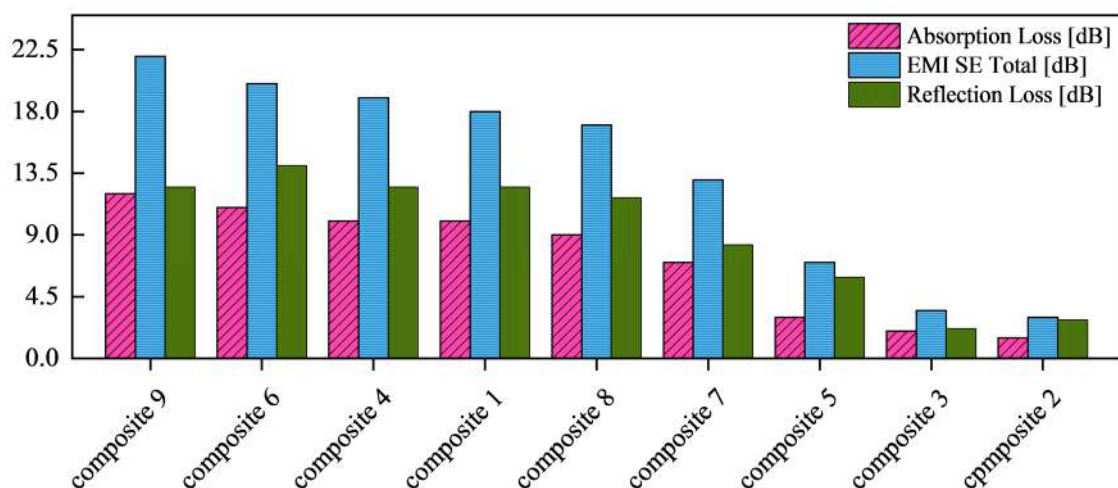


Figure 1. Individual the shielding components of each prepared specimens

4. CONCLUSION

In this research, the flexible and effective electromagnetic shields were fabricated using a single- and multi-component fillers. The evaluations showed that the simultaneous addition of 6 % of three fillers, i.e., carbon nanotubes, nickel nanowires, and Fe₃O₄-PANI, could increase the total shielding up to 22 dB. This achievement was attributed to an increase in the effective interaction between the electromagnetic waves

and nanoparticles and formation of a conductive network by nanotubes and wires.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We thank Antenna Labratory of Khajeh Nasir Toosi University for their cooperation in measuring the electromagnetic characteristics of the samples.

REFERENCES

1. Zhang, N., Wang, Z., Song, R., Wang, Q., Chen, H., Zhang, B., Lv, H., Wu, Z., He, D., "Flexible and transparent graphene/silver-nanowires composite film for high electromagnetic interference shielding effectiveness", *Science Bulletin*, Vol. 64, No. 8, (2019), 540-546. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.03.028>
2. Zhu, X., Xu, J., Qin, F., Yan, Z., Guo, A., Kan, C., "Highly efficient and stable transparent electromagnetic interference shielding films based on silver nanowires", *Nanoscale*, Vol. 12, No. 27, (2020), 14589-14597. <https://doi.org/10.1039/D0NR03790G>
3. Palanisamy, S., Tunakova, V., Hu, Sh., Yang, T., Kremenakova, D., Venkataraman, M., Petru, M., Militky, J., "Electromagnetic interference shielding of metal coated ultrathin nonwoven fabrics and their factorial design", *Polymers*, Vol. 13, No. 4, (2021), 484. <https://doi.org/10.3390/polym13040484>
4. Shayesteh Zeraati, A., Mende Anjaneyalu, A., Pawar, S. P., Abouelmagd, A., Sundararaj, U., "Effect of secondary filler properties and geometry on the electrical, dielectric, and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride nanocomposites", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 61, No. 4, (2021), 959-970. <https://doi.org/10.1002/pen.25591>
5. Liu, Y., Song, D., Wu, C., Leng, J., "EMI shielding performance of nanocomposites with MWCNTs, nanosized Fe₃O₄ and Fe", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 63, No. 0, (2014), 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.014>
6. Al-Saleh, M. H., Saadeh, W. H., Sundararaj, U., "EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric", *Carbon*, Vol. 60, No. 0, (2013), 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.008>
7. Arjmand, M., *Electromagnetic interference shielding and dielectric properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composites*, Doctoral dissertation, Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, (2014). Available at: <http://hdl.handle.net/11023/1379>
8. Arjmand, M., Apperley, T., Okoniewski, M., Sundararaj U., "Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites", *Carbon*, Vol. 50, No. 14, (2012), 5126-5134. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.053>
9. Han, X., Gai, L., Jiang, H., Zhao, L., Liu, H., Zhang, W., "Core-shell structured Fe₃O₄/PANI microspheres and their Cr (VI) ion removal properties", *Synthetic Metals*, Vol. 171, No. 0, (2013), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.025>
10. Kong, Y. Y., Pang, S. C., Chin, S. F., "Facile synthesis of nickel nanowires with controllable morphology", *Materials Letters*, Vol. 142, No. 0, (2015), 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.140>
11. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., Mirmusavi, M. H., "Evaluation of physical and mechanical properties of electrospinning nanocomposite scaffolds poly ε-caprolactone-gelatin/multi walled carbon nanotube", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 93-100. <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.84403>
12. Al-Saleh, M. H., Sundararaj, U., "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/Polymer composites directional electromagnetic interference shielding based on step-wise asymmetric conductive networks", *Carbon*, Vol. 47, No. 7, (2009), 1738-1746. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030>
13. Wanasinghe, D., Aslani, F., Ma, G., Habibi, D., "Review of polymer composites with diverse nanofillers for electromagnetic interference shielding", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 3, (2020), 541. <https://doi.org/10.3390/nano10030541>
14. Zhang, F., Jia, Z., Wang, Z., Zhang, C., Wang, B., Xu, B., Liu, X., Wu, G., "Tailoring nanoparticles composites derived from metal-organic framework as electromagnetic wave absorber", *Materials Today Physics*, Vol. 20, No. 0, (2021), 100475. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100475>



مقاله کامل پژوهشی

پوشش نانوکامپوزیتی چندجزیی منعطف برای جذب مؤثر امواج الکترومغناطیسی

علی رشیدی^۱، غلامرضا کیانی^{۲*}، ایوب کریم‌زاد قویدل^۳، مهسا مهدوی‌نیا^۴

^۱ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده برق و کامپیوتر، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۲ دانشیار، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۳ مربی، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، تهران، ایران

^۴ دانشجوی دکتری، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۱/۰۶

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۲/۰۶

کلیدواژه‌ها:

عایق منعطف امواج الکترومغناطیس،

نانوکامپوزیت چندجزئی،

پلی‌آنیلین،

نانوسیم‌های نیکل،

نانولوله‌های کربنی

چکیده هدف از این پژوهش، ساخت پوشش نانوکامپوزیتی منعطف چندجزیی و با کارایی بالا جهت جذب امواج الکترومغناطیس است. نمونه‌های نانوکامپوزیتی چندجزیی شامل: نانولوله‌های کربنی، ساختار هسته-پوسته پلی‌آنیلین-اکسید آهن و نانوسیم‌های نیکل، با درصدهای وزنی ۲، ۴ و ۶ درصد در زمینه پلی‌آکرلیک پایه آبی در ضخامت ۲ میلی‌متر تهیه شد و مشخصات ساختاری آن‌ها، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی شد. مقدار عایق‌سازی پوشش‌ها در برابر امواج الکترومغناطیس، توسط دستگاه تحلیلگر شبکه برداری در محدوده بسامدی ۸-۱۲ گیگاهرتز اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پرکننده‌ها، شبکه متراکم رسانا از آن‌ها در زمینه شکل می‌گیرد که موجب برهم‌کنش بیشتر با امواج الکترومغناطیس شده و در نهایت جذب بیشتر می‌شود. حضور هم‌زمان هر سه عامل تقویت‌کننده جذب امواج شامل: نانولوله‌های کربنی، پلی‌آنیلین-اکسید آهن و نانوسیم‌های نیکل به‌ترتیب با بهبود هدایت الکتریکی و مغناطیسی زمینه، میزان عایق‌سازی مؤثر بزرگ‌تری را در مقایسه با حالت‌های تک و یا دوجزیی ارائه کردند. در نهایت، ارزیابی‌ها مشخص نمود که نانوکامپوزیت متشکل از هر سه پرکننده با ۶ درصد وزنی، با عایق‌سازی مؤثر ۲۲ دسیبل، ایده‌آل‌ترین عملکرد را در محدوده بسامدی X در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت‌ها دارد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.329382.1216> URL: https://www.jamt.ir/article_164803.html

۱- مقدمه

دستگاه‌های الکترونیکی و سلامت انسان‌ها می‌گذارد [۲ و ۴]. زمانی که سیگنال‌های ساطع‌شده از یک دستگاه باعث اختلال در عملکرد سایر دستگاه‌های الکترونیکی شود، موجب بروز تداخل الکترومغناطیسی^۱ می‌شود [۵]. با توسعه محصولات الکترونیکی، سازگاری الکترومغناطیسی بین قطعات الکترونیکی با بسامد^۲ کاری بالا، به‌عنوان چالش اساسی مطرح شده است [۳]. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل، استفاده از پوشش‌های محافظتی است که روشی کارآمد، در سرکوب تشعشعات امواج الکترومغناطیس و حفاظت از تجهیزات بشمار می‌رود و در سالیان گذشته

طیف امواج الکترومغناطیس، محدوده وسیعی از تجهیزات در حوزه‌هایی همچون الکترونیک، زیست‌پزشکی، صنایع نظامی، رادارها، تلفن‌های همراه و ... را شامل می‌شود [۱-۳]. با روند روبه‌رشد فناوری و عصر ارتباطات و استفاده گسترده از ابزارهای الکترونیکی و دستگاه‌های مخابراتی، تشعشعات الکترومغناطیسی ساطع‌شده از این دستگاه‌ها، موجب افزایش آلودگی‌های مغناطیسی شده و اثرات نامطلوبی بر

^۱ Electromagnetic Interference

^۲ Frequence

۱/۵ میلی‌متر تهیه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی، عایق-سازی کارآمد ۲۶ دسیبل (dB) را در محدوده بسامدی X ارائه می‌دهد. در تحقیق دیگری، یک کامپوزیت با ساختار لایه‌ای از پلی‌آنیلین و نانوسیم‌های نقره^{۱۵} (AgNW) به ضخامت ۲ میلی‌متر تهیه شد که قادر به عایق‌سازی کارآمد ۴۸ دسیبل بود [۲۰]. در یک بررسی دیگر، کامپوزیتی با ساختار شبکه‌ای شکل از نیکل بر روی پلی‌اتیلن با ۲ درصد حجمی ایجاد شد که عایق‌سازی کارآمد ۵۵ دسیبل را در برابر امواج الکترومغناطیس نشان داد [۱۷]. در یک پژوهش دیگر که توسط موثق^{۱۶} و همکارانش [۲۱] انجام شد، پوشش نانوکامپوزیتی در ضخامت ۳ میلی‌متر، با ۵ درصد وزنی از نانوذرات Fe_3O_4 و پلی‌آنیلین به‌عنوان پرکننده، در زمینه اپوکسی تهیه شد که کامپوزیت مذکور توانست عایق-سازی کارآمد ۲۹ دسیبل را ارائه دهد. یک گروه تحقیقاتی، کامپوزیت‌هایی از پلی‌استایرن^{۱۷} (PS) و اکسیدگرافن احیاشده^{۱۸} (rGO) و نانوذرات Fe_3O_4 با درصدهای وزنی متفاوت تهیه کردند که ارزیابی‌های انجام‌شده بر روی این کامپوزیت‌ها نشان داد که نمونه حاوی ۲ درصد وزنی از نانوذرات Fe_3O_4 ، با میزان عایق‌سازی ۳۰ دسیبل، بهترین عملکرد را داشته است [۲۲]. همچنین محققین موفق به طراحی ساختاری متشکل از هسته‌های هیبریدی مغناطیسی rGO/ Fe_3O_4 /CNT شدند که عایق‌سازی کارآمد کلی ۴۳/۵ دسیبل را عرضه کرد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که بارگیری ساختار Fe_3O_4 با تخلخل بالا، نه تنها می‌تواند چگالی را کاهش دهد، بلکه مسیر انتقال را نیز تا حد زیادی طولانی می‌کند و بازتاب چندگانه در بین دیواره‌های سلولی را افزایش داده و توانایی محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی را بهبود می‌بخشد [۲۳].

توجهات زیادی را به خود معطوف کرده است [۶]. فلزاتی نظیر مس و آلومینیوم از جمله موادی هستند که به‌طور رایج در تولید روکش‌های الکترومغناطیس استفاده می‌شوند. معایبی مانند عدم انعطاف‌پذیری مکانیکی، وزن زیاد و مقاومت کم در برابر خوردگی از جمله محدودیت‌های کاربردی این عایق‌ها محسوب می‌شوند [۲].

فناوری جذب امواج الکترومغناطیس در ناحیه میکروموج^۱ برای مقاصد تجاری، نظامی، وسایل ارتباطی و الکترونیکی، موضوع ارزشمندی در مقطع کنونی است [۷]. از این رو، نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانا^۲ (CPC) به دلیل مزایایی همچون وزن سبک، هزینه کم، مقاومت در برابر خوردگی و انعطاف‌پذیری می‌توانند نقایص عایق‌های فلزی^۳ را جبران کنند [۸ و ۹].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری، رایج‌ترین دسته از کامپوزیت‌ها هستند که کارایی آن‌ها توسط خواص اجزای سازنده‌شان تعیین می‌شود. نانولوله‌های کربنی^۴ (CNT) [۱۰]، نانوالیاف کربنی^۵ [۱۱]، کربن سیاه^۶ [۱۲]، گرافن^۷ [۱۳] و پرکننده‌های^۸ فلزی در مقیاس نانو [۱۴]، از جمله پرکننده‌هایی هستند که در تولید پوشش‌های محافظ امواج الکترومغناطیس^۹ (EMI) به‌کار می‌روند. در این بین، نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، نفوذپذیری بسیار کم، هدایت الکتریکی^{۱۰} بی‌نظیر و چگالی جرمی^{۱۱} ناچیز، به‌عنوان پرکننده رسانا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵]. در کنار نانولوله‌های کربنی، موادی نظیر پلی-آنیلین^{۱۲} (PANI)، اکسید آهن و نیکل به‌علت رسانایی بالا و خواص مغناطیسی مناسب، در پوشش‌های عایق امواج الکترومغناطیس قابل استفاده‌اند [۱۶-۱۸].

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تهیه پوشش‌های محافظ امواج الکترومغناطیس صورت گرفته است [۵ و ۸]. لی^{۱۳} و همکارانش [۱۹]، کامپوزیتی از نانولوله‌های کربنی چنددیواره و پلی‌آکریلات^{۱۴} با درصدهای وزنی ۰ تا ۱۰ درصد در ضخامت

¹⁰ Electrical Conductivity¹¹ Mass Density¹² Polyaniline¹³ Yong Li¹⁴ Polyacrylate¹⁵ Silver Nanowire¹⁶ Movassagh¹⁷ Polystyrene¹⁸ Reduced Graphene Oxide¹ Microwave² Conductive Polymer Composite³ Metal Insulation⁴ Carbon Nanotubes⁵ Carbon Nanofibers⁶ Carbon Black⁷ Graphen⁸ Filler⁹ Electromagnetic Interference Shilding

برای شکل‌دهی نمونه‌ها نیز قالبی از جنس سیلیکون تهیه شد. عملکرد پوشش نانوکامپوزیت‌ها در برابر امواج الکترومغناطیس توسط دستگاه VNA مدل HP 8510 ساخت کشور آمریکا (مستقر در آزمایشگاه آنتن دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی) در محدوده X-band و در بازه بسامدی ۸-۱۲ گیگاهرتز بررسی شد. همچنین تحقیق درباره ریخت-شناسی و ساختار پوشش‌های نانوکامپوزیتی با بکارگیری دستگاه‌های FE-SEM^۸ مدل TESCAN MIRA3 انجام شد.

۲-۲- سنتز و آماده‌سازی مواد

یکی از روش‌های مرسوم برای جلوگیری از تجمع نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن^۹ (Fe_3O_4)، استفاده از سنتز درجا^{۱۰} به همراه پلی‌آنیلین است. برای سنتز پلی‌آنیلین، ابتدا خالص‌سازی مونومر آنیلین با استفاده از فرایند تقطیر، در ۴ مرحله صورت گرفت. سپس رقیق‌سازی ۳/۵۲ میلی‌لیتر از اسید هیدروکلریک، با آب مقطر انجام شد. پس از عمل رقیق کردن، محلولی با حجم ۲۵ میلی‌لیتر به دست آمد. در مرحله بعد، نیمی از اسید هیدروکلریک رقیق‌شده، معادل ۱۲/۵ میلی‌لیتر با ۲/۲۸ گرم آمونیوم پرسولفات ترکیب و توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه، ۱ میلی‌لیتر مونومر آنیلین به همراه ۱۲/۵ میلی‌لیتر از اسید هیدروکلریک باقی‌مانده، ترکیب شد و در داخل حمام یخ، تحت هم‌زدن قرار گرفت. محلول حاوی اسید هیدروکلریک و آمونیوم پرسولفات، توسط قیف دکانتور به صورت آهسته و قطره‌قطره در مدت زمان تقریبی ۱ ساعت، به درون محلول حاوی اسید هیدروکلریک/آنیلین ریخته شد. در پایان، محلول با رنگ سبزه تیره نمایان شد که نشان‌دهنده تشکیل پلی‌آنیلین می‌باشد. به منظور تهیه ساختار هسته-پوسته و پایدارسازی محیطی Fe_3O_4 ، ابتدا ۱ گرم از این نانوذرات به درون ۱۲/۵ میلی‌لیتر محلول حاوی اسید هیدروکلریک/آنیلین ریخته شد و به مدت ۴ دقیقه تحت اولتراسونیک با توان ۵۰ وات قرار گرفت تا به طور یکنواخت پخش و پراکنده شود. در ادامه، همان ترتیب ساختار هسته-پوسته نیز با روندی مشابه تولید شد [۲۴ و ۲۵].

بر اساس بررسی‌های دقیق انجام‌شده، تأثیر پرکننده‌های چندجزیی^۱ بر خصوصیات الکترومغناطیس کامپوزیت‌های منعطف، به‌ندرت مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، تولید عایق‌های الکترومغناطیسی منعطف چندجزیی طبیعت‌دوست با راندمان بالای جذب و با ضخامت کم است. برای این منظور نانوکامپوزیت چندجزیی متشکل از نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌های نیکل^۲ (NiNW) و نانوذرات با ساختار هسته-پوسته^۳ پلی‌آنیلین با اکسید آهن در زمینه منعطف پلی-آکرلیک پایه آبی^۴ تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا تمرکز اصلی، بررسی تأثیر نقش هر یک از اجزای نانوکامپوزیت و تأثیر ترکیب آن‌ها بر میزان عایق‌سازی کارآمد کلی، خصوصیات جذب و همچنین انعکاس امواج در محدوده بسامدی ۸-۱۲ گیگاهرتز برای مقاصد جذب راداری بود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این تحقیق جهت سنتز پلی‌آنیلین از مونومر آنیلین، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد و آمونیوم پرسولفات^۵ ساخت شرکت Scharlau اسپانیا استفاده شد. از هیدرازین هیدرات و نیکل کلرید ساخت شرکت مرک آلمان و اتیلن گلیکول ساخت شرکت مجلی، جهت سنتز نانوسیم‌های نیکل استفاده شد. اکسید آهن (III) ساخت شرکت مرک آلمان و نانولوله کربنی چند-دیواره^۶ (MWCNT) ساخت Nanocyl-NC7000 بلژیک، به عنوان پرکننده در پوشش نانوکامپوزیتی به کار گرفته شد. به منظور عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی از اسید نیتریک^۷ ۶۷ درصد و اسید سولفوریک ۹۸ درصد ساخت کارخانه Scharlau اسپانیا استفاده شد. با توجه به هدف این پژوهش که تولید پوشش جاذب امواج الکترومغناطیسی منعطف است، پلی‌آکرلیک پایه آبی تولیدشده در شرکت سیماب زرین ایران، به عنوان زمینه^۸ پوشش نانوکامپوزیت در نظر گرفته شد. این پلیمر علاوه بر برآورده کردن هدف اصلی تحقیق، ارزان‌قیمت بوده که خود مزیتی برجسته در راستای تجاری‌سازی یافته‌ها به شمار می‌رود.

^۶ Multi Wall Carbon Nanotub

^۷ Matrix

^۸ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۹ Iron (III) Oxide

^{۱۰} In Situ

^۱ Multi-Component

^۲ Nickel Nanowire

^۳ Core-Shell

^۴ Water-Based Polyacrylic

^۵ Ammonium Persulfate

به منظور ساخت پوشش‌های نانوکامپوزیتی، ابتدا ۲ میلی-لیتر پلی‌آکرلیک پایه آبی ۵۰ درصد به همراه ۶ میلی‌لیتر آب مقطر (با نسبت ۱ به ۳) مخلوط شد. این نسبت جهت رقیق کردن ماتریس زمینه (برای افزایش راندمان عملکرد امواج اولتراسونیک در پخش و پراکنده کردن نانوذرات) توسط آزمایش‌های اکتشافی تعیین شد. در ادامه، نانومواد با درصدهای وزنی مختلف به ساختار زمینه پلی‌آکرلیک رقیق‌شده با آب مقطر، اضافه شد. پخش و پراکنده‌سازی نانوذرات در زمینه، توسط دستگاه اولتراسونیک پروب ساخت شرکت توسعه فناوری امواج مافوق صوت به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۵۰ وات انجام شد. محصول این فرایند که مخلوطی از نانوذرات در ماتریس زمینه بود، در داخل یک قالب سیلیکونی به ابعاد $10/1 \times 22/8$ میلی‌متر ریخته شد. پس از تبخیر کامل آب و خشک شدن نمونه بعد از ۱۲ ساعت در دمای محیط، دوباره مخلوط با همان مشخصات قبلی تهیه و بر روی نمونه قبلی ریخته شد و تا زمان دستیابی به ضخامت تقریبی ۲ میلی‌متر، این عملیات تکرار شد. این نکته پیش از این در مراجع معتبر علمی به اثبات رسیده است که در غلظت‌های بالای پرکننده‌ها، در محدوده بسامدی X، در ضخامت تقریبی ۲ میلی‌متر، عایق‌سازی در برابر امواج الکترومغناطیس به میزان قابل توجهی می‌رسد [۵ و ۳۰]؛ بنابراین از بررسی اثر ضخامت صرف نظر شده است. روند فوق برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها با اجزا و درصدهای مختلف پیگیری شد. در مجموع ۹ پوشش کامپوزیتی به ابعاد حفره‌های قالب سیلیکونی و ضخامت ۲ میلی‌متر با مشخصات مندرج در جدول (۱) تهیه شد. در این جدول درصد حضور نانوذرات و مشخصات هر نانوکامپوزیت ذکر شده است.

به منظور سنتز نانوسیم‌های نیکل، نخست مقدار ۰/۱۷ گرم نیکل کلرید در ۷۵ میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول ریخته شد. سپس دمای مخلوط حاصل، تحت هم‌زدن تا ۱۲۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد تا نیکل کلرید به طور کامل در اتیلن‌گلیکول حل شود. پس از رسیدن دما به ۱۲۰ درجه سلسیوس، هیدرازین هیدرات با حجم ۱۰ میلی‌لیتر، قطره‌قطره به محلول اضافه شد و روند حرارت‌دهی متوقف گردید و اجازه داده شد تا محلول در دمای محیط سرد شود. توضیح این‌که به محض افزودن هیدرازین هیدرات، محلول به رنگ سیاه تبدیل شده و حباب‌هایی از درون محلول به سطح آن حرکت می‌کند که نشان‌دهنده شکل‌گیری نانوسیم‌های نیکل است [۲۶]. پس از گذشت مدت زمان ۲۰ دقیقه، نانوسیم‌های نیکل در روی سطح محلول شناور شد که پس از جداسازی آن‌ها توسط سانتریفیوژ، با اتانول و آب مقطر در چندین مرحله شستشو داده شد. محصول بدست آمده در داخل کوره با دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا به طور کامل خشک شود [۲۷].

عامل دار^۱ کردن نانولوله کربنی، با هدف پخش مناسب آن، در داخل محیط‌های قطبی نظیر آب و پلیمرهای پایه آبی مانند پلی‌آکرلیک انجام شد [۲۸]. برای این منظور، ابتدا ۲۴۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک با ۸۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک مخلوط شد. در ادامه، ۱ گرم نانولوله کربنی به محلول فوق اضافه گردید و دمای آن در حال هم‌زدن بر روی همزن مغناطیسی، به ۷۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد و به مدت ۳ ساعت حین هم‌زدن، در این دما نگهداری شد. پس از پایان این مدت، جداسازی نانولوله‌های کربنی توسط سانتریفیوژ دور بالا انجام شد و شستشو با اتانول و آب مقطر تا آنجایی ادامه پیدا کرد که pH محلول به ۵/۵ برسد [۲۹].

جدول ۱. پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه‌شده با غلظت‌ها و ترکیب‌های متفاوت

تعداد اجزای پرکننده	پوشش نانوکامپوزیتی	درصد وزنی نانولوله کربنی	درصد وزنی نانوسیم نیکل	درصد وزنی Fe ₃ O ₄ -PANI
تک‌جزیی	شماره ۱	۶ درصد	—	—
	شماره ۲	—	۶ درصد	—
	شماره ۳	—	—	۶ درصد
دوجزیی	شماره ۴	۶ درصد	۶ درصد	—
	شماره ۵	—	۶ درصد	۶ درصد

^۱ Functionalization

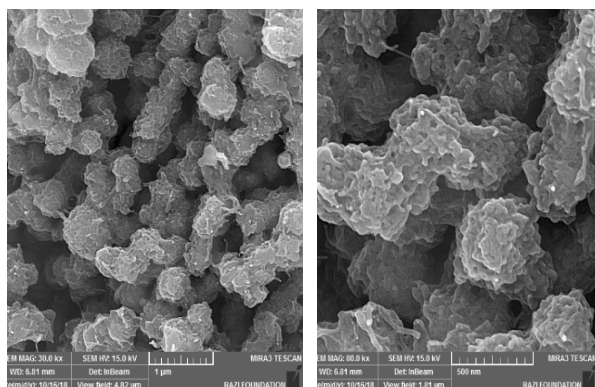
شماره ۶	۶ درصد	—	۶ درصد
شماره ۷	۲ درصد	۲ درصد	۲ درصد
شماره ۸	۴ درصد	۴ درصد	۴ درصد
شماره ۹	۶ درصد	۶ درصد	۶ درصد

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی نانومواد و ساختار پوشش

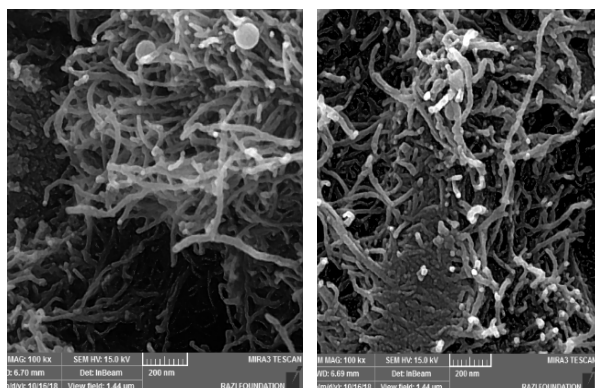
نانوکامپوزیتی

شکل ۱، تعدادی از میکروگراف‌های به‌دست‌آمده از بررسی نمونه‌ها و مواد سنتز شده توسط FE-SEM، را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپی نانوسیم‌های نیکل سنتز شده در شکل (۱-الف) و (۱-ب) نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها با توزیع اندازه بسیار مناسب و قطرهای ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر به‌دست آمده‌اند. در شکل (۱-پ) و (۱-ت) که نشان‌دهنده میکروگراف ساختار هسته-پوسته Fe_3O_4 -PANI است، نانوذرات Fe_3O_4 توسط پلی-آنیلین به‌خوبی پوشش داده شده‌اند و ساختار هسته-پوسته شکل گرفته است. شکل (۱-ج) و (۱-د) نیز تصاویر نانولوله‌های کربنی پس از فرایند عامل‌دار شدن را نشان می‌دهند. براساس این شکل، فرایند عامل‌دار کردن توسط محیط‌های اسیدی مشروح در قسمت مواد و روش‌ها، بر روی ساختار اولیه نانولوله‌ها اثر نامطلوبی نداشته و شکل ظاهری آن‌ها حفظ شده است. در ارزیابی کلی ساختار نانوکامپوزیت‌ها توسط FE-SEM، مشخص شد که نانوذرات با پخش مطلوب در زمینه، ساختار مناسبی را ایجاد کرده‌اند؛ البته در درصد‌های وزنی ۴ و ۶ درصد، نقاط کلوخه‌ای نیز مشاهده می‌شوند.



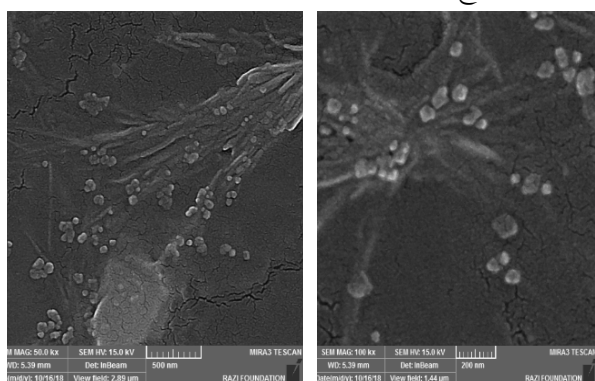
(ت)

(پ)



(د)

(ج)



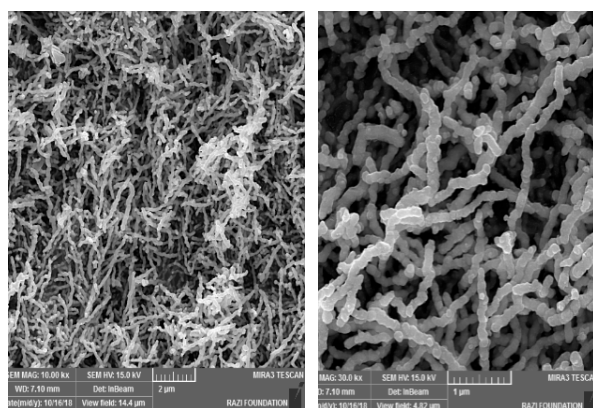
(ی)

(ه)

شکل ۱. تصاویر FE-SEM مواد سنتز شده و پوشش

نانوکامپوزیتی با ۶ درصد وزنی از پرکننده‌ها، (الف و ب): نانوسیم‌های نیکل، (پ و ت): ساختار هسته-پوسته Fe_3O_4 -PANI، (ج و د): نانولوله‌های عامل‌دار شده، (ه و ی): نانومواد پخش شده در پوشش نانوکامپوزیتی با حضور ۶ درصد وزنی از

هر جزء



(ب)

(الف)

۲-۳- بررسی اثر محافظت از امواج الکترومغناطیسی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

به‌طور کلی، با برخورد موج الکترومغناطیس به یک ماده، سه پدیده انعکاس، جذب و عبور رخ می‌دهد [۵]. جذب، از طریق تعامل با حامل‌های بار متحرک و دوقطبی‌های الکتریکی/مغناطیسی، موجب تضعیف امواج می‌شود [۳۱]. حفاظت کارآمد، به توانایی عایق‌سازی و تضعیف میدان‌های الکترومغناطیسی برای کنترل انرژی تابش آن‌ها اطلاق می‌شود [۳۰] که برابر مجموع مکانیزم‌های تضعیف امواج شامل: جذب^۱، بازتاب^۲ و بازتاب‌های چندگانه می‌باشد [۱۵].

در شکل ۲، مقایسه نتایج حاصل از اتلاف جذب امواج الکترومغناطیس در پوشش نانوکامپوزیتی تهیه‌شده از نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلی‌آکرلیک، انجام شده است. باتوجه به شکل (۲-الف)، از بین پرکننده‌های تک‌جزیی به‌کارگرفته‌شده، نانوکامپوزیت حاوی ۶ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی با بیشترین مقدار جذب یعنی ۱۰ دسیبل، بهترین عملکرد را دارد. در شکل (۲-ب) نیز نتایج میزان جذب امواج توسط پوشش نانوکامپوزیتی متشکل از دو نوع نانوذرات، آورده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، در بین نانوکامپوزیت‌های دوجزئی، ذرات ترکیبی CNT/Fe₃O₄-PANI با جذب ۱۱ دسیبل، بیشترین مقدار جذب امواج را به خود اختصاص داده‌اند. با اضافه شدن Fe₃O₄-PANI به نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی، افزایش کم‌وبیش ۱۰ درصدی میزان جذب، حاصل شده است که مقدار قابل‌توجهی نیست. در شکل (۲-ج) نیز نتایج برای نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی گزارش شده است. مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت متشکل از سه پرکننده با ۶ درصد وزنی از هر کدام، با مقدار تلفات جذب ۱۲ دسیبل، بالاترین جذب را نسبت به سایر غلظت‌ها دارد. موج‌های الکترومغناطیس از دو بخش موج الکتریکی و مغناطیسی تشکیل شده‌اند [۵]. دو پدیده شناخته‌شده افت اهمی و قطبش‌پذیری، عهده‌دار جذب این امواج هستند [۵]. نانولوله‌های کربنی چنددیواره، رفتار الکتریکی نیمه‌رسانا را از خود نشان می‌دهند [۳۲ و ۳۳]. علت این پدیده

به تنوع در شیمی فضایی نانولوله‌های کربنی در جداره‌های متفاوت آن‌ها نسبت داده می‌شود که در بسیاری از پژوهش‌ها به خصوصیات خازنی آن‌ها اشاره شده است [۳۴] و آن‌ها را نانوذرات کم‌ویش رسانا قلمداد نکرده‌اند [۳۲]؛ ولی نانوکامپوزیت‌های حاوی این نانوذرات می‌توانند با معادل بی‌نهایت مقاومت و خازن از نظر الکتریکی مدل‌سازی شوند [۵]. این نمادهای الکتریکی سبب می‌شوند تا با برخورد موج الکترومغناطیس افت اهمی^۳ روی دهد. بنابراین حضور نانولوله‌های کربنی توانایی جذب بخش عمده‌ای از موج الکتریکی را فراهم می‌کند [۳۵]. همچنین به‌کارگیری پلیمرهای رسانایی همچون پلی‌آنیلین با دارا بودن خواصی مانند هدایت الکتریکی ذاتی کم و وزن سبک می‌توانند مانند نانولوله‌های کربنی به‌واسطه افت اهمی، موجب جذب امواج الکترومغناطیس شوند [۳۶]. افت دیگری که می‌تواند منجر به تضعیف و جذب موج الکترومغناطیسی برخوردی شود، قطبش‌پذیری^۴ است. قطبش-پذیری ناشی از چهار نوع قطبش الکترونیکی^۵، اتمی^۶، دی‌پل^۷ و باردار بودن دانه‌های کریستالی اجسام^۸ است [۳۷ و ۳۸]. در حوزه میکروموج (X-band) تنها احتمال پاسخ بسامدی دی‌پل‌ها مغناطیسی وجود دارد [۳۷ و ۳۸]. در سوی مقابل، نانوذرات Fe₃O₄ و نانوسیم‌های نیکل خاصیت مغناطیسی بسیار مطلوبی داشته و دی‌پل مغناطیسی محسوب می‌شوند [۳۹ و ۴۰] و می‌توانند در برخورد با موج الکترومغناطیس بخشی از انرژی آن را صرف قطبش‌پذیری خود نمایند و بدین طریق موجب جذب موج مغناطیسی برخوردی شوند. در جمع‌بندی این بحث می‌توان نتیجه گرفت که علت عملکرد بهتر نانوکامپوزیت سه‌جزئی می‌تواند به جذب موج الکتریکی توسط نانولوله‌های کربنی و پلی‌آنیلین و جذب موج مغناطیسی توسط ساختار هسته-پوسته Fe₃O₄-PANI و نانوسیم‌های نیکل نسبت داده شود. در مورد افزایش میزان جذب با افزایش درصدهای وزنی پرکننده‌های حاضر در نانوکامپوزیت، واضح است که یک شبکه رسانا در زمینه، با تراکم بیشتری شکل گرفته و با افزایش احتمال برهم-کنش موج با این شبکه، موجب بهبود تلفات جذب شده است [۴۱].

⁵ Electronic

⁶ Atomic

⁷ Dipolar

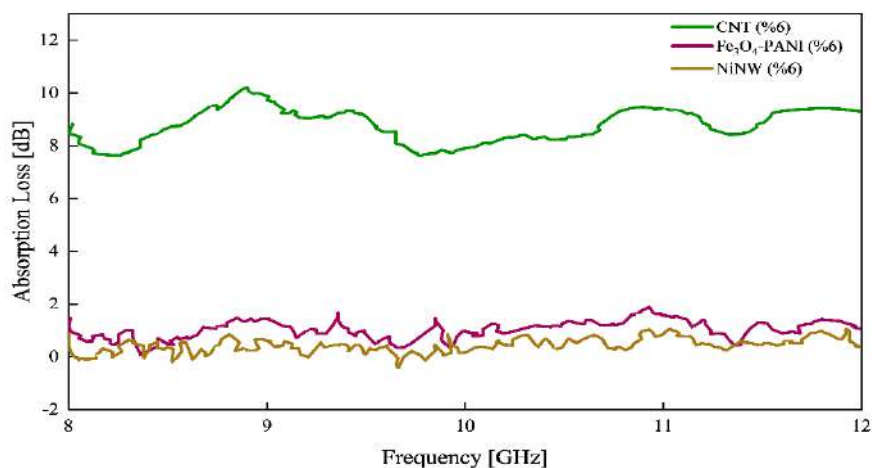
⁸ Interfacial

¹ Absorb

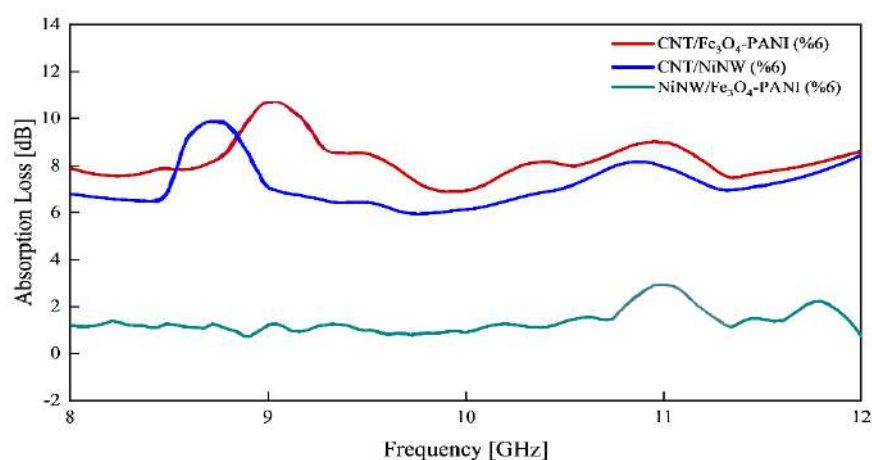
² Reflection

³ Ohmic Drop

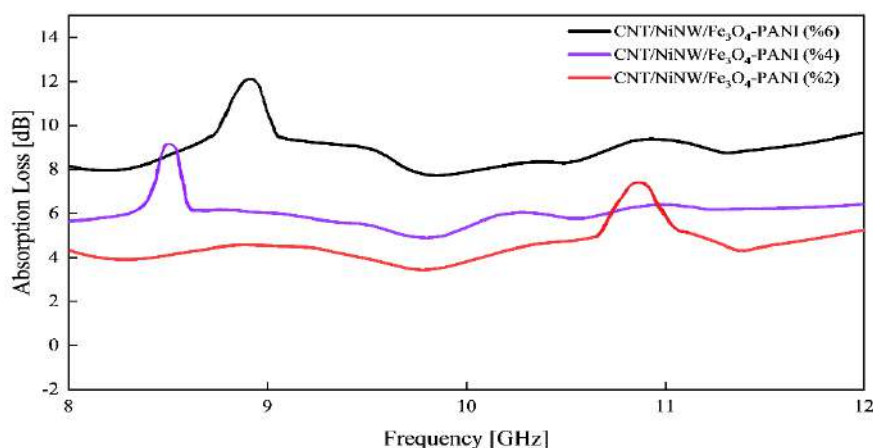
⁴ Polarizability



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲. تلفات جذب پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطالعه‌شده: نانوکامپوزیت‌های (الف) تک‌جزیی با غلظت ۶ درصد وزنی، (ب) دوجزییی با ۶ درصد وزنی از هر جزء و (ج) سه‌جزیی با غلظت‌های ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی از هر جزء

اتلاف بازتاب؛ برابر با ۱۲ دسیبل؛ مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۶ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی است. نتایج، حاکی از آن است که نانوسیم‌های نیکل و نانوذرات اکسید آهن به‌تنهایی نقش

در شکل ۳، نتایج بررسی تلفات بازتاب در پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطالعه‌شده، گزارش شده است. باتوجه به شکل (۳-الف)، از بین نانوکامپوزیت‌های تک‌جزیی، بیشترین میزان

از معادله (۱) بدست می‌آید [۵]:

$$SE_R = 168 - 10 \log \frac{\mu_r f}{\sigma_r} \quad (۱)$$

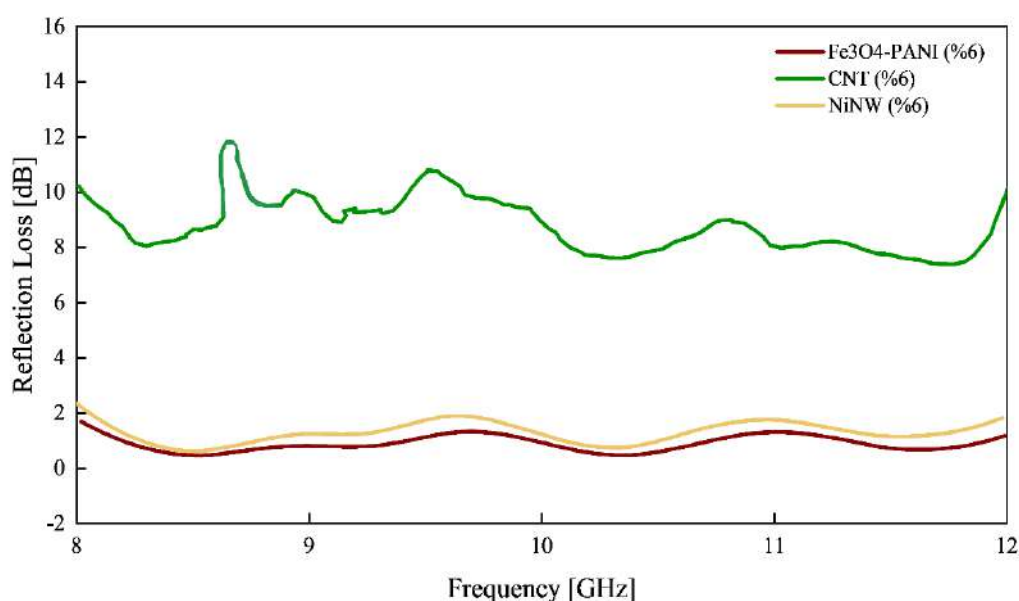
که در این رابطه f ، μ_r و σ_r به ترتیب بسامد امواج، نفوذپذیری مغناطیسی و هدایت الکتریکی ماده است. مشهود است که برای محافظت با پدیده انعکاس لازم است نسبت μ_r/σ_r کوچک شود. به عبارتی انعکاس از نظر فیزیکی زمانی قابل ملاحظه خواهد بود که هدایت الکتریکی ماده بسیار بزرگ‌تر از نفوذپذیری مغناطیسی آن باشد. در سوی مقابل، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی ناشی از جذب^۱ (SE_A) از معادله (۲) قابل محاسبه است [۵]:

$$SE_A = 131 t \sqrt{f \mu_r \sigma_r} \quad (۲)$$

که در این رابطه t ضخامت نمونه است. واضح است که هر افزایش در μ_r و یا σ_r منجر به افزایش جذب خواهد شد؛ در صورتی که بازتاب وابسته به نسبت μ_r/σ_r است. بنابراین به نظر می‌رسد که تشکیل شبکه متراکم رسانا، نتوانسته است اثر قابل توجهی در کاهش این نسبت و به دنبال آن بر تلفات ناشی از بازتاب بگذارد.

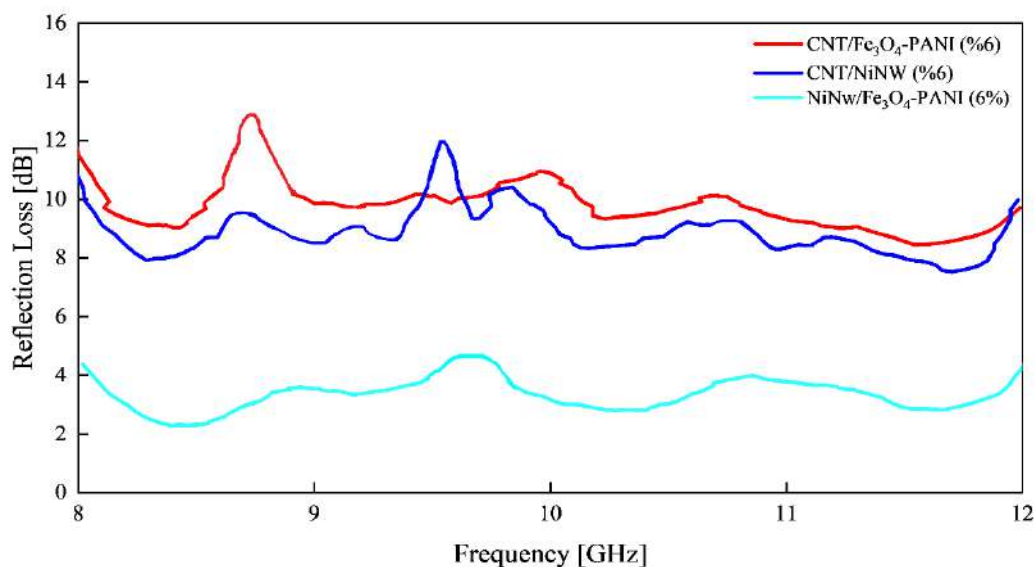
چندانی در بهبود اتلاف بازتاب و اثربخشی حفاظتی ندارند. در شکل (۳-ب)، بیشترین میزان اتلاف بازتاب از بین نانوکامپوزیت‌های دوجزئی تهیه‌شده نیز، در نمونه نانوکامپوزیتی ۶ درصد وزنی از ذرات ترکیبی CNT/Fe₃O₄-PANI با مقدار ۱۳ دسیبل رخ داده است. مشاهده می‌شود که با افزوده شدن Fe₃O₄-PANI به نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی، میزان بازتاب حدود ۱۰ درصد نسبت به حالت خالص افزایش می‌یابد. از آنجایی که مواد مغناطیسی می‌توانند موجب بروز پدیده اتلاف مغناطیسی شوند، از این رو، با تهیه پوشش نانوکامپوزیتی که متشکل از ترکیب مواد رسانا و مغناطیسی است، بهبود دو پدیده اتلاف دی‌الکتریک و مغناطیسی حاصل می‌شود [۴۲]. در شکل (۳-ج) نیز مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت متشکل از سه پرکننده با درصد وزنی ۶، با اتلاف بازتاب ۱۲ دسیبل نسبت به سایر غلظت‌ها، بالاترین میزان بازتاب را داشته است. دلیل این امر را می‌توان به بالا بودن ضریب هدایت الکتریکی و مغناطیسی پرکننده‌های موجود نسبت داد [۴۳].

نکته قابل ذکر در مورد یافته‌ها این است که اثرگذاری پرکننده‌ها بر تلفات جذب بسیار بیشتر از تلفات بازتاب است و تشکیل شبکه رسانا از پرکننده‌ها اثر قابل توجهی بر میزان اتلاف بازتابی موج الکترومغناطیسی نگذاشته است. مقدار محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی ناشی از انعکاس یا بازتاب (SE_R)

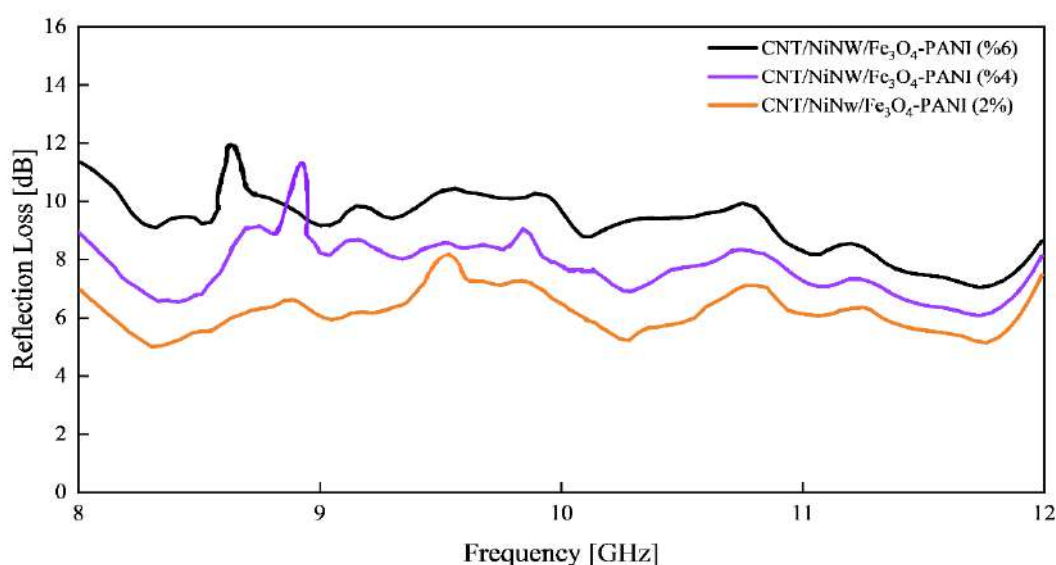


(الف)

¹ Effective Shielding Absorb



(ب)



(ج)

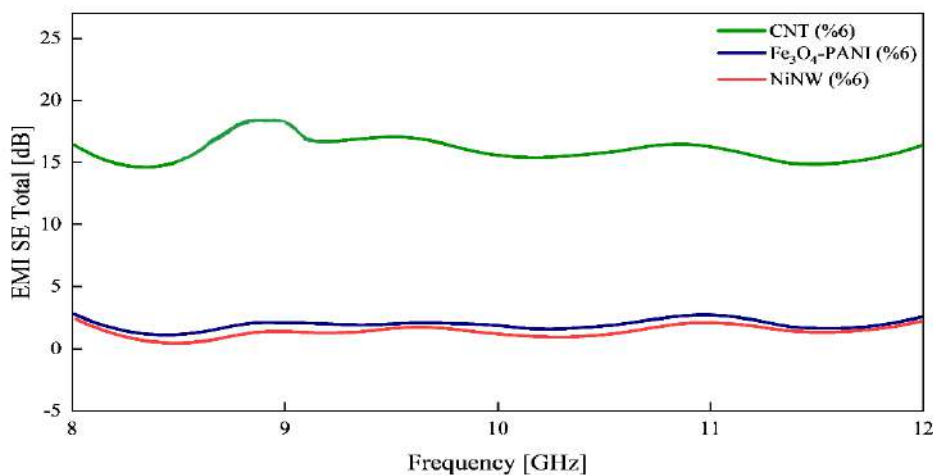
شکل ۳. تلفات بازتاب پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطالعه‌شده: نانوکامپوزیت‌های (الف): تک‌جزیی با غلظت ۶ درصد وزنی (ب): دوجزئی با غلظت ۶ درصد وزنی از هر جزء و (ج): سه‌جزئی با غلظت‌های ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی از هر جزء

بازتاب ۲۰ دسیبل بیشترین مقدار عایق‌سازی کارآمد کلی را داراست. مشاهده می‌شود که افزوده شدن ساختار هسته-پوسته پلی‌آنیلین-اکسید آهن به نانولوله‌های کربنی موجب بهبود اثربخشی محافظتی از ۱۸ به ۲۰ دسیبل می‌شود و در نهایت شکل (۳-ج)، بیانگر این نکته است که نانوکامپوزیت متشکل از سه پرکننده با درصد وزنی ۶، با بیشترین عایق‌سازی کارآمد کلی یعنی ۲۲ دسیبل، بهترین عملکرد را در بین سایر نمونه‌ها دارد. همان‌طوری‌که پیشتر بحث شد با افزایش درصد وزنی پرکننده‌ها،

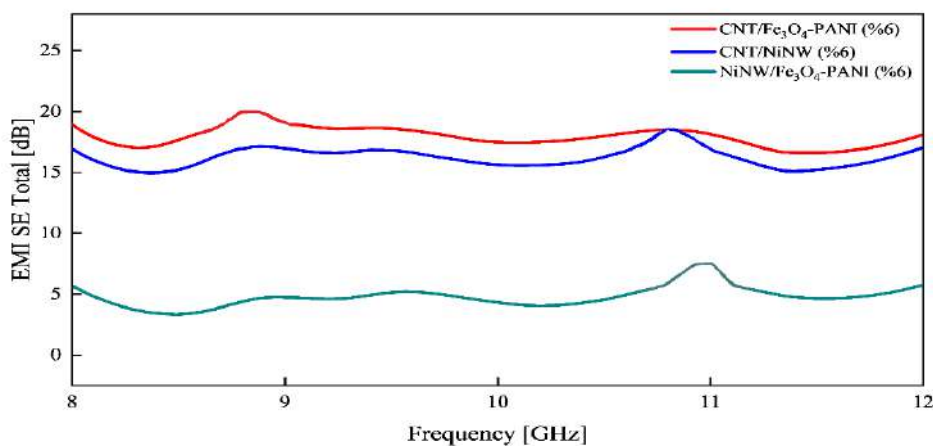
در شکل ۴، میزان عایق‌سازی کارآمد پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه‌شده در برابر امواج الکترومغناطیس، مورد بررسی قرار گرفته است. این عامل، مجموع پدیده‌های بازتاب و جذب است. باتوجه به شکل (۴-الف)، از میان نانوکامپوزیت‌های تک‌جزئی، نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی، بالاترین میزان عایق‌سازی کارآمد کلی را با مقدار ۱۸ دسیبل از خود نشان داد. در شکل (۴-ب)، از بین نانوکامپوزیت‌های دوجزئی، نانوکامپوزیت متشکل از ذرات ترکیبی CNT/Fe₃O₄-PANI با

الکترومغناطیس می‌شود [۴۴]. همان‌طوری‌که بحث شد در پدیده جذب امواج الکترومغناطیس دو عامل افت اهمی و قطبش‌پذیری نقش اساسی را ایفاء می‌کنند [۵]. ذرات اکسید آهن چون دی‌پل‌های مغناطیسی محسوب می‌شوند [۳۹]، با برخورد امواج، بخشی از انرژی آن‌ها را جذب کرده و قطبیده می‌شوند و بدین ترتیب در پدیده جذب نقش مثبتی را ایفاء می‌کنند. از طرفی، افزودن نانولوله‌های کربنی به ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PANI}$ نیز، با بهبود هدایت الکتریکی پلیمر زمینه، بستر مناسبی را برای جذب امواج فراهم می‌کند [۴۵ و ۴۶]. نانوسیم‌های نیکل نیز، به دلیل دارا بودن خواص مغناطیسی برتر و نیز ساختار ناهمسانگرد^۱ خود، در یک ماتریس دی‌الکتریک موجب افزایش جریان‌های گردابی^۲ شده و نیز با قطبیده شدن همانند ذرات اکسید آهن، عملکرد مطلوب‌تری را در بهبود محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس از خود ایفاء می‌کنند [۳۶].

به دلیل افزایش احتمال برهم‌کنش بیشتر امواج الکترومغناطیس با مسیرهای رسانای موجود درون پوشش نانوکامپوزیتی، اثر عایق‌سازی بیشتر نمایان می‌شود [۳۱]. بدیهی است که کاهش درصد وزنی در نانوکامپوزیت حاوی ۲ و ۴ درصد وزنی از پرکننده‌ها، از میزان برهم‌کنش امواج الکترومغناطیس با مسیرهای رسانا کاسته شده و روند نزولی در میزان اثربخشی محافظت از امواج الکترومغناطیس مشاهده می‌شود. با توجه به ناپایداری محیطی نانوذرات مغناطیسی نظیر اکسید آهن و عدم قابلیت استفاده از آن‌ها در حالت خالص به عنوان مواد جاذب، استفاده از هسته-پوسته این مواد با پلیمر رسانای پلی‌انیلین شرایط بهتری را عرضه می‌کند. نتیجه این پایدارسازی و هسته-پوسته نمودن، افزایش رسانایی و بهبود خواص محافظت الکترومغناطیسی است [۳۲]. گزارش‌های معتبری از منابع دردسترس است که نشان می‌دهد، افزودن اکسید آهن موجب بهبود خصوصیات جذب امواج

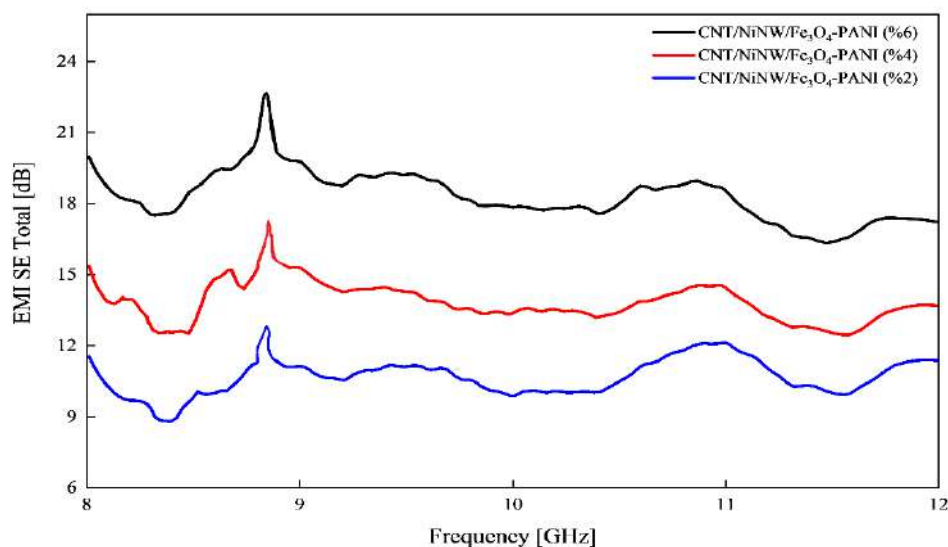


(الف)



(ب)

² Eddy Current¹ Anisotro

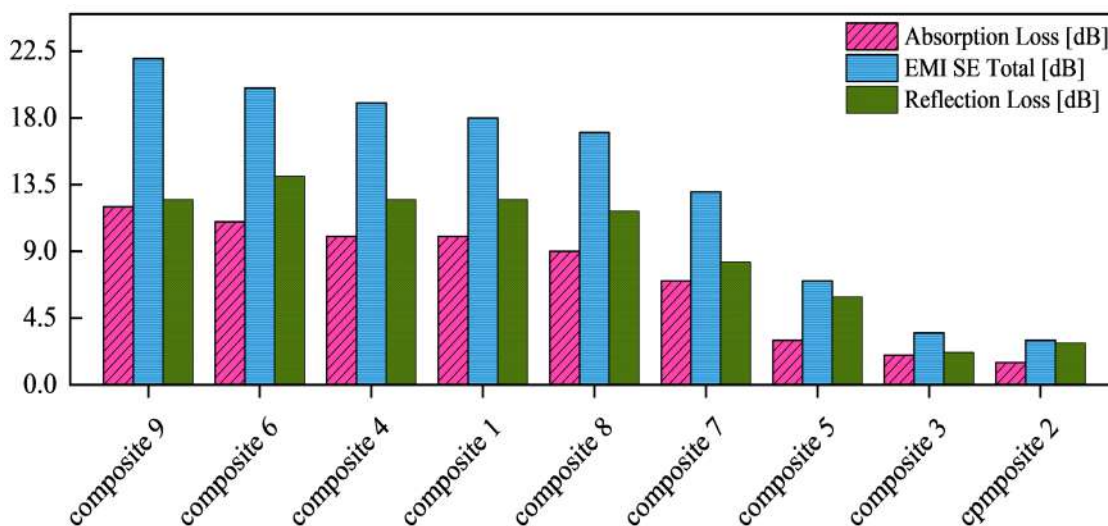


(ج)

شکل ۴. عایق‌سازی کارآمد کلی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطالعه‌شده: نانوکامپوزیت‌های (الف): تک‌جزیی با غلظت ۶ درصد وزنی (ب): دو-جزیی با غلظت هر جزء ۶ درصد وزنی و (ج): سه‌جزیی با غلظت‌های ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی از هر جزء

حاصل، نشان‌دهنده عملکرد مطلوب پوشش نانوکامپوزیتی شماره (۹) با بیشترین مقدار عایق‌سازی کارآمد کلی برابر با ۲۲ دسیبل است.

به‌منظور مقایسه بهتر اثر محافظت از امواج الکترومغناطیس بر روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه‌شده و بررسی پارامترهای مربوطه، نمودارهای جذب، بازتاب و عایق-سازی کارآمد کلی در شکل ۵ قرار داده شده‌اند و مقایسه نتایج



شکل ۵. مقایسه اثر محافظت از امواج الکترومغناطیس بر روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه‌شده

پایدارسازی آن‌ها با تشکیل ساختارهای هسته و پوسته به کمک پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین، کارآمدی عایق‌سازی کارآمد کلی را در برابر امواج الکترومغناطیس ارتقاء می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در جمع‌بندی کلی از یافته‌ها می‌توان نتیجه گرفت که تنها به‌کارگیری مواد نانوذرات تک‌جزیی نظیر اکسید آهن و نانوسیم-های نیکل، نمی‌تواند محافظت چشمگیری در مقابل امواج الکترومغناطیس ایجاد کند [۴۷ و ۴۸]. در سوی مقابل، تولید نانوکامپوزیت‌های چندجزیی متشکل از تمامی نانوذرات و

اندازه‌گیری مشخصه‌های الکترومغناطیسی نمونه‌ها تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- Xue, B., Li, Y., Cheng, Z., Yang, Sh., Xie, L., Qin, Sh., Zheng, Q., "Directional electromagnetic interference shielding based on step-wise asymmetric conductive networks", *Nano-Micro Letters*, Vol. 14, No. 1, (2022), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00743-y>
- Zhang, N., Wang, Z., Song, R., Wang, Q., Chen, H., Zhang, B., Lv, H., Wu, Z., He, D., "Flexible and transparent graphene/silver-nanowires composite film for high electromagnetic interference shielding effectiveness", *Science Bulletin*, Vol. 64, No. 8, (2019), 540-546. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.03.028>
- Gu, J., Hu, Sh., Ji, H., Feng, H., Zhao, W., Wei, J., Li, M., "Multi-layer silver nanowire/polyethylene terephthalate mesh structure for highly efficient transparent electromagnetic interference shielding", *Nanotechnology*, Vol. 31, No. 18, (2020), 185303. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6d9d>
- Zhu, X., Xu, J., Qin, F., Yan, Z., Guo, A., Kan, C., "Highly efficient and stable transparent electromagnetic interference shielding films based on silver nanowires", *Nanoscale*, Vol. 12, No. 27, (2020), 14589-14597. <https://doi.org/10.1039/D0NR03790G>
- Arjmand, M., *Electromagnetic interference shielding and dielectric properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composites*, Doctoral dissertation, Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, (2014). Available at: <http://hdl.handle.net/11023/1379>
- Palanisamy, S., Tunakova, V., Hu, Sh., Yang, T., Kremenakova, D., Venkataraman, M., Petru, M., Militky, J., "Electromagnetic interference shielding of metal coated ultrathin nonwoven fabrics and their factorial design", *Polymers*, Vol. 13, No. 4, (2021), 484. <https://doi.org/10.3390/polym13040484>
- Thomassin, J. M., Jerome, C., Pardo, T., Bailly, C., Huynen, I., Detrembleur, C., "Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials", *Materials Science and Engineering*, Vol. 74, No. 7, (2013), 211-232. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.06.001>
- Arjmand, M., Apperley, T., Okoniewski, M., Sundararaj U., "Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites", *Carbon*, Vol. 50, No. 14, (2012), 5126-5134. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.053>
- Al-Saleh, M. H., Gelves, G. A., Sundararaj, U., "Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: Lower percolation threshold and higher EMI shielding", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 1, (2011), 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.003>
- Chen, Y., Zhang, H. B., Wang, M., Qian, X., Dasari, A., Yu, Z. Z., "Phenolic resin-enhanced three-dimensional graphene aerogels and their epoxy nanocomposites with high mechanical and electromagnetic interference shielding performances", *Composites Science and Technology*, Vol. 152, (2017), 254-262. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.09.022>
- Chung, D. D. L., Eddib, A. A., "Effect of fiber lay-up configuration on the electromagnetic interference shielding effectiveness of continuous carbon fiber polymer-matrix composite", *Carbon*, Vol. 141, (2019), 685-691. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.081>
- Mondal, S., Ravindren, R., Bhawal, P., Shin, B., Ganguly, S., Nah, C., Das, N., "Combination effect of carbon nanofiber and ketjen carbon black hybrid nanofillers on mechanical, electrical, and electromagnetic interference shielding properties of chlorinated polyethylene nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 197, (2020), 108071. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108071>
- Zhang, D. Q., Liu, T. T., Shu, J. C., Liang, S., Wang, X., Cheng, J., Wang, H., Cao, S. M., "Self-assembly construction of WS₂-rGO architecture with green EMI shielding", *ACS Applied Materials &*

هدف از این تحقیق، تهیه پوشش نانوکامپوزیتی محافظ در برابر امواج الکترومغناطیس با کارآمدی بالا و خصوصیات: انعطاف‌پذیری، ضخامت کم، دوستدار محیط‌زیست با فرایند تولید آسان بود. کاربرد این پوشش‌ها، جذب امواج برای مقاصد رادارگریزی در صنایع نظامی و محافظت از دستگاه‌های الکترونیکی و مخابراتی در برابر امواج مزاحم است. برای این منظور تعداد ۹ نمونه نانوکامپوزیتی با افزودن یک، دو و سه جزیی از نانوذرات نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌های نیکل و ساختار هسته-پوسته Fe₃O₄-PANI با درصدهای مختلف وزنی تهیه شد. می‌توان نتایج به‌دست‌آمده از میزان اثربخشی محافظتی این پوشش‌های منعطف نانوکامپوزیتی را به شرح زیر خلاصه کرد:

- نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت نانوذرات، میزان عایق‌سازی کارآمد را در برابر امواج الکترومغناطیس افزایش می‌دهد.
- از میان نانوکامپوزیت‌های تک‌جزیی، پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۶ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی در بستر پلی‌آکرلیک، بیشترین مقادیر اتلاف جذب و بازتاب و در نهایت محافظت کارآمد را در برابر امواج الکترومغناطیس به‌ترتیب برابر با ۱۰، ۱۲ و ۱۸ دسیبل از خود نشان داد.
- همچنین یافته‌ها تصریح می‌کند که افزودن ۶ درصد وزنی از نانوسیم‌های مغناطیسی نیکل و یا Fe₃O₄-PANI در کنار نانولوله‌های کربنی و دوجزیی نمودن نانوکامپوزیت، با تشدید هم‌زمان پدیده‌های اتلاف دی-الکتریک و مغناطیسی، محافظت کارآمد را تا حدود ۲۰ دسیبل بالا می‌برد.
- افزودن هم‌زمان سه عامل پرکننده نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌های نیکل و Fe₃O₄-PANI با ۶ درصد وزنی از هرکدام، و به‌عبارتی تولید نانوکامپوزیت سه‌جزیی، میزان محافظت کارآمد در برابر امواج را توانست تا مقدار قابل‌توجه ۲۲ دسیبل افزایش دهد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از زحمات و همکاری‌های آزمایشگاه آنتن دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی به‌دلیل همکاری در

- Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 93-100. <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.84403>
29. Blacksmith, P., Hiatt, R., Mack, R., "Introduction to radar cross-section measurements", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 53, No. 8, (1965), 901-920. <https://doi.org/10.1109/PROC.1965.4069>
30. Al-Saleh, M. H., "Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites", *Synthetic Metals*, Vol. 205, (2015), 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.03.032>
31. Al-Saleh, M. H., Sundararaj, U., "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites", *Carbon*, Vol. 47, No. 7, (2009), 1738-1746. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030>
32. Ghorbani, M., Fazli, S., Soleimani Lashkenari, M., "Fabrication of PMMA/PANI/Fe₃O₄ as a novel conducting hybrid coating", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 57, No. 6, (2018), 591-599. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1332205>
33. Fathinejad, J. H., Javidfar, M. R., "Study on effect of aluminium nitrate on conductivity properties of hydrogel nanocomposite based on acrylic acid/CNTs", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 2, (2018), 57-61. <https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91467>
34. Nguyen, K., Hoa, N. D., Hung, C. M., Le, D. T. T., Duy, N. V., Van Hieu, N., "A comparative study on the electrochemical properties of nanoporous nickel oxide nanowires and nanosheets prepared by a hydrothermal method", *RSC Advances*, Vol. 8, No. 35, (2018), 19449-19455. <https://doi.org/10.1039/C8RA02862A>
35. Jang, M. G., Ryu, S. C., Juhn, K. J., Kim, S. K., Kim, W. N., "Effects of carbon fiber modification with multiwall CNT on the electrical conductivity and EMI shielding effectiveness of polycarbonate/carbon fiber/CNT composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 14, (2019), 47302. <https://doi.org/10.1002/app.47302>
36. Kim, Y. H., Park, S. J., "Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes", *Current Applied Physics*, Vol. 11, No. 3, (2011), 462-466. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.018>
37. Dalton, C., *Rapid determination of parasite viability using AC electrokinetic techniques*, Doctoral dissertation, University of Wales, Bangor, (2002). Available at: <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.396031>
38. "Dielectric spectroscopy", Wikipedia, Available at: http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy
39. Xing, Z. H., Wang, S. S., Xu, A. W., "Dipole-directed assembly of Fe₃O₄ nanoparticles into nanorings via oriented attachment", *CrystEngComm*, Vol. 16, No. 8, (2014), 1482-1487. <https://doi.org/10.1039/C3CE41690A>
40. Wang, J., Zhang, L. Y., Liu, P., Lan, T. M., Zhang, J., Wei, L. M., Zhang, Y. F., "Preparation and growth mechanism of nickel nanowires under applied magnetic field", *Nano-Micro Letters*, Vol. 2, No. 2, (2010), 134-138. <https://doi.org/10.1007/BF03353631>
41. Li, Y., Zhong, Y., Zhang, J., Xu, L., Wang, Q., Sun, H., Tong, H., Cheng, X., Miao, X., "Activity-dependent synaptic plasticity of a chalcogenide electronic synapse for neuromorphic systems", *Scientific Reports*, Vol. 4, No. 1, (2014), 1-7. <https://doi.org/10.1038/srep04906>
42. Talebi, H., Olad, A., Nosrati, R., "Fe₃O₄/PANI nanocomposite core-shell structure in epoxy resin matrix for the application as electromagnetic waves absorber", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 163, (2022), 106665. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106665>
43. Ali, N. N., Atassi, Y., Salloum, A., Charba, A., Malki, A., Jafarian, M., "Comparative study of microwave absorption characteristics of (polyaniline/NiZn ferrite) nanocomposites with different ferrite percentages", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 211, No. 1, (2018), 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.017>
44. Sushmita, K., Madras, G., Bose, S., "Polymer nanocomposites containing semiconductors as advanced materials for EMI shielding", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 10, (2020), 4705-4718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03641>
45. Ahmad, H. S., Hussain, T., Nawab, Y., Salamat, S., "Effect of dielectric and magnetic nanofillers on electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon/epoxy composites", *Journal of Interfaces*, Vol. 11, No. 30, (2019), 26807-26816. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06509>
14. Choi, H. Y., Lee, T. W., Lee, S. E., Lim, J. D., Jeong, Y. G., "Silver nanowire/carbon nanotube/cellulose hybrid papers for electrically conductive and electromagnetic interference shielding elements", *Composites Science and Technology*, Vol. 150, No. 1, (2017), 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.008>
15. Shayesteh Zeraati, A., Mende Anjaneyalu, A., Pawar, S. P., Abouelmagd, A., Sundararaj, U., "Effect of secondary filler properties and geometry on the electrical, dielectric, and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride nanocomposites", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 61, No. 4, (2021), 959-970. <https://doi.org/10.1002/pen.25591>
16. Liu, Y., Song, D., Wu, C., Leng, J., "EMI shielding performance of nanocomposites with MWCNTs, nanosized Fe₃O₄ and Fe", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 63, (2014), 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.014>
17. Duan, H., Xu, Y., Yan, D. X., Yang, Y., Zhao, G., Liu, Y., "Ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated nickel conductive network for highly efficient electromagnetic interference shielding", *Materials Letters*, Vol. 209, (2017), 353-356. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.053>
18. Al-Saleh, M. H., Saadeh, W. H., Sundararaj, U., "EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric", *Carbon*, Vol. 60, (2013), 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.008>
19. Li, Y., Chen, C., Zhang, S., Ni, Y., Huang, J., "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 18, (2008), 5766-5771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.077>
20. Fang F., Li, Y. Q., Xiao, H. M., Hu, N., Fu, S. Y., "Layer-structured silver nanowire/polyaniline composite film as a high performance x-band EMI shielding material", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 4, No. 19, (2016), 4193-4203. <https://doi.org/10.1039/C5TC04406E>
21. Movassagh-Alanagh, F., Bordbar-Khiabani, A., Ahangari-Asl, A., "Three-phase PANI@Nano-Fe₃O₄@CFs heterostructure: fabrication, characterization and investigation of microwave absorption and EMI shielding of PANI@Nano-Fe₃O₄@CFs/epoxy hybrid composite", *Composites Science and Technology*, Vol. 150, (2017), 65-78. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.010>
22. Shahzad, F., Lee, S. H., Hong, S. M., Koo, C. M., "Segregated reduced graphene oxide polymer composite as a high performance electromagnetic interference shield", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 44, No. 8, (2018), 4707-4719. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3274-7>
23. Yu, W. C., Wang, T., Liu, Y. H., Wang, Z. G., Xu, L., Tang, H. J., Dai, K., Duan, H., "Superior and highly absorbed electromagnetic interference shielding performance achieved by designing the reflection-absorption-integrated shielding compartment with conductive wall and lossy core", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 393, (2020), 124644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124644>
24. Han, X., Gai, L., Jiang, H., Zhao, L., Liu, H., Zhang, W., "Core-shell structured Fe₃O₄/PANI microspheres and their Cr (VI) ion removal properties", *Synthetic Metals*, Vol. 171, (2013), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.025>
25. Olad, A., Nosrati, R., "Preparation and corrosion resistance of nanostructured PVC/ZnO-polyaniline hybrid coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, No. 1, (2013), 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.017>
26. Kong, Y. Y., Pang, S. C. Chin, S. F., "Facile synthesis of nickel nanowires with controllable morphology", *Materials Letters*, Vol. 142, (2015), 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.140>
27. Nasiri, A., Shariaty-Niasar, M., Rashidi, A., Amrollahi, A., Khodafarin, R., "Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid", *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 35, No. 4, (2011), 717-723. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006>
28. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., Mirmusavi, M. H., "Evaluation of physical and mechanical properties of electrospinning nanocomposite scaffolds poly ε-caprolactone-gelatin/multi walled carbon nanotube", *Journal of Advanced*

- interference shielding", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 3, (2020), 541. <https://doi.org/10.3390/nano10030541>
48. Zhang, F., Jia, Z., Wang, Z., Zhang, C., Wang, B., Xu, B., Liu, X., Wu, G., "Tailoring nanoparticles composites derived from metal-organic framework as electromagnetic wave absorber", *Materials Today Physics*, Vol. 20, (2021), 100475. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100475>
- Composite Materials*, Vol. 56, No. 1, (2022), 69-82. <https://doi.org/10.1177/00219983211052615>
46. Zhang, D., Yang, X., Cheng, J., Lu, M., Zhao, B., Cao, M., "Facile preparation, characterization, and highly effective microwave absorption performance of CNTs/Fe₃O₄/PANI nanocomposites", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, No. 134, (2013), 1425. <https://doi.org/10.1155/2013/591893>
47. Wanasinghe, D., Aslani, F., Ma, G., Habibi, D., "Review of polymer composites with diverse nanofillers for electromagnetic



Original Research Article - Extended Abstract

Chemical Deposition of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Stainless-Steel Mesh Substrate for Supercapacitor Application

Farnoush Farahani¹, Alireza Fazlali^{2*}, Mehdi Kazazi³¹ M. Sc. Student., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Markazi, Iran² Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Markazi, Iran³ Associate Professor, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran*Corresponding Author's Email: a-fazlali@araku.ac.ir (A. R. Fazlali)**Paper History:**

Received: 2022-04-24

Revised in revised form: 2022-05-20

Scientific Accepted: 2022-06-18

Keywords:Supercapacitors,
Chemical Deposition,
Nickel Hexacyanoferrate,
Electrochemical Performance

Abstract Energy storage is one of the most important issues in the scientific community. Among the other significant concerns in this field are the economic and environmental issues. Chemical deposition has attracted the attention of a number of researchers owing to its advantages such as its binder-free, fast, and simple electrode, compared to the electrochemical synthesis, as well as its one-step production and coating. In this research, a coating of Nickel hexacyanoferrate nanoparticles (NiHCF) was deposited on a Stainless-Steel Mesh (SSM) substrate through the chemical deposition method. The electrode was analyzed through X-Ray Diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) methods based on which, the presence of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on the substrate was confirmed. The electrochemical performance of the binder-free NiHCF electrode as the supercapacitor electrode in a solution containing 0.5 M sodium Sulfate (NaOH) aqueous electrolyte (vs. Ag/AgCl) electrode was evaluated using the cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge tests. According to the findings, the mentioned electrodes were characterized by a high specific capacitance of 465.7 F g⁻¹ and current density of 1 A g⁻¹, an appropriate rate capability and structure. The current research primarily aimed to obtain an electrode with high specific capacity and acceptable stability, and the obtained results highlighted its wide applications as the supercapacitor.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222>URL: https://www.jamt.ir/article_164802.html**1. INTRODUCTION**

Among different types of energy storage, supercapacitors have drawn considerable attention owing to their high-power capability, good cyclic stability, high charge/discharge speed, and low maintenance costs in industrial applications. In supercapacitors, electrodes are made of carbon materials with a large surface area, oxides, sulfides, ceramics, and conductive polymers. Due to their high specific surface area, the nanostructured active materials can shorten the path of ion and electron transfer and consequently increase the kinetics of electrochemical reactions [1]. The transition metals of hexacyanoferrates are also important materials that are widely used in the charge storage owing to their specific three-dimensional and porous structures [2]. In this regard, transition Metal Hexacyanoferrates (MHCFs) with the general chemical formula of A_hM_k [Fe(CN)₆]_l.mH₂O (where A is alkali metal cation, M is transition metal cation, and h, k, and l are the stoichiometric numbers) [3-5]. This study used nickel as the transition metal due to its high capacity in cation storage and ion exchange selectivity, and potassium as an alkali metal cation. This compound belongs to the category of polynuclear compounds and insoluble multivalent [6]. In this research, for the first time, the chemical deposition method and stainless-steel

mesh substrate were simultaneously utilized in the construction of nickel hexacyanoferrate supercapacitor electrode.

2. MATERIALS AND METHODS**2.1. Materials**

All used materials (Nickel(II) nitrate hexahydrate, potassium hexacyanoferrate, hydrochloric acid, acetone, ethanol, sodium sulfate, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)) were purchased from Merck, Germany, and laboratory graded.

2.2. Experiments

Prior to coating, the substrate must be cleansed of any contamination. In order to coat the nanoparticles of nickel hexacyanoferrate on the stainless-steel mesh, it is necessary to prepare two aqueous solutions. The first solution contains 1.7 ml of hydrochloric acid, 35.3 ml of distilled water, 0.1 gr of EDTA powder, 0.291 gr of Nickel(II) nitrate hexahydrate salt. The second solution is prepared in the same way as the first solution with the difference that 0.329 gr of potassium hexacyanoferrate was used instead of EDTA and Nickel(II) nitrate hexahydrate. The chemical deposition was created in the temperature range of 40 °C and 50 °C by successively

Please cite this article as: Farahani, F., Fazlali, A. R., Kazazi, M., "Chemical deposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on a stainless-steel mesh substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 45-56. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222>).



immersing the substrate in the heater. At the end, the thin films of NiHCF layer were washed with distilled water, and the prepared electrode was dried. The structure of the created coating was analyzed based on the XRD, FE-SEM, and FT-IR analyses. The electrochemical performance of the supercapacitor electrode was investigated using Cyclic Voltammetry (CV) and charge/discharge.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization and electrochemical performance evaluation of the electrodes

The XRD pattern demonstrates the card number (JCPDS No. 00-051-1897) as well as the crystalline surfaces of the nickel hexacyanoferrate nanoparticle (Figure 1a) [7]. The image obtained from the FE-SEM is characterized by a dense and coherent structure consisting of a large number of interconnected

nanoparticles. In order to better investigate the hexacyanoferrate nanoparticles, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was used (Figure 1b). The chemical structure of the NiHCF electrode was also elaborated using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The peaks of 2099 cm^{-1} and 2165 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibration of the $\text{C}\equiv\text{N}$ group in the nickel hexacyanoferrate structure [8]. A 0.5 M NaOH aqueous electrolyte was utilized to evaluate the supercapacitor performance of the produced NiHCF electrode, electrochemical properties of the electrodes, and Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) in a three-electrode configuration cell (Figure 1c). As observed in Figure 1d, the GCD curves have relatively good symmetry which completely matches the oxidation-reduction peaks of the CV curves.

Table 1 presents a summary of a comparison of the results from this study and those from other ones.

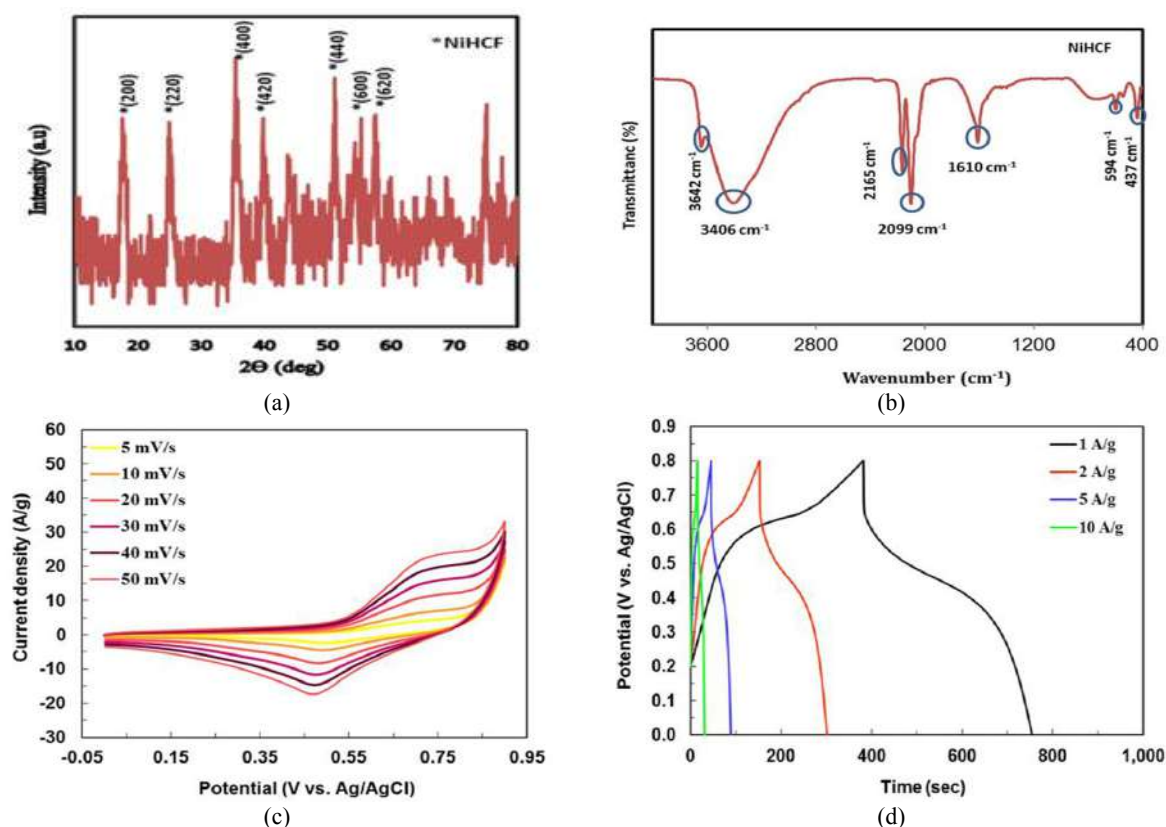


Figure 1. (a) XRD pattern of NiHCF electrode, (b) FT-IR images of NiHCF electrode, (c) Cyclic voltammetry curves of NiHCF electrode, and (d) Charge/discharge diagram of NiHCF at current densities of 1, 2, 5, and 10 A/g

Table 1. Comparison of results with other researches

Reference	Capacity retention	Current capacity 1 A g^{-1}	Electrode
This work	40.5 % in 10 A g^{-1}	456.7 F g^{-1}	NiHCF
[7]	76.8 % in 3 A g^{-1}	127.1 C g^{-1}	Ni_2CoHCF
[8]	47.9 % in 20 A g^{-1}	730 F g^{-1}	PANI/MnHCF
[9]	66.7 % in 10 A g^{-1}	367 F g^{-1}	MnHCF

4. CONCLUSION

In conclusion, the binder-free NiHCF electrodes of the nanoparticles were provided using the chemical method in this study. Through the XRD patterns and FE-SEM

methods, NiHCF nanoparticles were found deposited on the substrate. The results confirmed the good pseudocapacitive performance of such electrodes in 0.5 M NaOH with a higher specific capacitance of 465.7

F g^{-1} and stability of 40.5 % at the current density of 1 A g^{-1} . Therefore, it can be concluded that this material can be appropriately used in supercapacitor applications.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their gratitude to the deputy of Research and Technology section of Arak University for its financial supports throughout this research.

REFERENCES

1. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
2. Chen, J., Huang, K., Liu, S., "Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, (2008), 1851-1855. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.07.046>
3. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Zamponi, S., "Electrochemical charging, counter cation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 102, No. 11, (1998), 1870-1876. <https://doi.org/10.1021/jp9726495>
4. Miecznikowski, K., Chojak, M., Stepłowska, W., Malik, M. A., "Microelectrochemical electronic effects in two-layer structures of distinct Prussian blue type metal hexacyanoferrates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, (2004), 868-875. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0555-4>
5. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Skorek, J., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Berrettoni, M., Marassi, R., "Hybrid metal cyanometallates electrochemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 10, (1999), 3757-3761. <https://doi.org/10.1149/1.1392545>
6. Ali, S. R., Chandra, P., Latwal, M., Jain, S. K. and Bansal, V. K., "Growth of cadmium hexacyanidoferrate(III) nanocubes and its application in voltammetric determination of morphine", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 84, No. 12, (2011). <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110117>
7. Zhu, X., Tao, H., Li, M., "Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 28, (2020), 14452-14460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.188>
8. Babu, R. S., Barros, D. A. L. F., de Almeida Maier, M., da Motta Sampaio, D., Balamurugan, J., Lee, J. H., "Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors", *Composites Part B*, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.007>
9. Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
10. Yang, M., Jiang, J., Lu, Y., He, Y., Shen, G., Yu, R., "Functional histine/ nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications", *Biomaterials*, Vol. 28, (2007), 3408-3417. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.020>
11. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N., Aly, H. F., "Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 237, No. 1-2, (1998), 97-102. <https://doi.org/10.1007/bf02386669>



مقاله کامل پژوهشی

رسوب‌نشانی شیمیایی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل بر سطح توری فولاد زنگ‌زن به‌منظور کاربرد در ابرخازن‌ها

فرنوش فراهانی^۱، علیرضا فضلعلی^{۲*}، مهدی کزازی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

^۲ استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

^۳ دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۲/۳۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

رسوب‌نشانی،

هگزاسیانوفرات نیکل،

خواص الکتروشیمیایی

چکیده در این تحقیق، پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل (NiHCF) روی بستر توری فولاد زنگ‌زن (SSM) به روش رسوب‌نشانی شیمیایی و به‌منظور افزایش کارایی ابرخازن الکتروشیمیایی بررسی شد. الکتروود ساخته شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) شناسایی شد و وجود نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی بستر موردنظر تأیید شد. نتایج نشان داد که عملکرد الکتروود ابرخازنی بهبود یافته است. افزایش کارایی الکتروشیمیایی الکتروود هگزاسیانوفرات نیکل بدون نیاز به اتصال‌دهنده (چسب) انجام شد و کارایی آن به‌منزله الکتروود ابرخازنی در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ جریان ثابت بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ظرفیت ویژه بالای ۴۶۵/۷ فاراد بر گرم در نرخ تخلیه ۱ آمپر بر گرم و توان جریان‌دهی مناسب است، و با توجه به ظرفیت و ساختار مناسب، می‌توان از این ماده فعال در کاربردهای عملی ابرخازن‌ها استفاده کرد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222> URL: https://www.jamt.ir/article_164802.html

۱- مقدمه

مصرف بی‌رویه سوخت‌های تجدیدناپذیر (نفت، گاز و زغال سنگ)، به‌علت گسترش صنایع، موجب دو مشکل اصلی پایان منابع سوخت‌های تجدیدناپذیر و آلودگی محیط‌زیست شده است که نگرانی‌هایی درخصوص تأمین انرژی و حفظ اکوسیستم پیرامون‌مان به‌وجود آورده است. با وجود مشکلات فوق درخصوص منابع انرژی، می‌توان پیش‌بینی کرد که چرا منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر تا این اندازه توسعه یافته است. بنابراین، حفظ منابع انرژی پاک (انرژی باد، انرژی خورشید و انرژی آب) و گسترش سیستم‌های تأمین‌کننده انرژی به‌نوعی اولویت به‌شمار می‌آید. به همین منظور، به روش‌های ذخیره انرژی ازجمله

باتری‌ها و خازن‌ها (ابرخازن‌ها)^۱ توجه شده است. در طی سالیان گذشته، مطالعات گسترده‌ای درخصوص ابرخازن‌ها انجام شده و پیشرفت‌های چشمگیری در این زمینه رخ داده است، به‌گونه‌ای که می‌توان ابرخازن‌ها را موضوعی مهم در ایجاد تحول در سیستم‌های انرژی الکتروشیمیایی در آینده در نظر گرفت. ابرخازن‌ها با توجه به بالا بودن چگالی توان، پایداری چرخه‌ای، سرعت شارژ/دشارژ و همچنین هزینه پایین نگهداری‌شان در صنعت، بیشتر از انواع ذخیره‌کننده‌های انرژی، نظر محققان را به خود جلب کرده‌اند. ابرخازن‌ها، براساس سازوکار ذخیره بار، به ابرخازن‌های لایه دوگانه، ابرخازن‌های فاردادی و ابرخازن‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند. مواد الکترودی

^۱ Super Capacitor (SC)

از جمله مواد کربنی با مساحت سطح زیاد، اکسیدها، سولفیدها، سرامیک‌ها و پلیمرهای رسانا - در ابرخازن‌ها بسیار تأثیر گذارند. اخیراً پژوهشگران به تحقیق درباره نانوذرات، به دلیل شکل خاصشان، علاقه‌مند شده‌اند. مواد فعال نانو ساختار، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار زیاد، سبب کاهش مسیر انتقال یون و الکترون و در نتیجه افزایش سینتیک در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۱]. در میان نانو ساختارها، آبی پروس‌ها^۱ (PB) (فریک هگزاسیانوفرات که از کئوردینه شدن فلز آهن با هگزاسیانوفرات تولید می‌شود و به آبی پروس معروف است) برای کاربردهای نانومغناطیس، حسگرهای زیستی، داروهای زیستی و دستگاه‌های الکترونیک سنتز شده‌اند. آبی پروس‌ها توجه بسیاری از پژوهشگران حوزه ساخت الکتروندهای ابرخازنی را به خود جلب کرده‌اند.

هگزاسیانوفرات فلزات واسطه (به‌منزله یکی از آبی پروس‌ها)، به علت ساختار بی نظیر، هزینه پایین و توانایی واکنش اکسایش/کاهش برگشت پذیر و سازگاری بسیار خوب با محیط پیرامون، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. علاوه بر این، ترکیبات هگزاسیانوفرات فلزی عملکرد خوبی در آزمایش‌های الکتروشیمیایی داشته‌اند. این مواد به علت داشتن ساختار خاص سه بعدی شبکه‌ای و ساختار حفره‌ای در ذخیره بار نیز بسیار تأثیرگذار هستند [۲].

آبی پروس یا هگزاسیانوفرات آهن با ساختار بلوری (مکعبی با وجوه مرکز پُر^۲ FCC) نوع مهمی از ترکیبات چندظرفیتی است و یکی از قدیمی‌ترین ترکیبات کئوردیناسیونی سنتزی به‌شمار می‌رود [۳-۵]. فرمول شیمیایی آن به شکل $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=14$) نوشته می‌شود که نام شیمیایی آن آهن (III) هگزاسیانوفرات (II) است [۶].

هگزاسیانوفرات‌های ساختار مکعبی شامل سه گروه مکعبی ساده، مکعبی مرکزدار، مکعبی با وجوه مرکز پُر هستند. هگزاسیانوفرات‌ها^۳ آبی پروسی با ساختار بلوری FCC و فرمول شیمیایی کلی MHCF هستند. می‌توان فرمول شیمیایی آن‌ها را به صورت $\text{A}_m\text{M}_k[\text{Fe}(\text{CN})_6]_l \cdot m\text{H}_2\text{O}$ نوشت. در این فرمول، H، K، I، m اعداد استوکیومتری و A کاتیون‌های فلزات قلیایی و

فلزات واسطه را نشان می‌دهند [۷-۹]. این ترکیبات دسته‌ای مهم از ترکیبات قدیمی چندهسته‌ای با ظرفیت‌های گوناگون هستند که آبی پروس‌های با ($\text{A}=\text{K}^+$ و $\text{M}=\text{Fe}$ در فرمول عمومی بالا) آهن سه ظرفیتی و هگزاسیانوفرات دوظرفیتی را نشان می‌دهد [۱۰].

در این پژوهش، نیکل به‌منزله فلز واسطه، به دلیل ظرفیت بالا، در ذخیره‌سازی کاتیون و انتخاب پذیری تبادل یون و پتاسیم به‌منزله کاتیون فلز قلیایی به‌کار گرفته شده‌اند. هگزاسیانوفرات نیکل یکی از مهم‌ترین مواد معدنی است که بیشتر از آبی پروس‌های دیگر به آن توجه شده است.

مهم‌ترین یون‌های فلز واسطه، که در فرایند اکسیداسیون و احیای نیکل هگزاسیانوفرات شرکت می‌کنند، نیکل و آهن هستند. این پدیده ناشی از انتقال بار فلز به فلز و همراه با کاهشی چشمگیر در طول پیوند Ni-N است [۱۱]. این ترکیب در دسته ترکیبات چندهسته‌ای - چندظرفیتی نامحلول قرار می‌گیرد [۱۲]. با بهره‌مندی از چارچوب باز مکعبی هگزاسیانوفرات نیکل، مکان‌های فعال را کاتیون‌های فلزی اشغال می‌کنند. توانایی منحصربه‌فرد قرارگیری کاتیون‌های فلزی درون MHCF سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی می‌شود. برگشت پذیری فوق‌العاده و پایداری عالی این ترکیبات موجب شده است که کاربردهای گسترده‌ای در دستگاه‌های ذخیره انرژی با ظرفیت بالاتر داشته باشند. شکل ۱ تصویری کلی از هگزاسیانوفرات فلزات (MHCF) با شبکه بلوری مکعبی را نشان می‌دهد. در ساختار مکعبی هشت وجهی، M از طرف نیتروژن یون سیانید (--NC) و یون آهن از طرف کربن سیانید (--CN) احاطه شده است و یون‌های فلز قلیایی در مرکز چهار وجه قرار دارند. در برخی موارد، شاید مولکول‌های آب یا یون نیز در ساختار آن‌ها وجود داشته باشند. ساختار چندظرفیتی و امکان اکسایش/کاهش Fe^{+2} و Fe^{+3} ، به دلیل اثر متقابل الکترون و یون‌ها در ساختارشان و باز بودن شبکه ساختاری و آب‌پوشی فلزات هگزاسیانوفرات‌ها، موجب حالت نیمه‌رسانایی در فلز هگزاسیانوفرات‌ها می‌شود.

قاسمی^۴ و همکاران [۱۳]، در پژوهشی، به روش الکتروفوریتیک^۵، نانو ساختار نیکل کبات هگزاسیانوفرات روی

^۴ Ghasemi^۵ Electrophoretic Deposition^۱ Prussian Blue (PB)^۲ Face Center Cubic (FCC)^۳ Hexacyanoferrate

در پژوهش حاضر، برای اولین بار، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل، با استفاده از روش رسوب نشانی شیمیایی، روی بستر توری فولاد زنگ‌زن^۶ (SSM) لایه‌نشانی شد تا الکترودی ابرخازنی بدون نیاز به اتصال‌دهنده و با عملکرد بالا ساخته شود. همچنین، از زیرلایه توری فولاد زنگ‌زن، برای نخستین بار، در ساخت الکتروود ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل استفاده شده است. الکتروود پوشش داده شده با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی و الکتروشیمیایی ارزیابی شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، همه مواد اولیه (نیتрат نیکل شش‌آبه، هگزاسیانوفرات پتاسیم، اسید کلریدریک، استون، اتانول، سولفات سدیم و ادتا (اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید)^۷ در کاربردهای آزمایشگاهی قابل‌استفاده بوده و از شرکت مرک^۸ آلمان خریداری شده‌اند.

۲-۱- آماده‌سازی بستر توری فولاد زنگ‌زن

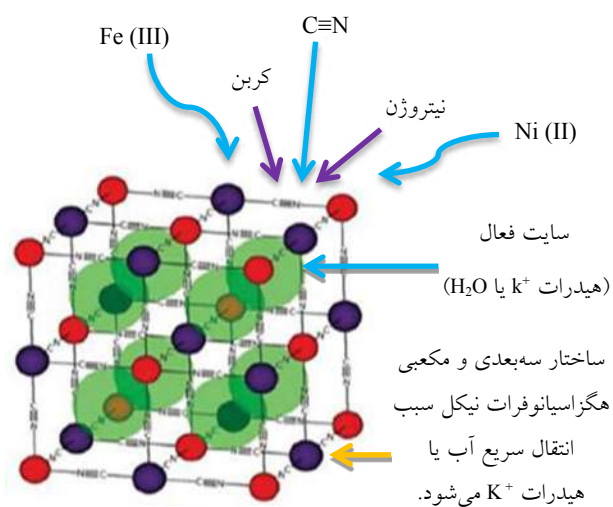
قبل از لایه‌نشانی، بستر باید از هرگونه آلودگی پاک شود. ابتدا، توری موردنظر در ابعاد 1×2 سانتی‌متر برش داده شد. قطعه با مواد شوینده کاملاً تمیز و سپس در ظرف حاوی اتانول و استون مطلق غوطه‌ور شد. در ادامه، قطعه توری با آب دیونیزه شست‌وشو و سپس خشک شد. در نهایت، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی توری فولاد زنگ‌زن رشد داده شد.

۲-۲- آماده‌سازی محلول‌ها

برای پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی توری فولاد زنگ‌زن باید دو محلول آبی به‌صورت زیر تهیه شوند:

۱. محلول اول شامل $1/7$ میلی‌لیتر اسید کلریدریک است که به $5/3$ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس، 20 میلی‌لیتر آب به محلول افزوده شد. در ظرف دیگری، $0/1$ گرم پودر

بستر فولاد زنگ‌زن پوشش داده شده با گرافن را به‌منزله الکتروود رسوب دادند. نتایج الکتروشیمیایی حاصل ظرفیت ویژه بالای 411 فاراد بر گرم در محلول پتاسیم نیترات و در نرخ جریان $0/2$ آمپر بر گرم را نشان داد. در پژوهش دیگری، مائو سانگ وو^۱ و همکاران [۱۴] نانو ساختار کامپوزیتی نیکل هگزاسیانوفرات و مس هگزاسیانوفرات روی بستر فولاد زنگ‌زن پوشش داده شده با گرافن را به روش الکتروفوریتیک در ابرخازن‌ها به‌کار بردند. در نتیجه، الکتروود ساخته شده هگزاسیانوفرات نیکل/گرافن حدود 95 درصد ظرفیت اولیه خود را پس از 1000 سیکل شارژ/دشارژ حفظ کرد. یوان^۲ و همکاران [۱۵]، در پژوهشی، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل را با استفاده از نانولوله کربنی به‌منزله ماده کاتدی به روش رسوب شیمیایی سنتز کردند. ظرفیت $47/9$ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در چگالی جریان 10 آمپر بر گرم نشان داده شد. جان یانگ^۳ و همکاران [۱۶]، در پژوهشی دیگر، از اسید فسفوتنگستیک^۴، برای رشد ذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی فوم نیکل، به روش هیدروترمال^۵ یک مرحله‌ای و بدون نیاز به چسب برای کاربرد در ابرخازن‌ها استفاده کردند. با بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود ابرخازنی ساخته‌شده از این ماده، مشاهده شد که ظرفیت ویژه آن 535 فاراد بر گرم در چگالی جریان 10 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع است و چگالی انرژی آن $5/89$ وات ساعت بر متر مربع و چگالی توان 75 وات متر مربع است.



شکل ۱. تصویری کلی از ساختار نیکل هگزاسیانوفرات

⁵ Hydrothermal

⁶ Stainless Steel Mesh (SSM)

⁷ Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid (EDTA)

⁸ Merck

¹ Mao-Sung Wu

² Yuan

³ Jun Yang

⁴ Phosphotungstic Acid

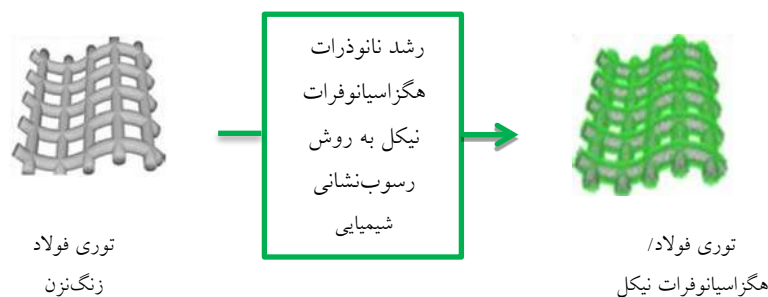
داخل دو محلول ایجاد می‌شود.

روند کار به این صورت است که ابتدا بستر تمیزشده با روش‌های مذکور در محلول اول قرار داده می‌شود و، بعد از ۳ ثانیه، بستر خارج و تکان داده می‌شود. سپس، بستر در محلول دوم به مدت ۱ ثانیه نگه داشته و مانند قبل عمل می‌شود. این دو غوطه‌وری را چرخه رسوب می‌نامند. بعد از هر ۵ چرخه رسوب، بستر با آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود. در پایان نیز، پس از انجام ۲۰۰ چرخه، فیلم‌های نازک هگزاسیانوفرات نیکل لایه‌نشانی شده با آب مقطر شست‌وشو و الکتروود تهیه شده خشک می‌شود.

EDTA و ۰/۲۹۱ گرم نمک نترات نیکل شش‌آبه با ۱۰ میلی‌لیتر آب همزده شد. وقتی ذرات کاملاً حل شدند، ترکیبات هر دو ظرف به درون یک ظرف انتقال داده شد. ۲. محلول دوم مانند محلول اول تهیه می‌شود با این تفاوت که از ۰/۳۲۹ گرم هگزاسیانوفرات پتاسیم به جای EDTA استفاده می‌شود.

۳-۲- آماده‌سازی الکتروود به روش لایه‌نشانی

رسوب شیمیایی، در بازه دمای ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد، روی هیترو و با غوطه‌وری پی‌درپی بستر به صورت عمودی در



شکل ۲. پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی بستر توری فولاد زنگ‌زن

استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ^۵ جریان ثابت انجام شد. در فرایند الکتروشیمیایی ولتاژتری چرخه‌ای^۶ (CV) و شارژ/دشارژ در سیستم سه‌الکتروودی، که الکتروود مرجع و شمارنده به ترتیب نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و پلاتین است، الکتروود نانو هگزاسیانوفرات نیکل به منزله الکتروود کار و محلول آبی ۰/۵ مولار سولفات سدیم به منزله الکتروولیت استفاده شد. آزمون‌های ولتاژتری چرخه‌ای، در نرخ‌های روبش ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۹ ولت در مقایسه با الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید بررسی شد. آزمون‌های شارژ/دشارژ در چگالی جریان‌های ثابت مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۸ ولت در مقایسه با الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید اندازه‌گیری شد. ظرفیت ویژه ابرخازن‌های الکتروشیمیایی با استفاده از نمودار شارژ/دشارژ به راحتی از معادله ۱ به دست می‌آید.

۴-۲- مشخصه‌یابی ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل

ساختار پوشش ایجادشده با استفاده از پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) (مدل X'Pert- MPD PRO- PW3040/60) و با زاویه روبشی ۲θ از ۲۰ الی ۱۰۰ درجه مشخصه‌یابی شد. همچنین، برای تعیین ریخت‌شناسی ماده فعال از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) (مدل MIRA3 TESCAN- XMU) مجهز به طیف‌سنج انرژی پرتو ایکس^۳ (EDS) به منظور بررسی عناصر موجود در ماده فعال استفاده شد. در نهایت، ساختار ماده حاصله با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۴ (FTIR) (ساخت شرکت BRUKER مدل ALPHA) مطالعه شد.

۵-۲- بررسی الکتروشیمیایی الکتروود

بررسی کارایی الکتروشیمیایی الکتروود ابرخازنی در سیستم سه‌الکتروودی دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Autolab با

^۴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۵ Charge/Discharge

^۶ Cyclic Voltammetry (CV)

^۱ X-Ray Diffraction

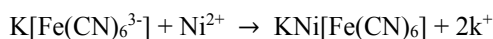
^۲ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

^۳ Energy X-Ray Diffraction Spectrometer (EDS)

ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل عکس گرفته شد. تصاویر به دست آمده در شکل ۴-الف و ۴-ج در بزرگنمایی های گوناگون آورده شده است. با توجه به شکل، می توان به وجود تجمع نانوذرات روی بستر توری فولاد زنگ نزن پی برد. فیلم مورد نظر دارای ساختار متراکم و منسجمی است که از تعداد زیادی نانوذره به هم پیوسته تشکیل شده است. اندازه نانوذرات شبه کروی هگزاسیانوفرات نیکل، در محدوده کمتر از ۵۰ نانومتر، یکنواخت توزیع شده است.

ساختار نانومتری و سه بعدی الکتروکود هگزاسیانوفرات نیکل سبب نفوذ آسان ماده الکترولیتی به داخل پوشش می شود که می تواند انتقال یون های سدیم به سمت ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل را تسهیل کند. بستر پوشش داده شده با هگزاسیانوفرات نیکل رسانایی الکتریکی و نرخ جریان دهی را بهبود و ظرفیت ویژه را افزایش می دهد.

آنالیز عنصری EDS به منظور ارزیابی کمی استوکیومتری نانوذرات شبه کروی هگزاسیانوفرات نیکل پوشش داده شده انجام شد. به دلیل وجود ترکیبات نیکل و آهن در زیر لایه (توری فولادی)، نمی توان نسبت اتمی K: Ni: Fe را با قطعیت تعیین کرد. در اینجا، با توجه به روش سنتز (رسوب شیمیایی) هگزاسیانوفرات، ترکیب $(\text{KNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ با انجام واکنش زیر به دست آمده است:



گفتنی است که کروم و مس نمایان شده به دلیل ترکیبات موجود در بستر به وجود آمده اند و پیک کروم به منظور آماده سازی نمونه برای انجام آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است.

به منظور بررسی دقیق تر و حصول اطمینان از وجود ماده فعال هگزاسیانوفرات، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) در شکل ۵ استفاده شد. الکتروکود ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل دارای ارتعاشاتی در ناحیه 1610 cm^{-1} و 3406 cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H حاصل از جذب فیزیکی مولکول های آب روی سطح ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل است. پیک های 2099 cm^{-1} و 2165 cm^{-1} را می توان به ارتعاش کششی گروه

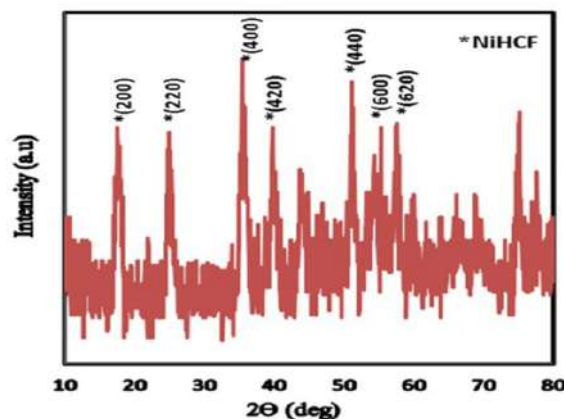
$$C = \frac{i * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (1)$$

در این معادله، C ظرفیت ویژه خازن بر حسب فاراد بر گرم، i جریان دشارژ اعمال شده بر حسب آمپر، m وزن ماده الکتروفعال بر حسب میلی گرم، ΔV بازه پتانسیل بر حسب ولت و Δt زمان تخلیه بر حسب ثانیه است [۱۷ و ۱۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی الکتروکود ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل

پراش پرتو ایکس به منظور بررسی ساختار فازی محصول به دست آمده استفاده شد. شکل ۳ الگوی پراش XRD فیلم های نازک هگزاسیانوفرات نیکل را نشان می دهد. صرف نظر از پیک های پراش ناشی از بستر توری فولاد در محدوده 2θ ۴۳/۷ و ۵۱ و ۷۵ درجه، پیک های ظاهر شده 2θ در محدوده ۱۷/۵، ۲۴/۸، ۳۵/۴، ۳۹/۸، ۵۱، ۵۵ و ۵۷/۴ درجه به سطوح بلورین (200) ، (220) ، (400) ، (420) ، (440) ، (600) و (620) اختصاص دارد. این ساختار چندوجهی نانوذره هگزاسیانوفرات نیکل به دست آمده با کارت شماره (JCPDS No. 00-051-1897) مطابقت دارد و با سطوح بلورین نانوذره هگزاسیانوفرات نیکل متناسب است [۱۹]. آنالیز XRD پوشش دهی موفقیت آمیز نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی بستر توری فولاد زنگ نزن با استفاده از روش شیمیایی را تأیید می کند.

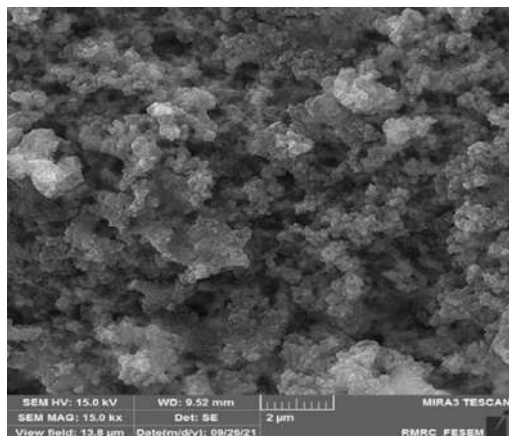


شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس الکتروکود هگزاسیانوفرات نیکل

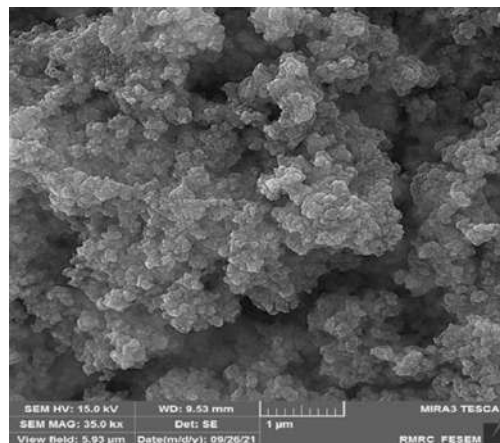
برای تعیین ساختار و سطح ویژه و توزیع اندازه ذرات جامد، با میکروسکوپ الکترون روبشی (FE-SEM) از الکتروکود

داده که به ارتعاش کششی گروه Ni-C و $\text{Ni-C}\equiv\text{N}$ مربوط می‌شوند.

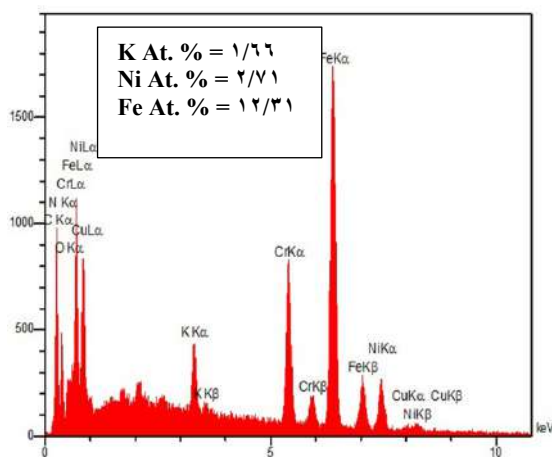
$\text{C}\equiv\text{N}$ در ساختار نیکل هگزاسیانوفرات نسبت داد [۲۰]. این امر نشان می‌دهد در ساختار $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Ni}$ الکترو د ساخته شده وجود دارد. همچنین، دو پیک در 437 cm^{-1} و 594 cm^{-1} رخ



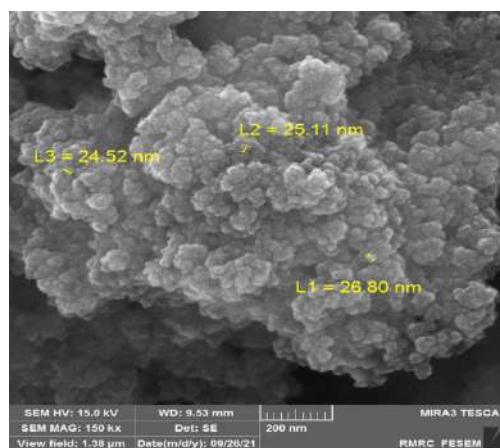
(ب)



(الف)



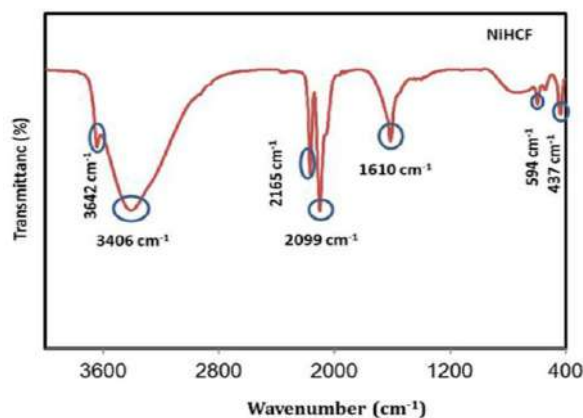
(د)



(ج)

شکل ۴. (الف-ج) تصاویر FE-SEM الکترو د هگزاسیانوفرات نیکل و (د) آنالیز عنصری EDS هگزاسیانوفرات نیکل

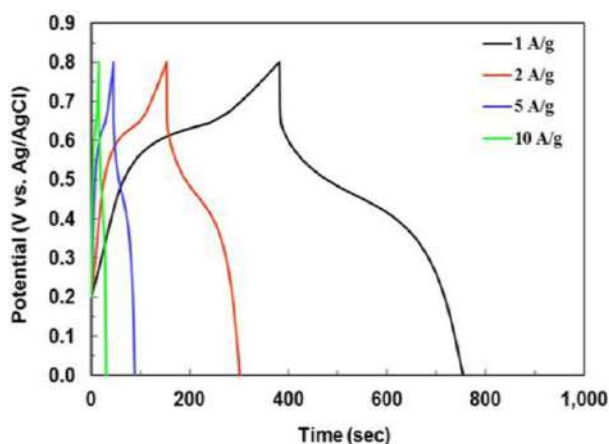
رفتار و عملکرد الکتروشیمیایی الکترو د هگزاسیانوفرات نیکل پوشش داده شده به منزله الکترو د ابرخازنی، با روش‌های ولتامتری و شارژ/دشارژ، در سلول سه الکترو دی استاندارد حاوی محلول آبی ۰/۵ مولار سولفات سدیم به منزله الکترو لیت بررسی شد. شکل ۶ منحنی ولتامتری چرخه ای (CV) الکترو د ابرخازنی را در سرعت‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ولتاموگرام از لحاظ ظاهری در سرعت‌های روبش گوناگون شبیه به هم هستند و تنها تفاوت اندکی در پیک اکسایش/کاهش آنها مشاهده می‌شود. هر منحنی ولتامتری دارای دو پیک اکسایش/کاهش است. زمانی این پیک‌ها ایجاد می‌شوند که الکترو د برگشت پذیر باشد. بنابراین، در شکل ۶ به وضوح می‌توان دید که الکترو د



شکل ۵. تصاویر FTIR الکترو د هگزاسیانوفرات نیکل

۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترو د ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل

پیک‌های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV، دارای قله‌های ولتاژ^۲ پایا در مرحله شارژ و تخلیه است. این مسئله بیانگر واکنش‌های الکتروشیمیایی فارادیک است.

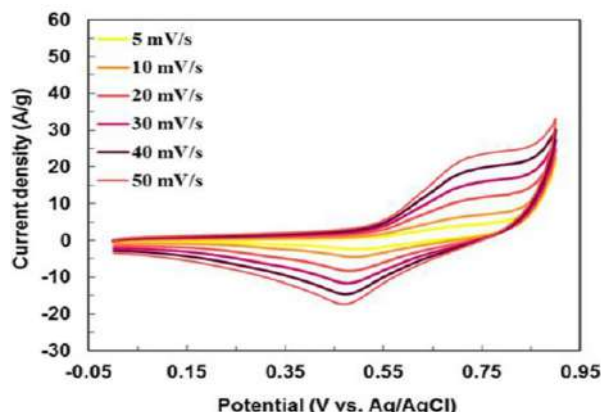


شکل ۷. نمودار شارژ/دشارژ هگزاسیانوفرات نیکل در چگالی‌های جریان ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم

نمودار ظرفیت ویژه الکتروکاتالیزور هگزاسیانوفرات نیکل، برحسب چگالی جریان از نمودارهای شکل ۷ و معادله ۱، در شکل ۸ به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت ویژه با افزایش ۱۰ برابری نرخ جریان، از ۱ به ۱۰ آمپر بر گرم، کاهش می‌یابد. هرچقدر این کاهش ظرفیت کمتر باشد، نتیجه به‌دست‌آمده بهتر خواهد بود؛ زیرا یون‌های سدیم، با افزایش جریان و همچنین سرامیکی‌بودن ماده هگزاسیانوفرات نیکل، به عمق الکتروکاتالیزور نفوذ نمی‌کنند و در نتیجه نمی‌توان از تمام ظرفیت الکتروکاتالیزور بهره‌مند شد. الکتروکاتالیزور هگزاسیانوفرات نیکل ظرفیت ویژه بالای $65/7 \text{ F g}^{-1}$ در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم را نشان می‌دهد. علاوه بر این، پایداری چرخه‌ای (تقسیم ظرفیت ویژه آخری بر ظرفیت ویژه اولی) را در نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم، که $40/5$ درصد الکتروکاتالیزور ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است، نشان می‌دهد.

با استفاده از شکل‌های ۷ و ۸، می‌توان نمودار راگون را برای الکتروکاتالیزور هگزاسیانوفرات نیکل و براساس چگالی انرژی و چگالی توان رسم کرد. با افزایش چگالی توان، چگالی انرژی کاهش پیدا کرده است. هرقدر شیب نمودار کمتر باشد، ذخیره انرژی بیشتر خواهد بود.

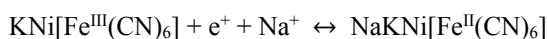
پوشش داده شده، دو پیک اکسایش/کاهش و برگشت‌پذیری را نشان می‌دهد که نمایانگر ویژگی ابرخازنی آن‌ها است.



شکل ۶. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتالیزور NiHCF در سرعت‌های روبش متفاوت ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

هرقدر ولتامتری در سطح زیر منحنی بیشتر باشد، ظرفیت ویژه ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل از نظر کیفی بیشتر خواهد شد. هرقدر اختلاف پیک‌های ایجادشده از لحاظ ولتاژی به هم نزدیک‌تر باشد، الکتروکاتالیزور ساخته‌شده برگشت‌پذیری و سینتیک بهتری خواهد داشت [۲۱].

طبق مطالعات انجام‌شده، پیک‌های منحنی CV به‌ترتیب به واکنش اکسایش/کاهش و برگشت‌پذیری ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل حاوی پتاسیم در حضور کاتیون فلزی قلیایی، مربوط است [۲۲]. واکنش دوم به شرح زیر است:

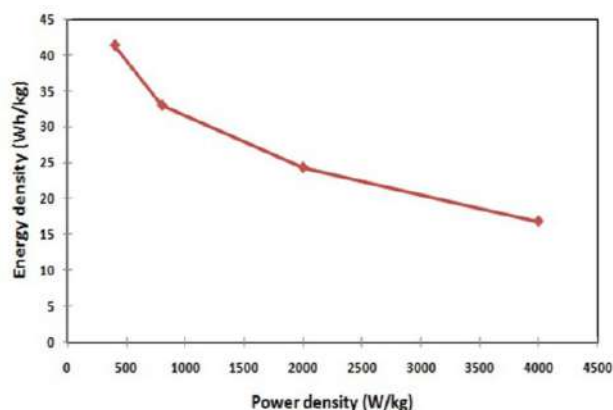


اندازه‌گیری شارژ/دشارژ در جریان ثابت، برای ارزیابی بیشتر عملکرد ابرخازنی الکتروکاتالیزورهای پوشش داده شده با ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل، به‌منظور محاسبه ظرفیت ویژه الکتروکاتالیزور ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل تهیه شده انجام شد. آزمون شارژ/دشارژ در جریان ثابت در چگالی جریان ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۸ ولت در مقایسه با نقره/نقره کلرید انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود، منحنی‌های گالوانستاتیک شارژ/تخلیه^۱ (GCD) تقارن نسبتاً خوبی با هم دارند که می‌تواند به‌دلیل نفوذ خوب یون‌های سدیم در ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل باشد که، متناسب با

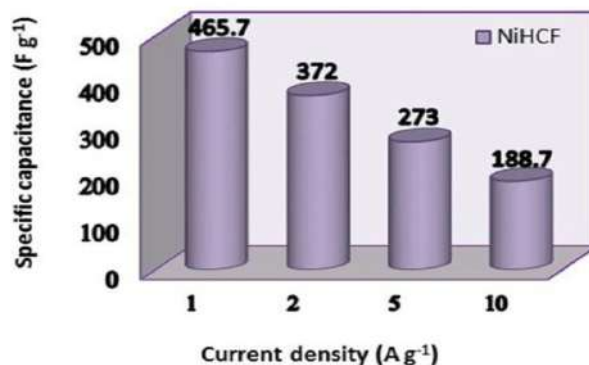
² Voltage Plateau

¹ Galvanostatic Charge/Discharge (GCD)

تهیه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۹. نمودار راگون الکترو د هگزاسیانوفرات نیکل



شکل ۸. نمودار ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان‌های گوناگون

جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج سایر پژوهش‌های مربوط به الکترو د ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل در مقایسه با الکترو د

جدول ۱. مقایسه نتایج با سایر پژوهش‌ها

الکترو د	ظرفیت در جریان 1 Ag^{-1}	ابقای ظرفیت	مرجع
NiHCF	456.7 Fg^{-1}	$40/5$ درصد در 10 Ag^{-1}	این پژوهش
Ni_2CoHCF	$127/1 \text{ Cg}^{-1}$	$76/8$ درصد در 3 Ag^{-1}	[۲۳]
PANI/MnHCF	730 Fg^{-1}	$47/9$ درصد در 20 Ag^{-1}	[۲۴]
MnHCF	367 Fg^{-1}	$66/7$ درصد در 10 Ag^{-1}	[۲۵]

با توجه به ظرفیت و ساختار مطلوب به‌دست‌آمده، می‌توان از آن در کاربردهای عملی ابرخازن‌ها استفاده کرد.

۵- سپاسگزاری

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه اراک، برای انجام پژوهش حاضر، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
2. Chen, J., Huang, K., Liu, S., "Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, (2008), 1851-1855. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.07.046>
3. Mason, T. J., Lorimer, J. P., *Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Vol. 10, Weinheim, Wiley-VCH, (2002). <https://doi.org/10.1002/352760054X>
4. Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M. G., Gobal, F., "Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution", *Electrochim*

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، الکترو د ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل ساخته شد. نانوذرات با استفاده از روش رسوب‌نشانی شیمیایی به‌منزله روشی ساده، کم‌هزینه و همچنین بدون نیاز به اتصال‌دهنده روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن پوشش‌دهی و با روش‌های XRD و FE-SEM بررسی شد. نتایج حاصل از این روش‌ها و نتایج حاصل از بررسی‌های دستگاهی الکتروشیمیایی، هردو، این پوشش‌دهی برای بهبود عملکرد الکترو د ابرخازنی را تأیید کردند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل تثبیت‌شده روی توری فولاد زنگ‌نزن عملکرد بسیار خوبی برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی بار دارد. همچنین، الکترو د ساخته‌شده با ظرفیت ویژه خازنی بالای 465.7 Fg^{-1} فاراد بر گرم و میزان پایداری $40/5$ درصد در نرخ جریان 1 Ag^{-1} بر گرم نشان داد که این ماده فعال دارای ظرفیت مناسب، چگالی انرژی بالا و پایداری خوبی است.

- material for aqueous sodium-ion battery", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 8, No. 9, (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06588>
16. Yang, Y. J., Dong, J., Zhang, C., Ding, Z., Li, Y., Ren, H., Guo, F., "Phosphotungstic acid assisted growth of nickel hexacyanoferrate on Ni foam for binder-free supercapacitor electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 895, (2021), 115537. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115537>
 17. Functional coatings: Research areas, KIT IAM-Applied Materials Physics Group, University of the State of Baden-Wuerttemberg and National Laboratory of the Helmholtz Association. <http://www.iam.kit.edu/awp/english/261.php>
 18. Hall, P. J., Mirzaei, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., Carter, R., "Energy storage in electrochemical capacitors: Designing functional materials to improve performance", *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, No. 9, (2010), 1238-1251. <https://doi.org/10.1039/C0EE00004C>
 19. Yang, M., Jiang, J., Lu, Y., He, Y., Shen, G., Yu, R., "Functional histine/nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications", *Biomaterials*, Vol. 28, No. 23, (2007), 3408-3417. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.020>
 20. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N., Aly, H. F., "Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 237, No. 1-2, (1998), 97-102. <https://doi.org/10.1007/bf02386669>
 21. Wessells, C. D., Peddada, S. V., Huggins, R. A., Cui, Y., "Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries", *Nano Letters*, Vol. 11, No. 12, (2011), 5421-5425. <https://doi.org/10.1021/nl203193q>
 22. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Schmidt, R., Smolinska, A., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Czervinski, A., Berrettoni, M., Marassi, R., "Electrochemical preparation and characterization of electrodes modified with mixed hexacyanoferrates of nickel and palladium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 487, No. 1, (2000), 57-65. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00156-X)
 23. Zhu, X., Tao, H., Li, M., "Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 28, (2020), 14452-14460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.188>
 24. Babu, R. S., de Barros, A. L. F., de Almeida Maier, M., da Motta Sampaio, D., Balamurugan, J., Lee, J. H., "Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 143, (2018), 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.007>
 25. Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
 - Acta*, Vol. 49, No. 27, (2004), 4999-5006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.06.015>
 5. Jafarian, M., Mahjani, M. G., Heli, H., Gopal, F., Khajehsharifi, H., Hamed, M. H., "A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode", *Electrochim Acta*, Vol. 48, No. 23, (2003), 3423-3429. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00399-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00399-2)
 6. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: Fundamental and applications*, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin, Vol. 20, New York, (2002), 91-92.
 7. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Zamponi, S., Schmidt, R., Marassi, R., "Electrochemical charging, counter cation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 11, (1998), 1870-1876. <https://doi.org/10.1021/jp9726495>
 8. Miecznikowski, K., Chojak, M., Steplowska, W., Malik, M. A., Kulesza, P. J., "Microelectrochemical electronic effects in two-layer structures of distinct Prussian blue type metal hexacyanoferrates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, No. 10, (2004), 868-875. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0555-4>
 9. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Skorek, J., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Berrettoni, M., Marassi, R., "Hybrid metal cyanometallates electrochemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 10, (1999), 3757-3761. <https://doi.org/10.1149/1.1392545>
 10. de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., Lezna, R. O., "Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 16, (2003), 3046-3062. <https://doi.org/10.1021/cm0341540>
 11. Jassal, V., Shanker, U., Shankar, S., "Synthesis, characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: A Review", *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 2, No. 128, (2015), 2. <https://doi.org/10.41722380-2391.1000128>
 12. Ali, S. R., Chandra, P., Latwal, M., Jain, S. K., Bansal, V. K., "Growth of cadmium hexacyanoferrate(III) nanocubes and its application in voltammetric determination of morphine", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 84, No. 12, (2011), 1355-1361. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110117>
 13. Ghasemi, S., Ojani, R., Ausi, S., "Bipotential deposition of nickel-cobalt hexacyanoferrate nanostructure on graphene coated stainless steel for supercapacitors", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 27, (2014), 14918-14926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.026>
 14. Wu, M. S., Lyu, L. J., Syu, J. H., "Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 297, (2015), 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>
 15. Yuan, Y., Bin, D., Dong, X., Wang, Y., Wang, C., Xia Y., "Intercalation pseudocapacitive nanoscale nickel hexacyanoferrate@carbon nanotubes as a high-rate cathode



Original Research Article - Extended Abstract

Fabrication and Characterization of Gelatin/Chitosan/Zinc Oxide Nanocomposite Hydrogels Intended for Biomedical Applications

Shadi Moshayedi¹, Hossein Sarpoolaky^{2*}, Alireza Khavandi²¹ Researcher, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran² Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran*Corresponding Author's Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir (H. Sarpoolaky)**Paper History:**

Received: 2022-02-01

Revised in revised form: 2022-02-09

Scientific Accepted: 2022-02-14

Keywords:Hydrogel,
Gelatin,
Chitosan,
Zinc Oxide

Abstract In the present study, gelatin/chitosan/zinc oxide hydrogels were prepared through solvent casting method in combination with lyophilization. In addition, the effects of adding 1.5 wt % zinc oxide nanoparticles on the microstructural and physico-chemical characteristics of genipin-crosslinked scaffolds were evaluated. The porosity of the newly formed hydrogels increased from about 93 up to 94 % ($P < 0.05$). Images taken by a Scanning Electron Microscope (SEM) illustrates the formation of a porous microstructure of distinct interconnected holes with an average size of 200 microns. Water absorption capacity of nanocomposite hydrogels at room temperature and 37 °C decreased from 1043 to 988 and 1206 to 1040 %, respectively; however, a significant increase in their initial swelling rate was observed. Upon adding nanoparticles, the in vitro degradation of scaffolds occurred faster than usual. According to the findings of this research, gelatin/chitosan/zinc oxide hydrogels which is characterized by favorable microstructural characteristics (i.e., uniform distribution of interconnected pores) and high initial swelling rate can be used as a potential substrate in the field of tissue engineering.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.327545.1213>URL: https://www.jamt.ir/article_144798.html

1. INTRODUCTION

Hydrogels are among the important components used in tissue engineering applications and drug release systems due to their structural similarity with the extracellular matrix, biodegradability, good stability, hydrophilicity, high porosity, interconnected pores, high swelling capacity, and ability to retain abundant water [1, 2]. Among the natural polymers, gelatin obtained from acid/alkaline hydrolysis or thermal degradation of collagen has been widely used in recent years [3]. The mechanical properties and stability of gelatin scaffolds can be improved by creating crosslinked networks [4], combining gelatin with other polymers such as chitosan [5] and adding inorganic nanoparticles or carbon reinforcements [6, 7]. Herein, the unique therapeutic properties of zinc oxide nanoparticles such as antibacterial, antimicrobial, anti-inflammatory, antidiabetic, and anticancer properties [8] prompted us to study the role of zinc oxide nanoparticles in adjusting the physical and microstructural properties of gelatin/chitosan hydrogels.

2. MATERIALS AND METHODS

Gelatin powder (G, pig skin, bloom number: 90-130) was purchased from Merck (Germany). Medium-molecular weight chitosan (C) with a deacetylation degree of 75-85 % was purchased from Sigma-Aldrich (Germany). Genipin (GP) and zinc oxide nanoparticles

(ZnO NPs, 50-100 nm) were obtained from China and Armina Co. (Tehran, Iran), respectively.

2.1. Fabrication of gelatin/chitosan/zinc oxide hydrogels

Chitosan and gelatin were first dissolved separately in 1 % acetic acid solution, followed by mixing with the gelatin to chitosan weight ratio of 3:2. Then, 1.5 wt % zinc oxide nanoparticles were gradually added to the polymer solution and mixed for four hours. Followed by adding genipin (1.5 wt %) and mixing the components for two more hours at the room temperature, the hydrogels were cast into a suitable mold and kept in the air at 24 ± 0.5 °C. Finally, the solvent (here, water) was removed using a freeze dryer (model FD-10, Pishtaz Equipment Co., Iran). Table 1 lists the samples under study in this research.

Table 1. Sample codes and the weight percentage of components

Sample code	G:C	GP (wt %)	ZnO (wt %)
X-GC	3:2	1.5	0
X-GCZ	3:2	1.5	1.5

2.2. Characterization of hydrogels

The prepared hydrogels were analyzed using FTIR, SEM, liquid displacement method, and gravimetric

Please cite this article as: Moshayedi, Sh., Sarpoolaky, H., Khavandi, A. R., "Fabrication and characterization of gelatin/chitosan/zinc oxide nanocomposite hydrogels intended for biomedical applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 57-69. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.327545.1213>).



analysis. All data were reported as the mean $\pm$ Standard Deviation (SD) of at least three independent measurements.

3. RESULTS AND DISCUSSION

FTIR analysis of X-GC and X-GCZ hydrogels (Figure 1) indicated that with the addition of ZnO NPs, the intensity of N-H bending vibrations decreased markedly, and a small shift in the position of 1518, 1160, and 1030 cm^{-1} was also noticed. These changes confirm the formation of physical interactions between gelatin and/or chitosan and ZnO NPs.

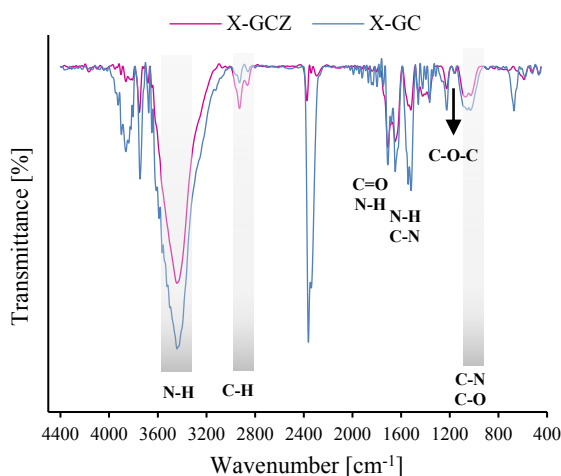


Figure 1. FTIR patterns of the crosslinked gelatin/chitosan and gelatin/chitosan/ZnO hydrogels

Upon adding ZnO NPs, the porosity of X-GC hydrogels substantially increased (Figure 2). In our hypothesis, Zn^{2+} ions and hydrated ZnO NPs surrounded

the functional groups of gelatin and chitosan, which consequently prevented the formation of gelatin/chitosan polyelectrolyte or covalent bonds among the polymers and genipin.

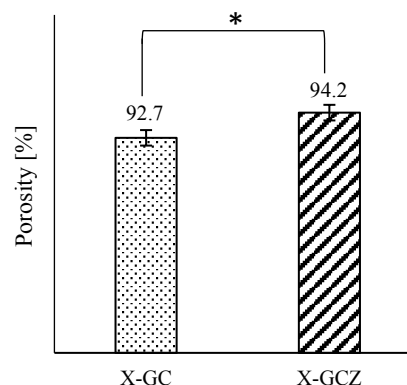


Figure 2. A comparison of the porosity of X-GC and X-GCZ hydrogels (*: $P < 0.05$)

The SEM micrograph of X-GCZ hydrogels confirms the formation of a porous microstructure of interconnected pores mainly in the range of 150-250 μm (Figure 3). The highest water absorbency of these hydrogels at 37 $^{\circ}\text{C}$ appeared in a shorter period of time, compared to the GC scaffolds (10 versus 45 minutes (Figure 4)), which can be justified by the higher porosity and lower rigidity of ZnO-containing hydrogels. Further, the decrease in the swelling ability of X-GCZ can be attributed to the interaction between the hydroxyl, carboxyl, and amino functional groups of the polymers and hydrated metal oxide nanoparticles or zinc ions, which prevented the formation of the maximum number of covalent bonds with genipin molecules.

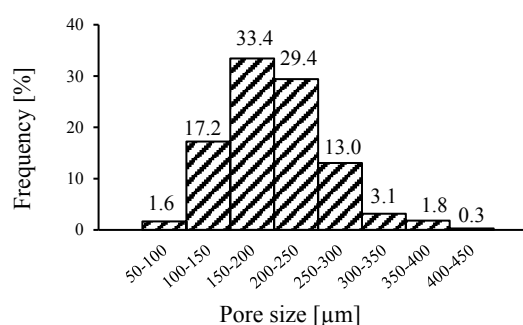
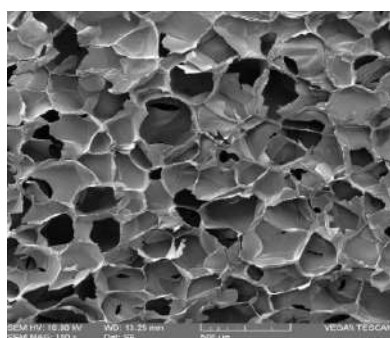


Figure 3. SEM micrograph and pore size distribution of X-GCZ hydrogels

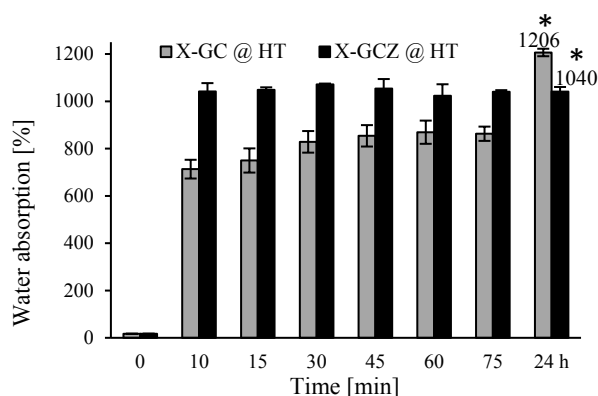


Figure 4. A comparison of the water absorption capacity of X-GC and X-GCZ hydrogels at 37 $^{\circ}\text{C}$ in PBS (*: $P < 0.05$)

4. CONCLUSION

In the present research, gelatin/chitosan/zinc oxide nanocomposite hydrogels were prepared through the solvent casting method combined with freeze-drying. The microstructure and porosity of the prepared hydrogels indicated the formation of uniform, interconnected macropores as well as rapid water absorption capacity. These scaffolds can be potentially used in the controlled delivery of therapeutic compounds.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge the Central Reference Laboratory of Iran University of Science and Technology for their kind collaboration throughout the entire experimental procedure.

REFERENCES

1. El-Sherbiny, I. M., Yacoub, M. H., "Hydrogel scaffolds for tissue engineering: Progress and challenges", *Global Cardiology Science & Practice*, Vol. 2013, No. 3, (2013), 316-342. <https://doi.org/10.5339/gcsp.2013.38>
2. Narayanaswamy, R., Torchilin, V. P., "Hydrogels and their applications in targeted drug delivery", *Molecules*, Vol. 24, No. 3, (2019), 1-21. <https://doi.org/10.3390/molecules24030603>
3. Sultana, N., Hassan, M. I., Ridzuan, N., Ibrahim, Z., Soon, C. F., "Fabrication of gelatin scaffolds using thermally induced phase separation technique", *International Journal of Engineering*, Vol. 31, No. 8, (2018), 1302-1307. <http://doi.org/10.5829/ije.2018.31.08b.19>
4. Yang, G., Xiao, Z., Long, H., Ma, K., Zhang, J., Ren, X., Zhang, J., "Assessment of the characteristics and biocompatibility of gelatin sponge scaffolds prepared by various crosslinking methods", *Scientific Reports*, Vol. 8, No. 1, (2018), 1616. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20006-y>
5. Song, Y., Nagai, N., Saijo, S., Kaji, H., Nishizawa, M., Abe, T., "In situ formation of injectable chitosan-gelatin hydrogels through double crosslinking for sustained intraocular drug delivery", *Materials Science & Engineering: C, Materials for Biological Applications*, Vol. 88, (2018), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.02.022>
6. Vlăsceanu, G., Crica, L., Pandele, A., Ionita, M., "Graphene oxide reinforcing genipin crosslinked chitosan-gelatin blend films", *Coatings*, Vol. 10, No. 189, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.3390/coatings10020189>
7. Wang, L., Li, M., Li, X., Liu, J., Mao, Y., Tang, K., "A biomimetic hybrid hydrogel based on the interactions between amino hydroxyapatite and gelatin/gellan gum", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 305, (2020), 1-9. <https://doi.org/10.1002/mame.202000188>
8. Mishra, P., Mishra, H., Ekielski, A., Talegaonkar, S., Vaidya, B., "Zinc oxide nanoparticles: A promising nanomaterial for biomedical applications", *Drug Discovery Today*, Vol. 22, (2017), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.08.006>



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و مشخصه‌یابی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی به‌منظور استفاده در حوزه زیست‌پزشکی

شادی مشیدی^۱، حسین سرپولکی^{۲*}، علیرضا خاوندی^۳

^۱پژوهشگر، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۱/۲۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

کلیدواژه‌ها:

هیدروژل،

ژلاتین،

کیتوسان،

اکسید روی

چکیده در این پژوهش، هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی به‌روش ریخته‌گری محلول پلیمری در ترکیب با روش خشک‌کردن انجمادی تهیه و تأثیر افزودن ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی بر ویژگی‌های ریزساختاری و فیزیکی - شیمیایی داربست‌های کراس‌لینک شده یا ۱/۵ درصد وزنی جنینین مطالعه شد. آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های فیزیکی پلیمر و اکسید روی بود. با افزودن اکسید روی، میزان تخلخل هیدروژل‌ها از حدود ۹۳ به ۹۴ درصد افزایش یافت ($P < 0.05$). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) داربست‌های نانوکامپوزیتی، نشان‌دهنده تشکیل ریزساختار متخلخلی از حفرات مشخص به‌هم‌پیوسته با متوسط اندازه حفرات ۲۰۰ میکرون بود. توانایی جذب آب هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان در دمای اتاق و دمای ۳۷ درجه سلسیوس با افزودن اکسید روی، به‌ترتیب، از ۱۰۴۳ به ۹۸۸ و از ۱۲۰۶ به ۱۰۴۰ درصد کاهش یافت، اما افزایش قابل‌توجهی در سرعت تورم اولیه آن‌ها دیده شد. با افزودن نانوذرات، تخریب برون‌تنی داربست‌ها سریع‌تر رخ داد. با توجه به یافته‌های این پژوهش، هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی، که ویژگی‌های ریزساختاری مطلوب (یعنی، توزیع یکنواختی از حفرات به‌هم‌پیوسته) و سرعت تورم اولیه بالایی دارد، به‌منزله بستری بالقوه برای استفاده در سامانه‌های دارویی یا حوزه مهندسی بافت پیشنهاد می‌شوند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.327545.1213> URL: https://www.jamt.ir/article_144798.html

۱- مقدمه

می‌شوند، زیرا امکان چسبندگی^۴، رشد و تکثیر^۵ و مهاجرت سلولی، انتقال مواد غذایی به سلول‌ها و دفع پسماندهای متابولیکی و همچنین رهایش کنترل‌شده یا سریع ترکیبات دارویی بارگذاری‌شده را فراهم می‌آورند [۱-۳]. شایان ذکر است که وابستگی الزامات مورد اشاره، مانند میزان تخلخل و اندازه حفرات هیدروژل‌ها، به کاربرد، نوع سلول کشت‌یافته یا داروی بارگذاری‌شده و ویژگی‌های موردانتظار از هیدروژل‌ها، طراحی

هیدروژل‌ها دسته‌ای از داربست‌ها هستند که به‌دلیل شباهت بالقوه ساختاری با زمینه خارج سلولی^۱، زیست‌تخریب‌پذیری، پایداری مناسب، ماهیت آب‌دوست، میزان بالای تخلخل، به‌هم‌پیوستگی حفرات، قابلیت تورم بالا و حفظ مقادیر آب فراوان^۲ (۷۰ تا ۹۹ درصد)، از اجزا (ء) مهم در طراحی داربست‌های مهندسی بافت و سامانه‌های رهایش دارو^۳ شناخته

^۱ Extracellular Matrix (ECM)

^۲ Water Content

^۳ Drug Delivery Systems (DDS)

^۴ Cell Adhesion

^۵ Cell Proliferation

*عهده دار مکاتبات: حسین سرپولکی

نانومتري‌اند، با هدف افزايش پايداري، افزايش استحکام يا بهبود قابليت دارورسانی زمینه پلیمری معرفی شده‌اند. از میان نانوذرات متنوعی که برای ساخت داربست‌هایی با خواص بهینه برای کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده شده‌اند می‌توان به نانوذرات اکسید روی اشاره کرد [۱۷-۱۵] که دارای ویژگی‌های منحصربه‌فرد درمانی نظیر خواص ضدباکتریایی، ضد میکروبی، ضد التهابی، ضد دیابتی و ضد سرطانی است [۱۸]. این ویژگی‌ها ما را بر آن داشت تا برای ترمیم آسیب‌های پدید آمده در بافت‌های نرم نظیر پوست و غضروف، افزودن نانوذرات اکسید روی به مخلوط ژلاتین/کیتوسان را بررسی کنیم. در پژوهش حاضر، با هدف بررسی نقش اکسید روی در تنظیم خواص فیزیکی هیدروژل‌های پلیمری، تأثیر افزودن ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید روی بر خواص فیزیکی-شیمیایی و ریز ساختاری این داربست‌ها مطالعه شد. بدین منظور، هیدروژل‌های تهیه شده، به روش ریخته‌گری در ترکیب با روش خشک کردن انجمادی، به کمک آنالیزهای تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شدند. در ادامه، درجه تورم و نرخ تخریب داربست‌های مورد اشاره در شرایط برون تنی و در دو دمای مختلف دمای اتاق و دمای ۳۷ درجه سلسیوس بررسی شدند. پیش‌بینی می‌شود که برهم‌کنش‌های فیزیکی جدید ایجاد شده در سیستم مورد بحث، ویژگی‌های فیزیکی حائز اهمیت هیدروژل‌های مورد نیاز در حوزه مهندسی بافت و دارورسانی از جمله قابلیت تورم و سرعت تخریب برون تنی را کنترل کند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

در پژوهش حاضر، پودر ژلاتین تهیه شده از پوست خوک (عدد بلوم: ۹۰^۸ الی ۱۳۰) از شرکت مرک آلمان تأمین شد. برای تسهیل فرایند انحلال کیتوسان در حلال اسیدی، پودر با وزن مولکولی متوسط و درجه استیل‌زدایی ۷۵ تا ۸۵ درصد خریداری شد (سیگما-آلد ریچ آلمان). جنیپین (GP) و نانوذرات اکسید روی (۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر)، به ترتیب، از چین و شرکت مهندسی

این ساختارهای متخلخل را دشوار ساخته است. هیدروژل‌ها را می‌توان از پلیمرهای آب‌دوست طبیعی یا مصنوعی مانند کلاژن، ژلاتین، آلژینات، کیتوسان، پلی‌وینیل الکل، پلی‌آکریل آمید و پلی‌اتیلن گلیکول تهیه کرد [۱]. از میان پلیمرهای طبیعی، ژلاتین که یک پلیمر زیستی طبیعی است و از هیدرولیز اسیدی یا بازی و تخریب حرارتی^۱ کلاژن به دست می‌آید، به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، قیمت مناسب و حضور توالی اسیدهای آمینه آرژنین-گلیسین-اسید آسپارتیک در ساختار آن، کاربردهای گسترده‌ای در مهندسی بافت و سامانه‌های دارورسانی دارد [۴]. اما خواص مکانیکی ضعیف و مقاومت کم این پلیمر در محیط‌های آبی، کاربرد داربست‌های ژلاتین را محدود ساخته است [۵]. برای بهبود خواص مکانیکی و پايداري این داربست‌ها، ایجاد اتصالات عرضی^۲ [۶]، ترکیب ژلاتین با دیگر پلیمرها نظیر کیتوسان [۷] و افزودن تقویت‌کننده‌های معدنی یا کربنی پیشنهاد شده است [۸ و ۹]. کیتوسان پلی‌ساکاریدی خطی است که از حذف کامل یا جزئی گروه‌های استیل کیتین به دست می‌آید. زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ماهیت غیرسمی و خواص ضد میکروبی کیتوسان این ماده را گزینه‌ای مناسبی برای بازسازی بافت‌های همبند^۳ نرم یا سخت مانند غضروف، استخوان و پوست، تولید پانسمان زخم^۴ یا استفاده در سامانه‌های دارورسانی مطرح ساخته است [۱۰]. با این حال، به دلیل ناپایداری داربست‌های ژلاتین/کیتوسان در شرایط فیزیولوژیکی، کاربرد این هیدروژل‌ها در شرایط درون تنی برای زمان‌های طولانی محدود شده است. به منظور رفع محدودیت مذکور، می‌توان از عوامل شبکه‌ساز^۵ گوناگون نظیر گلو تار آلدهید [۱۱]، کربودی‌امید [۱۲] و جنیپین^۶ [۱۳] استفاده کرد که با ایجاد اتصالات عرضی در ساختار پلیمر، پايداري آن‌ها را بهبود می‌بخشند. از میان ترکیبات فوق، به جنیپین، که عامل شبکه‌ساز طبیعی است و از گیاه گاردنیا^۷ استخراج می‌شود، برای ایجاد پیوند کووالانسی در ساختار پلیمرهای حاوی گروه عاملی آمینو مانند کلاژن، ژلاتین و کیتوسان توجه شده است [۱۴]. در سال‌های اخیر، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، که حداقل یکی از اجزای آن‌ها دارای ابعاد

^۵ Crosslinking Agent

^۶ Genipin (GP)

^۷ Grdenia

^۸ Bloom Number

^۱ Thermal Denaturation

^۲ Crosslinking

^۳ Connective Tissue

^۴ Wound Dressing

و X-GCZ به شکل پودر درآمد و سپس با برمید پتاسیم مخلوط و پرس شد. در نهایت، جذب مادون‌قرمز قرص‌ها در محدوده عدد موج $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ و به کمک دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز Perkin Elmer (مدل Spectrum RX1، ماساچوست، آمریکا) و با قدرت تفکیک 2 cm^{-1} آنالیز شد.

۲-۳-۲- تعیین میزان تخلخل

میزان تخلخل هیدروژل‌ها به روش جابه‌جایی مایع^۴ محاسبه شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌های خشک‌شده در اتانول بدون آب (۹۹/۱ درصد) غوطه‌ور شدند و پس از خارج کردن نمونه‌ها و حذف الکل سطحی، وزن تر هیدروژل‌ها ثبت شد. مراحل فوق تا زمانی که اختلاف وزن تر نمونه‌ها در دو اندازه‌گیری متوالی کوچک‌تر از یک درصد میزان کل افزایش وزن داربست‌ها شد (وزن اشباع) ادامه یافت. سپس درصد تخلخل هیدروژل‌ها از معادله ذیل محاسبه شد [۲۰]:

$$P [\%] = (W_s - W_0) / (\rho \cdot V) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، W_s و W_t ، به ترتیب، نشان‌دهنده وزن اشباع و وزن خشک هیدروژل‌ها هستند. ρ و V ، به ترتیب، دانسیته الکل بدون آب (0.785 g/cm^3) در دمای آزمون و حجم نمونه‌ها (cm^3) را نشان می‌دهد.

۲-۳-۳- مطالعه ریزساختار

ریزساختار و اندازه حفرات هیدروژل‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ TESCAN (مدل VEGA-II، برنو، جمهوری چک) تحت ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰ یا ۲۰ کیلوولت بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها در راستای افقی بریده و، برای جلوگیری از تجمع الکترون‌ها در سطح، با لایه نازکی از نقره یا طلا پوشش داده شدند (دستگاه لایه‌نشانی رومیزی شرکت پوشش‌های نانو ساختار، مدل DSR1، ایران) و سپس، با میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه و بررسی شدند. در ادامه، متوسط اندازه حفرات هیدروژل‌ها به کمک نرم‌افزار

پایدار ابتکار آرمینا (ایران) تهیه شدند. قرص نمک فسفات با خاصیت بافری^۱ از شرکت زیست مواد فارمد (ایران) خریداری شد. سایر مواد به‌کاررفته در گروه مواد عمومی آزمایشگاهی^۲ قرار داشتند و فرایند ساخت نمونه‌ها در شرایط آزمایشگاهی و در دمای 24 ± 0.5 درجه سلسیوس انجام شد.

۲-۲- ساخت هیدروژل‌های حاوی نانوذرات اکسید روی

به منظور ساخت هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید روی، ابتدا کیتوسان و ژلاتین جداگانه در محلول اسید استیک یک درصد حل و سپس، با نسبت وزنی ژلاتین به کیتوسان ۳ به ۲ که سبب اعطای ویژگی‌های ریزساختاری برتر، قابلیت تورم بالا و سرعت تخریب برون‌تنی مناسبی در سیستم موردبحث می‌شود [۱۹]، با یکدیگر مخلوط شدند. در مرحله بعد، نانوذرات اکسید روی با غلظت ۱/۵ درصد وزنی به تدریج به محلول پلیمری اضافه و اجزا به مدت چهار ساعت با یکدیگر مخلوط شدند. پس از افزودن جنیپین (۱/۵ درصد وزنی) و مخلوط کردن اجزا به مدت ۲ ساعت، هیدروژل‌ها در قالب مناسبی تخلیه و در دمای اتاق (24 ± 1 درجه سلسیوس) نگهداری و سپس منجمد شدند. در آخر، حلال (در اینجا آب) به کمک دستگاه خشک‌کن انجمادی (مدل FD-10، شرکت تجهیزات سازان پیش‌تاز، ایران) از سیستم خارج شد. در جدول ۱، نحوه نام‌گذاری هیدروژل‌ها ارائه شده است.

جدول ۱. نام‌گذاری هیدروژل‌ها و درصد وزنی اجزای آن‌ها

کد نمونه‌ها	G:C	GP	ZnO
X-GC	۳:۲	۱/۵	۰
X-GCZ	۳:۲	۱/۵	۱/۵

۲-۳-۲- مشخصه‌یابی

۲-۳-۱- بررسی ساختار شیمیایی هیدروژل‌ها

پیوندهای مشخصه‌ی ژلاتین و کیتوسان و برهم‌کنش نانوذرات و پلیمر به کمک آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز^۳ مطالعه شد. بدین منظور، ابتدا هیدروژل‌های X-GC

^۴ Liquid Displacement Method (LDM)

^۵ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۱ Phosphate Buffered Saline (PBS)

^۲ Laboratory Chemistry Grade

^۳ Fourier Transform Infrared analysis (FTIR)

گزارش شد. اختلاف میانگین گروه‌ها با استفاده از آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA) و در سطح معناداری ۹۵ درصد بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- FTIR

شکل ۱ طیف IR هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان کراس‌لینک‌شده (X-GC) و داربست‌های پلیمری به‌دست‌آمده پس از افزودن نانوذرات اکسید روی را در محدوده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. مطابق شکل، قله پهن ظاهر شده در عدد موج ۳۴۴۲ به ارتعاشات کششی^۱ پیوند N-H و نوسانات کششی پیوند O-H، که با یکدیگر هم‌پوشانی دارند، نسبت داده می‌شود. قله‌های جذبی که در اعداد موج ۲۹۲۸ و ۲۸۵۸ دیده می‌شوند مربوط به نوسانات کششی پیوند آلیفاتیک^۲ C-H هستند. قله‌های مشاهده‌شده در محدوده ۱۷۵۰ تا ۱۶۳۰ به نوسانات کششی پیوند C=O آمید ثانویه در اتصال پپتیدی^۳ اسیدهای آمینه نسبت داده می‌شود [۲۱]. قله ظاهر شده در عدد موج ۱۶۴۸ مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل آمید I و نشان‌دهنده استیل‌زدایی ناقص کیتوسان مصرفی است. بررسی منابع مطالعاتی نشان می‌دهد که نوسانات خمشی پیوند N-H نیز در ظهور قله‌های مذکور مشارکت دارد. قله مشاهده‌شده در ۱۱۶۰ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند C-O-C کیتوسان است. در آخر، قله‌های جذبی، که در اعداد موج ۱۰۵۸ و ۱۰۳۰ ظاهر شده‌اند، به ارتعاشات کششی پیوندهای C-O و C-N نسبت داده می‌شود [۲۱-۲۳].

با افزودن نانوذرات اکسید روی، برهم‌کنش‌های میان اجزا از طریق تغییر وضعیت قله‌های مشخصه سیستم مورد مطالعه نشان داده شد. هنگامی که اکسید روی وارد هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان شد، شدت قله‌های جذبی ظاهر شده در اعداد موج ۳۴۴۲ و ۱۷۰۸ تا ۱۵۱۸، که مربوط به نوسانات خمشی پیوند N-H است، کاهش چشمگیری یافت که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدیدی در زمینه پلیمری است. به‌علاوه، ملاحظه شد که، با افزودن نانوذرات اکسید روی، قله‌هایی که در اعداد موج ۱۵۱۸، ۱۱۶۰ و ۱۰۳۰ دیده می‌شوند،

ImageJ (نسخه 1.53e) و با انجام حداقل ۱۰۰ اندازه‌گیری در هر گروه از نمونه‌ها محاسبه شد.

۲-۳-۴- مطالعه رفتار تورم

به‌منظور بررسی توانایی جذب آب هیدروژل‌ها، نمونه‌های خشک‌شده به‌مدت ۲۴ ساعت در محلول نمک فسفات با خاصیت بافری ($\text{pH} = 7.4$) در دمای اتاق و دمای 37 ± 1 درجه سلسیوس غوطه‌ور شدند. سپس، نمونه‌های متورم در فواصل زمانی مشخص از محلول خارج و آب سطحی آن‌ها به‌آرامی با دستمال کاغذی گرفته شد و وزن نمونه‌های متورم با دقت ± 0.001 گرم ثبت شد (ترازوی آزمایشگاهی BEL Engineering، مدل S123، مونزا، ایتالیا). قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها در طول آزمون تورم از معادله ذیل محاسبه شد:

$$\text{water uptake [\%]} = (W_t - W_0) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

در رابطه فوق، W_t و W_0 ، به‌ترتیب، نشان‌دهنده وزن تر هیدروژل‌ها در زمان t و وزن خشک اولیه آن‌ها هستند.

۲-۳-۵- ارزیابی رفتار تخریب برون‌تنی

نرخ تخریب هیدروژل‌ها از میزان کاهش وزن نمونه‌ها در PBS ($\text{pH} = 7.4$) در دمای اتاق و دمای 37 درجه سلسیوس محاسبه شد. بدین‌منظور، وزن خشک هیدروژل‌های تخریب‌شده در فواصل زمانی معین t ثبت و درصد کاهش وزن هیدروژل‌ها از معادله (۳) محاسبه شد:

$$\text{weight loss [\%]} = (W_0 - W_D) / W_0 \times 100 \quad (3)$$

که در آن، W_D و W_0 به‌ترتیب، نشان‌دهنده وزن خشک هیدروژل‌های تخریب‌شده در فواصل زمانی معین t و وزن خشک اولیه نمونه‌ها است.

۲-۳-۶- آنالیز آماری

داده‌های کمی این پژوهش، که حاصل حداقل سه اندازه‌گیری تصادفی است، به‌صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار

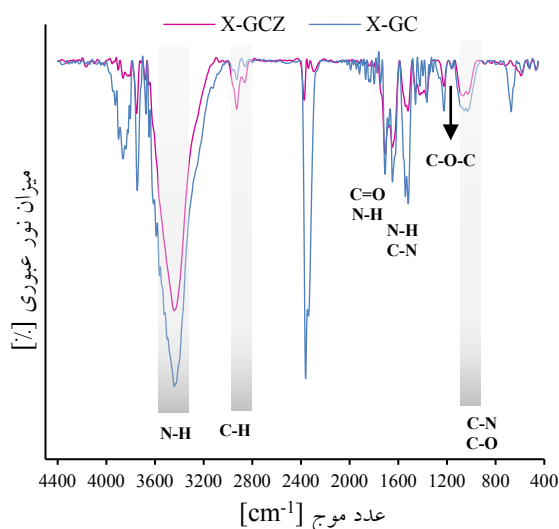
³ Peptide Bond

¹ Stretching

² Aliphatic

امجدی و همکاران [۲۶] گزارش کردند که، با افزودن نانوذرات اکسید روی به فیلم‌های ژلاتین حاوی نانوالیاف کیتوسان، به دلیل ایجاد برهم‌کنش میان اجزای سیستم و اکسید روی، ساختار پلیمر متراکم‌تر شد. اما نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش این فرضیه را تقویت می‌کند که، پس از افزودن نانوذرات اکسید روی و انحلال سهمی از آن‌ها به شکل یون دوظرفیتی، یون‌های روی (II) و ذرات اکسید روی هیدراته‌شده گروه‌های عاملی ماکرومولکول‌های ژلاتین و کیتوسان را احاطه و از تشکیل پلی‌الکترولیت ژلاتین/کیتوسان یا ایجاد بیشترین تعداد پیوندهای کووالانسی میان گروه‌های آمینوی پلیمرهای سازنده و جنپین، مانند آنچه در نمونه‌های فاقد اکسید روی رخ می‌دهد، ممانعت می‌کند. این مسئله، که موجب کاهش صلیبیت ساختار و افزایش قابلیت حرکت زنجیرهای پلیمری می‌شود، فضای آزاد بیشتری را برای ورود مولکول‌های آب فراهم می‌آورد که درنهایت، بعد از انجماد هیدروژل‌های کراس‌لینک‌شده، به افزایش میزان تخلخل داربست‌ها می‌انجامد. در شکل ۳، برهم‌کنش‌های احتمالی میان اجزای سیستم پس از افزودن نانوذرات اکسید روی ارائه شده است. شایان ذکر است که امیرا^۲ و همکاران [۲۷]، در پژوهشی که به مطالعه تأثیر افزودن نانوذرات اکسید روی بر خواص هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان می‌پردازند، با تحلیل مشابهی، حضور نانوذرات را عامل تضعیف پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های پلیمر و لذا لغزش راحت‌تر زنجیرها از کنار یکدیگر دانستند. از سوی دیگر، انحلال نانوذرات اکسید روی و رهایش یون‌های روی دوظرفیتی و برهم‌کنش آن‌ها با ماکرومولکول‌های ژلاتین و کیتوسان، که در زمان ساخت دارای بار الکتریکی مثبت است ($pH < pKa$)، موجب افزایش دافعه الکترواستاتیک میان اجزای موردبحث و لذا افزایش فضای آزاد در هیدروژل‌های کراس‌لینک‌شده و یا افزایش میزان تخلخل هیدروژل‌ها شد. تانوار^۳ و همکاران [۲۵] نیز این مسئله را در توضیح علت افزایش میزان تخلخل هیدروژل‌های ژلاتین/پلی‌آکریل‌امید/نانوذرات اکسید روی به‌کار بردند. خلاصه، نتایج این آزمون نشان می‌دهد که هیدروژل‌های X-GCZ را می‌توان به‌منزله داربست در مهندسی بافت یا سامانه‌های دارورسانی به‌کار برد، زیرا میزان بالایی تخلخل هیدروژل‌های مورد اشاره نشان‌دهنده

کمی تغییر موقعیت داده‌اند که مؤید برهم‌کنش قوی میان ژلاتین و/یا کیتوسان و اکسید روی است. گفتنی است که جابه‌جایی قله‌های مشخصه پلیمرهای آب‌دوست نظیر ژلاتین و کیتوسان، در نتیجه افزودن اکسید روی به سیستم این پلیمرها، در دیگر مقالات مشابه نیز گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. خلاصه، نتایج آزمون FTIR نشان‌دهنده برهم‌کنش گروه‌های عاملی ماکرومولکول‌های سازنده و یون‌های روی و ذرات اکسید روی است.



شکل ۱. طیف IR هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان و نمونه‌های حاوی نانوذرات اکسید روی

۳-۲- میزان تخلخل

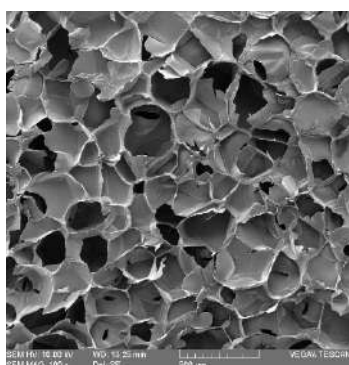
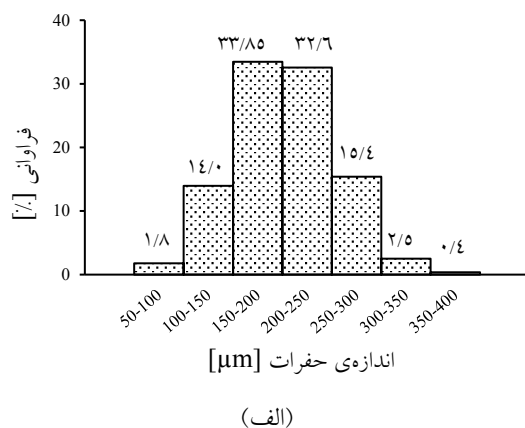
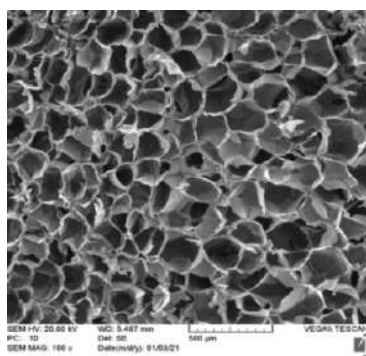
شکل ۲ میزان تخلخل هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان و نمونه‌های حاوی نانوذرات اکسید روی را با هم مقایسه می‌کند. مطابق شکل، با افزودن نانوذرات اکسید روی، میزان تخلخل داربست‌های ژلاتین/کیتوسان از ۹۲/۷ به ۹۴/۲ درصد افزایش یافت ($P < 0/05$) که از نتایج ارائه‌شده در دیگر مقالات مشابه تبعیت نمی‌کند. نوذری^۱ و همکاران [۱۵] در پژوهشی که به آماده‌سازی فیلم‌های کیتوسان/ژلاتین حاوی نانوذرات اکسید روی می‌پردازد، نشان دادند که، با افزایش سهم فاز تقویت‌کننده (بتونیت- از ۲۱ تا ۴۲ درصد وزنی) و به‌ازای مقدار ثابت اکسید روی، میزان تخلخل فیلم‌های ژلاتین/کیتوسان کاهش چشمگیری یافت (از ۷۷/۴ درصد به حدود ۳۴ درصد). در پژوهش دیگری،

³ Tanwar

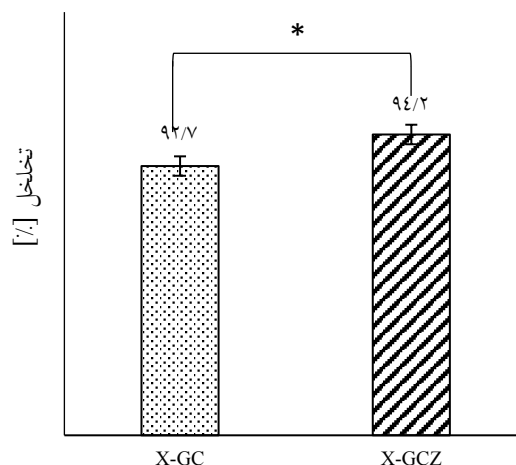
¹ Nozari

² Amira

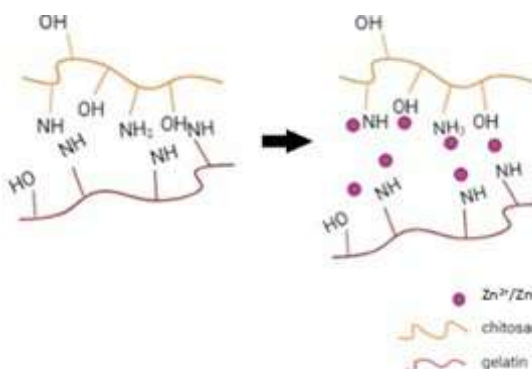
ماکرو حفرات مشخص و به هم پیوسته‌اند که عمده حفرات آن‌ها در محدوده ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرون است. متوسط اندازه حفرات هیدروژل‌های X-GCZ، که به کمک نرم‌افزار ImageJ محاسبه شد، در شکل ۵ ارائه شده است. مطابق شکل، با افزودن نانوذرات اکسید روی، میانگین اندازه حفرات داربست‌ها کمی کاهش یافت، اما تفاوت مشاهده شده از لحاظ آماری معنادار نبود ($P > 0.05$). نتیجه بررسی‌های میکروسکوپی هیدروژل‌های X-GCZ، که دارای ریزساختار متخلخلی از ماکرو حفرات به هم پیوسته است، برای استفاده در حوزه مهندسی بافت و سامانه‌های دارورسانی پیشنهاد می‌شود، زیرا ویژگی‌های ریزساختاری داربست‌های مورد بحث شرایط مناسب برای نفوذ و رشد سلولی و جذب و رهایش دارو را فراهم می‌آورند.



به هم پیوستگی حفرات ساختار است که می‌تواند امکان نفوذ و مهاجرت سلولی، انتقال مواد غذایی به سلول‌ها، دفع پسماندهای متابولیکی و جذب سیال و رهایش سریع دارو از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را فراهم آورند.



شکل ۲. مقایسه میزان تخلخل هیدروژل‌های X-GCZ و X-GC ($P < 0.05^*$)

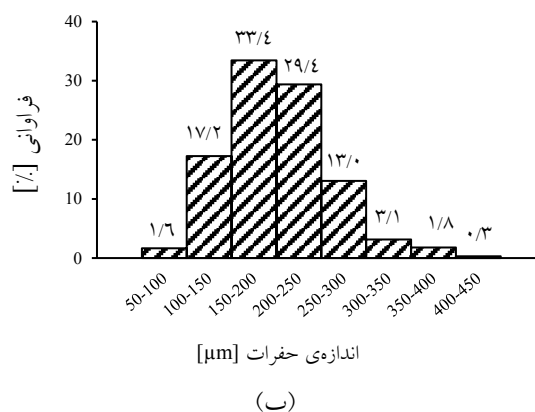


شکل ۳. برهم‌کنش‌های احتمالی میان اجزای سیستم پس از افزودن نانوذرات اکسید روی. به نظر می‌رسد یون‌های روی (II)، ناشی از انحلال اکسید روی و نانوذرات، گروه‌های عاملی ژلاتین و کیتوسان را احاطه و از تشکیل حداکثری پلی‌الکترولیت ژلاتین/کیتوسان یا پیوندهای کووالانسی میان گروه‌های آمینوی پلیمرهای سازنده و جنبین جلوگیری می‌کنند.

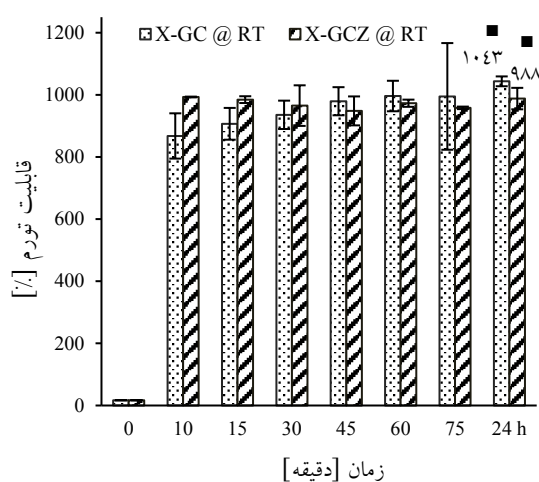
۳-۳- ریزساختار

شکل ۴ (الف و ب) تصاویر SEM سطح مقطع هیدروژل‌های X-GC و X-GCZ و توزیع اندازه حفرات آن‌ها را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که نمونه‌های X-GCZ مشابه هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان دارای ریزساختار متخلخلی از

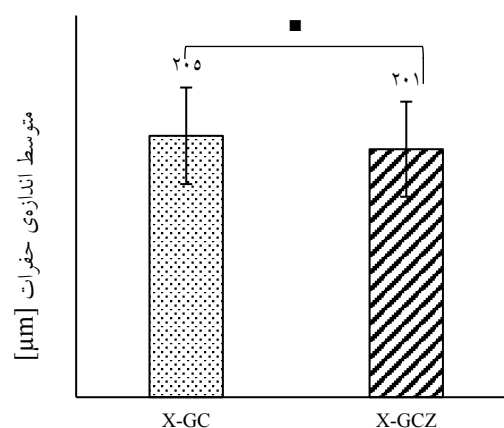
مسئله را می توان ناشی از حضور تعداد بیشتری از حفرات بزرگتر (بزرگتر از ۳۰۰ میکرومتر) در نمونه های X-GCZ دانست (حدود ۵ درصد در برابر ۳ درصد) که موجب تسریع ورود مولکول های آب به داخل هیدروژل های مورد بحث شد. میزان تخلخل بیشتر و صلیبیت کمتر این داربست ها را نیز می توان از دیگر دلایل بیشتر بودن سرعت تورم اولیه هیدروژل های X-GCZ برشمرد. به علاوه، مطابق شکل، با افزودن نانوذرات اکسید روی، قابلیت تورم هیدروژل های X-GC کاهش یافت که با نتایج گزارش شده در مقالات مشابه مطابقت ندارد [۲۵ و ۲۸].



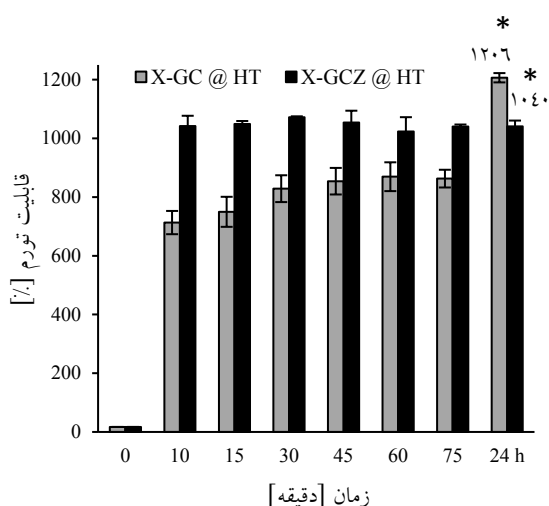
شکل ۴. تصاویر SEM سطح مقطع افقی و نمودارهای توزیع اندازه حفرات هیدروژل های (الف) X-GC و (ب) X-GCZ



(الف)



شکل ۵. مقایسه متوسط اندازه حفرات هیدروژل های X-GC و X-GCZ که نشان می دهد میانگین اندازه حفرات داربست های ژلاتین/کیتوسان مستقل از ۱/۵ درصد اکسید روی است



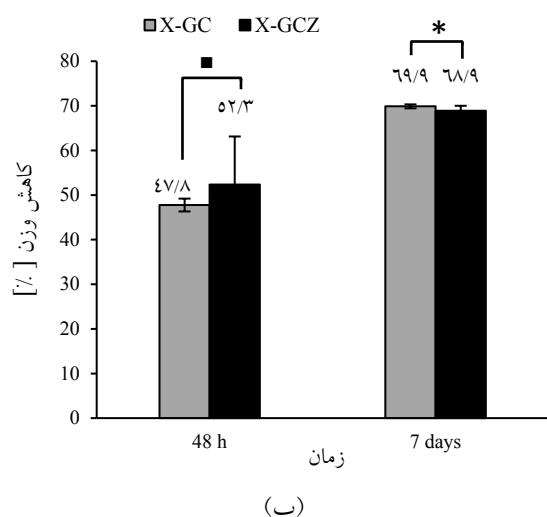
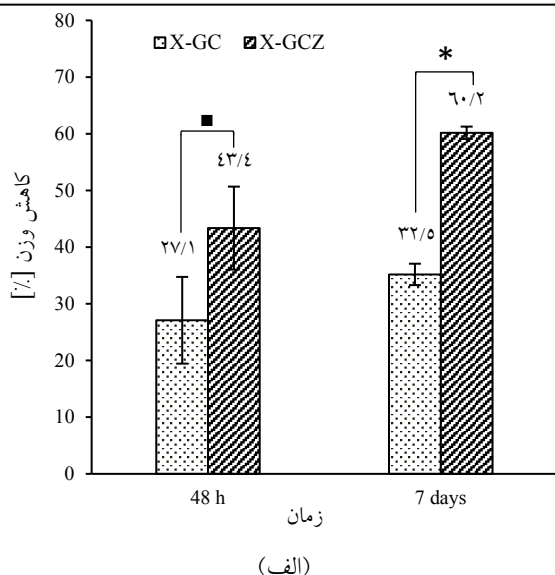
(ب)

شکل ۶. مقایسه رفتار تورم هیدروژل های X-GC و X-GCZ در PBS و (الف) دمای اتاق و (ب) دمای ۳۷ درجه سلسیوس که نشان دهنده کاهش قابلیت تورم هیدروژل ها با افزودن نانوذرات است

(*) : $P < 0.05$ و (■) : $P > 0.05$

۳-۴- رفتار تورم

با هدف بررسی تأثیر افزودن نانوذرات اکسید روی بر رفتار تورم هیدروژل های ژلاتین/کیتوسان کراس لینک شده، قابلیت جذب آب نمونه های X-GC و X-GCZ در PBS ($pH = 7.4$)، در دمای اتاق و دمای ۳۷ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۶ (الف و ب) ارائه شده است. مطابق شکل، قابلیت تورم بالای هیدروژل های X-GCZ (حدود ۹۹۰ درصد در دمای اتاق و ۱۰۴۰ درصد در دمای ۳۷ درجه سلسیوس)، در وهله اول، مؤید ماهیت آب دوست هیدروژل های مورد بحث و به هم پیوستگی حفرات آن هاست. همچنین مشاهده می شود که بیشترین میزان جذب آب هیدروژل های مذکور، در مقایسه با نمونه های فاقد نانوذرات، در زمان کوتاه تری ظاهر شد (۱۰ دقیقه در برابر ۴۵ دقیقه). این



شکل ۷. مقایسه میزان کاهش وزن هیدروژل‌های X-GC و X-GCZ در PBS و (الف) دمای اتاق و (ب) دمای ۳۷ درجه سلسیوس که نشان‌دهنده تسریع تخریب هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان با افزودن نانوذرات اکسید روی است ($P > 0/05$ ■ و $P < 0/05$ *)

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل‌های ژلاتین/کیتوسان/اکسید روی به‌روش ریخته‌گیری محلول پلیمری و سپس، خشک‌کردن انجمادی ساخته و تأثیر افزودن نانوذرات اکسید روی بر ویژگی‌های ریزساختاری و خواص فیزیکی-شیمیایی داربست‌های پلیمری مطالعه شد. ریزساختار و میزان تخلخل هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی نشان‌دهنده ویژگی‌های مطلوب این داربست‌ها از نظر به‌هم‌پیوستگی و توزیع یکنواخت حفرات برای استفاده به‌منزله بستر رهایش کنترل‌شده دارو بود. ملاحظه شد

گفتنی است که اختلاف مشاهده شده در دمای اتاق به‌لحاظ آماری بی‌معنا ($P > 0/05$) و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس معنادار است ($P < 0/05$). کاهش قابلیت تورم این هیدروژل‌ها را می‌توان ناشی از برهم‌کنش گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمینوی پلیمرهای سازنده و نانوذرات اکسید فلزی یا یون‌های روی دانست که از تشکیل حداکثری پیوندهای کووالانسی با مولکول‌های جنینین ممانعت می‌کرد.

۳-۵- تخریب برون‌تنی

در این مطالعه، سرعت تخریب برون‌تنی هیدروژل‌های کراس‌لینک‌شده، پس از هفت روز غوطه‌وری در PBS ($pH = 7/4$)، در دمای اتاق و دمای ۳۷ درجه سلسیوس بررسی شد که نتایج بدست آمده در شکل ۷ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که، با افزودن نانوذرات اکسید روی و مستقل از دمای آزمون، تخریب برون‌تنی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سریع‌تر رخ داد. اگرچه، مطابق شکل، اختلاف مشاهده شده میان میزان افت وزن نمونه‌ها در روز دوم آزمون از نظر آماری معنادار نیست ($P > 0/05$)، می‌توان تسریع در تخریب هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را از یک سو، به برهم‌کنش میان گروه‌های عاملی ماکرومولکول‌های پلیمر و یون‌ها/نانوذرات اکسید روی نسبت داد که با مصرف گروه‌های آمینو از تشکیل اتصالات عرضی در ساختار پلیمر جلوگیری کرد. از سوی دیگر، با کاهش تعداد پیوندهای کووالانسی تشکیل شده، قابلیت حرکت زنجیرهای پلیمری بهبود یافت که این مسئله موجب جذب سریع‌تر و بیشتر آب به درون هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و تخریب سریع‌تر آن‌ها شد [۲۹]. تخریب سریع‌تر هیدروژل‌های X-GCZ در مقایسه با داربست‌های X-GC را می‌توان ناشی از میزان تخلخل بیشتر نمونه‌های گروه نخست نیز دانست (۹۴ در برابر ۹۲ درصد) [۳۰]. همچنین ملاحظه شد که، با افزایش دما و مدت زمان آزمون، میزان افت وزن نمونه‌ها افزایش یافت که نشان‌دهنده پیشرفت واکنش مربوط به شکست اتصالات پپتیدی ژلاتین و گلیکوزیدی کیتوسان با آب در نتیجه گذشت زمان و افزایش دماست که به تخریب سریع‌تر داربست‌های نانوکامپوزیتی منجر شد.

Materials and Engineering, Vol. 305, No. 9, (2020), 2000188, 1-9. <https://doi.org/10.1002/mame.202000188>

10. Rodríguez-Vázquez, M., Vega-Ruiz, B., Ramos-Zúñiga, R., Saldaña-Koppel, D. A., Quiñones-Olvera, L. F., "Chitosan and its potential use as a scaffold for tissue engineering in regenerative medicine", *BioMed Research International*, Vol. 2015, (2015), 821279, 1-16. <https://doi.org/10.1155/2015/821279>
11. Nieto-Suárez, M., López-Quintela, M. A., Lazzari, M., "Preparation and characterization of crosslinked chitosan/gelatin scaffolds by ice segregation induced self-assembly", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 141, (2016), 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.064>
12. Shahin, A., Ramazani S. A., A., Mehraji, S., Eslami, H., "Synthesis and characterization of a chitosan/gelatin transparent film crosslinked with a combination of EDC/NHS for corneal epithelial cell culture scaffold with potential application in cornea implantation", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Vol. 78, (2020), 1-11. <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1865349>
13. Sarem, M., Moztaaradeh, F., Mozafari, M., "How can genipin assist gelatin/carbohydrate chitosan scaffolds to act as replacements of load-bearing soft tissues?", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 93, No. 2, (2013), 635-643. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.099>
14. Manickam, B., Sreedharan, R., Elumalai, M., "Genipin-the natural water soluble cross-linking agent and its importance in the modified drug delivery systems: An overview", *Current Drug Delivery*, Vol. 11, No. 1, (2014), 139-145. <https://doi.org/10.2174/15672018113106660059>
15. Nozari, M., Gholizadeh, M., Zahiri Oghani, F., Tahvildari, K., "Studies on novel chitosan/alginate and chitosan/bentonite flexible films incorporated with ZnO nano particles for accelerating dermal burn healing: In vivo and in vitro evaluation", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 184, (2021), 235-249. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.066>
16. Yadollahi, M., Gholamali, I., Namazi, H., Aghazadeh, M., "Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite hydrogels", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 74, (2015), 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.032>
17. Murali, S., Kumar, S., Koh, J., Seena, S., Singh, P., Ramalho, A., Sobral, A. J. F. N., "Bio-based chitosan/gelatin/Ag@ZnO bionanocomposites: Synthesis and mechanical and antibacterial properties", *Cellulose*, Vol. 26, No. 9, (2019), 5347-5361. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02457-2>
18. Mishra, P., Mishra, H., Ekielski, A., Talegaonkar, S., Vaidya, B., "Zinc oxide nanoparticles: A promising nanomaterial for biomedical applications", *Drug Discovery Today*, Vol. 22, No. 12, (2017), 1825-1834. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.08.006>
19. Moshayedi, S., Sarpooolaky, H., Khavandi, A., "Fabrication, swelling behavior, and water absorption kinetics of genipin-crosslinked gelatin-chitosan hydrogels" *Polymer Engineering & Science*, Vol. 61, No. 12, (2021), 3094-3103. <https://doi.org/10.1002/pen.25821>
20. Li, Y., Sun, S., Gao, P., Zhang, M., Fan, C., Lu, Q., Li, C., Chen, C., Lin, B., Jiang, Y., "A tough chitosan-alginate porous hydrogel prepared by simple foaming method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 294, (2021), 121797, 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121797>
21. Zhang, Y., Wang, Q. S., Yan, K., Qi, Y., Wang, G. F., Cui, Y. L., "Preparation, characterization, and evaluation of genipin crosslinked chitosan/gelatin three-dimensional scaffolds for liver tissue engineering applications", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 104, No. 8, (2016), 1863-1870. <http://doi.org/10.1002/jbm.a.35717>
22. Sarem, M., Moztaaradeh, F., Mozafari, M., Shastri, V. P., "Optimization strategies on the structural modeling of gelatin/chitosan scaffolds to mimic human meniscus tissue", *Materials Science & Engineering: C, Materials for Biological Applications*, Vol. 33, No. 8, (2013), 4777-4785. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.036>
23. Rastegar Ramsheh, M., Behnamghader, A., Khanlarkhani, A., "Preparation and characterization of microspheres based on gelatin-sodium alginate-genipin by the formation of polyelectrolyte complex", *Journal of Advanced Materials and*

که، با افزودن نانوذرات، قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها و سرعت تورم اولیه آن‌ها کاهش یافت. تحلیل نتایج آزمون تخریب برون‌تنی نشان داد که افزودن اکسید روی سبب تسریع هیدرولیز داربست‌ها می‌شود. با توجه به نتایج این پژوهش، پیش‌بینی می‌شود که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، به دلیل سرعت تورم اولیه بیشتر و هیدرولیز سریع‌تر ساختار پلیمری در محیط آبی، قابلیت ره‌ایش داروی سریع‌تری از نمونه‌های فاقد اکسید روی دارند که کاربرد آن‌ها در ره‌اسازی داروهایی با پایداری شیمیایی کمتر را فراهم می‌آورد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری آزمایشگاه‌های مرجع مرکزی و آنالیز مواد دانشگاه علم و صنعت ایران، که با فراهم کردن تجهیزات و حمایت‌های موردنیاز ما را در انجام این پژوهش یاری رساندند، سپاسگزاری کنند.

مراجع

1. El-Sherbiny, I. M., Yacoub, M. H., "Hydrogel scaffolds for tissue engineering: Progress and challenges", *Global Cardiology Science & Practice*, Vol. 2013, No. 3, (2013), 316-342. <https://doi.org/10.5339/gcsp.2013.38>
2. Li, J., Mooney, D. J., "Designing hydrogels for controlled drug delivery", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 12, (2016), 16071, 1-17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>
3. Narayanaswamy, R., Torchilin, V. P., "Hydrogels and their applications in targeted drug delivery", *Molecules*, Vol. 24, No. 3, (2019), 603, 1-21. <https://doi.org/10.3390/molecules24030603>
4. Sultana, N., Hassan, M. I., Ridzuan, N., Ibrahim, Z., Soon, C. F., "Fabrication of gelatin scaffolds using thermally induced phase separation technique", *International Journal of Engineering*, Vol. 31, No. 8, (2018), 1302-1307. <http://doi.org/10.5829/ije.2018.31.08b.19>
5. Bello, A. B., Kim, D., Kim, D., Park, H., Lee, S. H., "Engineering and functionalization of gelatin biomaterials: From cell culture to medical applications", *Tissue Engineering Part B: Reviews*, Vol. 26, No. 2, (2020), 164-180. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2019.0256>
6. Yang, G., Xiao, Z., Long, H., Ma, K., Zhang, J., Ren, X., Zhang, J., "Assessment of the characteristics and biocompatibility of gelatin sponge scaffolds prepared by various crosslinking methods", *Scientific Reports*, Vol. 8, No. 1, (2018), 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20006-y>
7. Song, Y., Nagai, N., Saijo, S., Kaji, H., Nishizawa, M., Abe, T., "In situ formation of injectable chitosan-gelatin hydrogels through double crosslinking for sustained intraocular drug delivery", *Materials Science & Engineering: C, Materials for Biological Applications*, Vol. 88, (2018), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.02.022>
8. Vlăscceanu, G., Crica, L., Pandele, A., Ionita, M., "Graphene oxide reinforcing genipin crosslinked chitosan-gelatin blend films", *Coatings*, Vol. 10, No. 2, (2020), 189, 1-15. <https://doi.org/10.3390/coatings10020189>
9. Wang, L., Li, M., Li, X., Liu, J., Mao, Y., Tang, K., "A biomimetic hybrid hydrogel based on the interactions between amino hydroxyapatite and gelatin/gellan gum", *Macromolecular*

- Polymers*, Vol. 216, (2019), 376-384. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.062>
27. Amira, N., Zain, N., "The effect of ZnO nanoparticles on the physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/gelatin hydrogel films", *Jurnal Teknologi*, Vol. 81, (2019), 21-26. <https://doi.org/10.11113/jt.v81.12605>
 28. Zhang, M., Qiao, X., Han, W., Jiang, T., Liu, F., Zhao, X., "Alginate-chitosan oligosaccharide-ZnO composite hydrogel for accelerating wound healing", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 266, (2021), 118100, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118100>
 29. Dinu, M., Dragan, E. S., "Macroporous hydrogels: preparation, properties, and applications", *Hydrogels*, (2018), 51-85. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6077-9_3
 30. Singhal, R., Gupta, K., "A review: tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters)", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 55, (2015), 1-19. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1050520>
 - Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020a), 63-78. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.214580.1070>
 24. Perelshtein, I., Ruderman, E., Perkash, N., Tzanov, T., Beddow, J., Joyce, E., Mason, T. J., Blanes, M., Mollá, K., Patlolla, A., Frenkel, A. I., Gedanken, A., "Chitosan and chitosan-ZnO-based complex nanoparticles: Formation, characterization, and antibacterial activity", *Journal of Materials Chemistry: B*, Vol. 1, No. 14, (2013), 1968-1976. <https://doi.org/10.1039/C3TB00555K>
 25. Tanwar, A., Date, P., Ootoor, D., "ZnO Nps incorporated gelatin grafted polyacrylamide hydrogel nanocomposite for controlled release of ciprofloxacin", *Colloid and Interface Science Communications*, Vol. 42, (2021), 100413, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100413>
 26. Amjadi, S., Emaminia, S., Heyat Davudian, S., Pourmohammad, S., Hamishehkar, H., Roufegarinejad, L., "Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles", *Carbohydrate*



Original Research Article - Extended Abstract

Injectable Thermosensitive Hydrogel (Chitosan/Gelatin/ β -Glycerol Phosphate) Reinforced with Polyaniline/Carboxylated Carbon Nanotube/Gelatin Containing Stem Cells for Cardiac Tissue Engineering

Maryam Kazemi¹, Faraz Chogan¹, Ali Hossein Rezayan^{2*}, Rouhollah Mehdiavaz Aghdam³, Seyed Hossein Ahmadi Tafti⁴

¹ M. Sc Student., Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Professor, Tehran Heart Center, Tehran University of Medical Science, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: ahrezayan@ut.ac.ir (A. H. Rezayan)

Paper History:

Received: 2022-01-12

Revised in revised form: 2022-04-24

Scientific Accepted: 2023-01-29

Keywords:

Chitosan/Gelatin,
PAni/c-MWNT,
Thermosensitive Conductive
Hydrogels,
Cardiac Tissue Engineering

Abstract Injectable hydrogels that mimic heart tissues can be considered a promising perspective towards the future developments of cardiac tissue engineering. This study aims to fabricate an injectable, thermosensitive hydrogel consisting of chitosan/gelatin/glycerol phosphate. Due to their unique electro-conductivity characteristic, hydrogels can provide a suitable environment to accelerate cardiac cell proliferation. Polyaniline/multi-walled carboxylated carbon nanotube (PAni/c-MWNT) was prepared using Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) emulsion. To prevent the interaction between the PAni/c-MWNT nanocomposite and hydrogel, the nanocomposite was coated with gelatin to form polyaniline/carboxylated carbon nanotube/gelatin (PAni/c-MWNT/G). The PAni/c-MWNT/G nanocomposite was then dispersed to provide electrical signals throughout the hydrogel. The gelation time, gel temperature, and mechanical properties of the hydrogel were measured using a rheometer. FTIR spectroscopy results revealed that the interaction between the aniline and c-MWNT/G could change the position of the quinone and benzene peaks. The conductivity of hydrogel-containing nanocomposite was found to be higher than that of c-MWNT and PAni. Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed the uniform distribution of PAni/c-MWNT/G nanocomposite throughout the hydrogel. The degradation rate of conductive hydrogel is lower than that of pure hydrogel. The MTT assay test showed the biocompatibility of the cell-hydrogel. Finally, Mesenchymal Stem Cells (MSCs) were cultured in the hydrogels for 14 days. Cell adhesion, cell viability, and proliferation were also examined. This study utilized PAni/c-MWNT/G, for the first time, to enhance the electro-conductivity of chitosan/gelatin/glycerol phosphate hydrogel. This conductive thermosensitive injectable hydrogel can be used to regenerate cardiac tissue and other electroactive tissues.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.311513.1199>

URL: https://www.jamt.ir/article_166486.html

1. INTRODUCTION

Tissue engineering is an emerging topic in medical engineering that has shown great promise to develop biological substitutes for damaged tissues, implants, and prostheses. Biomaterials play an important role in tissue engineering. For instance, polymeric scaffolds have attracted much attention due to their unique properties including high surface-to-volume ratio, high porosity with very small pore size, biodegradability, and suitable mechanical properties [1, 2]. One of the most important challenges in preparing a scaffold for heart regeneration is ensuring its ability to transmit electrical pulses between heart cells. A variety of methods have been investigated so far to produce a steerable scaffold. In research, scaffolds based on chitosan, fibrin, and polycaprolactone are usually used for heart reconstruction [2, 3]. Polyaniline is a conductive polymer that is generally characterized by three structures. Formation of nanocomposite materials by mixing carbon nanotubes

with a polymer matrix is a suitable method for enhancing the properties of these materials [4, 5]. The present study investigated the design, fabrication, and evaluation of the injectable polymer scaffolds containing mesenchymal cells optimized with nanocomposites to increase their conductivity.

2. MATERIALS AND METHODS

In this study, first, carboxylated Multi-Walled Nanotubes (MWNTs) were prepared based on the instructions given in the previous research. Then, polyaniline-carboxylated carbon nanotube nanocomposite was prepared through the emulsion method. In addition, SDS was used as an emulsifier/doped agent and followed by adding ammonium persulfate to the mixture, the polymerization reaction started. Chitosan/gelatin and beta-glycerol phosphate gel were prepared in the next step. Subsequently, PAni/c-MWNT nanocomposite was

Please cite this article as: Kazemi, M., Chogan, F., Rezayan, A. H., Mehdiavaz Aghdam, R., Ahmadi Tafti, S. H., "Injectable thermosensitive hydrogel (chitosan/gelatin/ β -glycerol phosphate) reinforced with polyaniline/carboxylated carbon nanotube/gelatin containing stem cells for cardiac tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 71-87. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.311513.1199>).



added to chitosan/gelatin gel, and the final product was prepared [6-8]. Finally, FTIR, sample electrical conductivity, rheological properties, morphology, water absorption, hydrogel degradability, cell viability, and cell adhesion were investigated to evaluate the composite structure and properties.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Since the gelation process in hydrogel depends on the interaction between the glycerol phosphate salt and protonated chitosan, salt concentration was investigated as one of the effective factors in this process. The results indicated that upon increasing the salt concentration, the solution pH would increase while the gelation time would decrease. A solution of 2.5 % (w/v) of chitosan, 0.8 % (w/v) of gelatin, and 7 % (w/v) of glycerol phosphate was prepared, considering the gelling time (3 minutes) and an acceptable cost of this system for injection in the desired place. FTIR spectral analysis confirmed the interaction between polyaniline and carbon nanotubes that ultimately increased the electrical conductivity in PANi/c-MWNT [9]. The conductivity of the nanocomposite was 65-70 % higher than that of polyaniline, thus having a significantly increased conductivity compared to the carbon nanotube. To date, no study has utilized PANi/c-MWNT/G nanocomposite as a material for scaffold conductivity and as a conductive material in chitosan/gelatin/glycerol phosphate injection gel for making conductive scaffold and application in cardiac pacemaker area. According to the results from different research studies, the value of internal longitudinal and transverse cell conductivity was in the range of 0.36-0.6 S/cm, and that of longitudinal and transverse external conductivity of the cell in the range of 0.24-0.62 S/cm [10]. Fabrication of scaffold with the weight percentage of 7 % by bringing the conductivity value close to 0.7 S/cm provided the conditions for the growth and regeneration of the heart cells. Examination of the rheological properties of the samples showed that after placing the sample in the rheometer and raising the temperature, it would be gelled at 32 °C. The gelatin in this gel intensifies the hydrogen bonds between the chains, helps the chitosan chains come closer to each other, and ultimately leads to the gel formation. Analysis of nanocomposite distribution by SEM confirms that nanotubes are well distributed throughout the scaffold. The observations also showed the porous structure of the scaffold with interconnected holes. The study of hydrogel degradation showed that the degradation rate of the pure scaffold was faster than that of the conductive scaffold. While 60 % of the hydrogel had been destroyed after four weeks, the conductive scaffold had a lower degradability rate, i.e., only 25 % weight reduction. The results from the scaffold water absorption capacity showed that the water absorption rate was quite fast in the first 20 minutes. However, after that time, the rate of water absorption capacity decreased. The biocompatibility of chitosan/gelatin hydrogel has been proven in other reports using different cell lines. This study investigated the biocompatibility of chitosan/gelatin scaffold containing PANi/c-MWNT/G nanocomposite on HUVEC cells (NCBI C554). In this study, as in previous

studies, no significant difference was found between the viability of cells in the sample and control groups. The adhesion test results confirmed that the system supports adhesion, proliferation, and cell growth. The results showed that the cells were well placed on the scaffold that ensured their proper adhesion and morphology with the control condition.

4. CONCLUSION

In this research, an injectable temperature-sensitive hydrogel composed of chitosan and gelatin was combined with PANi/c-MWNT/G nanocomposite and investigated to be applied in the cardiac pacemaker fields. In addition to the electrical conductivity, both gelation time and structural analysis were investigated. According to the results from the PANi/c-MWNT nanocomposite investigation, this nanocomposite, as a generator of conductive electrical currents, can create a new path for use in the field of heart tissue.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This study was a master's thesis. All the people related to this work in University of Tehran are thanked and appreciated.

REFERENCES

1. Peng, Z., Shen, Y., "Study on biological safety of polyvinyl alcohol/collagen hydrogel as tissue substitute (I)", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 50, No. 3, (2011), 245-250. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.531438>
2. Meyer, U., Handschel, J., Wiesmann, H. P., Meyer, T. eds., *Fundamentals of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 1, Springer Berlin, Heidelberg, (2009). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77755-7>
3. Spinks, G. M., Shin, S. R., Wallace, G. G., Whitten, P. G., Kim, I. Y., Kim, S. I., Kim, S. J., "A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 121, No. 2, (2007), 616-621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.103>
4. Jiang, Q., Fu, G., Xie, D., Jiang, S., Chen, Z., Huang, B., Zhao, Y., "Preparation of carbon nanotube/polyaniline nanofiber by electrospinning", *Procedia Engineering*, Vol. 27, (2012), 72-76. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.426>
5. Ding, L., Li, Q., Zhou, D., Cui, H., An, H., Zhai, J., "Modification of glassy carbon electrode with polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite: Application to electro-reduction of bromate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 668, (2012), 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.12.018>
6. Cheng, Y. -H., Yang, S. H., Su, W. Y., Chen, Y. C., Yang, K. C., Cheng, W. T. K., Wu, S. C., Lin, F. H., "Thermosensitive chitosan-gelatin-glycerol phosphate hydrogels as a cell carrier for nucleus pulposus regeneration: An in vitro study", *Tissue Engineering Part A*, Vol. 16, No. 2, (2010), 695-703. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2009.0229>
7. Cheng, Y. H., Yang, S. H., Lin, F. H., "Thermosensitive chitosan-gelatin-glycerol phosphate hydrogel as a controlled release system of ferulic acid for nucleus pulposus regeneration", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 29, (2011), 6953-6961. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.03.065>
8. Yang, K. C., Wu, C. C., Cheng, Y. H., Kuo, T. F., Lin, F. H., "Chitosan/gelatin hydrogel prolonged the function of insulinoma/agarose microspheres in vivo during xenogenic transplantation. in transplantation proceedings", *Elsevier*, Vol. 40, No. 10, (2008), 3623-3626. <https://doi.org/10.1016/j.transproceed.2008.06.092>
9. Oroojalian, F., Jahanafrooz, Z., Chogan, F., Rezayan, A. H., Malekzade, E., Rezaei, S. J. T., Nabid, M. R., Sahebkar, A., "Synthesis and evaluation of injectable thermosensitive pentablock copolymer hydrogel (PNIPAAm-PCL-PEG-PCL-PNIPAAm) and star-shaped poly (CL—CO—LA)-b-PEG for

-
- wound healing applications", *Journal of Cellular Biochemistry*, Vol. 120, No. 10, (2019), 17194-17207. <https://doi.org/10.1002/jcb.28980>
10. Chogan, F., Mirmajidi, T., Rezayan, A. H., Sharifi, A. M., Ghahary, A., Nourmohammadi, J., Kamali, A., Rahaie, M., "Design, fabrication, and optimization of a dual function three-layer scaffold for controlled release of metformin hydrochloride to alleviate fibrosis and accelerate wound healing", *Acta Biomaterialia*, Vol. 113, (2020), 144-163. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.031>



مقاله کامل پژوهشی

هیدروژل تزریقی حساس به دما (کیتوسان/ژلاتین/بتا-گلیسرول فسفات) بهینه شده با نانوکامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن کربوکسیله/ژلاتین حاوی سلول های بنیادی در مهندسی بافت قلب

مریم کاظمی^۱، فراز چوگان^۱، علی حسین رضایان^{۲*}، روح الله مهدی نواز اقدام^۳، سیدحسین احمدی تفتی^۴

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

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

^۳ استادیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۴ استاد، مرکز تحقیقات بیمارستان قلب تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۰/۲۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹

کلیدواژه ها:

کیتوسان/ژلاتین،

پلی آنیلین/نانولوله کربن

هیدروژل رسانا حساس به دما،

مهندسی بافت قلب

چکیده هیدروژل تزریقی که خواص عضله قلب را داشته باشد، چشم انداز مهمی در مهندسی بافت قلب است. هدف از این تحقیق، ساخت داربست هیدروژلی قابل تزریق و حساس به دمای کیتوسان/ژلاتین و گلیسرول فسفات است که دارای خواص هدایت پذیری و رسانایی باشد تا بتواند با انتقال پالس های الکتریکی موجب تسریع در فرایند رشد سلول های قلبی و ایجاد بافت قلبی شود. ابتدا نانوکامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن چنددیواره کربوکسیله (PAni/c-MWNT) سنتز شد. برای جلوگیری از واکنش نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT با هیدروژل، نانوکامپوزیت با ژلاتین واکنش داده و به شکل PAni/c-MWNT/G درآمد. سپس نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT/G در سراسر زمینه کیتوسان ژلاتین به منظور ارائه نشانه های الکتریکی پراکنده شد. دما و زمان ژل شدن و ویژگی های مکانیکی هیدروژل با استفاده از رنومتر اندازه گیری شد. طیف FTIR نشان داد برهم کنش بین آنیلین و نانولوله کربن موقعیت پیک های کنون و بنزن را تغییر داده است. هدایت پذیری نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمرهای خالص بیشتر می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، توزیع یکنواخت نانوکامپوزیت را در سراسر داربست تأیید کرد. نرخ تخریب داربست رسانا نسبت به داربست خالص کمتر می باشد. نتایج آزمایش MTT نشان دهنده زیست سازگاری هیدروژل با سلول ها بود. هیدروژل حاوی سلول های بنیادی مزانشیمی به مدت ۱۴ روز کشت داده شد. در این مطالعه برای اولین بار، از نانوکامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن کربوکسیله/ژلاتین (PAni/c-MWNT/G) به منظور افزایش هدایت پذیری ژل تزریقی کیتوسان/ژلاتین/گلیسرول فسفات برای ساخت داربست رسانا استفاده شده است. این هیدروژل تزریقی رسانا را می توان برای بازسازی بافت قلب و همچنین دیگر بافت های الکترواکتیو مورد استفاده قرار داد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.311513.1199> URL: https://www.jamt.ir/article_166486.html

۱- مقدمه

است. نخستین کاربرد تجاری مهندسی بافت، ساخت پوست مصنوعی برای درمان سوختگی در سال ۱۹۹۰ بود [۱]. مهندسی بافت بر این استوار است که سلول ها می توانند از یک بیمار جدا شده، سپس جمعیتشان در یک محیط کشت تکثیر یافته و بر

مهندسی بافت یک موضوع نوظهور در مهندسی پزشکی

است که در ساخت جایگزین های زیستی برای بافت های آسیب دیده، ایمپلنت ها و پروتزها امید فوق العاده ای ایجاد کرده

*عهده دار مکاتبات: علی حسین رضایان

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین، گروه مهندسی علوم زیستی، تلفن: ۰۲۱-۸۶۰۹۳۳۱۸، دورنگار: -

پیام نگار: ahrezayan@ut.ac.ir

(Pu-AP-PCL)، نشان داد که خواص مکانیکی و شیمیایی آن به گونه‌ای است که کشت سلول‌های قلب را امکان‌پذیر می‌کند [۶].

یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در تهیه داربست برای بازسازی قلب، توانایی انتقال پالس‌های الکتریکی بین سلول‌های قلبی است. در حقیقت، داربست باید هدایت‌پذیر باشد. روش‌های مختلفی برای ایجاد داربست هدایت‌پذیر مورد بررسی قرار گرفته است؛ از جمله ترکیب با پلیمرهای هادی مثل پلی‌آنیلین [۷].

پلی‌آنیلین یک پلیمر رساناست که به‌طور کلی دارای سه ساختار می‌باشد:

$(C_6H_4N)_n$ پرانیگرایلین^۸ که به رنگ زرشکی یا بنفش است.

$(C_6H_4NH)_n$ لوکومرالدین^۹ که بی‌رنگ و شفاف است.

$[(C_6H_4NH)_2(C_6H_4N)]_n$ امرالدین^{۱۰} که به رنگ سبز تیره و لجنی می‌باشد.

آنیلین تنها در حالت Pernigraniline به‌صورت پایدار است و در این ساختار هدایت‌پذیر نیست. برای این‌که توانایی هدایت‌پذیری پیدا کند، نیاز دارد تا ساختار منظمی از دو ساختار Pernigraniline و Leucoemeraldine به‌طور مرتب در کنار هم و به‌طور مساوی قرار گیرند تا تبدیل به Emeraldine شود. برای این‌که بتوان این ساختار را در آنیلین ایجاد کرد باید فرایند پلیمریزاسیون صورت گیرد تا پلی‌آنیلینی با رسانایی بالا تشکیل شود که در ادامه توضیح داده خواهد شد. تشکیل مواد نانوکامپوزیتی از طریق اختلاط نانولوله‌های کربنی با زمینه پلیمری یک روش جالب برای افزایش خواص مواد است؛ زیرا نتیجه این ترکیب ممکن است باعث به‌وجود آمدن ویژگی‌های منحصربه‌فرد از نانولوله‌ها شود [۸ و ۹]. در بسیاری از تحقیقات نانوکامپوزیت‌های مختلفی از نانولوله همراه با پلیمرهای رسانا مانند گرافن، آنیلین، پلی‌فنیلین و نیلن، پلی‌اتیلن دی‌اکسیفن مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۰]. یکی از روش‌هایی که برای تهیه نانوکامپوزیت PANi/MWNT مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه مطلوب داشته است، ساخت نانوکامپوزیت هسته-پوسته می‌باشد. در این نانوکامپوزیت، نانولوله‌های کربنی نقش هسته را

روی یک ماتریس برون‌سلولی تخریب‌پذیر طبیعی یا مصنوعی که داربست نامیده می‌شود، کاشته شوند. سپس داربست به‌عنوان بافت جایگزین جدید، به بیمار پیوند زده می‌شود. ساخت داربست‌ها با مشخصات بهینه شامل ابعاد، نرخ تخریب، تخلخل و میکروساختار به‌سهولت در داربست‌های پلیمری قابل حصول است. زیست‌مواد نقش مهمی در مهندسی بافت ایفاء می‌کنند. داربست‌های پلیمری به‌واسطه خواص منحصربه‌فردشان از جمله نسبت سطح به حجم بالا، تخلخل بالا با اندازه حفرات بسیار کوچک، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص مکانیکی مناسب، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲].

تحقیقاتی نیز در این زمینه انجام شده است. در تحقیقی، داربست براساس کیتوسان طراحی شد که خواصی مشابه عضله قلب داشت و از نانوتیوب کربن‌ها برای افزایش هدایت الکتریکی استفاده شده بود [۳]. هیوانگ^۱ و همکارانش در تحقیقاتی ویژگی‌های سه نوع داربست را برای سلول‌های قلبی مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق سه پلیمر زیستی فیبرین، ماتریژل و کلاژن بررسی شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که زیست‌بسپارها باعث افزایش رگ‌زایی در مقایسه با نمونه کنترل بافر نمک فسفات می‌شوند [۴]. یی لیانگ^۲ و همکارانش (۲۰۱۳) از سلول‌های بنیادی برای بازسازی قلب استفاده کردند. به‌منظور ارزیابی اثر رسانایی الکتریکی داربست کامپوزیتی زیست‌سازگار در تعدیل تمایز سلول‌های قلبی، از سلول‌های بنیادی مزانشیمی انسانی استفاده شد. نتایج نشان داد سلول‌های بنیادی مزانشیمی انسانی ($hMSCs^3$) کشت داده‌شده بر روی لایه‌های رسانای الکتریکی داربست پلی‌لاپرولاکتون/نانولوله کربنی (PLC/CNT^4)، تنظیم بیشتری بر روی اپی‌ژنتیک و پروتئین دارند [۵]. در سال ۲۰۱۵، بهیرایی و همکارانش تحقیق بر روی بافت قلب را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها موفق به ساخت داربست الکترواکتیو با منافذ به‌هم‌پیوسته و تخلخل کنترل‌شده با استفاده از مخلوطی از PEG و ذرات نمک در یک روش شستشو و ریخته‌گری شدند. این داربست الکترواکتیو متشکل از پلی‌یوراتان^۵ حاوی آنیلین پنتامر^۶ با پلی‌کاپرولاکتون^۷

⁶ Aniline Pentamer (AP)

⁷ Polycaprolactone (PCL)

⁸ Pernigraniline

⁹ Leucoemeraldine

¹⁰ Emeraldine

¹ Huang

² Yi Liang

³ Human Mesenchymal Stem Cells

⁴ Polycaprolactone/Carbon Nanotube

⁵ Polyurethane

پلی‌آنیلین از طریق پلیمریزاسیون شیمیایی به‌روش امولسیون تولید گردید [۲۱].

۲-۲-۱- نانولوله کربن کربوکسیله

برای تولید نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/نانولوله کربن، نیاز به نانولوله عامل‌دار شده می‌باشد. برای تهیه نانولوله کربن کربوکسیله، نانولوله درون یک بشر که درون حمام یخ قرار دارد و مجهز به همزن است، ریخته شد. سپس به‌ترتیب مقادیر مشخصی از نیترات سدیم و اسیدسولفوریک به مخلوط در حال هم‌خوردن اضافه گردید. پرمنگنات پتاسیم به‌آرامی به مخلوط فوق اضافه شد؛ درحالی‌که دما زیر ۲۰ درجه سلسیوس نگه‌داشته شد. بعد از این ۵ دقیقه هم‌خوردن، حمام یخ برداشته شده و مجموعه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سلسیوس حرارت‌دهی شد. سپس آب‌مقطر به‌آرامی به مجموعه اضافه شد و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه دیگر حرارت‌دهی گردید. در ادامه مخلوط آب‌مقطر و محلول آب‌اکسیژنه ۳۰ درصد با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به‌منظور کاهش پرمنگنات پتاسیم باقی‌مانده به مخلوط اضافه شد (عدم مشاهده حباب نشان‌دهنده کاهش کامل پرمنگنات پتاسیم است). نانولوله کربوکسیله‌شده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۷۲۰۰ دور بر دقیقه بعد از ۱۵ دقیقه جدا و در نهایت پودر حاصل به‌وسیله آب‌گرم شسته شد تا pH آن به حدود ۷ (خنثی) برسد. پودر حاصل درون آب‌مقطر ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه فراصوت هم‌زده شد تا کیفیت مناسب حاصل شود. سپس نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آون خلأ قرار داده شد تا خشک شود [۲۰ و ۲۱].

۲-۲-۲- کامپوزیت پلی‌آنیلین-نانولوله کربن

تولید نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-نانولوله کربن کربوکسیله به روش تولید امولسیون می‌باشد. در ابتدا یک محلول امولسیون متشکل از ۷۶۵/۵ گرم SDS و ۸۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک یک مولار، تهیه شد و مقدار ۰/۱۴۶ گرم از c-MWNT براساس وزن مونومر اولیه تهیه‌شده، به‌وسیله دستگاه فراصوت در سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه پخش شد. سپس ۲/۳۲ گرم از آنیلین که در حمام آب یخ بوده و سرد گشته بود، به سوسپانسیون اضافه شد؛ درحالی‌که مخلوط بر روی همزن مغناطیسی با دور

داشته و در مرکز قرار می‌گیرند و پلیمر آنیلین سطح آن‌ها را کامل پوشش داده و مانند پوسته، کل هسته را احاطه می‌کند. این نانوکامپوزیت به‌علت ساختار خود دارای ویژگی‌های مناسب برای کاربردهای خاص است [۱۳-۱۱]. در این مقالات از نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G استفاده نشده است. تاکنون فقط از کامپوزیت پلی‌آنیلین و نانولوله کربن استفاده شده است؛ ولی در این تحقیق، ابتدا ژلاتین به هیدروژل تزریقی کیتوسان/گلیسرول فسفات اضافه شد و سپس با تبدیل آن به کیتوسان/ژلاتین/گلیسرول فسفات برای تولید هیدروژل تزریقی رسانا استفاده شد. برای جلوگیری از واکنش نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT با هیدروژل، نانوکامپوزیت با ژلاتین واکنش داده و به شکل PANi/c-MWNT/G درآمد. مولکول‌های ژلاتین به‌منظور بهبود استحکام مکانیکی و خواص ژل شدن، به هیدروژل‌های حساس به دمای کیتوسان/بتا-گلیسرول فسفات C/GP اضافه شد. PANi/c-MWNT/G در سراسر زمینه کیتوسان/ژلاتین به‌منظور ارائه نشانه‌های الکتریکی پراکنده شد. در مطالعه حاضر و در راستای کارهای پژوهشی تیم تحقیقاتی ما در حوزه مهندسی بافت و همچنین بررسی کاربرد نانومواد در حوزه تشخیص و درمان بیماری‌ها [۱۷-۱۴]، طراحی، ساخت و ارزیابی داربست‌های پلیمری قابل‌تزریق حاوی سلول‌های مزانشیمی بهینه‌شده با نانوکامپوزیت‌ها برای افزایش هدایت‌پذیری بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

از اسید استیک ۹۶ درصد (شناسه ۲۴۲۸۵۳؛ شرکت سیگما آلدریچ)، سدیم دودسیل سولفات (L3771؛ شرکت سیگما) و آنیلین (شناسه ۲۴۲۲۸۴؛ سیگما) استفاده شد. پلیمرها از جمله ژلاتین و کیتوسان از شرکت سیگما و تمامی حلال‌های مورد استفاده دیگر در این پژوهش از شرکت مرک بود.

۲-۲- روش‌ها

ابتدا مونومر آنیلین تهیه‌شده، به‌منظور خالص‌سازی به وسیله دستگاه تقطیر خلأ، دو بار تقطیر شد تا رنگ آن از قرمز تیره به شفاف (بی‌رنگ) تغییر کند. مونومر تقطیرشده قبل از مصرف، تحت گاز آرگون، درون یخچال نگهداری شد.

محلول بتا-گلیسرول فسفات (β -GP) تهیه شده و در درون حمام آب یخ قرار داده شد تا به دمایی حدود ۴ درجه سلسیوس برسد. زمانی که مخلوط و محلول به تعادل دمایی رسیدند، محلول آبی بتا-گلیسرول فسفات به صورت قطره قطره در حالتی که مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم زده می شد، اضافه شد. بعد از اتمام کار مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت [۲۶-۲۴].

۲-۲-۴- کامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربن کربوکسیله/ژلاتین (PAni/c-MWNT/G)

به منظور ساخت کامپوزیت پلی آنیلین/نانو لوله کربن کربوکسیله/ژلاتین ابتدا ۶۴۰ میلی گرم از SDS در هیدروکلریک اسید یک مولار روی همزن مغناطیسی با دور بالا به مدت ۲۰ دقیقه حل شده، سپس ۰/۱۵ گرم از نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT تهیه شده در مرحله قبل به محلول اضافه شد و به مدت ۴۰ دقیقه در درون دستگاه فراصوت قرار گرفت. مقدار ۶۰ میلی گرم ژلاتین در آب دوبار تقطیر شده روی همزن، با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً حل شده و ژلاتین حل شده به آرامی و در حال هم زدن به محلول اضافه شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در درون دستگاه فراصوت قرار داده شد. بعد از پایان فرایند، مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار گرفت تا جداسازی انجام شود.

نانوکامپوزیت ته نشین شده از محلول جدا و سپس با آب مقطر شسته شد. با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه، به مدت ۱۵ دقیقه نانوکامپوزیت جدا شد. این فرایند سه مرتبه تکرار گردید و در نهایت نانوذرات PAni/c-MWNT/G به دست آمده در آن خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند [۲۷].

۲-۲-۵- اضافه کردن نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT/G به ژل کیتوسان/ژلاتین

در ادامه برای تهیه ژل، مقدار مشخصی از PAni/c-MWNT/G تهیه شده در ۸ میلی لیتر استیک اسید ۰/۱ مولار اضافه گردید و مخلوط به مدت یک ساعت درون دستگاه فراصوت قرار داده شد تا PAni/c-MWNT/G به طور کامل درون اسید استیک توزیع شود. سپس ۲۰۰ میلی گرم کیتوسان به مخلوط اضافه و به مدت ۱۲ ساعت روی همزن، هم زده شد تا

بالا در حال هم خوردن بود. در نهایت محلول تهیه شده از ۵/۷ گرم از APS و اسید کلریدریک یک مولار به صورت قطره ای به سوسپانسیون اضافه شد؛ در این حالت، مجموعه بر روی همزن مغناطیسی در حال هم خوردن با توان بالا بود. بعد از اضافه کردن آمونیوم پرسولفات به مجموعه، با گذشت ۱ ساعت، رنگ محلول از سیاه به سبز تیره تغییر پیدا کرد که نشان دهنده شروع واکنش پلیمریزاسیون می باشد. مجموعه به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس بدون هم خوردن اضافی به مدت ۲۴ ساعت باقی ماند تا واکنش پلیمریزاسیون کامل شود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت مقدار زیادی اتانول (استون) اضافه شد تا پلیمر تولید شده رسوب کند. رسوب پلی آنیلین حاصل با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، با قدرت ۷۲۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شد. سپس چندین بار توسط استون شستشو داده شد [۱۲ و ۲۲].

در این تحقیق از SDS به عنوان عامل امولسیون/دوپ-کننده (doped) استفاده شده است. در این روش نیز نسبت مولی مونومر به اکسند ۲ و در ضمن نسبت مولی مونومر به SDS نیز ۰/۴ در نظر گرفته شد. نسبت مولی اخیر با توجه به بهینه رسانش الکتریکی پلی آنیلین تولید شده به دست آمده است [۱۱، ۱۲، ۲۲ و ۲۳].

۲-۲-۳- اضافه کردن نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT به ژل کیتوسان/ژلاتین

برای ساخت داربست های رسانا، درصدهای وزنی مشخصی از نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT به ۸ میلی لیتر استیک اسید ۰/۱ مولار اضافه و مخلوط فوق به مدت یک ساعت درون دستگاه فراصوت قرار گرفت تا PAni/c-MWNT به طور کامل درون اسید استیک توزیع شود. سپس ۲۰۰ میلی گرم کیتوسان اضافه شده و به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی با دور بالا، هم زده شد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. در ادامه مقدار ۶۰ میلی گرم ژلاتین به مخلوط فوق اضافه گردید و عملیات هم زدن به مدت ۶ ساعت دیگر در دمای ۴۰ درجه سلسیوس ادامه داشته تا مخلوط کاملاً یکنواختی به دست آید. مخلوط به دست آمده در اتوکلاو با دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس و زمان ۲۵ دقیقه به منظور استریل کردن قرار داده شد. مخلوط به دست آمده در حمام آب یخ قرار گرفت تا به دمای حدود ۴ درجه سلسیوس برسد. میزان ۷ درصد وزنی به حجمی

سلسیوس به مخلوط فوق اضافه شد. در زمان اضافه شدن محلول، مخلوط توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شد. بعد از اتمام کار، مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت تا مخلوط یکنواختی به دست آید [۲۶-۲۴]. جدول (۱) ترکیب اجزای نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نمونه‌ها شامل چهار هیدروژل C/G/GP به صورت خالص و چهار هیدروژل C/G/GP همراه با نانوکامپوزیت PAni/c-MWNT/G با درصد‌های مختلفی از گلیسرول فسفات می‌باشند.

مخلوط یکنواختی حاصل گردد. سپس ۶۰ میلی گرم ژلاتین به ترکیب اضافه شده تا کاملاً حل شود. ترکیب به دست آمده در حمام آب یخ قرار داده شد تا به دمای پایین حدود ۴ درجه سلسیوس برسد. مقدار ۶۴۰ میلی گرم نمک بتا-گلیسرول فسفات در ۲ میلی لیتر آب مقطر حل شده و محلول نیز درون حمام آب یخ قرار داده شد تا به دمایی حدود ۴ درجه سلسیوس برسد. زمانی که محلول و مخلوط به تعادل دمایی رسیدند، محلول آبی بتا-گلیسرول فسفات به صورت قطره‌ای در دمای ۴ درجه

جدول ۱. ترکیب اجزای نمونه‌های مورد مطالعه

ردیف	نماد	(درصد وزنی) PAni/c-MWNT/G	درصد GP (درصد وزنی به حجمی)
۱	GP3NC0	۰	۳
۲	GP5NC0	۰	۵
۳	GP7NC0	۰	۷
۴	GP9NC0	۰	۹
۵	GP3NC7	۷	۳
۶	GP5NC7	۷	۵
۷	GP7NC7	۷	۷
۸	GP9NC7	۷	۹

۲-۶- زمان ژل شدن

زمان ژل شدن توسط آزمایش لوله معکوس تعیین شد. به طور خلاصه ۱ میلی لیتر از محلول آماده در ویال‌های شیشه‌ای به وسیله سرنگ ریخته شد. ویال در حمام آب بن ماری (۳۷ درجه سلسیوس) قرار گرفت. نقطه ژل شدن با چرخش لوله و میزان سیالیت تعیین شد. بررسی نمونه‌ها، هر ۳۰ ثانیه انجام می‌شد. تمام لوله‌ها قطر یکسان داشته و زاویه چرخش و شرایط آزمایش برای تمام نمونه‌ها یکسان بود. زمانی که نمونه بعد از وارونگی در لوله جریان پیدا نمی‌کرد، به عنوان زمان ژل شدن محاسبه می‌شد. نمونه‌ها در سه دسته و تحت شرایط محیطی مشابه مورد بررسی قرار گرفتند [۲۸].

۲-۷- طیف سنج فرو سرخ

به منظور بررسی ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده، از طیف سنجی فرو سرخ در محدوده طول موج $400-500 \text{ cm}^{-1}$ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس با استفاده از دستگاه Shimadzu-FTIR spectrometer استفاده شد [۱۴].

۲-۸- هدایت الکتریکی نمونه

هدایت الکتریکی نمونه با استفاده از پروب چهار نقطه استاندارد اندازه گیری شد. برای بررسی مناسب، نمونه‌هایی از سه نوع ماده هادی MWNT، PAni و PAni/c-MWNT با درصد‌های وزنی ۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ ساخته شد تا نتایج، مورد مقایسه و بررسی قرار گیرند. فیلم‌های نازکی از نمونه‌ها روی لام‌های شیشه‌ای پوشش داده شد. اسلایدهای شیشه‌ای در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. هدایت الکتریکی نمونه‌ها، با استفاده از ابزار Keithley (Model 196 System DMM, USA) اندازه گیری شد. مقاومت ورق نمونه‌ها با عبور یک جریان ثابت از پروب بیرونی و اندازه گیری ولتاژ از طریق پروب درونی به دست می‌آید.

۲-۹- ارزیابی رئولوژیکی

ارزیابی رئولوژیکی هیدروژل‌ها، با استفاده از دستگاه رئومتر مدل Physica (MCR501, Anton Paar, Germany) در یک صفحه موازی با بسامد ۱ هرتز انجام شد. تغییرات مدول

ساعته برای مدت زمان ۳، ۷، ۱۰، ۱۴، ۲۱ و ۳۰ روز، وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. محیط کشت Minimum Essential Medium (Alpha MEM)، فرمولاسیون بسیار پیچیده‌ای با حضور اسیدهای آمینه، ویتامین‌ها، اسید لیپوئیک و پیروات دارد. این محیط برای رشد طیف وسیعی از سلول‌ها از قبیل کراتینوسیت‌ها و آستروسیت، برای رشد و تکثیر سلول‌های Alpha MEM های اولیه موش و سلول‌های ملانومای انسان بکار می‌رود. همچنین، برای محیط مغز استخوان و سلول‌های آمینوتیک (هم در محیط کشت‌های تک‌لایه و هم شناور) مناسب است. برای محاسبه نرخ تخریب‌پذیری هیدروژل از فرمول زیر استفاده می‌شود.

$$\text{Degradation rate (\%)} = (W_i - W_d) / W_i \times 100 \quad (2)$$

W_i و W_d به ترتیب وزن خشک اولیه و وزن داربست تخریب‌شده پس از خشک کردن مجدد است.

۲-۲-۱۳- ارزیابی‌های سلولی در شرایط برون‌تنی^۲

در این پژوهش از سلول HUVEC (NCBI C554) خریداری شده از بانک سلولی انستیتو پاستور ایران جهت تکثیر، انجام آزمونهای سلولی و ارزیابی زیست‌سازگاری داربست استفاده شد. به منظور بررسی سمیت نمونه‌ها و تأثیر آنها بر رشد و تکثیر سلول‌ها، فرایند عصاره‌گیری براساس استاندارد ایزو ۱۰۹۹۳-۵ انجام شد که طی آن به هر نمونه استریل به‌ازای هر ۵ میلی‌گرم داربست، مقدار یک میلی‌لیتر محیط کشت اضافه شد. در ادامه پلیت‌های حاوی داربست و محیط کامل برای جلوگیری از آسیب سلولی، در انکوباتور خالی از سلول قرار گرفتند. به ازای هر نمونه ۸ پلیت آماده شد. حجم مشابهی از محیط کشت نیز به‌عنوان شاهد در نظر گرفته شد. جهت بررسی میزان سمیت/تکثیر سلولی از آزمون دی‌متیل تیازول-دی‌فنیل تترازولیوم بروماید (MTT^3) استفاده شد.

۲-۲-۱۴- آزمون چسبندگی سلولی

به منظور انجام آزمون چسبندگی سلولی، تعداد ۲۰۰۰۰ سلول HUVEC (NCBI C554) بر روی هیدروژل استریل شده

برشی ذخیره G' و مدول برشی اتلافی G'' با قرار دادن نمونه در صفحه موازی دستگاه رثومتر و بالا بردن دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس با نرخ ۰/۵ درجه سلسیوس بر دقیقه برای دو نمونه GP7NA7 و GP7NC0 محاسبه شد. همچنین این آزمایش برای این دو نمونه در دمای ثابت ۳۷ درجه سلسیوس با متغیر زمان، مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ FESEM

برای بررسی ساختار داربست‌ها، نمونه درون خشک‌کن خلأ خشک و سپس درون نیتروژن مایع شکسته شد. سطح شکسته با استفاده از طلا پوشش داده شد و تصاویر FESEM از سطح مقطع شکست تهیه شد. از نرم‌افزار ImageJ به منظور تعیین اندازه حفرات از روی تصاویر SEM استفاده شد.

۲-۲-۱۱- آزمون جذب آب

خواص آبدوستی داربست می‌تواند بر روی چسبندگی و مهاجرت سلولی مؤثر باشد. بدین منظور میزان تورم داربست به‌عنوان معیاری از آبدوستی آنها اندازه‌گیری شد. بدین منظور ابتدا داربست درون خشک‌کن خلأ کاملاً خشک و سپس توزین گردید (W_d). داربست خشک درون محلول PBS در دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از گذشت مدت زمان مشخص (۱۵ ساعت- تا زمان رسیدن به عدد ثابت)، از محلول خارج شد. آب سطحی آن کاملاً خشک و دوباره توزین گردید (W_s). نسبت تورم (Q_m) که عبارت است از نسبت وزن آب جذب‌شده به وزن داربست خشک طبق رابطه زیر محاسبه شد:

$$Q_m (\%) = (W_s - W_d) / W_d \times 100 \quad (1)$$

۲-۲-۱۲- آزمون تخریب‌پذیری هیدروژل

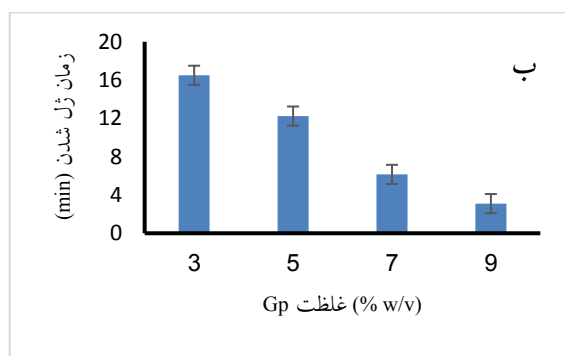
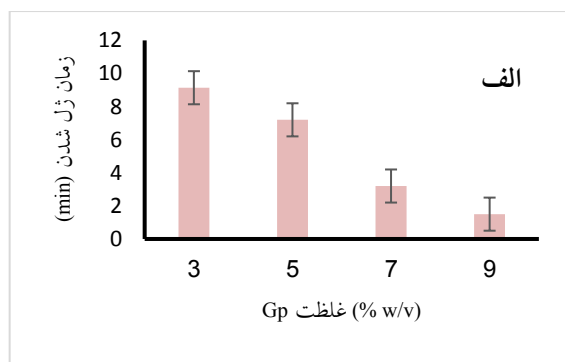
به منظور اندازه‌گیری نرخ تخریب‌پذیری هیدروژل، ابتدا سه نمونه از هر گروه با وزن مشخص ۸۰ میلی‌گرم تهیه شد و سپس نمونه‌ها در ۳ میلی‌لیتر از محیط کشت مدیوم آلفا (alpha-MEM, Gibco, 3256) غوطه‌ور شدند و در بازه‌های زمانی ۱۲

³ 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

² In Vitro

موردنظر دارد. تزریق‌پذیری این سامانه توسط عبور از سرنگ با سوزن یا گیج ۲۱ نشان داده شد. باینکه با افزایش درصد ژلاتین می‌توان زمان ژل شدن سامانه در دمای طبیعی بدن را کاهش داد و بدین ترتیب از مقدار گلیسرول فسفات کمتری استفاده کرد تا از محدوده مجاز هم کمتر استفاده شود؛ اما غلظت‌های بالاتر این پلیمر منجر به افزایش گرانروی محلول نهایی و در نتیجه تزریق دردناک شده و پیشنهاد نمی‌شود [۲۹].



شکل ۱. الف) تغییرات زمان ژل شدن کیتوسان/ژلاتین با غلظت نمک گلیسرول فسفات (Gp) (تعداد تکرار=۳)، ب) تغییرات زمان ژل شدن کیتوسان/ژلاتین همراه با نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G با غلظت ثابت ۷ درصد وزنی به حجمی از نمک گلیسرول فسفات (Gp) (تعداد تکرار=۳)

در این تحقیق برای بررسی اثر نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G بر روی زمان ژل شدن، درصدهای وزنی مختلفی از نانوکامپوزیت در ژل مورد بررسی قرار گرفت. در هر گروه از نمونه‌ها، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی نسبت به کیتوسان از نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G برای ساخت ژل مورد استفاده قرار گرفت.

با مقایسه شکل (۱-الف) و (۱-ب)، مشاهده شد که با اضافه کردن نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G به ژل کیتوسان/ژلاتین/گلیسرول فسفات، زمان ژل شدن افزایش

گذاشته شد و جهت چسبیدن سلول‌ها بر روی آن، داربست‌ها به مدت ۲۴ ساعت درون انکوباتور کشت سلولی با دمای ۳۷ درجه سلسیوس، حاوی ۵ درصد گاز دی‌اکسید کربن و ۹۰ درصد رطوبت، قرار داده شدند. پس از سپری شدن زمان یادشده، محیط کشت موجود در هر خانه از پلیت خارج گردید. جهت ثابت کردن سلول‌ها، ۱ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱ درصد گلوتارآلدئید به مدت ۳۰-۲۰ دقیقه بر روی داربست‌ها ریخته شده و در دمای محیط نگهداری شدند. پس از طی زمان مذکور، محلول گلوتارآلدئید شسته و داربست‌ها دومرتبه با آب فوق‌خالص شسته شدند. در مرحله بعد جهت آگیری به ترتیب غلظت‌های مختلف الکل ۹۶، ۹۰، ۸۰، ۷۰، ۶۰ و ۵۰ درصد مورد استفاده قرار گرفت و در مرحله آخر داربست‌ها زیر هود خشک شدند. جهت بررسی ریخت‌شناسی سلول‌ها و همین‌طور اثبات چسبندگی آن‌ها به سطح داربست‌های آماده‌شده، از میکروسکوپ نوری و همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. به‌منظور رسانایی الکتریکی، داربست‌ها توسط لایه‌های بسیار نازکی از طلا پوشش داده شدند [۱۴].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر غلظت نانوکامپوزیت

PANi/c-MWNT/G/نمک گلیسرول فسفات بر زمان ژل شدن باتوجه به این‌که فرایند ژل شدن در هیدروژل، به برهم‌کنش نمک گلیسرول فسفات و کیتوسان پروتون‌دارشده بستگی دارد، غلظت نمک به‌عنوان یکی از عوامل مؤثر در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش، غلظت‌های ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی به حجمی نمک به محلول‌های کیتوسان/ژلاتین در اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار تهیه شد. مقادیر افزوده شده نمک در محدوده مجاز انتخاب شد (کمتر از ۱۰ درصد وزنی به حجمی) تا سمیت ایجاد نکند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نمک، pH محلول افزایش و زمان ژل شدن کاهش می‌یابد.

بر مبنای نتایج به‌دست‌آمده، تصمیم گرفته شد که در ادامه این پروژه، از محلول ۲/۵ درصد (وزنی به حجمی) کیتوسان و ۰/۸ درصد (وزنی به حجمی) ژلاتین و ۷ درصد (وزنی به حجمی) گلیسرول فسفات استفاده شود؛ چون این سامانه، زمان ژل شدن (۳ دقیقه) و گرانروی قابل قبولی برای تزریق در محل

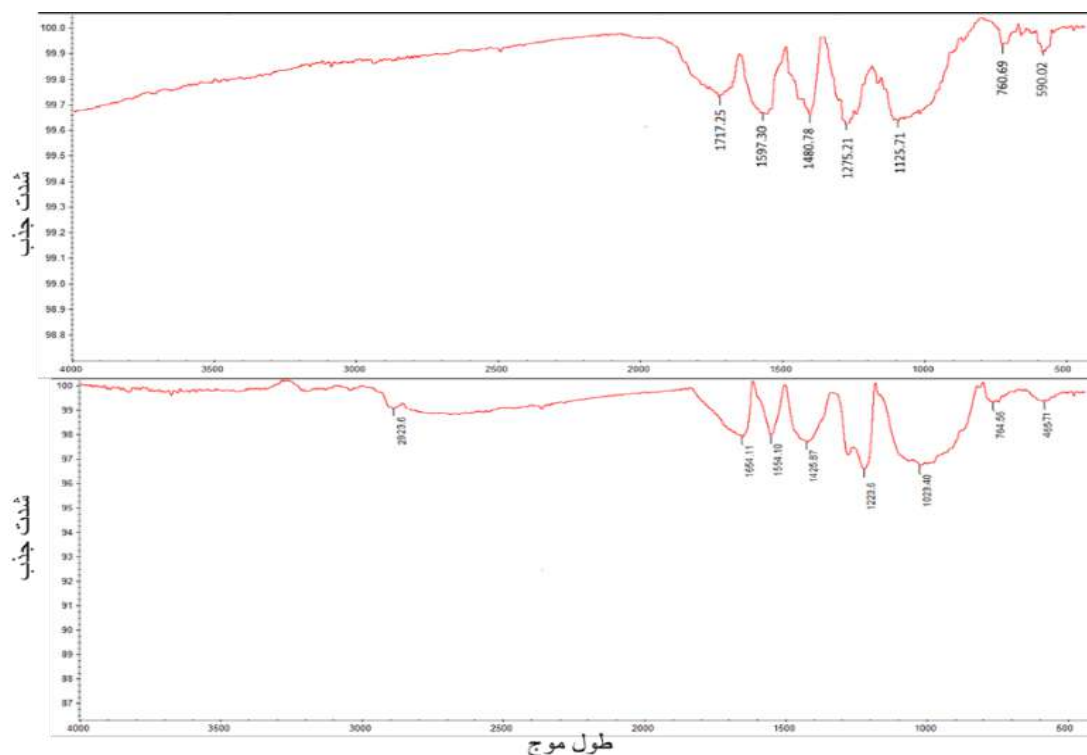
مربوط به پروتونه شدن اتم‌های نیتروژن حلقه‌های کینونی است و به‌عنوان نوار شبیه الکترونی شناخته می‌شود که معیاری برای درجه عدم استقرار الکترون‌هاست؛ به عبارت دیگر این پیک، پیک مشخصه رسانش پلی‌انیلین می‌باشد. پیک ظاهر شده در طول موج 590 cm^{-1} مربوط به گروه SO_3^- از مولکول SDS است که نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن عملیات داپ کردن پلی‌انیلین است [۱۸-۲۰].

طیف مربوط به PANi/c-MWNT تفاوت‌های قابل توجهی را نسبت به پلی‌انیلین نشان می‌دهد. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT شدت پیک‌های کینون به بنزن بیشتر شده است و گویای این مطلب است که پلی‌انیلین در این حالت نسبت به حلقه کینونی غنی‌تر شده است؛ به عبارت دیگر برهم‌کنش بین آنیلین و نانولوله کربن، ساختار حلقه کینونی را افزایش داده است. همچنین موقعیت پیک‌های کینون و بنزن تغییر کرده است. تفاوت دیگر، در مورد پیوند N-H در ناحیه 2984 cm^{-1} می‌باشد. این پیک در نانوکامپوزیت پهن و قوی است؛ درحالی‌که در پلی‌انیلین دیده نمی‌شود. علت این پیک، برهم‌کنش بین پلی‌انیلین و نانولوله کربن می‌باشد که منجر به انتقال زنجیره شده است.

می‌یابد. در مقالات، نمونه مشابهی از این تحقیق که از نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G استفاده شده باشد، یافت نشد؛ ولی در مقالاتی که از این ژل در حوزه دارورسانی استفاده شده بود، ترکیب انواع دارو با ژل باعث افزایش زمان ژل شدن می‌شود. به‌طورکلی اضافه شدن هر ماده پلیمری به ژل، باعث افزایش زمان ژل شدن می‌گردد [۳۰-۳۵].

۳-۲- طیف‌سنج فروسرخ

طیف FTIR^1 مربوط به پلی‌انیلین و نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT در شکل (۲) نمایش داده شده است. پلی‌انیلین پنج پیک اصلی را در طول موج‌های 1480 ، 1597 ، 1275 ، 1125 و 760 cm^{-1} نشان داده است که با گزارش‌های محققین دیگر مطابقت خوبی دارد [۳۰-۳۴]. پیک‌های ظاهر شده در 1597 و 1480 cm^{-1} مربوط به پیوند C-N حلقه بنزنی و کینونی است؛ به‌طوری‌که پیک ظاهر شده در 1597 cm^{-1} مربوط به حلقه کینونی و پیک ظاهر شده در 1480 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزنی است. پیک ظاهر شده در 1275 و 1125 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند کششی C-N آمین‌های آروماتیک ثانویه و پیوند خمشی C-H آروماتیکی می‌باشد. پیک ظاهر شده در 1125 cm^{-1}



شکل ۲. طیف FTIR مربوط به الف) پلی‌انیلین و ب) PANi/c-MWNT

¹ Fourier Transform Infrared Spectrometer

شدت و موقعیت پیک‌های دیگر نیز در نانوکامپوزیت نسبت به پلی‌آنیلین خالص تغییر یافته است. به‌عنوان مثال شدت پیک در 1125 cm^{-1} افزایش و هم انتقال یافته است. این افزایش در شدت پیک شبیه-الکترونی، نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین پلی‌آنیلین و نانولوله کربنی، فرایند انتقال بار را تسهیل کرده و درجه عدم استقرار الکترونی مؤثر در زنجیره پلی‌آنیلین را افزایش داده است که در نهایت منجر به افزایش رسانش الکتریکی در PANi/c-MWNT شده است [۱۸]. این نتایج تطابق خوبی با نتایج رسانش الکترونی که در جلوتر بیان می‌شود، دارد.

۳-۳- هدایت الکتریکی نمونه

در این تحقیق ژل‌هایی با درصدهای وزنی مختلف (۱، ۳، ۵، ۷ و ۹ درصد وزنی) از PANi/c-MWNT، c-MWNT و PANi برای بررسی میزان هدایت‌پذیری، مورد مقایسه

جدول ۲. میزان هدایت الکتریک سلول‌های ناحیه‌های مختلف قلب [۳۲]

مرجع	رسانایی مؤثر ماکروسکوپی (عضله بطنی)					
	g _{IL}	g _{IT}	g _{eL}		G _{eT}	
Clerc, J. Physiol, 255:335	۰/۱۷	۰/۰۱۹	۰/۶۲		۰/۲۴	
Roberts et al., Circ Res, 44:701	۰/۲۸	۰/۰۲۶	۰/۲۲		۰/۱۳	
Roberts & Scher, Circ Res, 50:342	۰/۳۴	۰/۰۶۰	۰/۱۲		۰/۰۸۰	
	پارامترهای ماکروسکوپی بافت					
	σ _i (S/m)	σ _e (S/m)	f	a (μm)	b (μm)	G (μS)
Roth, AnnBiomed Eng, 16:609	۱	۱	۰/۷	۱۰۰	۱۰	۳
Neu & Krassowska, 1993	۰/۴	۲	۰/۸۵	۱۰۰	۷/۵	۰/۰۵

خواص مکانیکی و حساسیت دمایی نمونه GP7NC0 بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه GP7NC0 پس از قرار گرفتن در رئومتر و با بالا بردن دما، در دمای ۳۲ درجه سلسیوس ژل شد. ژلاتین موجود در این ژل سبب افزایش اتصالات هیدروژنی مابین زنجیره‌ای شده و زمینه را برای نزدیک شدن زنجیره‌های کیتوسان به هم و در نهایت به تشکیل ژل کمک می‌کند.

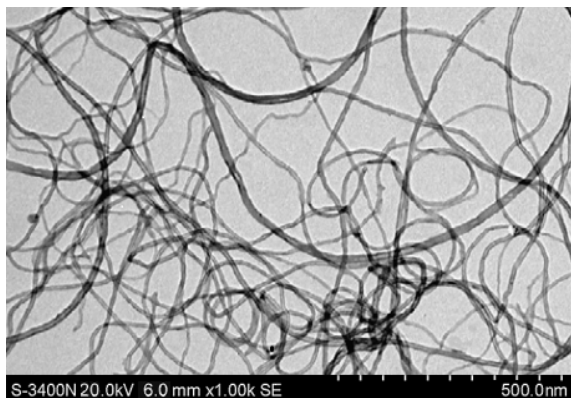
تغییرات مدول الاستیک G' و ویسکوز G'' برای ژل GP7NC7 نیز در شکل (۴) آورده شده است؛ در ابتدا G' و G'' مقادیر کوچک و ثابتی دارند و مدول ویسکوز تقریباً مقداری بیشتر از مدول الاستیک است. با افزایش دما در نقطه ژل شدن،

باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده در شکل (۳)، ساخت داربست با میزان ۷ درصد وزنی با ایجاد هدایت‌پذیری نزدیک به 0.7 S/cm ، شرایط را برای رشد و بازسازی سلول‌های قلبی فراهم آورد؛ در صورتی که استفاده از ۱۰ درصد وزنی از پلی‌آنیلین به‌تنهایی قادر به ایجاد این مقدار رسانایی نیست. در تحقیقی که توسط آنا و همکارانش صورت گرفت با اضافه نمودن ۲ درصد وزنی به حجمی به داربست تهیه‌شده از کیتوسان، توانستند هدایت‌پذیری نزدیک به 0.4 S/cm ایجاد کنند که در مقایسه با رسانایی نانوکامپوزیت تهیه شده بسیار کم است [۳۳ و ۳۴].

۳-۴- خواص رئولوژیکی نمونه‌ها

تجزیه و تحلیل توزیع نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G

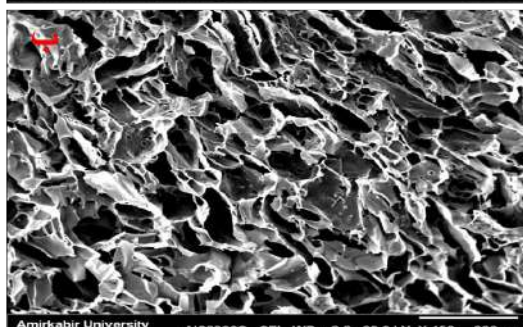
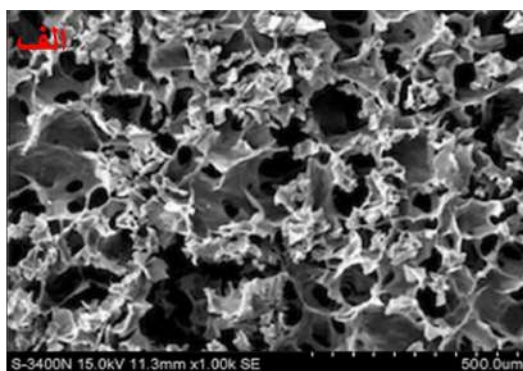
به وسیله SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، نانولوله‌ها در سراسر داربست به خوبی پخش شده‌اند.



شکل ۵. تصویر SEM از توزیع نانوکامپوزیت در هیدروژل کیتوسان/ژلاتین

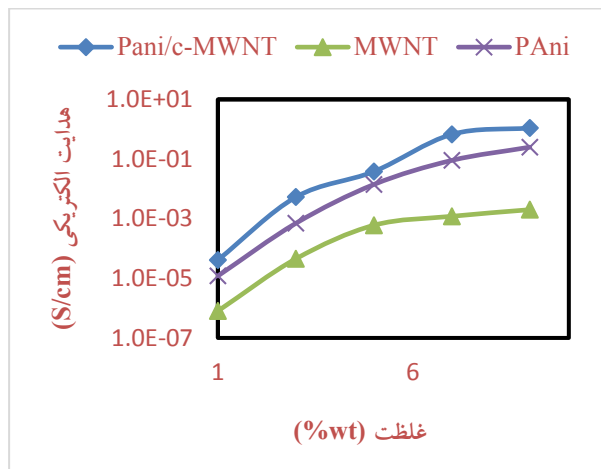
ساختار متخلخل داربست نمونه GP7NC7 به وسیله

تصویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM از سطح مقطع شکست داربست ساخته شده با ۷ درصد وزنی از نانوکامپوزیت در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود داربست دارای تخلخل با حفرات به هم متصل می‌باشد.

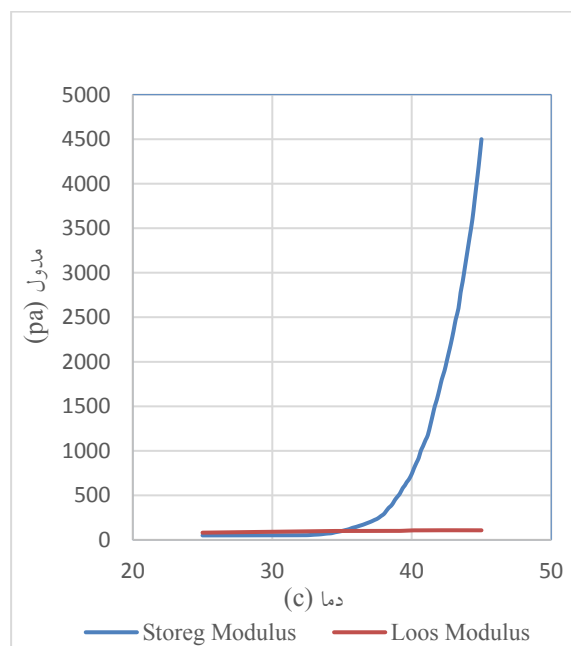


شکل ۶. تصاویر SEM از سطح مقطع شکسته داربست نمونه GP7NC7 (الف) بزرگنمایی ۵۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۳۰۰ میکرومتر

مدول الاستیک بیشتر از مدول ویسکوز شده و به‌طور تدریجی افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۳. هدایت الکتریکی PANi/c-MWNT و MWNT، PANi براساس غلظت C/G/GP-2NC



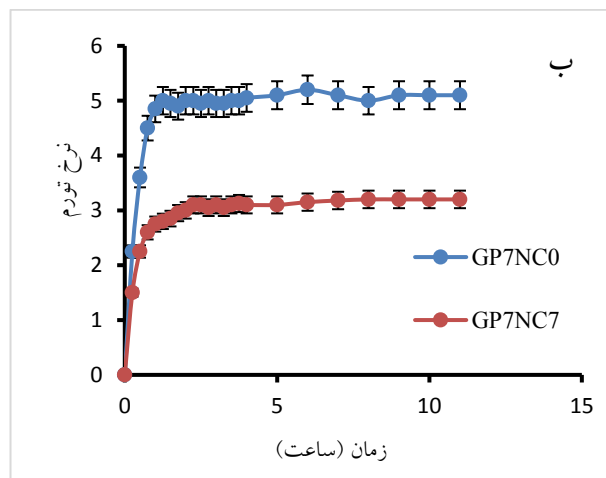
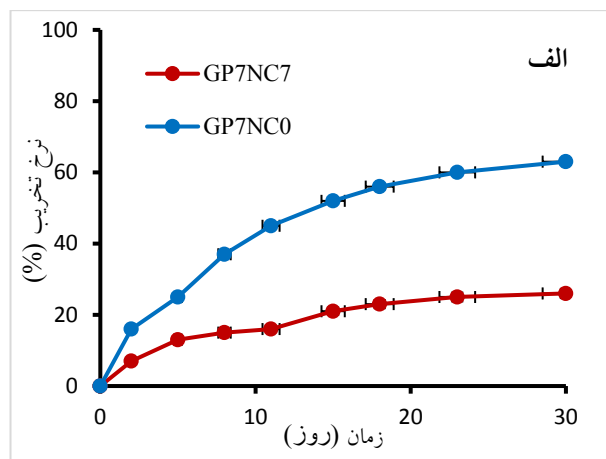
شکل ۴. تغییرات مدول برای نمونه GP7NC7 برحسب دما

تغییرات مدول الاستیک G' و ویسکوز G'' در دمای ثابت ۳۷ درجه سلسیوس با گذشت زمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که محلول‌ها پس از رسیدن به دمای اتاق و قرار گرفتن در رئومتر، به ترتیب در ۲۲۱ و ۳۳۵ ثانیه در دمای ۳۷ درجه سلسیوس ژل می‌شوند.

۳-۵- بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی

۳-۶- تخریب هیدروژل

همان‌طور که در شکل (۷-الف) مشاهده می‌شود نرخ تخریب داربست خالص نسبت به داربست رسانا سریع‌تر است؛ به‌طوری‌که بعد از گذشت ۴ هفته ۶۰ درصد آن تخریب شده است؛ این درحالی است که داربست رسانا نرخ تخریب‌پذیری کمتری دارد و با ۷ درصد وزنی از نانوکامپوزیت، تنها ۲۵ درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد که با سرعت قابل‌توجهی شروع شده است؛ به‌گونه‌ای‌که در هفته اول برای GP7NC7 و GP7NC0 به‌ترتیب ۱۳ و ۲۵ درصد کاهش وزن ثبت شده است. یانگ و همکارانش خواص زیست‌تخریب‌پذیری داربست تزریقی کیتوسان/ژلاتین را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که داربست طی حدود ۱۶ هفته به‌طور کامل تجزیه می‌شود؛ البته میزان تجزیه شدن به مقدار ژلاتین، درصد گلیسرول فسفات و کریستالیزه کیتوسان نیز بستگی دارد [۲۶].



شکل ۷. الف) زیست‌تخریب‌پذیری دو نمونه GP7NC0 و

GP7NC7. ب) رفتار جذب آب داربست‌های ساخته‌شده در محلول PBS در دمای ۳۷ درجه سلسیوس

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که اضافه کردن پلیمر رسانای PANi/c-MWNT/G باعث افزایش ماندگاری داربست رسانا در محلول PBS به مدت طولانی‌تری می‌شود. از نتایج بالا می‌توان استنباط کرد که اختلاط نانوکامپوزیت با ژل، پایداری زیستی هیدروژل را افزایش می‌دهد.

۳-۷- بررسی رفتار تورمی هیدروژل

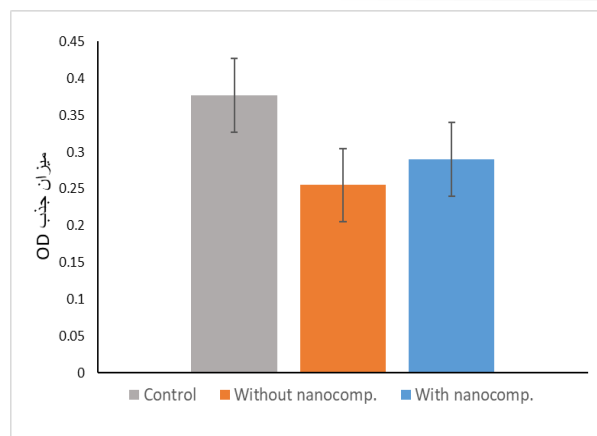
نتایج ظرفیت جذب آب داربست به‌عنوان معیار آبدوستی آن‌ها در شکل (۷-ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در دو نمونه GP7NC0 و GP7NC7 مشاهده می‌شود برای هر دو داربست، میزان جذب آب در ۲۰ دقیقه اول بسیار سریع است و بعد از آن میزان افزایش در ظرفیت جذب آب کاهش یافته است. تحقیقات پژوهشگران نشان داد که ظرفیت بالای جذب آب توسط کامپوزیت کیتوسان/ژلاتین ممکن است به‌دلیل ماهیت آبدوستی گروه‌های عاملی موجود در کیتوسان و ژلاتین باشد. همچنین علت کاهش جذب آب توسط نمونه حاوی نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G، ماهیت آب‌گریز PANi است [۱۸، ۳۴ و ۲۶].

۳-۸- آزمایش زیست‌سازگاری (MTT)

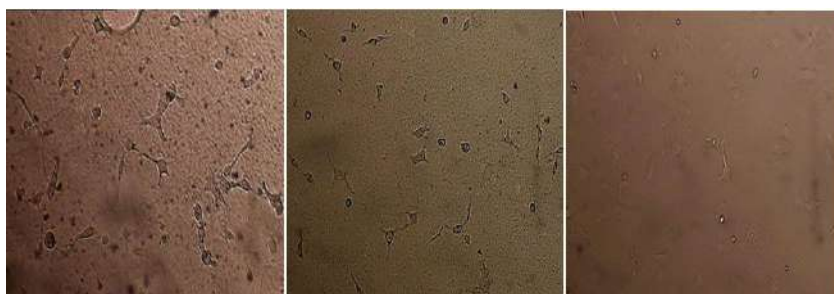
زیست‌سازگاری داربست تهیه‌شده از نمونه GP7NC7 و GP7NC0 با استفاده از آزمایش MTT در حالت برون‌تنی بعد از گذشت ۴ روز از کشت سلولی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۸) نشان داده شده است. هدف از انجام آزمایش MTT بررسی زیست‌سازگاری داربست رسانای ساخته‌شده (مناسب بودن آن‌ها برای کشت سلولی) بود. زیست‌سازگاری هیدروژل کیتوسان/ژلاتین در گزارش‌های دیگران با استفاده از سلول‌های مختلف به اثبات رسیده است. در این مطالعه زیست‌سازگاری داربست کیتوسان/ژلاتین حاوی نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی زیست‌سازگاری نمونه در شکل (۸)، دانسته نوری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ستون آبی نشان‌دهنده کشت بر روی هیدروژل کیتوسان/ژلاتین حاوی نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G، ستون قرمز نشان‌دهنده کشت بر روی هیدروژل کیتوسان/ژلاتین و ستون خاکستری نشان‌دهنده محیط کشت تنهاست.

۳-۹- چسبندگی سلولی

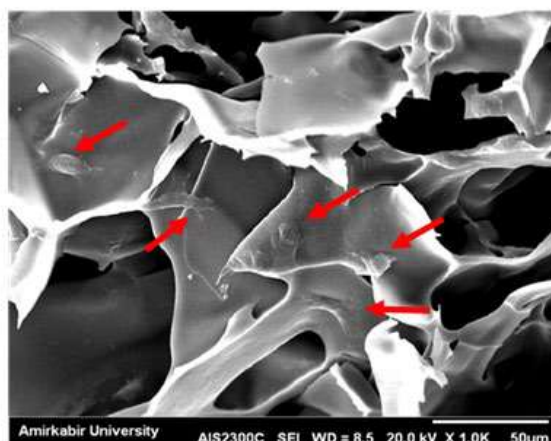
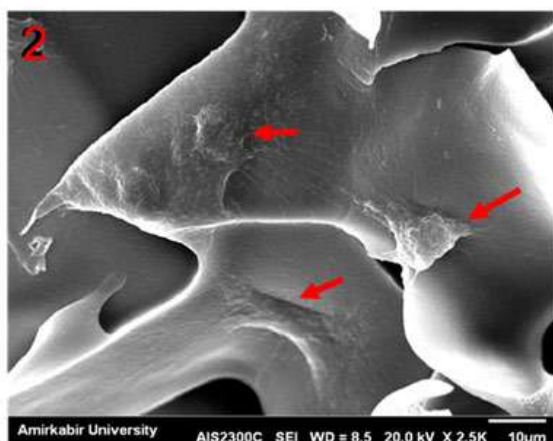
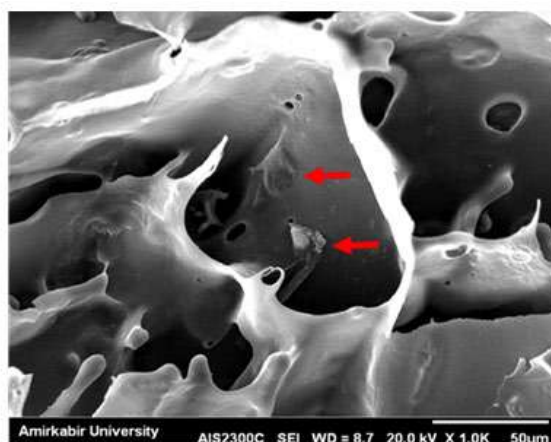
جهت بررسی ریخت‌شناسی سلول‌ها و همچنین اثبات چسبندگی آن‌ها به سطح داربست‌های آماده‌شده، از میکروسکوپ نوری (شکل ۹) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۱۰) استفاده شد [۳۶]. نتایج حاصل از آزمون چسبندگی در شکل (۱۰) مؤید این مطلب است که سامانه از چسبندگی، تکثیر و رشد سلولی حمایت می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که سلول‌ها به‌خوبی بر روی داربست قرار گرفته‌اند و چسبندگی و ریخت‌شناسی مناسب را با حالت کنترل داشته‌اند.



شکل ۸. بررسی زیست‌سازگاری سه نمونه داربست



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌های حاوی سلول



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح داربست‌ها (نمونه ۱: GP7NC0 با دو بزرگنمایی ۱۰ و ۵۰ میکرومتر
نمونه ۲: GP7NC7 با بزرگنمایی ۱۰ و ۵۰ میکرومتر)

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق هیدروژل حساس به دمای تزریقی متشکل از کیتوسان و ژلاتین با نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT/G ترکیب شد و برای استفاده در ناحیه ضربان ساز قلب، مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق علاوه بر هدایت الکتریکی، زمان ژل شدن نیز بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی نانوکامپوزیت PANi/c-MWNT نشان داد که این نانوکامپوزیت به عنوان ایجادکننده جریان های الکتریکی رسانایی، می تواند مسیر نوینی را جهت استفاده در حوزه بافت قلبی ایجاد کند. در این تحقیق از کیتوسان و ژلاتین برای ساخت داربست هیدروژلی، به علت ویژگی های مناسب این دو پلیمر و کاربرد گسترده در مهندسی پزشکی، استفاده شد.

فعل و انفعالات الکترواستاتیکی کیتوسان، ژلاتین و گلیسرول فسفات، همچنین برهم کنش های آب گریزی و پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های کیتوسان، بر روی رفتار هیدروژل حساس به دما تأثیر می گذارد. از آنجایی که زمان ژل شدن یک هیدروژل تزریقی حساس به دما، یکی از مشخصه های مهم به حساب می آید، در این تحقیق این زمان مورد بررسی قرار گرفت. ژلاتین به علت ویژگی های ساختاری خود باعث افزایش استحکام و الاستیسیته داربست می شود. همچنین اضافه شدن ژل ژلاتین باعث کاهش زمان ژل شدن هیدروژل می شود. طبق بررسی های انجام شده زمان مناسب برای ژل شدن بعد از تزریق در ناحیه مورد نظر، ۳ دقیقه زمان بهینه برای ژل شدن می باشد. با اضافه شدن نانوکامپوزیت به هیدروژل، به علت برهم کنش بین نانوکامپوزیت و ژل، زمان ژل شدن افزایش می یابد. بررسی ها و نتایج نشان داد که با افزودن ۷ درصد وزنی به حجمی از گلیسرول فسفات می توان ژلی با زمان ژل شدن ۳ دقیقه ایجاد کرد. به طور کلی این هیدروژل به علت تزریقی بودن استفاده آسان آن را فراهم می کند و نیازی به جراحی نیست. هیدروژل تزریقی حساس به دمای رسانا می تواند در مواردی مثل انفارکتوس قلبی و یا برای بافت های عصبی و دیگر کاربردهای مهندسی بافت مورد استفاده قرار گیرد.

از آنجایی که این هیدروژل حساس به دمای تزریقی برای اولین بار مورد بررسی و تحقیق گرفته است، پیشنهاد می شود، داربست ساخته شده در حضور سلول های ضربان ساز قلب مورد بررسی قرار گیرد. همچنین از این هیدروژل تزریقی رسانا برای

سلول های عصبی استفاده شود و روش تحریک الکتریکی به داربست رسانا ادغام گردد.

۵- سپاسگزاری

مطالعات انجام شده، در قالب پایان نامه کارشناسی ارشد، توسط پژوهشگران تهیه شد. از کلیه افراد مرتبط با این کار در دانشگاه تهران، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Peng, Z., Shen, Y., "Study on biological safety of polyvinyl alcohol/collagen hydrogel as tissue substitute (I)", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 50, No. 3, (2011), 245-250. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.531438>
- Meyer, U., Handschel, J., Wiesmann, H. P., Meyer, T. eds., *Fundamentals of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 1, Springer Berlin, Heidelberg, (2009). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77755-7>
- Martins, M., Eng, G., Caridade, S. G., "Electrically conductive chitosan/carbon scaffolds for cardiac tissue engineering", *Biomacromolecules*, Vol. 15, No. 2, (2014), 635-643. <https://doi.org/10.1021/bm401679q>
- Huang, N. F., Yu, J., Sievers, R., Li, S., Lee, R. J., "Injectable biopolymers enhance angiogenesis after myocardial infarction", *Tissue Engineering*, Vol. 11, No. 11-12, (2005), 1860-1866. <https://doi.org/10.1089/ten.2005.11.1860>
- Crowder, S. W., Liang, Y., Rath, R., Park, A. M., Maltais, S., Pintauro, P. N., Hofmeister, W., Lim, C. C., Wang, X., Sung, H. J., "Poly (ϵ -caprolactone)-carbon nanotube composite scaffolds for enhanced cardiac differentiation of human mesenchymal stem cells", *Nanomedicine*, Vol. 8, No. 11, (2013), 1763-1776. <https://doi.org/10.2217/nnm.12.204>
- Baheiraei, N., Yeganeh, H., Ai, J., Gharibi, R., Ebrahimi-Barough, S., Azami, M., Vahdat, S., Baharvand, H., "Preparation of a porous conductive scaffold from aniline pentamer-modified polyurethane/PCL blend for cardiac tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, Vol. 103, No. 10, (2015), 3179-3187. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35447>
- Spinks, G. M., Shin, S. R., Wallace, G. G., Whitten, P. G., Kim, I. Y., Kim, S. I., Kim, S. J., "A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 121, No. 2, (2007), 616-621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.103>
- Jiang, Q., Fu, G., Xie, D., Jiang, S., Chen, Z., Huang, B., Zhao, Y., "Preparation of carbon nanotube/polyaniline nanofiber by electrospinning", *Procedia Engineering*, Vol. 27, (2012), 72-76. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.426>
- Ding, L., Li, Q., Zhou, D., Cui, H., An, H., Zhai, J., "Modification of glassy carbon electrode with polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite: Application to electro-reduction of bromate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 668, (2012), 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.12.018>
- Blanchet, G. B., Fincher, C. R., Gao, F., "Polyaniline nanotube composites: A high-resolution printable conductor". *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 8, (2003), 1290-1292. <https://doi.org/10.1063/1.1553991>
- Kondawar, S. B., Deshpande, M. D., Agrawal, S. P., "Transport properties of conductive polyaniline nanocomposites based on carbon nanotubes", *International Journal of Composite Materials*, Vol. 2, No. 3, (2012), 32-36. <https://doi.org/10.5923/j.comaterials.20120203.03>
- Jeevananda, T., Kim, N. H., Heo, S. B., Lee, J. H., "Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 19, No. 12, (2008), 1754-1762. <https://doi.org/10.1002/pat.1191>

- pulposus regeneration: An in vitro study", *Tissue Engineering, Part A*, Vol. 16, No. 2, (2010), 695-703. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2009.0229>
25. Cheng, Y. H., Yang, S. H., Lin, F. H., "Thermosensitive chitosan-gelatin-glycerol phosphate hydrogel as a controlled release system of ferulic acid for nucleus pulposus regeneration", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 29, (2011), 6953-6961. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.03.065>
26. Yang, K. C., Wu, C. C., Cheng, Y. H., Kuo, T. F., Lin, F. H., "Chitosan/gelatin hydrogel prolonged the function of insulinoma/agarose microspheres in vivo during xenogenic transplantation. in transplantation proceedings", *Elsevier*, Vol. 40, No. 10, (2008), 3623-3626. <https://doi.org/10.1016/j.transproceed.2008.06.092>
27. Haider, S., Park, S. Y., Saeed, K., Farmer, B. L., "Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized onto multi-walled carbon nanotubes", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 124, No. 2, (2007), 517-528. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.024>
28. Dizaji, B. F., Azerbaijan, M. H., Sheisi, N., Goleij, P., Mirmajidi, T., Chogan, F., Irani, M., Sharafian, F., "Synthesis of PLGA/chitosan/zeolites and PLGA/chitosan/metal organic frameworks nanofibers for targeted delivery of Paclitaxel toward prostate cancer cells death", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 164, (2020), 1461-1474. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.228>
29. Saladin, K. S., Miller, L., *Anatomy & Physiology*, New York, WCB/McGraw-Hill, (1998), 1248.
30. Kempe, S., Metz, H., Bastrop, M., Hvilsom, A., Contri, R. V., Mäder, K., "Characterization of thermosensitive chitosan-based hydrogels by rheology and electron paramagnetic resonance spectroscopy", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 68, No. 1, (2008), 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.05.020>
31. Zhao, Q. S., Ji, Q. X., Xing, K., Li, X. Y., Liu, C. S., Chen, X. G., "Preparation and characteristics of novel porous hydrogel films based on chitosan and glycerophosphate", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76, No. 3, (2009), 410-416. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.020>
32. Roth, B. J., "The electrical conductivity of tissues", *The Biomedical Engineering Handbook*, Second Edition., 2 Volume Set, edited by Bronzino, J. D., Boca Raton, CRC Press, (2000).
33. Fathinejad, J. H., Javidfar, M. R., "Study on effect of aluminum nitrate on conductivity properties of hydrogel nanocomposite based on acrylic acid/CNTs", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 2, (2018), 57-61. <https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91467>
34. Malekimusavi, H., Ghaemi, A., Masoudi, G., Chogan, F., Rashedi, H., Yazdian, F., Omid, M., Javadi, S., Haghirsadat, B. F., Teimouri, M., Faal Hamedani, N., "Graphene oxide-l-arginine nanogel: A pH-sensitive fluorouracil nanocarrier", *Biotechnology and Applied Biochemistry*, Vol. 66, No. 5, (2019), 772-780. <https://doi.org/10.1002/bab.1768>
35. Cheng, Y. H., Hung, K. H., Tsai, T. H., Lee, C. J., Ku, R. Y., Chiu, A. W. H., Chiou, S. H., Liu, C. J. L., "Sustained delivery of latanoprost by thermosensitive chitosan-gelatin-based hydrogel for controlling ocular hypertension", *Acta Biomaterialia*, Vol. 10, No. 10, (2014), 4360-4366. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.05.031>
36. Manafi, S., Mirjalili, F., Joughehdoust, S., "Synthesis of FAp, Forsterite, and FAp/Forsterite nanocomposites by sol-gel method", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 2, (2020), 35-42. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.109549>
13. Zhang, X., Zhang, J., Liu, Z., "Tubular composite of doped polyaniline with multi-walled carbon nanotubes", *Applied Physics A*, Vol. 80, No. 8, (2005), 1813-1817. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2491-z>
14. Chogan, F., Mirmajidi, T., Rezayan, A. H., Sharifi, A. M., Ghahary, A., Nourmohammadi, J., Kamali, A., Rahaie, M., "Design, fabrication, and optimization of a dual function three-layer scaffold for controlled release of metformin hydrochloride to alleviate fibrosis and accelerate wound healing", *Acta Biomaterialia*, Vol. 113, (2020), 144-163. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.031>
15. Mirmajidi, T., Chogan, F., Rezayan, A. H., Sharifi, A. M., "In vitro and in vivo evaluation of a nanofiber wound dressing loaded with melatonin", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 596, (2021), 120213. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120213>
16. Basiri, Z., Rezayan, A. H., Akbari, B., Aghdam, R. M., Tafti, H. A., "Developing new synthetic biomimetic nanocomposite adhesives: Synthesis and evaluation of bond strength and solubilization", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 127, (2018), 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.004>
17. Abbasizadeh, N., Rezayan, A. H., Nourmohammadi, J., Kazemzadeh-Narbat, M., "HHC-36 antimicrobial peptide loading on silk fibroin (SF)/hydroxyapatite (HA) nanofibrouscoated titanium for the enhancement of osteoblast and bactericidal functions", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Vol. 69, No. 10, (2019), 629-639. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1596913>
18. Oroojalian, F., Jahanafrooz, Z., Chogan, F., Rezayan, A. H., Malekzade, E., Rezaei, S. J. T., Nabid, M. R., Sahebkar, A., "Synthesis and evaluation of injectable thermosensitive pentablock copolymer hydrogel (PNIPAAm-PCL-PEG-PCL-PNIPAAm) and star-shaped poly (CL- CO- LA)-b-PEG for wound healing applications", *Journal of Cellular Biochemistry*, Vol. 120, No. 10, (2019), 17194-17207. <https://doi.org/10.1002/jcb.28980>
19. Farboudi, A., Mahboobnia, K., Chogan, F., Karimi, M., Askari, A., Banihashem, S., Davaran, S., Irani, M., "UiO-66 metal organic framework nanoparti- cles loaded carboxymethyl chitosan/poly ethylene oxide/polyurethane core- shell nano fibers for controlled release of doxorubicin and folic acid", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 150, (2020), 178-188, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.067>
20. Singh, C., Srivastava, S., Ali, M. A., Gupta, T. K., Sumana, G., Srivastava, A., Mathur, R. B., Malhotra, B. D., "Carboxylated multiwalled carbon nanotubes based biosensor for aflatoxin detection", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 185, (2013), 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.040>
21. Kar, P., Choudhury, A., "Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 183, (2013), 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.093>
22. Wu, T. M., Lin, Y. W., Liao, C. S., "Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites", *Carbon*, Vol. 43, No. 4, (2005), 734-740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.043>
23. Wu, J., Su, Z. G., Ma, G. H., "A thermo-and pH-sensitive hydrogel composed of quaternized chitosan/glycerophosphate", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 315, No. 1-2, (2006), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.01.045>
24. Cheng, Y. H., Yang, S. H., Su, W. Y., Chen, Y. C., Yang, K. C., Cheng, W. T. K., Wu, S. C., Lin, F. H., "Thermosensitive chitosan-gelatin-glycerol phosphate hydrogels as a cell carrier for nucleus

CONTENTS

Synthesis and Characterization of Alpha-Tricalcium Phosphate and Its Single-Component Cement	1-12
Rahim Jahandideh, AliAsghar Behnamghader, Saeed Hesaraki	
Investigation of Glass Preparation using Processed Nepheline Syenite from Kaleybar, Iran	13-26
Aida Faeghinia	
Flexible Multicomponent Nanocomposite Cover for Efficient Absorption of Electromagnetic Waves	27-43
Ali Rashidi, Gholamreza Kiani, Ayub Karimzad Ghavidel, Mahsa Mahdavinia	
Chemical Deposition of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Stainless-Steel Mesh Substrate for Supercapacitor Application	45-56
Farnoush Farahani, Alireza Fazlali, Mehdi Kazazi	
Fabrication and Characterization of Gelatin/Chitosan/Zinc Oxide Nanocomposite Hydrogels Intended for Biomedical Applications	57-69
Shadi Moshayedi, Hossein Sarpoolaky, Alireza Khavandi	
Injectable Thermosensitive Hydrogel (Chitosan/Gelatin/β-Glycerol Phosphate) Reinforced with Polyaniline/Carboxylated Carbon Nanotube/Gelatin Containing Stem Cells for Cardiac Tissue Engineering	71-87
Maryam Kazemi, Faraz Chogan, Ali Hossein Rezayan, Rouhollah Mehdinavaz Aghdam, Seyed Hossein Ahmadi Tafti	

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar
Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran,
Tehran, Iran, 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. 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 and 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 *Journal of 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)

- | | |
|---|--------------|
| Synthesis and Characterization of Alpha-Tricalcium Phosphate and Its Single-Component Cement | 1-12 |
| Rahim Jahandideh, AliAsghar Behnamghader, Saeed Hesarak | |
| Investigation of Glass Preparation using Processed Nepheline Syenite from Kaleybar, Iran | 13-26 |
| Aida Faeghinia | |
| Flexible Multicomponent Nanocomposite Cover for Efficient Absorption of Electromagnetic Waves | 27-43 |
| Ali Rashidi, Gholamreza Kiani, Ayub Karimzad Ghavidel, Mahsa Mahdavinia | |
| Chemical Deposition of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Stainless-Steel Mesh Substrate for Supercapacitor Application | 45-56 |
| Farnoush Farahani, Alireza Fazlali, Mehdi Kazazi | |
| Fabrication and Characterization of Gelatin/Chitosan/Zinc Oxide Nanocomposite Hydrogels Intended for Biomedical Applications | 57-69 |
| Shadi Moshayedi, Hossein Sarpoolaky, Alireza Khavandi | |
| Injectable Thermosensitive Hydrogel (Chitosan/Gelatin/β-Glycerol Phosphate) Reinforced with Polyaniline/Carboxylated Carbon Nanotube/Gelatin Containing Stem Cells for Cardiac Tissue Engineering | 71-87 |
| Maryam Kazemi, Faraz Chogan, Ali Hossein Rezayan, Rouhollah Mehdinavaz Aghdam, Seyed Hossein Ahmadi Tafti | |