



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

دوره ۱۲، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

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

- ۱-۱۱ اثر pH و کلسیناسیون بر عبور اپتیکی سرامیک های آلومینایی SPS شده
معصومه شهریار کله مسیحی، محمدرضا لقمان استرکی، حجت اله منصوری، حسین جمالی، مهران سرداریان
- ۱۳-۲۸ طراحی یک سامانه دارورسان مبتنی بر گرافن اکسید پیوندخورده با پلیمر برای کورکومین: بهینه سازی با RSM و مطالعه سمیت سلولی
الهام دانش مغانلو، مهساسادات میرعلینقی، الهام منیری
- ۲۹-۳۸ بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جداسازی فلزات سنگین سرب، آرسنیک و کادمیم از پساب با استفاده از سیستم های دوفازی آبی
محمدرضا رحیمی پور، افشین همتا
- ۳۹-۵۴ تأثیر افزودن عامل شبکه ای کننده گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان در خواص داربست های ژلاتین/کیتوسان تهیه شده به روش خشکاندن انجمادی و معرفی شرایط بهینه شبکه ای کردن داربست های کیتوسان/ژلاتین برای کاربردهای مهندسی بافت استخوان
فاطمه بناقتی زاده، علی زمانیان
- ۵۵-۷۳ بررسی تأثیر متغیرهای تفجوشی بر ریزساختار و چگالی الیاف PZT تهیه شده با فرایند اکستروژن
راضیه حیاتی، ایمان فریدون پور، رضا فدایی
- ۷۵-۹۰ سنتز پیش ماده هیدرووکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ و مدل سازی اثر pH بر سرعت جوانه زنی ذرات
سولماز امیرشکاری، رضا ریاحی فر، بابک رئیسی، مازیار صهبا یغمایی

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته

مدیر مسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سر دبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

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

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

صفحه آرا

فاطمه حاجی زاده

گروه اجرایی

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

رد مسئولیت

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

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

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

شماره تماس: ۰۹-۳۶۲۸۰۰۴۰ (۰۲۶) داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶(۰۲۶)۳۶۲۰۱۸۸۸

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۱ اثر pH و کلسیناسیون بر عبور اپتیکی سرامیک‌های آلومینایی SPS شده
معصومه شهریاری کله مسیحی، محمدرضا لقمان استرکی، حجت‌اله منصوری، حسین جمالی، مهران سرداریان
- ۱۳-۲۸ طراحی یک سامانه دارورسان مبتنی بر گرافن اکسید پیوندخورده با پلیمر برای کورکومین: بهینه‌سازی با RSM و مطالعه سمیت سلولی
الهام دانش‌مغانلو، مهساسادات میرعلینقی، الهام منیری
- ۲۹-۳۸ بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جداسازی فلزات سنگین سرب، آرسنیک و کادمیم از پساب با استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی
محمدرضا رحیمی‌پور، افشین همتا
- ۳۹-۵۴ تأثیر افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان در خواص داربست‌های ژلاتین/کیتوسان تهیه‌شده به روش خشکاندن انجمادی و معرفی شرایط بهینه شبکه‌ای کردن داربست‌های کیتوسان/ژلاتین برای کاربردهای مهندسی بافت
استخوان فاطمه بنافقی‌زاده، علی زمانیان
- ۵۵-۷۳ بررسی تأثیر متغیرهای تف‌جوشی بر ریزساختار و چگالی الیاف PZT تهیه شده با فرایند اکستروژن
راضیه حیاتی، ایمان فریدون‌پور، رضا فدایی
- ۷۵-۹۰ سنتز پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ و مدل‌سازی اثر pH بر سرعت جوانه‌زنی ذرات
سولماز امیرشکاری، رضا ریاحی‌فر، بابک رئیسی، مازیار صهبا یغمایی



Original Research Article - Extended Abstract

The Effect of pH and Calcination on the Optical Transmittance of SPS Alumina Ceramics

Masoumeh Shahriari Kallemasihi¹, Mohammad Reza Loghman Estarki^{2*}, Hojjatollah Mansouri³, Hossein Jamali³, Mehran Sardarian⁴¹ Ph. D. Student, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Isfahan, Iran⁴ Ph. D., EBAD Company, Iranian Research Organization for Science Technology (IROST), Tehran, Iran*Corresponding Author's Email: mrleestarki@mut-es.ac.ir (M. R. Loghman Estarki)**Paper History:**

Received: 2023-01-07

Revised in revised form: 2023-03-01

Scientific Accepted: 2023-03-14

Keywords:Alumina,
Chemical Deposition,
Transparency,
Transmission,
Sintering Aid

Abstract In this research, transparent alumina ceramic was synthesized through the Spark Plasma Sintering (SPS) process. In this respect, its chemical deposition in the presence of Magnesium Nitrate and Lanthanum Nitrate, as the sintering agents, was surveyed. For this purpose, two types of alpha alumina powders (200 and 1000 nm) were used to prepare samples containing 100 ppm Magnesium Oxide and 100 ppm Lanthanum Oxide. In the chemical deposition process, the pH factors were compared, and the absence of powder calcination was investigated. In order to evaluate the phases, the samples were compared before and after SPS using X-Ray Diffraction (XRD) analysis, and deliberation of the microstructure was done using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis. Further, SPS was performed at 1500 °C at the rate of 50 °C/min under the pressure of 70 MPa for 15 min. The results of the IR transmittance test showed that the pH was adjusted and calcination was performed in 65 % of the 200-nm sample. EDS-Line analysis was then done to determine the mechanism of the sintering aids. The obtained results revealed the placement of Lanthanum oxide along the Alumina grain boundaries and the exclusion of the growth of Alumina grains during the sintering process while Magnesium oxide formed a spinel lattice to increase the density of alpha Alumina. Of note, pH adjustment and calcination reaction had significant effects on the enhanced transparency of the samples produced through the chemical deposition process.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265>URL: https://www.jamt.ir/article_168519.html**1. INTRODUCTION**

Fabrication of transparent ceramics has significantly drawn researchers' attention in recent years. According to a study by Abbas Zadeh, in case Al_2O_3 nanopowder was used with MgO and La_2O_3 as the sintering aides, increasing the percent of MgO from 0.1 up to 0.15 wt % led to the formation of the secondary phases that degraded the transparency of the samples. He further observed that introduction of La_2O_3 sintering aid would enhance the light transmission of the sample up to 60 % [1]. The introduction of magnesium oxide, lanthanum oxide, yttrium oxide, zirconium oxide, and other rare earth elements, as the sintering aides, to the Alumina powder via different methods (e.g., mechanical alloying, chemical deposition, etc.) enhanced the light transmission. Alumina transparency can be greatly improved by reducing the light scattering points, such as grain boundaries, cavities, and pores [2]. Upon increasing the content of magnesium oxide, the probability of the formation of the secondary spinel phases within the grains will increase, and this defect tends to scatter the light, thereby reducing the transparency of alumina ceramic. Increasing the percent of lanthanum oxide, however, helps obtain alumina with

nonporous grains and a fine and compact structure. In the presence of the magnesium oxide, movements along the grain boundaries are limited by the spinel phase. In case the sintering temperature rises above 1700 °C, magnesium oxide is evaporated and consequently, emission of the magnesium oxide vapour from the sample surface results in inconsistent particle growth, thus lowering the light transmutation. The particle size decreases by adding lanthanum oxide [3]. The lanthanum oxide stabilizes the alumina grain boundary due to the large difference in the atomic radius. It should be noted that this stabilization is achieved upon complete placement of the lanthanum oxide along the alumina grain boundary. Lanthanum oxide tends to slow down the movements along the alumina grain boundaries so that the pores will no longer remain within the alumina grains. In fact, when the boundary movement rate equals the pore movement rate, the pores will remain within the grain boundaries where they join one another and then disappear.

2. MATERIALS AND METHODS

Commercial-grade 200-nm alpha alumina powder (purity: 99.99 %, a product of US-nano Company,

Please cite this article as: Shahriari Kallemasihi, M., Loghman Estarki, M. R., Mansouri, H., Jamali, H., Sardarian, M., "The effect of pH and calcination on the optical transmittance of SPS Alumina ceramics", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 1-11. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265>).



average particle size: 200-300 nm, specific surface area: 12.8 m²/g) and 1000-nm alpha alumina powder (purity: 99.99 %, a product of US-nano Company, average particle size: 800-1000 nm, specific surface area: 8.9 m²/g) as well as the sintering alides of magnesium nitrate and lanthanum nitrate with the purity of 99.99 % were procured from Sigma Aldrich Company. Phase characterization of the alumina powders was done using a Philips XRD apparatus operating in CuK α mode at 40 kV. As the sintering aids, 100 ppm of magnesium nitrate and lanthanum nitrate were completely dissolved in deionized water, and the effects of pH adjustment on the transparency of the 200-nm alpha alumina sample were investigated. In order to precipitate the magnesium nitrate and lanthanum nitrate in the form of La (OH)₃ and Mg (OH)₂, the pH was adjusted to 9.5. The effect of calcination on the produced 200-nm powder was also evaluated. In general, calcination was done at 800 °C for a period of 120 min to release NO₃ gases and convert the hydroxide of the sintering aid metals into the corresponding metallic oxides. Sintering was also performed at 1500 °C through the SPS 6010 at the heating rate of 50 °C/min within the holding time of 15 min under the pressure of 70 MPa. During the

preparation of a disk of 2 cm in diameter, they were polished and subjected to IR light transmittance test by means of a Lumex InfraLUM FT-08 FTIR spectrometer. EDS-Line analysis was further performed to determine the mechanism of the sintering agent.

3. RESULTS AND DISCUSSION

PH Adjustment leads to the precipitation of magnesium nitrate and lanthanum nitrate salts (Mg (OH)₂ and La (OH)₃, respectively), and calcination before SPS releases NO₃ gases and converts hydroxide of the sintering aid metals into the corresponding metallic oxides, which itself affects the sample transparency. Figure 1 demonstrates the effect of this process on the IR transmittance. Through pH adjustment, the IR transmittance of 65 % at the wavenumber of 1500 1/cm was achieved while the corresponding figure was 60 % when no pH adjustment was applied. This indicates an enhancement in the IR transmittance with pH adjustment. Moreover, at the wavenumber of 1500 1/cm, elimination of the calcination stage reduced the IR transmittance.

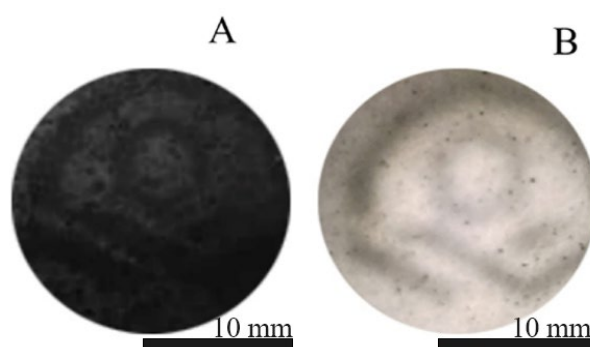


Figure 1. Images of the 200-nm alpha alumina samples upon sintering at 1500 °C: (A) without pH adjustment, and (B) with pH adjustment, on solutions containing the sintering agent salts

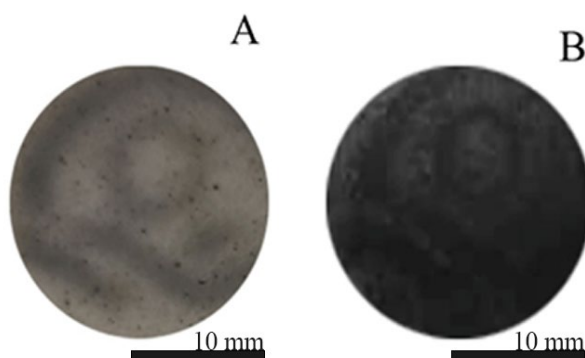


Figure 2. Images of the 200-nm alpha alumina samples upon sintering at 1500 °C: (A) with pH adjustment and calcination and (B) without pH adjustment and without calcination in solutions containing the sintering aid salts

4. CONCLUSION

The IR light transmittance depends on the sintering temperature and time. In the case of the 1000-nm sample, excessive particle growth led to an IR transmittance of only 5 % (which is pretty insignificant) at the wavenumber of 1550 1/cm. On the contrary, in the 200-nm sample, the limited presence of pores and

particle growth upon sintering resulted in an IR light transmittance of 65 % at the same wavenumber of 1500 1/cm.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of this article would like to appreciate Dr Mohammad Reza Loghman Astaraki for facilitating the

receipt of the Labsnet Grant from the Iran Nanotechnology Innovation Council.

REFERENCES

1. Abbaszadeh, H., Rahmani, A., Asghari, Z., "Preparation of translucent ceramic from Al_2O_3 nanopowder by pressureless sintering method", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, Vol. 2, No. 1, (2013), 17-23. <https://civilica.com/doc/1206444>
2. Parikh, P. B., "Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. 54, No. 5, (1995), 179-184. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1995.10804716>
3. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G. E., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B., "Transparent ceramics: Processing, materials and applications", *Progress In Solid State Chemistry*, Vol. 41, No. 1-2, (2013), 20-54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
4. Stuer, M., Zhao, Z., Aschauer, U., Bowen, P., "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 6, (2010), 1335-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.001>



مقاله کامل پژوهشی

اثر pH و کلسیناسیون بر عبور اپتیکی سرامیک‌های آلومینایی SPS شده

معصومه شهریار کله مسیحی^۱، محمدرضا لقمان استرکی^{۲*}، حجت‌اله منصوری^۳، حسین جمالی^۳، مهران سرداریان^۴^۱ دانشجوی دکتری، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران^۲ دانشیار، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران^۳ استادیار، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران^۴ دکتری، شرکت گسترش کاربرد باریکه الکترون، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۰/۱۷

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۳

کلیدواژه‌ها:

آلومینا،

رسوب شیمیایی،

شفاف،

عبور،

کمک‌تف‌جوش

چکیده در این پژوهش، سرامیک آلومینای شفاف با فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما (SPS) تولید شد. در این راستا، در تحقیق حاضر، فرایند تولید این سرامیک‌ها با استفاده از روش رسوب شیمیایی در حضور کمک‌تف-جوش‌های نیتراژ منیزیم و نیتراژ لاتانیوم و با استفاده از پودر آلفا-آلومینا با اندازه ذرات (۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر) انجام شد. دوغاب حاصل از پودر آلومینا، نیتراژ منیزیم و نیتراژ لاتانیوم، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد و کلسیناسیون در ۸۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. به این منظور، سوسپانسیون از نانوذرات آلومینا با ۱۰۰ ppm اکسید منیزیم و ۱۰۰ ppm اکسید لاتانیوم با استفاده از نمک‌های نیتراژ منیزیم و نیتراژ لاتانیوم تولید شدند. به منظور ارزیابی خواص ساختاری و ریزساختاری پودرهای تولیدشده، بر روی نمونه‌ها آزمونهای پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام شد. تف‌جوشی در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، مدت‌زمان نگهداری ۱۵ دقیقه و فشار ۷۰ مگاپاسکال انجام شد. آزمون عبور نور مادون قرمز نشان داد که در حضور کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای منیزیم و لاتانیوم، عبور نور در نمونه ۲۰۰ نانومتر، ۶۵ درصد حاصل شد. نمونه ۱۰۰۰ نانومتر SPS شده، از شفافیت بسیار کمی برخوردار شد و دانسیته بالک این نمونه ۹۶ درصد دانسیته تئوری آلفا-آلومینا را شامل شد. از سوی دیگر، حضور کمک‌تف‌جوش‌ها به واسطه افزایش چگالی نمونه‌ها و نیز جلوگیری از رشد دانه در مرحله تف‌جوشی سبب ایجاد شفافیت در سرامیک تولیدی شد. به منظور تعیین سازوکار کمک‌تف-جوش‌ها آنالیز EDS-Line انجام شد و نشان داد که اکسید لاتانیوم در مرز دانه‌های آلومینا قرار گرفته و از رشد دانه آلومینا در طی تف‌جوشی ممانعت کرده است و اکسید منیزیم با تشکیل شبکه اسپینل افزایش چگالی آلفا-آلومینا را در پی داشته است و همین سازوکار منجر به شفافیت در نمونه‌ها شده است. همچنین، تنظیم pH و عملیات کلسیناسیون در روش رسوب شیمیایی منجر به افزایش عبور نور مادون قرمز از ۶۰ به ۶۵ درصد در عدد موجی ۱۵۵۰ cm⁻¹ شده است.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.380195.1265> URL: https://www.jamt.ir/article_168519.html

۱- مقدمه

منیزیم (MgO) و لاتانیوم (La₂O₃) نشان داد که افزایش اکسید منیزیم از ۰/۱ به ۰/۱۵ درصد وزنی منجر به تشکیل فازهای ثانویه درون دانه‌های ریزساختار شده که این امر باعث کاهش شفافیت نمونه‌ها شد. همچنین مشاهده کردند که با افزودن اکسید لاتانیوم، مقدار سختی و چگالی افزایش یافته و میزان عبور نور

تولید سرامیک‌های شفاف آلومینایی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. بررسی‌های عباس‌زاده با استفاده از نانوپودر آلومینا (Al₂O₃) و کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای

*عهده دار مکاتبات: محمدرضا لقمان استرکی

نشانی: ایران، اصفهان، شاهین‌شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، تلفن: ۰۳۱-۴۵۹۱۴۲۷۱، دورنگار: -

پیام‌نگار: mrlestarki@mut-es.ac.ir

آلفا-آلومینا (۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر)، عواملی از قبیل pH و کلسیناسیون و تأثیر آنها بر شفافیت ظاهری و عبور نور مادون-قرمز بررسی شده است. نتیجه‌ای که حاصل شده این است که با کنترل pH و کلسیناسیون پودر، نمونه هم از لحاظ ظاهری شفاف‌تر شده و هم این‌که عبور نور مادون‌قرمز بعد از تف‌جوشی در نمونه آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر از ۶۰ به ۶۵ درصد افزایش یافته است.

۲- روش تحقیق

پودر آلفا-آلومینای تجاری ۲۰۰ نانومتر (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، تولید شرکت US-nano، متوسط اندازه ذرات ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و سطح ویژه در حدود ۱۲/۸ مترمربع بر گرم)، آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر (خلوص ۹۹/۹ درصد، تولید شرکت-US nano، متوسط اندازه ذرات ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر و سطح ویژه ۸/۹ مترمربع بر گرم) و کمک‌تف‌جوش‌های نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخت شرکت سیگما آلد ریچ مورد استفاده قرار گرفته است. فازبندی پودرهای آلومینا با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس^۲ (XRD) (مدل Philips .CuKα، ۴۰ کیلوولت) انجام شده است. کمک‌تف-جوش‌های نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم هرکدام به میزان ۱۰۰ در آب دیونیزه به‌طور کامل حل شدند و تنظیم و عدم تنظیم pH بر شفافیت نمونه ۲۰۰ نانومتر آلفا-آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور تنظیم pH ابتدا با توزین نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم، این نمک‌ها را در آب دیونیزه به‌حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر، کامل حل کرده و پس از گذشت ۱۰-۵ دقیقه، pH این محلول نمکی با افزودن آمونیاک تنظیم شد. پس از آن پودر آلومینا کم کم به محلول اضافه شد.

در حالت کلی، به‌منظور رسوب دادن نیتراک منیزیم و نیتراک لانتانیم به‌صورت $\text{La}(\text{OH})_3$ ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ عدد pH بر روی ۹/۵ تنظیم شده است. تأثیر انجام و نیز عدم انجام عملیات کلسیناسیون بر روی پودر ۲۰۰ نانومتر تولیدشده نیز بررسی شد. به‌صورت کلی، کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت به‌منظور آزاد شدن گازهای NO_3 و تبدیل

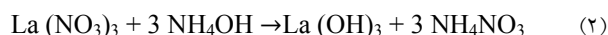
به ۶۰ درصد رسیده است [۱]. افزودن کمک‌تف‌جوش‌های اکسیدهای منیزیم، لانتانیم، ایتیم، زیرکونیوم و سایر اکسید عناصر نادر خاکی به پودرهای آلومینا با روش‌های مختلف آسیاب‌کاری، رسوب شیمیایی و غیره منجر به افزایش درصد عبور نور شده است. در شفافیت آلومینا، کاهش مراکز پراکندگی نور از جمله مرزدانه‌ها، حفرات و تخلخل‌ها بسیار اهمیت دارد [۲]. با افزایش مقدار اکسید منیزیم، احتمال تشکیل فازهای ثانویه اسپینل درون دانه‌ها افزایش یافته و این نقص به‌عنوان عامل پراکندگی نور، باعث کاهش شفافیت سرامیک آلومینا می‌شود. با افزایش اکسید لانتانیم، آلومینا با دانه‌های بدون تخلخل و ساختار ریز و فشرده حاصل می‌شود. در حضور اکسید منیزیم از حرکت مرز دانه به‌وسیله فاز اسپینل جلوگیری می‌شود. با افزایش دمای تف‌جوشی به بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سلسیوس، اکسید منیزیم تبخیر شده و بخار اکسید منیزیم از سطح نمونه باعث رشد غیر پیوسته دانه‌ها و کاهش درصد عبور نور می‌شود. با افزودن اکسید لانتانیم اندازه دانه کاهش می‌یابد [۳]. اکسید لانتانیم مرزدانه آلومینا را پایدار کرده و این امر به‌دلیل تفاوت زیاد در شعاع اتمی حاصل شده است که با حضور کامل اکسید لانتانیم در مرز دانه آلومینا حاصل می‌شود. حرکت مرزدانه‌های آلومینا توسط اکسید لانتانیم کند می‌شود و تخلخل‌ها درون دانه‌های آلومینا باقی نمی‌مانند و هنگامی که سرعت حرکت مرزدانه با سرعت حرکت تخلخل‌ها یکسان باشد، تخلخل‌ها درون مرز دانه باقی مانده و به‌یکدیگر ملحق و حذف می‌شوند. استوئر^۱ [۴] اظهار کرد درصد تخلخل در نمونه دارای عوامل افزودنی (MgO , Y_2O_3 , La_2O_3) کمتر از نمونه آلفا-آلومینا خالص شد. درواقع نواحی مرزدانه به‌وسیله عناصر ایتیم و لانتانیم پر شده و مراکز فاز ثانویه به‌دلیل کم بودن مقدار این عناصر تشکیل نشده و عبور نور بهبود یافته است. در سایر پژوهش‌ها، استفاده از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما در ساخت سرامیک‌های آلومینایی شفاف نشان داد که رشد بی‌رویه دانه‌ها در فرایند تف-جوشی اثر مطلوبی بر تراکم‌پذیری و شفافیت ندارد و نرخ افزایش دما در فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما منجر به ریزساختار همگن‌تر شده است.

در این مقاله علاوه‌بر تأثیر دو اندازه ذره مختلف پودر

² X-Ray Diffraction

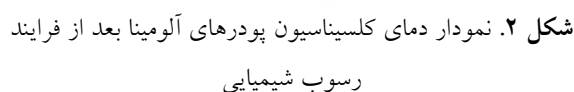
¹ Stoer

هیدروکسید فلزات کمک‌تفجوش به اکسید فلزی مطابق با واکنش‌های (۱) و (۲) صورت گرفت.



درصد عبور نور مادون قرمز با استفاده از (FTIR-Infralum FT-08, LUMEX) انجام شد. همچنین دانسیته بالک به روش ارشمیدس اندازه گیری و آنالیز EDS-Line به منظور تعیین سازوکار عملکرد کمک تف جوش ها انجام شد.

شکل (۲)، انجام کلیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس را با مدت زمان ماندگاری ۲ ساعت در این دما نشان می‌دهد. عملیات



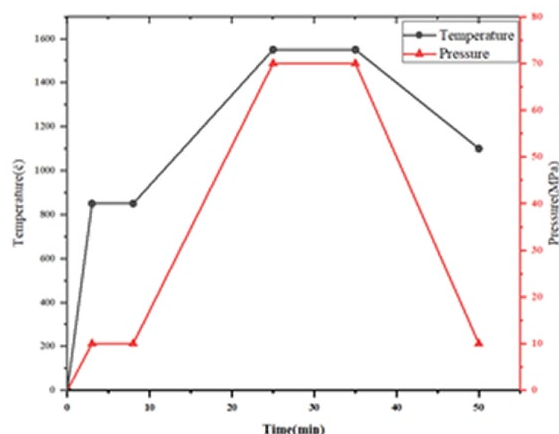
مطابق با آنالیز EDS-Line در شکل (۵)، تغییرات غلظت

آلومینیوم، منیزیم، اکسیژن و لانتانیم در نواحی مرزدانه‌ها و روی و کنار دانه آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۵-الف) مسیر طی شده به منظور بررسی تغییرات غلظت را نشان می‌دهد. هریک از عناصر در شکل (۵-ب) از یک دانه آلومینا شروع شده و از مرز دانه رد شده و به دانه مجاور نقطه-گذاری شده است و آنالیز EDS در (۵-ج)، نشان‌دهنده طیف جذبی عناصر اکسیژن، لانتانیم، منیزیم و آلومینیوم است. مطابق با این آنالیز و برطبق ترکیب شیمیایی (شامل بیش از ۹۹ درصد اکسید آلومینیوم)، شدت اکسیژن و آلومینیوم در مقایسه با منیزیم و لانتانیم بسیار بالاتر نشان داده شده است. برطبق نمودار شکل (۵-الف) در ابتدا که روی دانه آلومینا مسیریابی شده است، غلظت آلومینیوم بسیار بالاست. فاصله طی شده ۳/۵ میکرون است. به عنوان نمونه، در فاصله ۲۰۰ نانومتر و بر روی دانه آلومینا غلظت لانتانیم و آلومینیوم بالاتر از سایر عناصر است. با نزدیک شدن به مرزدانه، غلظت لانتانیم کمتر شده و در مرزدانه کمتر شده است. غلظت منیزیم در کل مسافت طی شده یکسان است و این نشان‌دهنده وجود عنصر منیزیم روی دانه آلومینا و در مرزدانه‌ها و پخش شدن این عنصر به طور یکنواخت در کل نمونه است. استشعاع یونی Al^{3+} (۰/۰۵۳ نانومتر) و La^{3+} (۰/۱۰۳ نانومتر) است و این اختلاف زیاد شعاع یونی، حضور کامل اکسید لانتانیم در مرزدانه‌های آلومینیم را توجیه می‌کند.

بنابراین می‌توان این گونه توصیف کرد که کمک‌تف‌جوش اکسید منیزیم با قرارگیری روی و کنار دانه آلومینا، منجر به افزایش چگالی شده و اکسید لانتانیم با قرارگیری در نواحی مرزدانه از رشد دانه آلومینا در دماهای بالا جلوگیری کرده و به عنوان ممانعت‌کننده از رشد دانه آلومینا و پایداریکننده شبکه اسپینل ($MgAl_2O_4$) عمل می‌کند و این سازوکار منجر به افزایش شفافیت نمونه‌ها در حضور کمک‌تف‌جوش‌های اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم خواهد شد. در حین فرایند تف‌جوشی، رشد دانه منجر به حرکت مرزدانه‌ها می‌شود؛ ولی فاز اسپینل یک فاز سخت است و از حرکت مرزدانه‌ها ممانعت می‌کند. جدایش MgO حل شده در مرزدانه، رشد دانه‌های آلومینا را در حین تف-جوشی کنترل می‌کند.

در شکل (۳)، چرخه اعمال دما و فشار در فرایند تف-

جوشی جرقه‌ای پلاسما نشان داده شده است. دمای تف‌جوشی در هر دو نمونه ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، نرخ گرمایش ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و بیشترین فشار اعمال شده ۷۰ مگاپاسکال است.

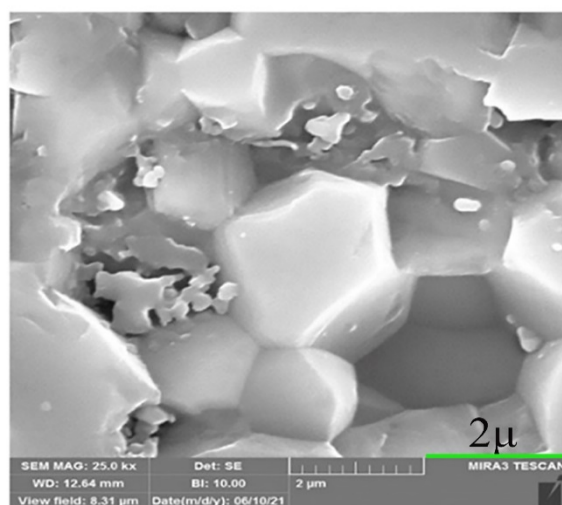


شکل ۳. نمودار تغییرات دما و فشار در فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای

پلاسما

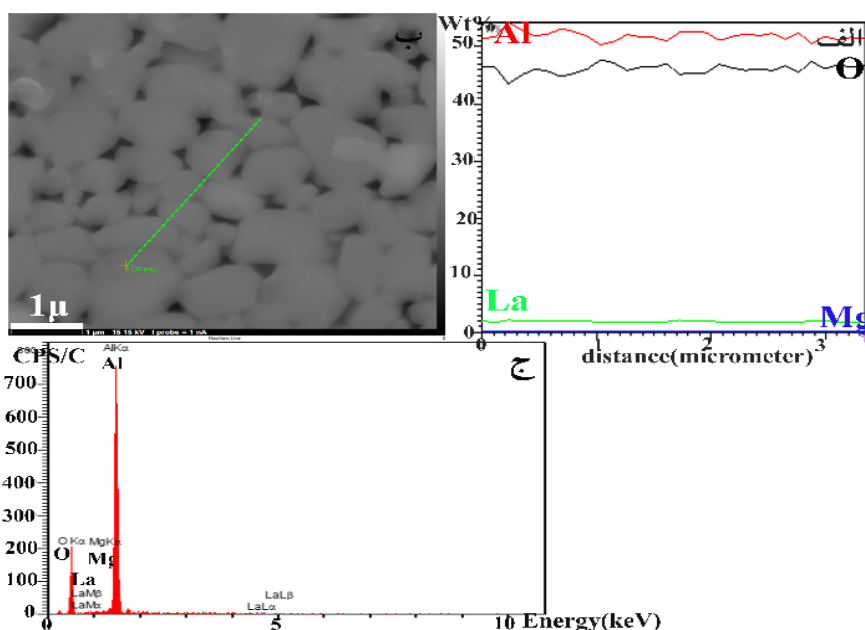
شکل (۴) تصویر میکروسکوپی آلفا-آلومینای ۲۰۰

نانومتر را بعد از حرکاتی به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. مطابق با این تصویر نواحی مرزدانه و دانه قابل شناسایی است. ریزساختار بیشتر به شکل دانه‌های شش‌گوش همراه با دانه‌های شبه‌کروی و در برخی نواحی، دانه‌هایی به صورت نامنظم و بی‌شکل دیده می‌شود.



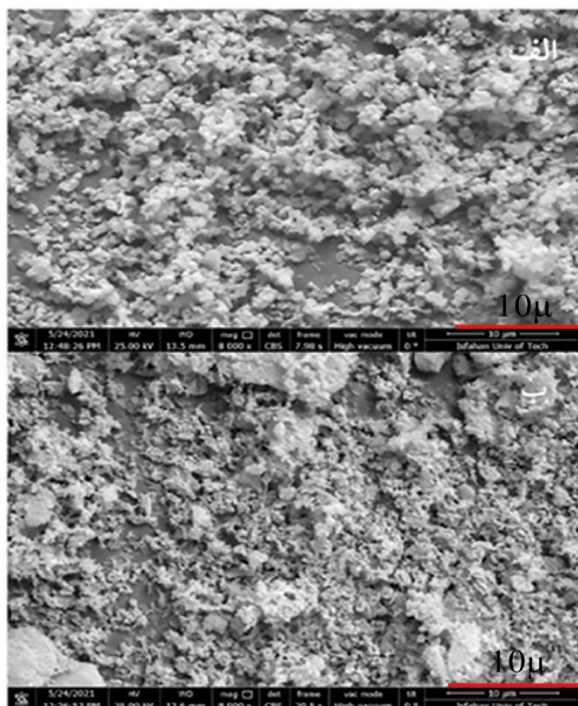
شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر،

حرکاتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت



شکل ۵. آنالیز EDS-Line نمونه آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر همراه با کمک تفجوش های اکسید منیزیم و اکسید لانتانیم تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، (الف) مسافت طی شده (ب) تغییرات غلظت عناصر اکسیژن، لانتانیم، آلومینیوم، منیزیم بر حسب مسافت طی شده و (ج) آنالیز EDS

در عدد موجی (1500 1/cm) به ۶۵ درصد و بدون تنظیم pH به ۶۰ درصد رسیده است بنابراین عبور نور مادون قرمز با تنظیم عامل pH افزایش یافته است. همچنین عدم عملیات کلسیناسیون منجر به کاهش عبور نور مادون قرمز در عدد موجی (1500 1/cm) شده است.

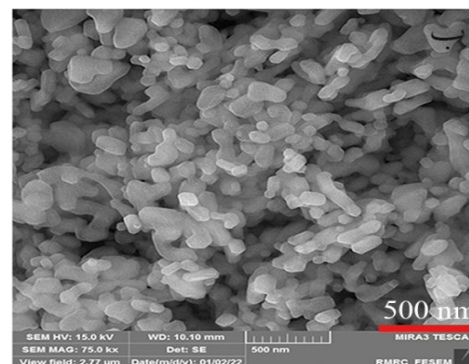
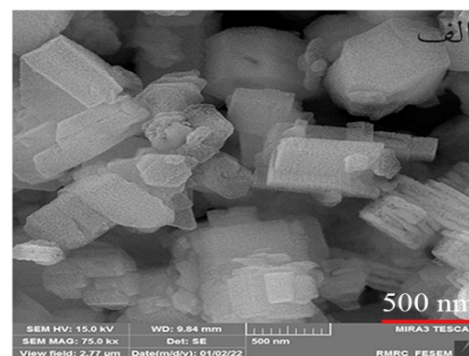
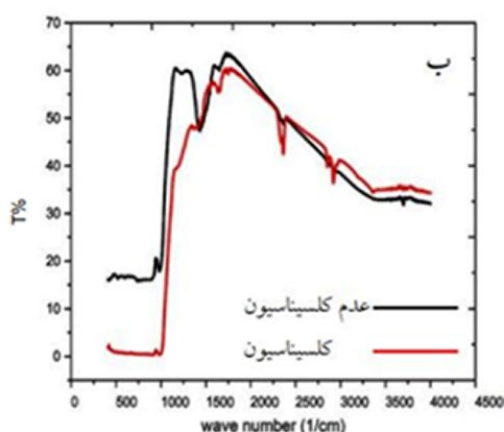
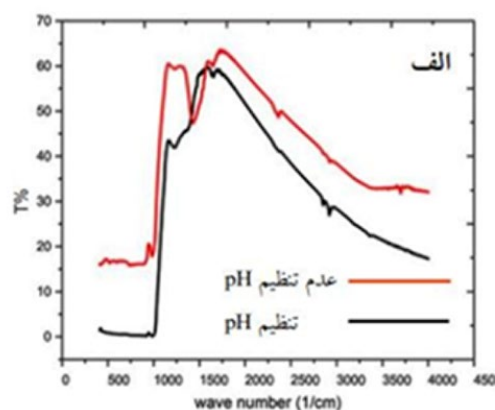


شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای آلفا-آلومینای رسوب شیمیایی شده و قبل از کلسیناسیون، (الف) آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر و (ب) آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر

شکل (۶) و (۷) مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدانی پودرهای آلفا-آلومینای ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر به همراه کمک تفجوش های نمکی نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم است. مطابق با این تصاویر شکل پودرها با انجام عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس بدون تغییر مانده است؛ ولیکن به هم چسبیدگی پودرها به ویژه در نمونه ۲۰۰ نانومتر، با اندازه ذرات کوچک تر، بیشتر است. رشد دانه آلومینا در این دما بسیار کم و ناچیز است. تغییر رنگ از سفید به خاکستری تیره در هر دو نمونه در اثر افزایش دما به وجود آمده است. همچنین در این تصاویر، شکل پودر آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر شبه کروی و پودر ۱۰۰۰ نانومتر به صورت مکعب مستطیل است.

در شکل های (۸) و (۹)، تأثیر تنظیم pH و انجام عملیات کلسیناسیون پودر بر شفافیت آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر بررسی شده است.

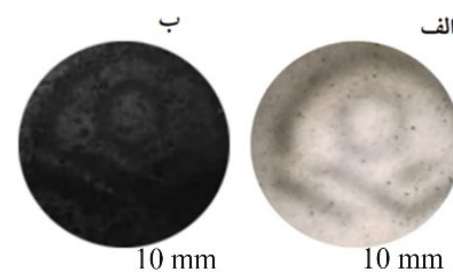
تنظیم pH، منجر به رسوب نمک های نیترات منیزیم و نیترات لانتانیم به صورت Mg(OH)_2 و La(OH)_3 خواهد شد و عملیات کلسیناسیون قبل از تفجوشی جرقه ای پلاسما، باعث آزاد شدن گازهای NO_3 و تبدیل هیدروکسید فلزات کمک تفجوش به اکسید فلزی می شود که خود از عوامل تأثیرگذار بر شفافیت نمونه هاست و در شکل (۱۰) تأثیر این عملیات بر میزان عبور نور مادون قرمز بررسی شده است. با تنظیم pH، میزان عبور



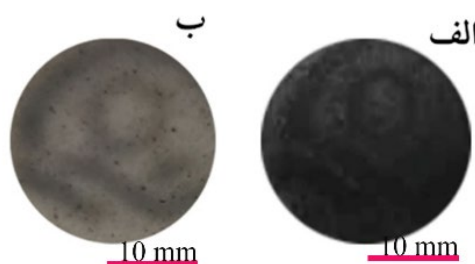
شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی پودرهای آلفا-آلومینای رسوب شیمیایی شده و بعد از کلسیناسیون، الف) آلفا-آلومینای ۱۰۰۰ نانومتر و ب) آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر

شکل ۱۰. آزمون عبور نور مادون قرمز آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر

تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) بررسی تأثیر pH محلول نمکی کمک تفجوش ها و ب) بررسی تأثیر کلسیناسیون پودر بر درصد عبور نور مادون قرمز



شکل ۸. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) عدم تنظیم pH و ب) تنظیم pH، بر روی محلول حاوی نمک‌های کمک تفجوش



شکل ۹. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای ۲۰۰ نانومتر تفجوشی -

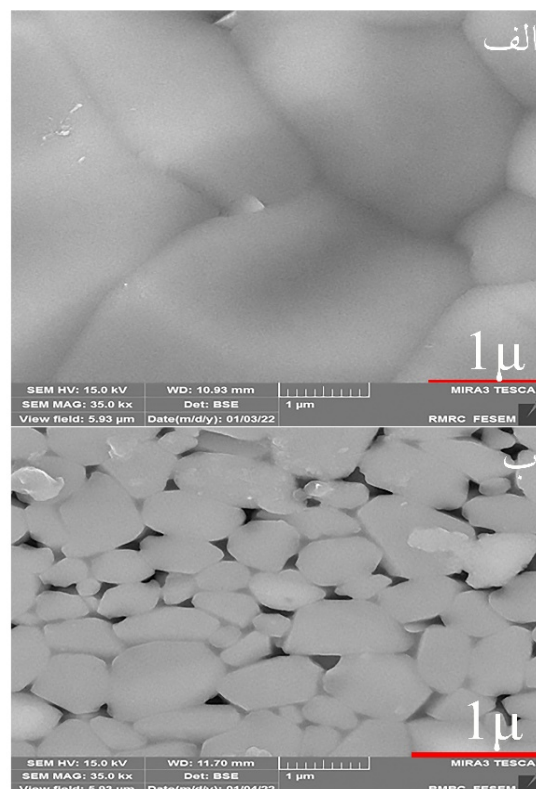
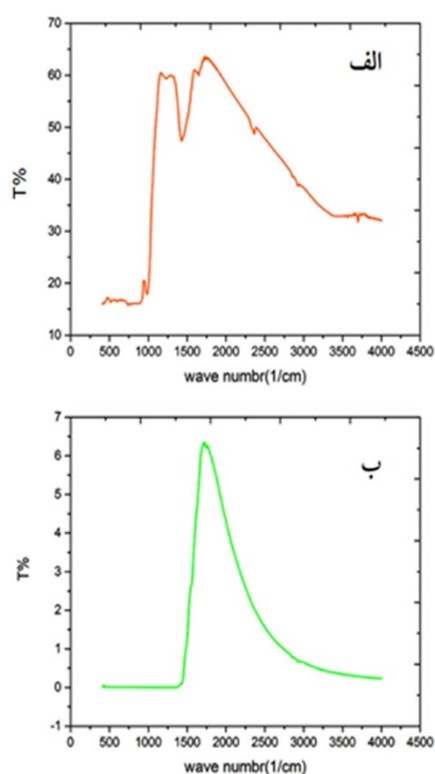
شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس، الف) عدم تنظیم pH و عدم کلسیناسیون و ب) تنظیم pH و کلسیناسیون در فرایند آماده‌سازی دوغاب و پودر

در شکل (۱۱)، ریزساختار نمونه‌های ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر

بعد از تفجوشی مورد مقایسه قرار گرفته است. نمونه ۲۰۰ نانومتر، دارای کم‌ترین میزان تخلخل نسبت به نمونه ۱۰۰۰ نانومتر است. در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر فضای باز در بین ذرات و عدم همگنی ریزساختار مشاهده می‌شود. همین عوامل بر روی شفافیت ظاهری نمونه تأثیر گذاشته و این نمونه نسبت به نمونه ۲۰۰ نانومتر از شفافیت ظاهری کمتری برخوردار است که در شکل (۱۲) به‌وضوح قابل مشاهده است. دانه‌های سیاه بر روی نمونه‌ها نشان‌دهنده جذب گرافیت در فرایند تفجوشی جرقه‌ای پلاسما است. همچنین در هر دو نمونه عامل pH کنترل شده و عملیات کلسیناسیون قبل از تفجوشی بر روی پودرها انجام شده است. نمونه ۱۰۰۰ نانومتر دارای شفافیت کمتری نسبت به نمونه ۲۰۰ نانومتر است. علت این عدم شفافیت به بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات پودر ۱۰۰۰ نانومتر مربوط می‌باشد که منجر به رشد دانه بیشتر و وجود منافذ باز بین دانه‌ای بیشتر بعد از تفجوشی

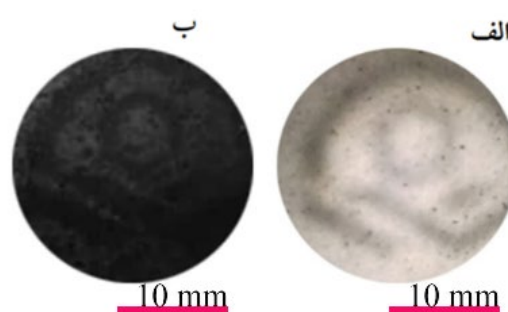
شده است و در نتیجه چگالی نمونه کاهش یافته و از میزان شفافیت آن کاسته شده است.

و زمان تفجوشی بالاتر منجر به عبور نور مادون قرمز بالاتر خواهد شد. با بزرگ‌تر شدن دانه‌های آلومینا در طی تفجوشی، حفرات و منافذ ایجاد می‌شود که مناطق کارآمدی در پراکندگی نور مادون قرمز هستند و میزان عبور نور مادون قرمز را کاهش می‌دهند. باتوجه به تصاویر میکروسکوپی ارائه شده در شکل (۱۱)، در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، حفرات بیشتری در بین دانه‌ها بعد از تفجوشی وجود دارد و این عوامل منجر به کاهش میزان عبور نور مادون قرمز در این نمونه شده است.



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، SPS شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۱۳. مقایسه درصد عبور نور مادون قرمز آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، که pH آن تنظیم و کلسیناسیون انجام شده است



شکل ۱۲. تصاویر نمونه‌های آلفا-آلومینای (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰۰ نانومتر، SPS شده در ۱۵۰۰ درجه سلسیوس

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر پارامترهای فرایند رسوب شیمیایی از جمله عامل pH و کلسیناسیون پودر بر عبور نور مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت.

- تنظیم pH و انجام کلسیناسیون، منجر به افزایش عبور نور مادون قرمز و افزایش شفافیت ظاهری در نمونه ۲۰۰ نانومتر شد و میزان عبور نور مادون قرمز از ۶۰ به ۶۵ درصد در عدد موجی ۱/۱۵۰۰ رسید.

در شکل (۱۳)، میزان عبور نور مادون قرمز در عدد موجی ۱/۱۵۵۰ در نمونه ۲۰۰ نانومتر، ۶۵ درصد و در نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، ۵ درصد به دست آمده است. از عوامل تأثیرگذار بر عبور در ناحیه نور مادون قرمز، نرخ گرمایش و زمان تفجوشی خواهد بود و نرخ گرمایش آهسته

افزایش چگالی شد؛ همچنین با وجود MgO ، فاصله تخلخل‌ها کاهش یافت و جاهای خالی در نمونه کمتر شد و چگالی بالک نمونه به چگالی تئوری نزدیک‌تر شده و بنابراین عبور نور بهبود یافت.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از جناب آقای دکتر محمدرضا لقمان استرکی بابت جذب پژوهانه لبز نت از ستاد نانو فناوری جمهوری اسلامی ایران تشکر می‌کنند.

مراجع

1. Abbaszadeh, H., Rahmani, A., Asghari, Z., "Preparation of translucent ceramic from Al_2O_3 nanopowder by pressureless sintering method", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, Vol. 2, No. 1, (2013), 17-23. <https://civilica.com/doc/1206444>
2. Parikh, P. B., "Alumina ceramics: Engineering applications and domestic market potential", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. 54, No. 5, (1995), 179-184. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1995.10804716>
3. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G. E., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B., "Transparent ceramics: Processing, materials and applications", *Progress In Solid State Chemistry*, Vol. 41, No. 1-2, (2013), 20-54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
4. Stuer, M., Zhao, Z., Aschauer, U., Bowen, P., "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 6, (2010), 1335-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.001>

• سازوکار عملکرد کمک‌تف‌جوش اکسید منیزیم با قرارگیری در کنار دانه آلومینا و روی سطح آلومینا منجر به تشکیل شبکه اسپینل و افزایش چگالی آلفا-آلومینا شد و اکسید لانتانیم با قرارگیری در نواحی مرزدانه به‌عنوان ممانعت‌کننده از رشد دانه آلومینا عمل کرد و این سازوکارها منجر به افزایش شفافیت در هر دو نمونه ۲۰۰ و ۱۰۰۰ نانومتر شد.

• اندازه ذرات پودر آلومینا تأثیر زیادی بر شفافیت ظاهری بعد از فرایند تف‌جوشی جرقه‌ای پلاسما دارد و با بزرگ شدن اندازه ذرات پودر، حفرات بین‌دانه‌ای و رشد دانه آلومینا بعد از تف‌جوشی ایجاد شد که به‌عنوان مناطق پراکندگی نور عمل کردند و شفافیت ظاهری نمونه را کاهش دادند.

• میزان عبور نور مادون‌قرمز به دما و زمان تف‌جوشی بستگی دارد و با رشد زیاد دانه‌های نمونه ۱۰۰۰ نانومتر، میزان عبور نور مادون‌قرمز به ۵ درصد در عدد موجی $1/cm$ ۱۵۵۰ رسید که این میزان عبور بسیار ناچیز است. در مقابل، در نمونه ۲۰۰ نانومتر به‌دلیل کمتر بودن میزان حفرات و کمتر بودن رشد دانه بعد از تف‌جوشی، میزان عبور نور مادون‌قرمز به ۶۵ درصد در این عدد موجی رسید.

• باتوجه‌به واکنش اکسید منیزیم و آلومینا، ترکیب اسپینل $(MgAl_2O_4)$ تشکیل می‌شود. این ساختار منجر به



Original Research Article - Extended Abstract

Design of a Polymer-grafted Graphene Oxide Based Drug Delivery System for Curcumin: Optimization using RSM and Cytotoxicity Study

Elham Daneshmoghlanlou ¹, Mahsasadat Miralinaghi ^{2*}, Elham Moniri ³

¹ Ph. D., School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Islamic Azad University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Tehran, Iran

³ Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir (M. Miralinaghi)

Paper History:

Received: 2023-02-19

Revised in revised form: 2023-04-14

Scientific Accepted: 2023-09-05

Keywords:

Polymer Composite,
Central Composite Design,
Cell Viability,
Targeted Drug Delivery

Abstract

In the present research, a polymer, derived from the natural cellulose, grafted graphene oxide (CCG) bio-nanocomposite was prepared, and its efficiency as a targeted carrier was measured for loading curcumin, i.e., an anti-cancer drug. The structural and surface properties of CCG were examined using FESEM, BET, and FTIR techniques. In this research, Response Surface Method (RSM) along with the central composite design was employed to optimize the parameters such as the pH, contact time, and initial drug concentration, all affecting the drug adsorption on the composite. The central composite design results indicated that a second-order equation can properly fit the experimental data with a coefficient of determination of 0.9845 and $p < 0.0001$. The maximum adsorption (70 %) was achieved at pH = 6, contact time of 60 min, and initial concentration of 20 mg L⁻¹. The drug release from the CUR@CCG nanocarrier at pH = 5.6 was significantly higher than that at pH = 7.4, demonstrating the effectiveness of the system in the cancer cell environment. The MTT assay was conducted to assess the cytotoxicity of CUR, CCG, and CUR@CCG on two cell lines including the normal (MCF 10A) and breast cancer (MDA-MB 231). The cytotoxicity of CUR@CCG at the concentration of 96 µg mL⁻¹ for 24 h on MDA-MB 231 was almost 45 %, slightly lower than the free CUR (50 %). According to these results, the CCG bio-nanocomposite can be utilized as a biocompatible nanocarrier for targeted delivery of the CUR anti-cancer agent.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.384889.1268>

URL: https://www.jamt.ir/article_180303.html

1. INTRODUCTION

Application of carbon-based materials such as graphite (three-dimensional), graphene (two-dimensional), nanotubes, nanowires, and fullerenes (zero-dimensional) has significantly increased over the past two decades in various fields such as tissue engineering, optics, biosensors, and carriers in the delivery of genes and drugs, to name a few. Due to their versatility and diversity, graphene and its derivatives are a decent candidate for biomedical applications among carbon-based materials [1].

Nevertheless, graphene-based nanomaterials have several drawbacks such as poor water dispersibility, limited biocompatibility, insufficient biodistribution in living tissues, and quick excretion from the body. In this regard, carbohydrate polymers play a significant role in pharmaceutical applications owing to their high stability, biodegradability, biocompatibility, drug-loading capacity, and safety as well as their negligible toxicity and controllable features. In order to improve their water solubility and bioavailability while reducing their toxicity and immune system activities, graphene-based materials have been conjugated with a variety of polysaccharides like hyaluronic acid, cellulose, chitosan, starch, and alginate. Graphene-based bio-

nanocomposites enjoy higher drug/gene loading capability than pure graphene. Stimuli-responsive polymers also provide a proper drug-delivery platform with high bioactivity that ensures sustained drug delivery at a controlled rate. In the last decades, stimuli-responsive or smart polymers have gained considerable deal of attention [2, 3].

This research aims to measure the efficiency of a magnetic bio-nanocomposite (CCG) including GO, cobalt ferrite, and carboxymethyl cellulose (CMC) as an advanced drug delivery system. To this end, CUR was loaded on the composite as a therapeutic agent in the treatment of breast cancer. The effective variables of drug loading namely the pH, contact time, and initial drug concentration were optimized based on the statistical Response Surface Method (RSM) and Central Composite Design (CCD) using the design of experiment software. The RSM was employed to select the effective parameters for the drug loading process and simultaneously evaluate their interaction effects with a minimum number of experiments. The sensitivity of the carrier to pH was assessed by measuring the drug release profile of the carrier at two different pH levels (7.4 and 5.6, corresponding to physiological and tumor media, respectively). Finally, the cytotoxicity levels of the CCG composite, free CUR, and CUR@CCG systems on both

Please cite this article as: Daneshmoghlanlou, E., Miralinaghi, M., Moniri, E., "Design of a polymer-grafted graphene oxide based drug delivery system for curcumin: Optimization using RSM and cytotoxicity study", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 13-28. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.384889.1268>).



normal (MCF 10A) and breast cancer (MDA-MB 231) cells were compared in-vitro.

2. MATERIALS AND METHODS

All the applied chemicals, except for CUR, were purchased from Sigma Aldrich while CUR ($C_{21}H_{20}O_6$), with the molecular weight of $368.38 \text{ g mol}^{-1}$, was supplied by Exir Nano Sina Co. A magnetic CCG composite was prepared by cross-linking magnetic graphene oxide to a bio-polymer.

Loading of CUR on the CCG composite was evaluated by the surface adsorption method in a discontinuous manner at ambient temperature with the adsorbent dose of 10 mg. The experiments were designed to optimize the loading process using RSM-CCD as implemented in Design Expert software (12.0 version). Three independent variables include the pH range of 4-8 (A), contact time range of 10-60 min (B), and initial drug concentration range of 5-35 mg L^{-1} (C). Three levels of +1, 0, and -1 were defined for each of the mentioned variables. The adsorption percentage was then considered the response. Based on the CCD method, 20 tests were designed and conducted under the proposed conditions. Drug release was evaluated in phosphate-buffered saline (PBS, pH of 7.4 or 5.6) at the concentration of 0.9 g L^{-1} at 37°C . The MTT assay was also carried out to evaluate the cytotoxicity of various concentrations ($6\text{--}96 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$) of CUR, CCG, and CUR@CCG at 37°C on breast adenocarcinoma (MDA-MB 231) and normal breast cells (MCF 10A).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Based on the FE-SEM images, formation of a CMC polymeric layer on the MGO enhanced the layer thickness and surface roughness. Based on the BET results, the values of specific surface area, total pore volume, and mean pore diameter of MGO at 77 K were equal to $77.241 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0.184 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, and 9.510 nm , respectively. After the formation of CM layers around the MGO nanosheets, the total pore volume and specific surface area decreased by $18.585 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and 0.118

cm^3g^{-1} , respectively. The mean diameter of the CCG pores, however, increased up to 25.44 nm . The drug loading also showed an increment with an increase in the pore diameter.

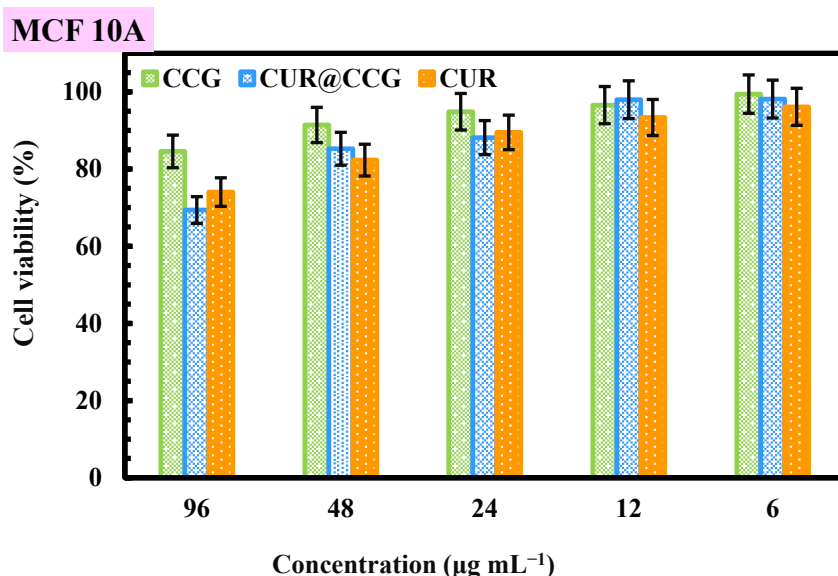
The Design Expert-CCD data for loading CUR from CCG were fitted with a second-order polynomial. Eq. 1 shows the optimal model for predicting the adsorption percentage based on the text variables.

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = +73.35 + 0.9 A + 7.20 B + 2C + 1.5 AB + 0.5 AC - 4 BC - 12.12 A^2 - 3.62 B^2 - 7.62 C^2 \quad (1)$$

Moreover, plotting the model-predicted adsorption efficiency versus the experimentally obtained values showed a straight line with a high correlation (0.981), confirming the satisfactory results of the model. At $\text{pH} = 6$, contact time of 60 minutes, and initial concentration of 20 mg L^{-1} , the maximum CUR adsorption percentage was obtained.

Drug release showed a significant enhancement at $\text{pH} = 5.6$, compared to that at $\text{pH} = 7.4$; therefore, about 79 % of the drug was released from CUR@CCG. Such an enhancement in the release of CUR drug in the simulated medium of cancer cells suggests the successful design of the pH-responsive nanocarrier due to the presence of CMC.

The viability of normal MCF 10A cells was above 84 % even at high bio-nanocomposite contents ($96 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$) (Figure 1). Negligible cytotoxicity of CCG on the normal cells can be assigned to the biocompatible CMC coating. However, CCG, especially at the concentration of $96 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, showed relatively high cytotoxicity on the MDA-MB 231 cancer cell line such that the viability of these cells decreased by 71 % upon exposure to CCG. Moreover, CUR@CCG exhibited cytotoxicity on MDA-MB 231 at all concentrations despite its lower cytotoxicity than that of free CUR. For instance, the cytotoxicity percentages of CUR@CCG and free CUR ($96 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$) were 45 and 50 %, respectively. The lower cytotoxicity of CUR@CCG can be attributed to the slower release of CUR from the bio-nanocomposite during the MTT assay time (24 h).



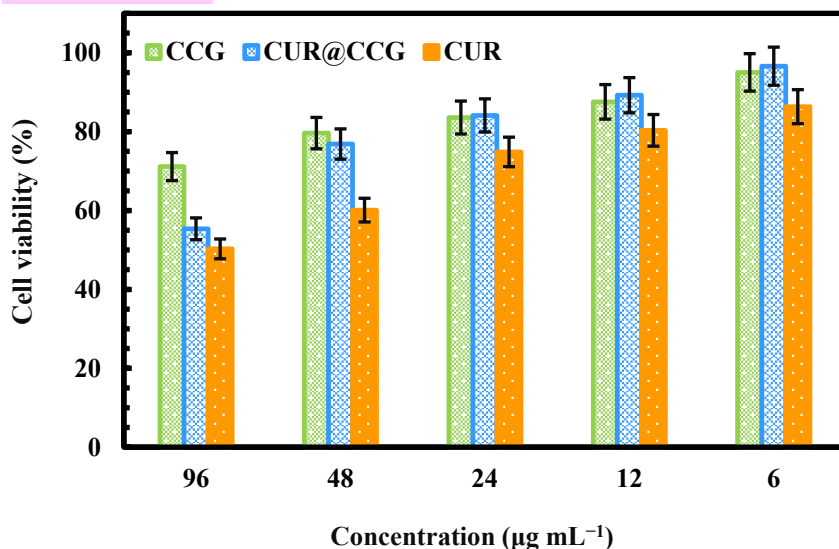
MDA-MB 231

Figure 1. The viability (%) of (a) MCF 10A and (b) MDA-MB 231 cells incubated with CCG, CUR@CCG, and CUR under concentration of 6–96 µg mL⁻¹ for 24 h at 37 °C

4. CONCLUSION

A CCG bio-nanocomposite was successfully synthesized for the delivery of the CUR drug. CCD was a suitable method for the optimization of the conditions of drug loading on CCG to achieve the highest CUR adsorption efficiency. Under optimal conditions, the adsorption percentage reached 70 %. Furthermore, CUR release from the CUR@CCG nanocarrier was significantly higher in the vicinity of the cancer cells when compared to the normal cells (7.4). Cytotoxicity assessments indicated the negligible toxicity of CCG on normal MCF 10A cells, suggesting the high biocompatibility of CCG. The cytotoxicity of CUR@CCG on the breast adenocarcinoma (MAD-MB 231) cells was remarkable. Therefore, CUR@CCG can be considered a drug nanocarrier with acceptable anti-cancer activities for the targeted delivery of CUR.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Dr. Niloufar Torabi-fard for his assistance in completing the modeling portion of this research.

REFERENCES

1. Makvandi, P., Ghomi, M., Ashrafizadeh, M., Tafazoli, A., Agarwal, T., Delfi, M., Akhtari, J., Zare, E. N., Padil, V. V. T., Zarrabi, A., Pourreza, N., Mityk, W., Maiti, T. K., "A review on advances in graphene-derivative/polysaccharide bionanocomposites: Therapeutics, pharmacogenomics and toxicity", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 250, (2020), 116952. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116952>
2. Priya James, H., John, R., Alex, A., Anoop, K. R., "Smart polymers for the controlled delivery of drugs – A concise overview", *Acta Pharmaceutica Sinica B*, Vol. 4, No. 2, (2014), 120-127. <https://doi.org/10.1016/J.APSB.2014.02.005>
3. Ashuri, A., Miralinaghi, M., Moniri, E., "Evaluation of folic acid-conjugated chitosan grafted Fe₃O₄/graphene oxide as a pH- and magnetic field-responsive system for adsorption and controlled release of gemcitabine", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 39, No. 7, (2022), 1880-1890. <https://doi.org/10.1007/S11814-022-1104-5>



مقاله کامل پژوهشی

طراحی یک سامانه دارورسان مبتنی بر گرافن اکسید پیوندخورده با پلیمر برای کورکومین: بهینه‌سازی با RSM و مطالعه سمیت سلولی

الهام دانش مغانلو^۱، مهساسادات میرعلینقی^{۲*}، الهام منیری^۳

^۱دکتری داروسازی، دانشکده داروسازی و علوم دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، تهران، ایران
^۳استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین - پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۲/۲۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰

کلیدواژه‌ها:

کامپوزیت پلیمری،
 طرح مرکب مرکزی،
 بقای سلولی،
 دارورسانی هدفمند

چکیده در این پژوهش، بیونانوکامپوزیت گرافن اکسید پیوندخورده با یک پلیمر مشتق از سلولز طبیعی (CCG) تهیه شد و کارایی آن به عنوان حاملی هدفمند برای بارگذاری داروی ضدسرطان کورکومین مطالعه شد. همچنین، ویژگی‌های سطحی و ساختاری CCG با آنالیزهای BET، FESEM و FTIR بررسی شد. روش سطح پاسخ (RSM) و طرح کامپوزیت مرکزی برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر شامل pH، زمان تماس و غلظت اولیه دارو بر درصد جذب دارو روی کامپوزیت استفاده شد. نتایج حاصل از طراحی کامپوزیت مرکزی نشان داد که مدلی درجه دوم با ضریب تعیین 0.9845 و $p < 0.0001$ برای برازش داده‌های تجربی مناسب است و بیشینه جذب (۷۰ درصد) در شرایط $pH = 6$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر پیش‌بینی شد. درصد رهایش دارو از نانوحامل CUR@CCG در $pH = 5.6$ به میزان چشمگیری بیش از $pH = 7.4$ بود که اثربخشی سامانه در محیط سلول سرطانی را نشان می‌دهد. اثر سمیت سلولی CUR، CCG و CUR@CCG روی دو رده سلولی سالم (MCF 10A) و سرطانی (MDA-MB 231) پستان به روش MTT بررسی شد. اثر سمیت سلولی CUR@CCG در غلظت ۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر و در زمان ۲۴ ساعت بر سلول‌های MDA-MB 231 در حدود ۴۵ درصد و کمی کمتر از CUR آزاد (۵۰ درصد) بود. براساس نتایج، بیونانوکامپوزیت CCG می‌تواند به عنوان نانوحاملی زیست سازگار و هدفمند در داروی ضدسرطان CUR استفاده شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.384889.1268> URL: https://www.jamt.ir/article_180303.html

۱- مقدمه

کاربرد مواد برپایه کربن از قبیل گرافیت (سه بعدی)، گرافن (دو بعدی)، نانوسیم‌ها (یک بعدی)، نانولوله‌ها (یک بعدی) و فولرن‌ها (صفر بعدی)، در دو دهه گذشته، در حوزه‌های گوناگون مانند ایتیک، مهندسی بافت، حسگرهای زیستی، حامل‌های تحویل دارو و ژن به شکل قابل ملاحظه‌ای رو به افزایش است. از بین مواد برپایه کربن، گرافن و مشتقات آن، به دلیل تنوع و کاربردپذیری، گزینه مناسبی برای کاربردهای

زیست پزشکی هستند [۱].

بالین حال، نانومواد برپایه گرافن ویژگی‌های نامطلوبی نظیر پراکندگی ضعیف در آب، زیست سازگاری پایین، توزیع زیستی ناکافی در بافت زنده و حذف سریع از بدن دارند که این نقاط ضعف، در صورت اصلاح با پلیمرهای کربوهیدراتی، قابل رفع هستند. پلیمرهای کربوهیدراتی به دلیل پایداری، زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، ایمنی و سمیت ناچیز، ظرفیت زیاد بارگیری دارو و خواص کنترل پذیر خود در

*عهده دار مکاتبات: مهساسادات میرعلینقی

نشانی: ایران، تهران، ورامین، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین - پیشوا، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن: ۰۲۱-۳۶۷۲۵۰۱۱، دورنگار: -

پیام نگار: m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir

قرارگیری CoFe_2O_4 روی نانوصفحات گرافن اکسید می توان سیستم دارویی هوشمندی را طراحی کرد که از طریق راندن مؤثر حامل دارو به داخل بافت تومور، تحت میدان مغناطیسی هدایتگر، تأثیر درمانی دارو روی بافت هدف را به حداکثر برساند [۶].

کورکومین (CUR) ماده فعال زیستی زردچوبه است که از ریزوم گیاه زردچوبه با نام علمی *curcuma longa* به دست می آید. پتانسیل ضدسرطانی CUR در برابر انواع گوناگونی از سرطان ها از جمله سرطان های دستگاه گوارش، خون، پستان، تخمدان، پروستات، ریه، کولون، سارکوما و تومورهای مغزی نشان داده شده است. سازوکارهایی که CUR از طریق آن ها موجب مهار تشکیل یا گسترش تومور می شود ترکیبی از خواص آنتی اکسیدانی، ضد التهابی، ضد گزایی، مهار سلولی و پرو آپوپتوتیک هستند [۷]. CUR را می توان روی نانوکامپوزیت های پلیمری پاسخ گو به pH بارگذاری کرد.

هدف از این مطالعه ارزیابی کارایی نوعی بیونانوکامپوزیت مغناطیسی (CCG) شامل GO، کبالت فریت و CMC به عنوان سامانه پیشرفته دارورسانی است. بدین منظور، CUR به عنوان عامل درمانی سرطان پستان روی کامپوزیت بارگذاری شد. متغیرهای مؤثر در میزان بارگذاری دارو شامل pH، زمان تماس و غلظت اولیه دارو براساس روش آماری سطح پاسخ (RSM)^۱ هستند - طرح مرکب مرکزی (CCD)^۲ با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش بهینه سازی شد. هدف از روش سطح پاسخ انتخاب پارامترهای مؤثر در فرایند بارگذاری و ارزیابی اثر متقابل آن ها هم زمان با حداقل تعداد آزمایش است. همچنین، به منظور بررسی حساسیت حامل به محرک pH، پروفایل رهائش دارو از حامل در دو pH متفاوت، pH برابر ۷/۴ (محیط فیزیولوژی بدن) و pH برابر ۵/۶ (محیط تومور) اندازه گیری شد. در نهایت، سمیت سلولی کامپوزیت (CCG)، دارو (CUR) به تنهایی و سامانه حامل دارو (CUR@CCG) در شرایط برون - تنی روی رده های سلولی سالم (MCF-10A) و سرطانی (MDA-MB 231) پستان مقایسه شدند.

۲- مواد و روش تحقیق

کاربردهای دارویی بسیار مهم هستند. اصلاح مواد برپایه گرافن با پلی ساکاریدها (مانند هیالورونیک اسید، سلولز، کیتوسان، نشاسته و آلژینات) می تواند به بهبود انحلال پذیری در آب و فراهمی زیستی آن ها منجر شود. همچنین، نانوکامپوزیت های زیستی برپایه گرافن، در مقایسه با گرافن خالص، ظرفیت بیشتری برای بارگذاری بالاتر دارو/ژن دارند.

امروزه، سامانه های هوشمند رهائش دارو جایگزین شیمی درمانی به روش سنتی در نظر گرفته می شوند. در این سامانه های هوشمند از پلیمرهای حساس به محرک استفاده می شود که به یک یا چند محرک محیطی از خود واکنش نشان می دهند. پلیمرهای حساس به محرک براساس عامل تحریک کننده، که موجب واکنش می شود، طبقه بندی می شوند. برای مثال، تغییرات نور، دما و pH بسته به نوع پلیمر و گروه های عاملی آن می تواند موجب بروز تغییر یا واکنش در زنجیره پلیمری شوند [۲ و ۳].

کیتوسان، آلژینات، پلی آکرلیک اسید و کربوکسی متیل سلولز نمونه هایی از پلیمرهای پاسخ گو به محرک pH هستند که بسته به pH محیط (اسیدی یا بازی) ممکن است متورم یا متلاشی شوند و به تغییرات pH پاسخ دهند. کربوکسی متیل سلولز (CMC) پلی ساکارید آنیونی محلول در آبی است که از سلولز طبیعی مشتق می شود و با جایگزینی گروه های هیدروکسیل سلولز با گروه های CH_2COOH - به دست می آید. این ماده، به دلیل آب دوستی، زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و سمیت اندک، کاربرد وسیعی در تهیه حامل های دارویی پاسخ گو به pH دارد [۴]. با وجود این، کاربرد CMC در سامانه های دارورسانی کنترل شده محدود است؛ زیرا، با توجه به استحکام پایین مکانیکی آن، احتمال رهائش دارو به صورت ناگهانی وجود دارد. ادغام CMC با مواد معدنی مانند GO و اکسیدهای فلزی، علاوه بر استحکام مکانیکی، پایداری آن را نیز بهبود می بخشد [۵].

نانوذرات کبالت فریت کاربردهای زیست پزشکی متنوعی در دارورسانی، تصویربرداری رزونانسی مغناطیسی (MRI) و تشخیص بیماری ها دارند؛ زیرا این نانوذرات خاصیت انیزوتروپی مغناطیسی بالا و مغناطیس پذیری متوسطی دارند. با

² Central Composite Design

¹ Response Surface Methodology

۱-۲- مواد شیمیایی

۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل و به سوسپانسیون قبلی افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۶۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، ۰/۱ گرم ADH، به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی، به آن افزوده و ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا با واکنش میان گروه های کربوکسیلیک اسید GO و آمین ADH پیوند آمیدی تشکیل شود. گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با ADH با آب مقطر و اتانول شسته و خشک شد [۱۰].

در مرحله آخر، ۰/۲ گرم گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با ADH در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه فراصوت تا تشکیل سوسپانسیون کلوییدی همزده شد. سپس، ۰/۶ گرم CMC، ۰/۱۵ گرم EDC.HCl و ۰/۴۵ گرم از NHS در ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه پراکنده و به سوسپانسیون قبلی اضافه شد و همزدن یک شبانه روز ادامه یافت تا گروه های آمین انتهایی ADH با گروه های کربوکسیلیک اسید CMC تشکیل پیوند آمیدی دهند. در نهایت، بیونانوکامپوزیت مغناطیسی حاصل (CCG) جداسازی، با آب مقطر شسته و در آون تحت خلأ خشک شد [۵].

۲-۳- دستگاه های مورد استفاده

ویژگی های شکل و سطح کامپوزیت CCG با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان (FE-SEM، مدل MIRA 3، شرکت TESCAN، چک) روی نمونه های پوشیده از طلا بررسی شد. به منظور بررسی مساحت سطح، میانگین قطر و حجم حفرات کامپوزیت مغناطیسی از سنجشگر تخلخل و سطح ویژه (BET، Microtrac Bel، مدل BELSORP-mini II، آلمان) استفاده شد. ساختار شیمیایی و نوع گروه های عاملی با استفاده از طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR، شرکت Avatar، مدل Thermo، امریکا) مشخص شد. جذب محلول های CUR با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی (مدل UV، ۲۱۰۰، چین) در طول موج بیشینه CUR (۴۲۴ nm) اندازه گیری شد. pH محلول ها با استفاده از pH متر (مدل HANNA-HI083141، ایتالیا) اندازه گیری و تنظیم شد.

۲-۴- آزمایش های بارگذاری CUR روی کامپوزیت CCG

آزمایش های بارگذاری داروی CUR روی کامپوزیت CCG به روش جذب سطحی به صورت ناپیوسته در دمای محیط

کورکومین (CUR) با فرمول بسته $C_{21}H_{20}O_6$ و وزن مولکولی $338/38 \text{ g mol}^{-1}$ از شرکت اکسیرنانوسینا تهیه شد. سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل گرافیت، پلی وینیل پیرولیدون، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، آهن (III) کلرید شش آبه، کبالت (II) کلرید شش آبه، آدیپیک اسید دی هیدرازید (ADH)، نمک ۱-اتیل-۳-۳-(دی متیل آمینو پروپیل) کربوایمید هیدروکلرید (EDCH.HCl) و N-هیدروکسیل سوکسین ایمید (NHS) از شرکت سیگما خریداری شدند. همچنین، در سنتز کامپوزیت، آزمایش های بارگذاری و رهایش از آب دوبار تقطیر استفاده شد. محلول های دارو با غلظت های متفاوت از محلول ذخیره اولیه آن در اتانول آبی (۹۶ درصد حجمی - حجمی) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند.

۲-۲- سنتز بیونانوکامپوزیت مغناطیسی (CCG)

در مرحله نخست، GO از اکسایش گرافیت پودری به روش هامر سنتز شد [۸]. در مرحله دوم، ۰/۵ گرم گرافن اکسید به ۱۲۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای محیط تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا کاملاً در آب پراکنده شود. سپس، با هدف ایجاد خاصیت مغناطیسی، به آن ۲/۸ گرم آهن (III) کلرید شش آبه و ۱/۲۵ گرم کبالت (II) کلرید شش آبه و ۰/۶۵ گرم پلی وینیل پیرولیدون اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه همزن فراصوت با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از یکنواخت شدن، مخلوط به یک بالون ته گرد منتقل شد. سپس، مقدار معینی آمونیاک ۲۵ درصد در شرایط رفلاکس، با دمای ۸۰ درجه سلسیوس و همزدن مداوم و سریع، به محتویات بالون اضافه شد تا pH سوسپانسیون به ۱۰/۵ برسد. پس از آن، رفلاکس ۱۲۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. در تمام مدت رفلاکس، از گاز نیتروژن برای اکسیژن زدایی واکنش استفاده شد. گرافن اکسید مغناطیسی (MGO)، پس از جداسازی از محلول، با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شد و در نهایت درون آون خشک شد [۹].

در مرحله سوم، ۰/۱ گرم از MGO در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق در حمام فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیون کلوییدی یکنواختی به دست آید. مقدار ۰/۰۵ گرم از EDC.HCl و ۰/۱۵ گرم NHS در

و با دوز جاذب ۱۰ میلی گرم انجام شد. طراحی آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی فرایند بارگذاری به روش آماری سطح پاسخ - طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش (نسخه ۱۲/۰) اجرا شد. سه متغیر مستقل شامل pH در محدوده ۴ تا ۸ (A)، زمان تماس در بازه ۱۰-۶۰ دقیقه (B) و غلظت اولیه در محدوده ۳۵-۵ میلی گرم بر لیتر (C) تعیین شدند (جدول ۱). برای هر متغیر، سه سطح +۱، ۰ و -۱ تعریف شد. درصد جذب پاسخ در طراحی آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. براساس روش CCD، ۲۰ آزمایش طراحی و در شرایط پیشنهادی (جدول ۲) اجرا شد.

جدول ۱. متغیرهای مستقل و مقادیر انتخابی آن‌ها با روش CCD برای بارگذاری داروی CUR

متغیرهای مستقل	کد	سطوح		
		+۱	۰	-۱
pH	A	۸	۶	۴
زمان تماس (دقیقه)	B	۶۰	۳۵	۱۰
غلظت اولیه دارو (میلی گرم بر لیتر)	C	۳۵	۲۰	۵

جدول ۲. ماتریس طراحی آزمایش‌های CCD و پاسخ‌های مربوطه برای بارگذاری داروی CUR

درصد جذب		شرایط آزمایش			شماره اجرا
پیش بینی شده	تجربی	غلظت اولیه دارو (میلی گرم بر لیتر)	زمان تماس (دقیقه)	pH	
۷۲/۸۷	۷۰/۴۳	۲۰	۳۵	۶	۱
۷۲/۸۷	۷۲/۱۲	۲۰	۳۵	۶	۲
۴۸	۴۷/۲۲	۳۵	۱۰	۸	۳
۶۰/۴۰	۶۰/۰۴	۵	۶۰	۸	۴
۵۰/۶۰	۴۹/۴۴	۳۵	۶۰	۴	۵
۳۷/۲۰	۳۵/۳۲	۵	۱۰	۴	۶
۵۰/۲۰	۴۹/۳۹	۳۵	۱۰	۴	۷
۷۲/۸۷	۷۴/۰۶	۲۰	۳۵	۶	۸
۵۸/۶۰	۵۸/۱۱	۵	۶۰	۴	۹
۵۹/۴۰	۶۰/۴۰	۳۵	۶۰	۸	۱۰
۷۲/۸۷	۷۴/۱۷	۲۰	۳۵	۶	۱۱
۲۸	۲۸/۲۱	۵	۱۰	۸	۱۲
۶۸/۱۰	۷۰/۲۹	۳۵	۳۵	۶	۱۳
۶۲/۱۰	۶۴/۴۴	۵	۳۵	۶	۱۴
۶۰/۷۰	۶۵/۱۱	۲۰	۳۵	۴	۱۵
۷۲/۸۷	۷۰/۱۷	۲۰	۳۵	۶	۱۶
۷۷/۳۰	۷۸/۳۶	۲۰	۶۰	۶	۱۷
۶۰/۵۰	۶۰/۵۱	۲۰	۳۵	۸	۱۸
۶۰/۹۰	۶۴/۱۶	۲۰	۱۰	۶	۱۹
۷۲/۸۷	۷۵/۲۲	۲۰	۳۵	۶	۲۰

۶-۲- آزمایش های سمیت سلولی

سنجش MTT برای ارزیابی سمیت مواد تهیه شده انجام شد. سلول های آدنوکارسینوم پستان (MDA-MB 231) و سلول های طبیعی پستان (MCF 10A) در پلیت های ۹۶ چاهکی کشت داده و با غلظت های متفاوت (۶-۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر) از ماده موردنظر (CUR، CCG یا CUR@CCG) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس در انکوباتور CO₂ انکوبه شدند. چاهک های سه گانه برای هر غلظت آنالیز شد و بافر شست و شو به عنوان کنترل استفاده شد. سپس، ۲۰۰ میکرولیتر MTT تازه تهیه شده با غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر در PBS به هر چاهک اضافه شد. پس از ۴ ساعت انکوباسیون، محیط کشت حاوی MTT با ۲۰۰ میکرولیتر DMSO جایگزین شد تا بلورهای نامحلول فورمازان حل شوند. جذب محلول در طول موج ۵۷۰ نانومتر با استفاده از خوانشگر الیزا اندازه گیری و درصد سمیت سلولی محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های ساختاری کامپوزیت سنتزی

۳-۱-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان (FE-SEM)

ریخت شناسی سطح MGO و CCG با میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان (FE-SEM) بررسی شد. در شکل ۱ (الف)، نانوذرات کبالت فریت مشاهده می شوند که به شکل غیریکنواخت در سطح ورقه های چین خورده GO پراکنده شده اند. دانگ^۱ و همکارانش نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش یافته/کبالت فریت را سنتز کردند. تصاویر FE-SEM ماده سنتزی نشان دهنده سطح زبر و ناهموار ورقه های GO کاهش یافته به دلیل قرارگیری نانوذرات مغناطیسی کبالت فریت بود [۱۲]. در شکل ۱ (ب)، تشکیل لایه پلیمری CMC روی سطح MGO موجب افزایش قطر لایه ها و ناهمواری سطح آن شده است.

۳-۱-۲- سنجش تخلخل و سطح ویژه (BET)

نمودارهای جذب و واجذب گاز نیتروژن نمونه های

درصد جذب تجربی CUR (Adsorption efficiency (%))

از محلول با معادله (۱) محاسبه شد.

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله فوق، C₀ غلظت اولیه CUR (میلی گرم بر لیتر) و C_t غلظت آن در لحظه t (میلی گرم بر لیتر) است.

۵-۲- آزمایش های رهایش دارو

برای تهیه حامل دارو، ۰/۲ گرم کامپوزیت CCG در ۵۰ میلی لیتر محلول CUR در اتانول آبی با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر پراکنده شد. pH سوسپانسیون حاصل روی مقدار بهینه (۶/۰) تنظیم و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. سپس، سامانه حامل دارو (CUR@CCG) با آهن ربا جدا و شسته شد تا داروی بارگذاری نشده خارج شود. میزان CUR آزاد در مایع رویی با استفاده از طیف سنج فرابنفش - مرئی آنالیز شد.

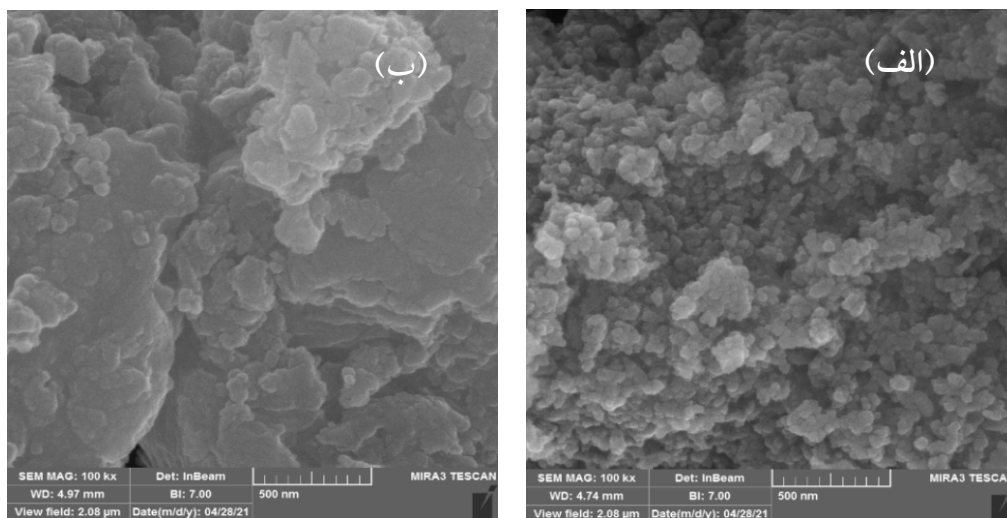
برای مطالعه رهایش دارو در شرایط آزمایشگاهی، CCG بارگذاری شده با CUR (CUR@CCG)، که از مرحله قبل به دست آمد، همراه ۵ میلی لیتر بافر به یک کیسه دیالیز با وزن مولکولی ۱۴ کیلو دالتون منتقل شد. کیسه کاملاً بسته و در بشری حاوی ۵۰ میلی لیتر بافر فسفات سالین (PBS؛ pH برابر ۷/۴ یا ۵/۶) در دمای ۳۷ درجه سلسیوس شناور شد. در بازه های زمانی از پیش تعیین شده، ۳ میلی لیتر از محلول داخل بشر به عنوان نمونه خارج و به همان میزان محلول بافر تازه جایگزین شد تا حجم محلول ثابت بماند. آزمایش رهایش سه بار تکرار شد. میزان CUR موجود در محلول نمونه با استفاده از طیف سنج فرابنفش - مرئی آنالیز و درصد داروی رهایشده در زمان t با استفاده از معادله (۲) تعیین شد [۱۱].

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} (\%) = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

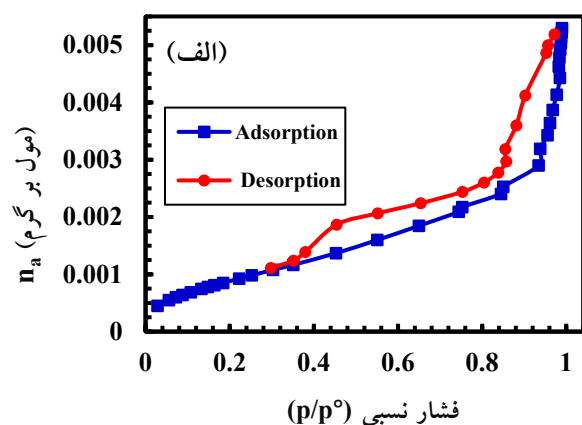
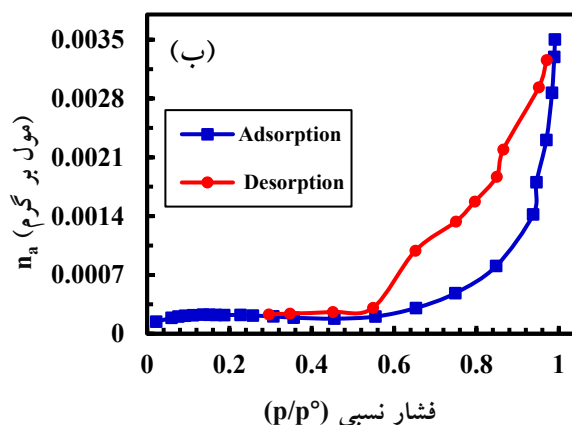
که در آن M_t و M_∞ به ترتیب نشان دهنده داروی رهایشده در زمان t و کل داروی بارگیری شده هستند. C_t و C₀ به ترتیب مقدار داروی رهایشده و بارگیری شده در زمان t هستند.

MGO، در دمای ۷۷ کلوین، دارای سطح ویژه ۷۷/۲۴۱ مترمربع بر گرم، حجم کلی حفرات ۰/۱۸۴ سانتی مترمکعب بر گرم و متوسط قطر حفرات ۹/۵۱۰ نانومتر است. پس از تشکیل لایه پلیمری CMC پیرامون نانورقه‌های مغناطیسی MGO، حجم کلی و مساحت سطح ویژه به ترتیب به ۱۸/۵۸۵ مترمربع بر گرم و ۰/۱۱۸ سانتی مترمکعب بر گرم کاهش می‌یابد، هرچند متوسط قطر حفرات CCG به ۲۵/۴۴ نانومتر افزایش می‌یابد. میزان بارگذاری دارو روی جاذب با افزایش قطر حفرات زیاد می‌شود.

MGO و CCG به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند. براساس طبقه‌بندی آیوپاک، هم‌دمای جذب و واجذب این دو نمونه با الگوی نوع IV مطابقت دارد. به علاوه، در فشارهای نسبی میان ۰/۳ تا ۰/۹، افزایش فشار موجب افزایش جذب با شیب تند می‌شود که دلیل آن تراکم ماده متخلخل در ساختار میان‌حفره است. مساحت سطح ویژه و توزیع حجم حفرات MGO و CCG سنتزی در جدول ۳ آورده شده و با سایر نانوجاذب‌های مشابه مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهند که



شکل ۱. تصاویر FE-SEM (الف) MGO و (ب) CCG



شکل ۲. نمودار هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای (الف) MGO و (ب) CCG

N-H در ADH هستند [۱۶ و ۱۷]. قله ظاهر شده در 1408 cm^{-1} به ارتعاش C-O-H گروه‌های فنلی CMC تعلق دارد [۱۸]. دو نوار جذبی واقع در 2921 cm^{-1} و 1134 cm^{-1} به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی و خمشی CH هستند. ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذره مغناطیسی در محدوده ۴۶۰ و

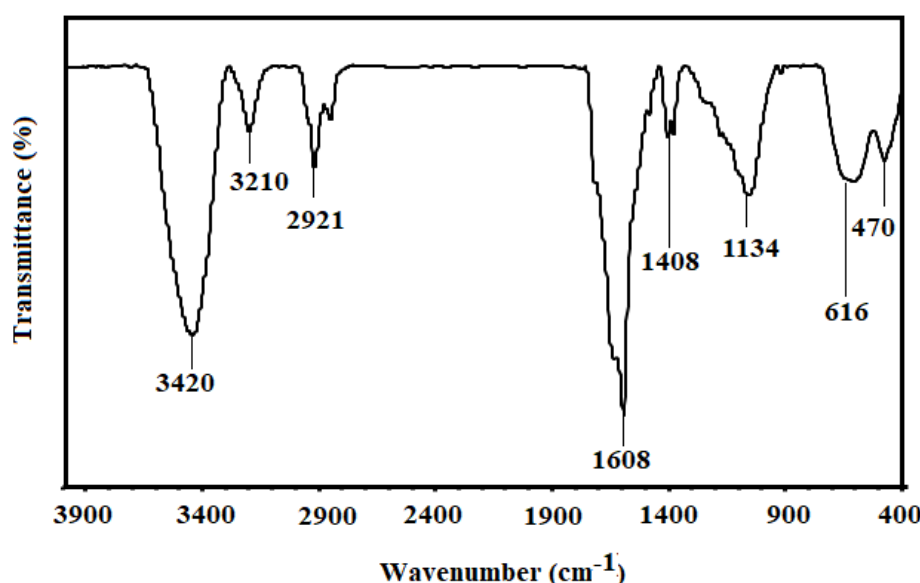
۳-۱-۳- طیف FTIR

شکل ۳ طیف FTIR مربوط به CCG را در ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. نوارهای جذبی مشاهده شده در 1608 ، 3210 و 3420 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند آمیدی، ارتعاشات کششی OH در GO و CMC و ارتعاشات کششی

616 cm^{-1} دیده می‌شوند [۱۹].

جدول ۳. مقایسه ویژگی‌های تخلخلی MGO و CCG سنتز شده با سایر جاذب‌ها

ماده	مساحت سطح (m^2/g)	میانگین قطر حفرات (nm)	میانگین حجم حفرات (cm^3/g)	مرجع
GO	۹/۰۱	۹/۷۹	۰/۰۲	[۱۳]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CMC}$	۹/۲	۵/۱	—	[۱۴]
Cellulose	۱/۰۲۳	۳/۱۴۶	۱/۲۸	[۱۵]
GO-cellulose	۶/۰۴۲	۴/۷۵۷	۴/۰۹۴	[۱۵]
MGO	۷۷/۲۴۱	۹/۵۰۹۶	۰/۱۸۳۶	مطالعه حاضر
CCG	۱۸/۵۸۵	۲۵/۴۴۳	۰/۱۱۸۲	مطالعه حاضر



شکل ۳. طیف FTIR برای CCG

۲-۳- بهینه‌سازی و مدل‌سازی با روش سطح پاسخ

روش طراحی آزمایش (طرح مرکب مرکزی)، برای بارگذاری داروی CUR روی CCG، به منظور دستیابی به بهترین پاسخ با انجام کمترین تعداد آزمایش و نیز ارزیابی هم‌زمان پارامترهای مؤثر در پاسخ به کار رفت. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. داده‌های حاصل برای درصد جذب با معادله چندجمله‌ای درجه دوم انطباق داده شدند. معادله (۳) مدل بهینه برای پیش‌بینی درصد جذب برحسب متغیرهای آزمایش (جدول ۱) را نشان می‌دهد.

$$\begin{aligned} \text{Adsorption efficiency (\%)} = & + 73.35 + 0.9 A \\ & + 7.20 B + 2C + 1.5 AB + 0.5 AC - 4 BC - \\ & 12.12 A^2 - 3.62 B^2 - 7.62 C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

مقادیر پیش‌بینی شده درصد جذب براساس معادله (۳) در جدول ۲ ارائه شده‌اند. مطابق جدول، حداکثر درصد جذب CUR در pH برابر با ۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.

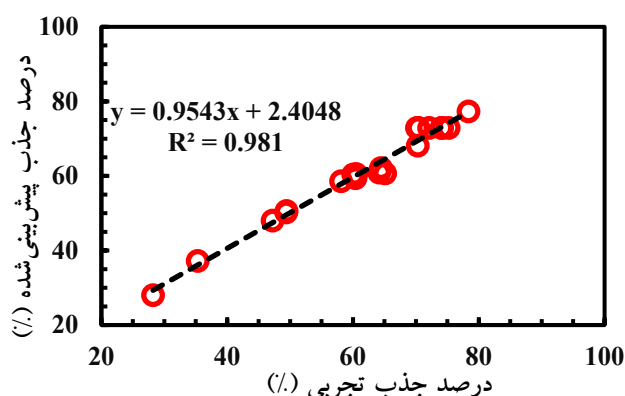
۳-۲-۱- بررسی ANOVA

برای بررسی اعتبار مدل درجه دوم، دقت آن و میزان اهمیت ضرایب مدل، تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد. اهمیت آماری و معنی‌دار بودن مدل با استفاده از آزمون عدم‌برازش (LOF)، ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل‌یافته (R^2_{adj}) میان مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده ارزیابی شد. نتایج حاصل برای جذب دارو در جدول ۴ ارائه شده است.

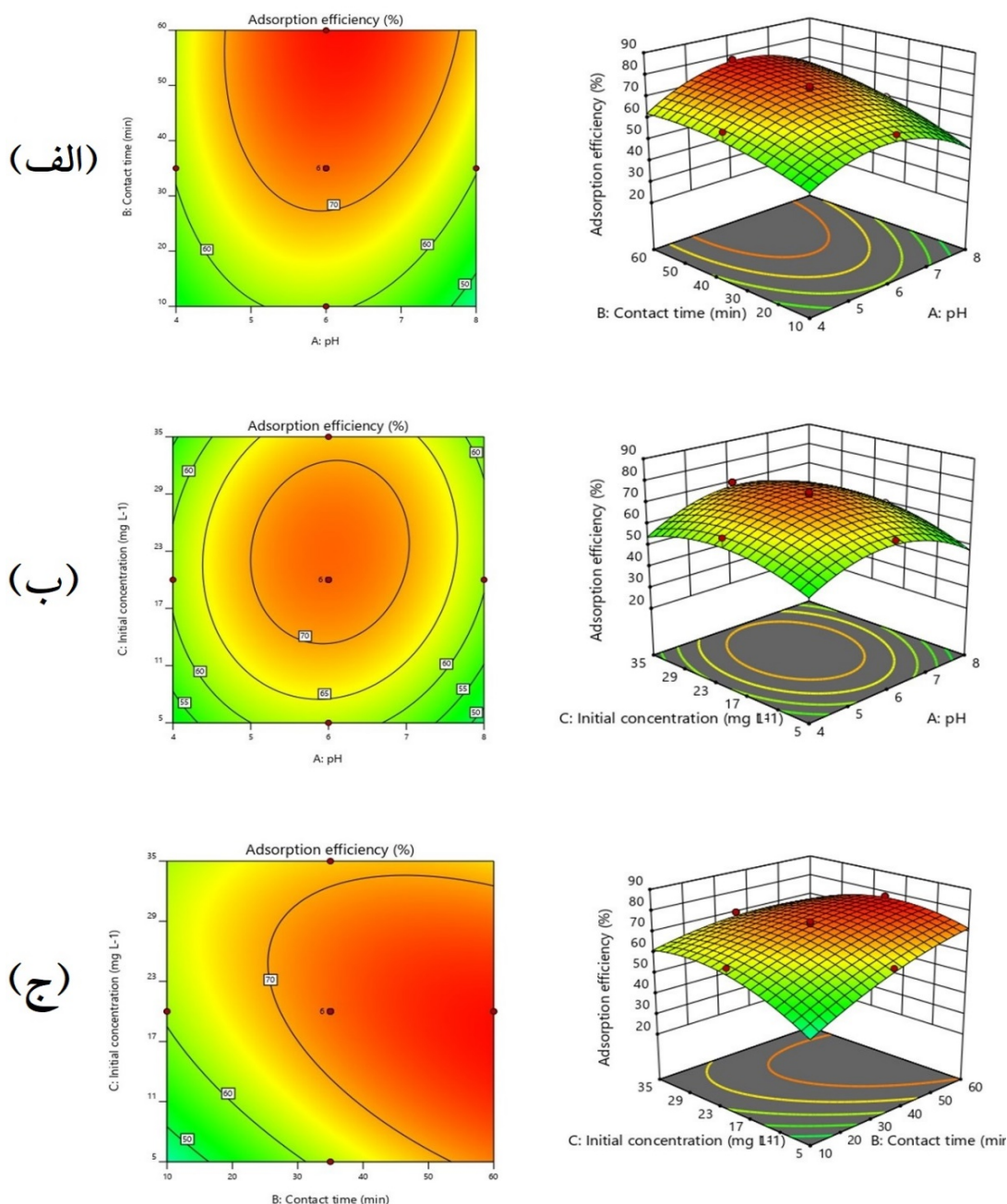
مقدار بالای F و مقدار p کمتر از ۰/۰۵ بیانگر معنادار بودن مدل از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد است. در این مدل، پارامترهایی که مقدار p آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ است دارای اثر بیشتری بر متغیر پاسخ هستند. برطبق جدول ۵، در میان متغیرهای مؤثر بر فرایند بارگذاری، زمان تماس بیشترین تأثیر را بر پاسخ آزمایش داشته است، غلظت اولیه دارو در جایگاه دوم قرار دارد و pH، در مقایسه با دو متغیر دیگر، اثر کمتری بر درصد جذب داشته است. مقادیر R^2 و R^2_{adj} مدل به ترتیب ۰/۹۸۴۵ و ۰/۹۶۷۰ به دست آمدند. نزدیک بودن این مقادیر به ۱ نشان می‌دهد که مدل ارائه شده می‌تواند مقدار پاسخ (درصد جذب) را با دقت خوبی پیش‌بینی کند. همچنین، از رسم نمودار درصد جذب پیش‌بینی شده با استفاده از مدل برحسب درصد جذب تجربی (شکل ۴)، یک خط راست با ضریب هم‌بستگی بالا (۰/۹۸۱) به دست آمد که نشان‌دهنده رضایت‌بخش بودن مدل است.

جدول ۴. نتایج تحلیل واریانس برای ارزیابی مدل ارائه شده در روش سطح پاسخ-CCD

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار p
Block	۶۸۹/۹۷	۲	۳۴۴/۹۸		
مدل	۲۷۴۸/۴۲	۹	۳۰۵/۳۸	۵۶/۲۸	< ۰/۰۰۰۱
pH (A)	۱۰۰۰/۰	۱	۰/۱۰۰۰	۰/۰۱۸۴	۰/۸۹۵۴
زمان تماس (B)	۶۷۲/۴۰	۱	۶۷۲/۴۰	۱۲۳/۹۱	< ۰/۰۰۰۱
غلظت اولیه (C)	۹۰/۰۰	۱	۹۰/۰۰	۱۶/۵۹	۰/۰۰۳۶
AB	۶۰/۵۰	۱	۶۰/۵۰	۱۱/۱۵	۰/۰۱۰۲
AC	۲۴/۵۰	۱	۲۴/۵۰	۴/۵۱	۰/۰۶۶۳
BC	۲۲۰/۵۰	۱	۲۲۰/۵۰	۴۰/۶۳	۰/۰۰۰۲
A ²	۴۰۴/۴۱	۱	۴۰۴/۴۱	۷۴/۵۳	< ۰/۰۰۰۱
B ²	۳۸/۲۴	۱	۳۸/۲۴	۷/۰۵	۰/۰۲۹۰
C ²	۱۶۲/۲۴	۱	۱۶۲/۲۴	۲۹/۹۰	۰/۰۰۰۶
خطای باقی مانده	۴۳/۴۱	۸	۵/۴۳		
عدم برازش	۲۸/۹۱	۵	۵/۷۸	۱/۲۰	۰/۴۷۰۷
خطای خالص	۱۴/۵۰	۳	۴/۸۳		
مجموع (Cor Total)	۳۴۸۱/۸۰	۱۹			
R ²	۰/۹۸۴۵				
R ² adj	۰/۹۶۷۰				



شکل ۴. مقایسه نتایج تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل برای جذب داروی CUR روی CCG



شکل ۵. (الف) اثر متقابل pH و زمان تماس، (ب) اثر متقابل pH و غلظت اولیه، و (ج) اثر متقابل زمان تماس و غلظت اولیه بر درصد جذب

داروی CUR روی CCG

ثابت برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه و افزایش pH تا ۶ موجب افزایش چشمگیر درصد جذب (۷۰ درصد) شده است. روند تغییرات pH با توجه به برقراری جاذبه الکتروستاتیکی میان داروی پروتونه‌شده و سطح دارای بار منفی CCG در pH برابر ۶ قابل توجیه است. همچنین، با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۶۰ دقیقه، درصد جذب به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال خالی بسیار در سطح نانوجاذب افزایش یافت. پس از ۶۰ دقیقه، از تعداد مکان‌های فعال موجود

۳-۲-۲- اثر هم‌زمان عوامل مؤثر بر فرایند بارگذاری دارو

با استفاده از مدل پیشنهادشده برای توصیف فرایند بارگذاری دارو به روش جذب سطحی توسط CCD، نمودارهای سه‌بعدی رویه سطح و دوبعدی کانتور رسم شدند (شکل ۵) و برای بررسی تأثیر هم‌زمان سه عامل pH، زمان تماس و غلظت اولیه بر درصد جذب دارو استفاده شدند.

در شکل ۵ (الف)، اثر هم‌زمان pH و زمان تماس نشان داده شده است. در این نمودار، pH محلول دارو در بازه ۴ تا ۸ و زمان تماس در بازه ۱۰-۶۰ دقیقه و غلظت اولیه دارو مقداری

ثابت ۶ در نظر گرفته شده است. مطابق شکل ۵ (ج)، درصد جذب CUR در pH برابر ۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر به بیشترین میزان (۷۰ درصد) رسید.

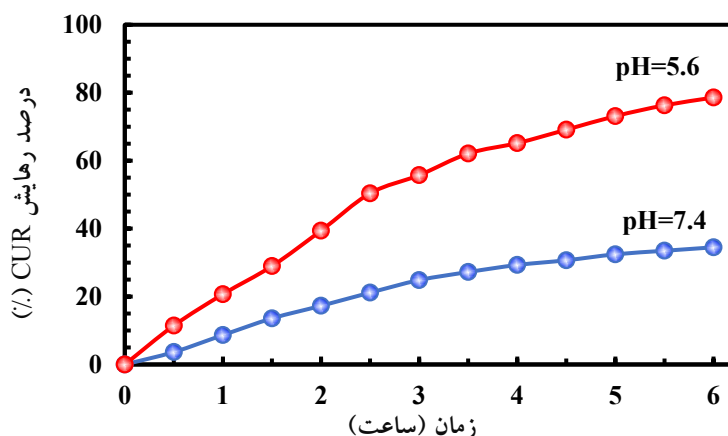
۳-۳- رهایش برون - تنی CUR

رهایش برون - تنی داروی CUR از نانوحامل CUR@CCG در pH فیزیولوژیک بدن (۷/۴) و همچنین pH محیط سلول های سرطانی (۵/۶) در دمای ۳۷ درجه سلسیوس طی ۶ ساعت بررسی و نتایج در شکل ۶ نمایش داده شد. در pH ۷/۴، پس از یک ساعت، فقط حدود ۹ درصد از داروی CUR از نانوحامل آزاد شد و با گذشت زمان تا ۶ ساعت این مقدار به ۲۱ درصد رسید. رهایش دارو در pH برابر ۵/۶ در مقایسه با pH برابر ۷/۴ افزایش چشم گیری داشت، به گونه ای که در مدت ۶ ساعت حدود ۷۹ درصد دارو از CUR@CCG آزاد شد. افزایش میزان رهایش CUR در محیط شبیه سازی شده سلول های سرطانی نشان دهنده طراحی موفق نانوحامل دارورسانی پاسخ گویه محرک pH به دلیل حضور پلیمر CMC است.

در سطح نانوجاذب کاسته شد و فرایند جذب به حالت تعادل رسید [۲۰].

غلظت اولیه دارو نیز عامل مهمی در فرایند جذب است [۲۱]. شکل ۵ (ب) تأثیر هم زمان pH و غلظت اولیه دارو را نشان می دهد. در این نمودار، pH محلول دارو در بازه ۴ تا ۸ و غلظت اولیه در بازه ۵-۳۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ثابت و برابر با ۳۵ دقیقه در نظر گرفته شده است. مطابق شکل ۵ (ب)، درصد جذب با افزایش غلظت اولیه تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر و افزایش pH تا ۶ زیاد شده است. غلظت های اولیه بالاتر دارو، تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، نیروی محرکه بیشتری برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم دارو میان فازهای محلول و فازهای جامد فراهم می سازد که به برخوردهای بیشتر مولکول های CUR و مکان های فعال نانوجاذب منجر می شود. اشباع مکان های فعال نانوجاذب در غلظت اولیه بیش از ۲۰ میلی گرم بر لیتر موجب کاهش درصد جذب می شود [۲۲].

در شکل ۵ (ج)، تأثیر متقابل غلظت اولیه و زمان تماس نشان داده شده است. در این نمودار، غلظت اولیه در بازه ۵-۳۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس در بازه ۶۰-۱۰ دقیقه و pH مقدار



شکل ۶. رهایش تجمعی دارو (%) از نانوحامل CUR@CCG در pH برابر ۵/۶ و ۷/۴ در دمای ۳۷ درجه سلسیوس

جمع شدگی (انقباض) CMC می شود. این فرایند رهایش CUR از CUR@CCG را تسهیل می کند. در شرایط بازی (pH برابر ۷/۴)، گروه های کربوکسیلیک اسید CMC پروتون های خود را از دست می دهند. دافعه الکترواستاتیکی میان گروه های کربوکسیل دارای بار منفی موجب تورم پلیمر و، در پی آن، کاهش سرعت رهایش دارو می شود.

همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود، نانوحامل سنتز شده در مطالعه حاضر (CUR@CCG)، به دلیل اصلاح با پلیمر حساس به pH کربوکسی متیل سلولز، در مقایسه با حامل های دیگر، رهایش چشم گیری را نشان می دهد. در شرایط اسیدی (pH برابر ۵/۶)، گروه های کربوکسیل CMC پروتونه می شوند. این عامل موجب تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل CMC و در نتیجه

جدول ۵. مقایسه رهایش CUR از CUR@CCG با سایر حامل ها

منبع	درصد رهایش (%)	زمان رهایش (ساعت)	pH	حامل
[۲۳]	۲۵	۶	۵	CUR@CS/rGO
[۲۴]	۴۰	۶	۵/۵	لیپوزوم های CUR پوشش یافته با CSSH
[۲۵]	۱۱	۶	۵	CS/CUR
[۲۵]	۲۱	۶	۵	CS/CUR@GQDs@MIL-88(Fe)
مطالعه حاضر	۷۹	۶	۵/۶	CUR@CCG

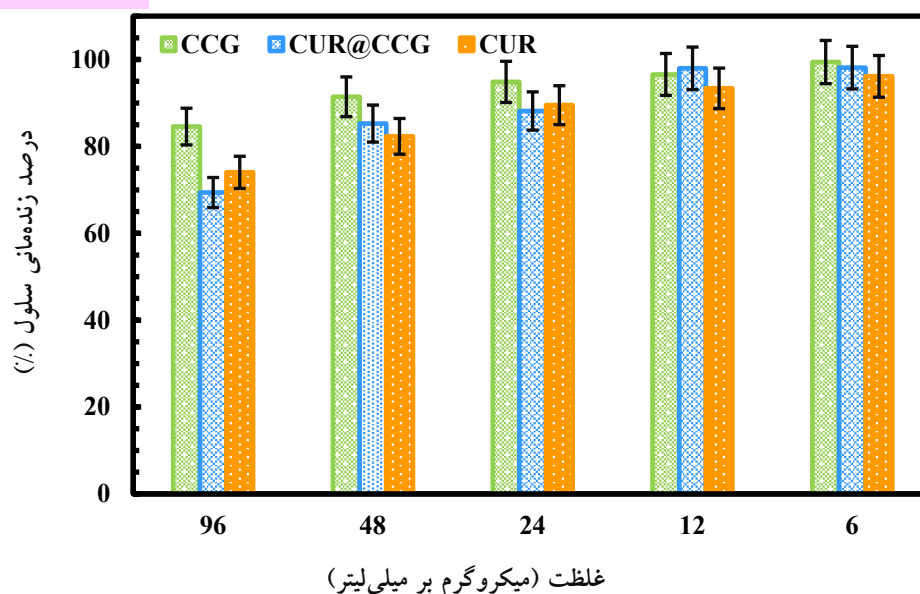
CS: کیتوسان، rGO: گرافن اکسید کاهش یافته، CSSH: کیتوسان دارای گروه عاملی تیول، GQD: نقاط کوانتومی گرافن

۳-۴- بررسی سمیت سلولی

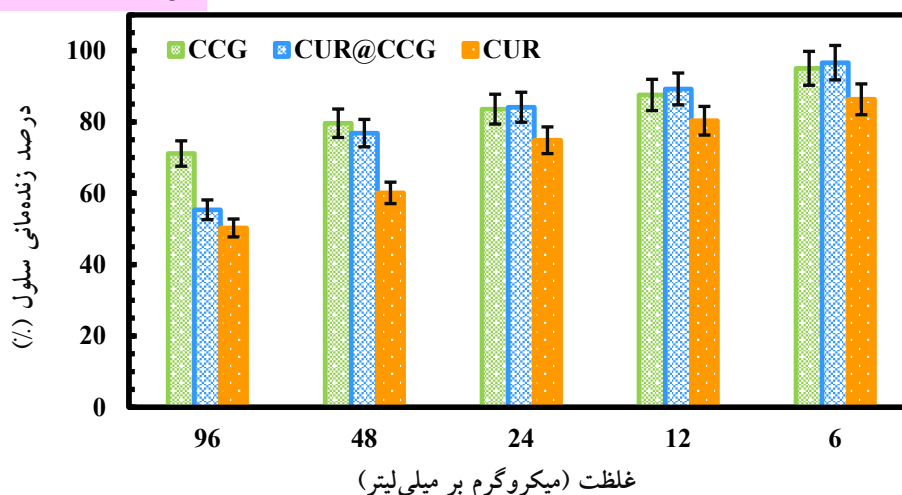
برای ارزیابی درصد بقای سلولی، آزمون MTT با انکوباسیون سلول های سالم پستان (رده MCF 10A) و سلول های سرطانی پستان (رده MDA-MB 231) به مدت ۲۴ ساعت در مقابل غلظت های متفاوتی (۶-۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر) از CUR، CCG و CUR@CCG انجام و نتایج در شکل (۷) ارائه شد. مطابق شکل (۷)، درصد بقای سلول های سالم MCF 10A حتی در غلظت بالای بیونانوکامپوزیت CCG (۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر) بیش از ۸۴ درصد بود. سمیت ناچیز CCG بر سلول های سالم می تواند ناشی از پوشش پلیمری زیست سازگار CMC باشد. با وجود این، CCG، به ویژه در

غلظت ۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر، سمیت نسبتاً بالایی در سلول های سرطانی MDA-MB 231 داشت، به گونه ای که درصد بقای این سلول ها با قرار گرفتن در برابر CCG به ۷۱ درصد کاهش یافت. به علاوه، CUR@CCG، در تمام غلظت های مورد مطالعه، اثر سمیت در سلول های MDA-MB 231 را نشان داد، هر چند سمیت نسبتاً کمتری از CUR آزاد داشت. برای مثال، میزان کشندگی CUR@CCG و CUR آزاد در غلظت ۹۶ میکروگرم بر میلی لیتر، به ترتیب، ۴۵ درصد و ۵۰ درصد بود. سمیت کمتر CUR@CCG را می توان به رهایش آهسته CUR از بیونانوکامپوزیت در مدت آزمون MTT (۲۴ ساعت) مرتبط دانست.

MCF 10A



MDA-MB 231



شکل ۷. درصد بقای سلول‌های سالم MCF 10A و سرطانی MDA-MB 231 پس از قرارگرفتن در برابر CCG، CUR@CCG و CUR در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت

مراجع

1. Makvandi, P., Ghomi, M., Ashrafizadeh, M., Tafazoli, A., Agarwal, T., Delfi, M., Akhtari, J., Zare, E. N., Padil, V. V. T., Zarrabi, A., Pourreza, N., Mityk, W., Maiti, T. K., "A review on advances in graphene-derivative/polysaccharide bionanocomposites: Therapeutics, pharmacogenomics and toxicity", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 250, (2020), 116952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116952>
2. Priya James, H., John, R., Alex, A., Anoop, K. R., "Smart polymers for the controlled delivery of drugs – A concise overview", *Acta Pharmaceutica Sinica B*, Vol. 4, No. 2, (2014), 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2014.02.005>
3. Ashuri, A., Miralinaghi, M., Moniri, E., "Evaluation of folic acid-conjugated chitosan grafted Fe₃O₄/graphene oxide as a pH- and magnetic field-responsive system for adsorption and controlled release of gemcitabine", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 39, No. 7, (2022), 1880-1890. <https://doi.org/10.1007/S11814-022-1104-5>
4. Thennakoon, T. M., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Rahman, N. A., Nai-Shang, L., "pH-responsive poly(lactic acid)/sodium carboxymethyl cellulose film for enhanced delivery of curcumin in vitro", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Vol. 58, (2020), 101787. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101787>
5. Daneshmoghlanlou, E., Miralinaghi, M., Moniri, E., Sadjady, S. K., "Fabrication of a pH-responsive magnetic nanocarrier based on carboxymethyl cellulose-aminated graphene oxide for loading and in-Vitro release of curcumin", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 30, (2022), 37183736. <https://doi.org/10.1007/S10924-022-02467-5>
6. Morshedi, F., Moniri, E., Heydarinasab, A., Miralinaghi, M., "In-Vitro release of the anticancer agent chlorogenic acid using β -cyclodextrin/folic acid functionalized magnetic CoFe₂O₄/SWCNT as magnetic targeted delivery carrier: Central composite design optimization study", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 31, No. 1, (2023), 221-237. <https://doi.org/10.1007/S10924-022-02601-3>
7. Anirudhan, T. S., Manjusha, V., Chithra Sekhar, V., "A new biodegradable nano cellulose-based drug delivery system for pH-controlled delivery of curcumin", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 183, (2021), 2044-2054. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.010>
8. Hummers, W. S., Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, (1958), No. 6, 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

۴- نتیجه‌گیری

بیونانوکامپوزیت CCG برای تحویل داروی CUR با موفقیت سنتز شد. روش مناسبی برای بهینه‌سازی شرایط مؤثر در فرایند بارگذاری دارو روی CCG و دستیابی به بیشترین درصد جذب CUR بود. در شرایط بهینه، درصد جذب برابر با ۷۰ درصد به دست آمد. همچنین، رهایش CUR از نانوحامل CUR@CCG در محیط سلول‌های سرطانی به میزان چشم‌گیری بیش از محیط فیزیولوژیک بدن انسان انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش سمیت سلولی نشان داد که سمیت CCG روی سلول‌های سالم MCF 10A ناچیز است و به دلیل پوشش پلیمری CMC، زیست‌سازگاری بالایی نشان می‌دهد. در مقابل، تأثیر کشندگی CUR@CCG روی سلول‌های آدنوکارسینوم پستان (MDA-MB 231jh) قابل ملاحظه است. بنابراین، CUR@CCG می‌تواند به عنوان نانوحاملی هدفمند با فعالیت ضدسرطانی قابل قبول برای تحویل داروی CUR به کار رود.

۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از سرکار خانم دکتر نیلوفر ترابی‌فرد، که ما را در تکمیل بخش بهینه‌سازی این پژوهش همراهی کردند، تشکر و قدردانی می‌کنیم.

18. Gholamali, I., Yadollahi, M., "Doxorubicin-loaded carboxymethyl cellulose/starch/ZnO nanocomposite hydrogel beads as an anticancer drug carrier agent", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 160, (2020), 724-735. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.05.232>
19. Abdi, Z., Malek Khachatourian, A., Nemati, A., "Studying the effect of calcination on the optical and magnetic properties of NiFe₂O₄@ZnO:Ti nanoparticles", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 8, No. 3, (2022), 1-7. <https://doi.org/10.30501/ACP.2022.363261.1101>
20. Yadav, S., Asthana, A., Singh, A. K., Chakraborty, R., Vidya, S. S., Susan, M. A. B. H., Carabineiro, S. A. C., "Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/β-cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 409, (2021), 124840. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124840>
21. Asemaneh, H. R., Rajabi, L., Dabirian, F., Rostami, N., Derakhshan, A. A., Davarnejad, R., "Functionalized graphene oxide/polycrylonitrile nanofibrous composite: Pb²⁺ and Cd²⁺ cations adsorption", *International Journal of Engineering*, Vol. 33, No. 6, (2020), 1048-1053. <https://doi.org/10.5829/IJE.2020.33.06C.01>
22. Karimidost, S., Moniri, E., Miralinaghi, M., "Thermodynamic and kinetic studies sorption of 5-fluorouracil onto single walled carbon nanotubes modified by chitosan", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 36, No. 7, (2019), 1115-1123. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0292-0>
23. Dhanavel, S., Revathy, T. A., Sivaranjani, T., Sivakumar, K., Palani, P., Narayanan, V., Stephen, A., "5-Fluorouracil and curcumin co-encapsulated chitosan/reduced graphene oxide nanocomposites against human colon cancer cell lines", *Polymer Bulletin*, Vol. 77, No. 1, (2019), 213-233. <https://doi.org/10.1007/S00289-019-02734-X>
24. Li, R., Deng, L., Cai, Z., Zhang, S., Wang, K., Li, L., Ding, S., Zhou, C., "Liposomes coated with thiolated chitosan as drug carriers of curcumin", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 80, (2017), 156-164. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.05.136>
25. Pooresmaeil, M., Namazi, H., "Facile preparation of pH-sensitive chitosan microspheres for delivery of curcumin: Characterization, drug release kinetics and evaluation of anticancer activity", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 162, (2020), 501-511. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.183>
9. Rokni, S. E. S. E., Haji Seyed Mohammad Shirazi, R., Miralinaghi, M., Moniri, E., "Efficient adsorption of anionic dyes onto magnetic graphene oxide coated with polyethylenimine: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 46, No. 4, (2020), 2247-2274. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04090-2>
10. Rao, Z., Ge, H., Liu, L., Zhu, C., Min, L., Liu, M., Fan, L., Li, D., "Carboxymethyl cellulose modified graphene oxide as pH-sensitive drug delivery system", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 107, No. Part A, (2018), 1184-1192. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.09.096>
11. Ezami, F., Miralinaghi, M., Heydarinasab, A., Moniri, E., "pH-sensitive folic acid/poly(vinyl pyrrolidone) functionalized MnFe₂O₄/single-walled carbon nanotubes for release of a natural anticancer agent: Chlorogenic acid", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 33, No. 12, (2022), 4084-4097. <https://doi.org/10.1002/PAT.5839>
12. Dong, Y. Z., Choi, H. J., "Synthesis of reduced graphene oxide/cobalt ferrite composite particles and their magnetorheological characteristics", *AIP Advances*, Vol. 11, No. 1, (2021), 015129. <https://doi.org/10.1063/9.0000149>
13. Torabi Fard, N., Tadayon, F., Ahmad Panahi, H., Moniri, E., "Synthesize, characterization and application of a novel three-dimensional magnetic graphene oxide decorated with polyester dendrimers for detection of donepezil hydrochloride in pharmaceutical formulation and biological fluid", *Synthetic Metals*, Vol. 290, (2022), 117141. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2022.117141>
14. Liu, L., Chang, S., Wang, Y., Zhao, H., Wang, S., Zheng, C., Ding, Y., Ren, S., Zhang, J., Guo, Y. R., "Facile fabrication of ion-imprinted Fe₃O₄/carboxymethyl cellulose magnetic biosorbent: Removal and recovery properties for trivalent La ions", *RSC Advances*, Vol. 11, No. 41, (2021), 25258-25265. <https://doi.org/10.1039/D1RA03647E>
15. Kumar, N., Kumar, B., Gupta, H., Kumar, A., "Development and evaluation of cellulose/graphene-oxide based composite for removing phenol from aqueous solutions", *Polymers*, Vol. 15, No. 3, (2023), 572. <https://doi.org/10.3390/POLYM15030572>
16. Rasoulzadeh, M., Namazi, H., "Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 168, (2017), 320-326. <https://doi.org/10.1016/J.CARBOPOL.2017.03.014>
17. Azizi, M., Kalantar, M., "Evaluation of microstructural and antibacterial properties of graphene oxide synthesized by green method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 51-61. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.221997.1075>



Original Research Article - Extended Abstract

Investigation of the Effect of Different Parameters on the Separation of Lead, Arsenic, and Cadmium Ions from Wastewater using Aqueous Two-phase Systems

Mohammad Reza Rahimipour^{1*}, Afshin Hamta²

¹ Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Assistant Professor, Young Researchers and Elite Club, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: m-rahimi@merc.ac.ir (M. R. Rahimipour)

Paper History:

Received: 2022-07-03

Revised in revised form: 2022-07-15

Scientific Accepted: 2022-07-17

Keywords:

Heavy Metals,
Refinery Effluent,
Two-Phase Aqueous System,
Thermodynamic Modeling

Abstract In this study, dextran-based Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) were used as the environmentally-friendly systems for extraction of metal ions. To this end, sodium citrate or sodium phosphate was used to create the two-phase region. The temperature, pH, metal ion concentration in wastewater, and amount of extractant were among the factors affecting the extraction efficiency in aqueous two-phase systems that were investigated in this study. For this purpose, the effect of pH on the extraction of lead, arsenic, and cadmium ions was investigated at the pH levels of 7-10, and the experiments were repeated at the temperatures ranging from 5 to 45 degrees Celsius. The laboratory results showed that cadmium and lead ions could be removed up to 100 % in the dextran/sodium phosphate system while the maximum separation of the lead ions was 60 % in the dextran/sodium citrate system. The maximum separation of arsenic ions was found to be 88 %. The UNIQUAC model was used to investigate the thermodynamic equilibrium in the aqueous two-phase systems. According to the obtained results, the proposed model could accurately predict the distribution coefficient of the metal ions in the ATPS. The error rate of the model was approximately 1 %. The proposed model can also be used to predict the distribution coefficient of the metal ions in the ATPS.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232>

URL: https://www.jamt.ir/article_153568.html

1. INTRODUCTION

The progressive development of industrial activities leads to an increase in the entry of polluted wastewater into the environment [1]. Among these pollutants that have received a great deal of attention in recent years is heavy metals pollution mainly because these substances have quite high stability and non-biodegradable features in the environment due to their toxic effects [2]. It should also be noted that unlike other organic pollutants, heavy metals tend to accumulate in the human body and other living organisms, hence carcinogenic in nature. Chromium, mercury, lead, nickel, arsenic, cadmium, and cobalt are among the most common pollutants that are usually found in high concentrations in the wastewater of different industries [3].

In this research, a dextran-based aqueous two-phase system was used as an environmentally-friendly system for extraction of metal ions. Sodium citrate or sodium phosphate was used to create the two-phase region. Temperature, pH, metal ion concentration in wastewater, and amount of extractant were among the factors affecting the extraction efficiency in aqueous two-phase systems, which were investigated in this study. For this purpose, the effect of pH on the extraction

of lead, arsenic, and cadmium ions was studied at the pH levels of 7-10, and the experiments were repeated in the temperature range of 5-45 degrees of Celsius [4]. In addition, to investigate the thermodynamic equilibrium in the mentioned aqueous two-phase systems, the UNIQUAC model was employed, and the interaction coefficients of the metal ions in different systems were reported. Finally, the obtained results were compared with the laboratory results. In 2013, a two-phase aqueous system consisting of PEG1500 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was used to extract different metal ions. Another study (2000) investigated the effect of temperature on the separation of a specific copper complex. They found that the extraction rate increased upon increasing the temperature probably due to the expansion of the two-phase region and deviation of the operating point from the binodal curve. In other words, with an increase in the temperature and deviation from the two-phase curve, the difference in the physical properties of the two phases would increase. In this regard, if the metal ion tends to be in the upper phase, its tendency will increase, hence more extraction. Conversely, if the heavy metal tends to disperse in the lower phase, less extraction will occur while increasing the temperature.

Please cite this article as: Rahimipour, M. R., Hamta, A., "Investigation of the effect of different parameters on the separation of lead, arsenic, and cadmium ions from wastewater using aqueous two-phase systems", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 29-38. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232>).



2. MATERIALS AND METHODS

While conducting the experiments, dextran (solid in form and a product of Merck company, Germany) with an average molecular weight of 8000 g/mol was used. Sodium phosphate and sodium citrate (both products of Merck company, Germany) with the purity of 99 % were used. Before use, they were dried completely in an oven at the constant temperature of 115 degrees of Celsius for 24 hours. Additionally, potassium iodide with the purity of 99.5 % from Sinchem, Japan, was used. In this study, nitrate or chloride salts of cadmium, arsenic, and lead metal ions (all produced by Merck company, Germany, were used as the sources of heavy metals. Of note,

double-distilled water was used in all experiments to prepare the solutions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the extraction rate of each heavy metal investigated in this study in the absence of any extractant. As observed, in the absence of a suitable extractant, the extraction rate was negligible and not satisfactory at all. The reason for the low extraction, as mentioned before, is the weak interaction between the metal ion and polymer. Meanwhile, the interaction between the metal ion and salt anion that leads to a phase formation is relatively strong, thus creating a relatively stable complex.

Table 1. Percentage of extraction of heavy metals in the absence of an extractant

Metal ion	Dextran/sodium citrate system	Dextran/sodium phosphate system
Cd^{2+}	16 %	6 %
As^{2+}	8 %	11 %
Pb^{2+}	12 %	9 %

The experimental results of the dextran/sodium citrate system at the temperature of 25 degrees Celsius and pH 9 show that the extraction percentage increases with an increase in the amount of extractant. Although this may seem obvious at first glance, in reality, the stability constant of the complexes plays a significant role in the distribution of the metal ions between the two phases. In other words, if an inappropriate extractant is used, there will be no increase in extraction whatsoever.

The binary interaction parameters in the Ex-UNIQUAC model for the studied systems were fitted using the Rachford-Rice algorithm and the proposed fitting algorithm. In this section, the fitted binary interaction parameters between the components present in each aqueous two-phase system are reported.

4. CONCLUSION

In this study, sodium citrate or sodium phosphate salts were used to create aqueous two-phase systems owing to their high solubility in water and strong salting-out effect on dextran. The current research also examined the separation of cadmium, arsenic, and lead metal ions in aqueous two-phase systems as well as the effect of the temperature, amount of extractant, pH, and heavy metal concentration in wastewater on extraction. The modeling results were also reported that included the fitted binary interaction parameters, modeling error, and

model evaluation parameters such as the correlation coefficient and RMSE. Both the model and proposed algorithm used for predicting the extraction behavior of heavy metals in aqueous two-phase systems as well as the distribution coefficients of the metal ions in such systems proved to be suitable and applicable.

ACKNOWLEDGEMENT

This research has received no external funding.

REFERENCES

- Hamta, A., Dehghani, M. R., Gholami, M., "Novel experimental data on aqueous two-phase system containing PEG-6000 and Na_2CO_3 at $T = (293.15, 303.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ ", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, (2017), 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.149>
- Wen, X., Li, F., Zhao, X., "Removal of nuclides and boron from highly saline radioactive wastewater by direct contact membrane distillation", *Desalination*, Vol 394, (2016), 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.001>
- Zaslavsky, B. Y., "Bioanalytical applications of partitioning in aqueous polymer two-phase systems", *Analytical Chemistry*, Vol. 64, No. 15, (1992), 765-773. <https://doi.org/10.1021/ac00039a718>
- Velho, P., Oliveira, I., Gómez, E., Macedo, E. A., "pH study and partition of riboflavin in an ethyl lactate-based aqueous two-phase system with sodium citrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 67, No. 8, (2022), 1985-1993. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00909>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر جداسازی فلزات سنگین سرب، آرسنیک و کادمیم از پساب با استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی

محمدرضا رحیمی پور^{۱*}، افشین همتا^۲^۱استاد، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران^۲استادیار، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۴/۲۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۴/۲۶

کلیدواژه‌ها:

فلزات سنگین،

پساب پالایشگاهی،

سیستم های دوفازی آبی،

مدل سازی ترمودینامیکی

چکیده در این پژوهش، سیستم‌های دوفازی آبی بر پایه دکستران، به‌منزله سیستم دوستدار محیط زیست، برای استخراج یون‌های فلزی به‌کار رفته است که در آن از نمک سدیم سیترات یا سدیم فسفات برای ایجاد منطقه دوفازی استفاده شده است. دما، pH، میزان یون فلزی موجود در پساب و میزان استخراج‌کننده از جمله عوامل تأثیرگذار بر استخراج در سیستم‌های دوفازی آبی هستند که در این تحقیق بررسی شده است. بدین‌منظور اثر pH بر استخراج یون‌های فلزی سرب، آرسنیک و کادمیم در سطوح ۷ تا ۱۰ بررسی شده و آزمایش‌ها در دماهای ۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس تکرار شده است. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که یون‌های فلزی کادمیم و سرب در سیستم دکستران/سدیم فسفات می‌توانند تا ۱۰۰ درصد حذف شوند، ولی یون فلزی آرسنیک حداکثر ۸۸ درصد قابلیت جداسازی دارد. در سیستم دکستران/سدیم سیترات، امکان جداسازی ۱۰۰ درصدی یون‌های فلزی کادمیم و آرسنیک وجود دارد، ولی حداکثر جداسازی سرب ۶۰ درصد خواهد بود. برای بررسی تعادل ترمودینامیکی در سیستم‌های دوفازی آبی، از مدل UNIQUAC استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این مدل توانایی مدل‌سازی سیستم‌های دوفازی آبی حاوی یون‌های فلزی را دارد و میزان خطای آن‌ها از نتایج تجربی حدود ۱ درصد است. خط برازش شده بین ضریب توزیع تجربی و ضریب توزیع به‌دست‌آمده از داده‌های مدل‌سازی دارای R^2 بالاتر از ۰/۹۹ است. این نتایج توانایی مدل پیشنهادی را برای پیش‌بینی ضریب توزیع یون فلزی در سیستم‌های بررسی‌شده نشان می‌دهد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.349039.1232> URL: https://www.jamt.ir/article_153568.html

۱- مقدمه

به‌شمار می‌روند. کروم، جیوه، سرب، نیکل، آرسنیک، کادمیم و کبالت جزء رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت بالا در فاضلاب صنایع گوناگون یافت می‌شوند [۱]. بنابراین، با توجه به ماهیت خطرناک این گونه فلزات و اثرات آن‌ها بر محیط زیست و بدن موجودات زنده و همچنین افزایش حجم این آلاینده‌ها در پساب‌های صنعتی و پالایشگاهی در پی گسترش صنایع، تصفیه پساب‌های صنعتی امری اجتناب‌ناپذیر خواهد بود [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای درباره روش‌های متعدد حذف فلزات سنگین از

توسعه فعالیت‌های صنعتی سبب افزایش ورود فاضلاب‌های آلوده به محیط زیست می‌شود. این آلودگی‌ها شامل آلودگی ناشی از فلزات سنگین نیز هستند که در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است؛ چراکه این مواد، به‌دلیل اثرات سمی، پایداری بسیار زیادی نیز دارند و در محیط زیست، تجزیه‌ناپذیر هستند. همچنین، باید توجه داشت که فلزات سنگین، برخلاف دیگر آلاینده‌های آلی، به تجمع در بدن انسان و موجودات زنده تمایل دارند و از عوامل سرطان‌زا

*عهده دار مکاتبات: محمدرضا رحیمی پور

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: m-rahimi@merc.ac.ir

پساب انجام شده است و روش‌های بسیاری معرفی شده‌اند. هرکدام از این روش‌ها براساس سادگی، انعطاف‌پذیری، قیمت و مشکلات فنی و نگهداری دارای مزایا و معایبی هستند که باید در خصوص استفاده از یکی از روش‌های جداسازی فلزات سنگین از پساب با توجه به شرایط عملیاتی، مسائل اقتصادی و نوع یون فلزی تصمیم گرفته شود [۴ و ۵].

یکی از بارزترین نوآوری‌های سیستم دوفازی آبی (ATPS) در استفاده از آب به‌جای حلال‌های آلی است؛ چراکه حلال‌های آلی بسیار آتش‌گیر و فرار هستند و عدم استفاده از آن‌ها مزیت محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، کوشش‌هایی برای تعمیم این سیستم به نمک‌ها و پلیمرهای گوناگون انجام شده است [۶].

به‌طورکلی تشکیل سیستم‌های دوفازی آبی شامل دو قسمت تعادل فازی و جداسازی دو فاز است. تعادل در این نوع سیستم‌های جداسازی بسیار سریع رخ می‌دهد، ولی مرحله جداسازی فازی تحت نیروی ثقل بسیار کندتر از سیستم‌های آلی/آبی انجام می‌شود که با توجه به خصوصیات هر فاز بین چند دقیقه تا چند ساعت متغیر است. در این مرحله، معمولاً استفاده از سانتریفیوژ برای تسریع جداسازی دو فاز بسیار رایج است [۱]. اگرچه داده‌های تجربی پژوهش زاسلاوسکی تعادل کامل مایع - مایع سیستم‌های آبی پلیمر/پلیمر را گزارش می‌کنند، درخصوص تعادل در سیستم‌های پلیمر/نمک کمتر مطالعه شده است. در دهه ۱۹۵۰، آلبرستون برای اولین بار سیستم‌های دوفازی پلیمر/نمک را بررسی کرد، اما در آن زمان اصول نظری آن به‌خوبی تبیین نشد [۷ و ۸]. اگرچه سیستم دوفازی آبی مزایای بسیاری دارد، چالش‌های جدیدی پدید می‌آورد، ازجمله این‌که تعداد متغیرهای لازم برای توصیف فرایند آن بسیار بیشتر از روش‌های سنتی استخراج آبی/آلی است. انتخاب جرم مولکولی مناسب و نوع پلیمر، نوع و غلظت نمک، pH و دما ازجمله عوامل تأثیرگذار بر نتایج آزمایش است [۹ و ۱۰]. با توجه به مزایای سیستم پلیمر/نمک در مقایسه با پلیمر/پلیمر، تحقیقاتی که تاکنون در زمینه استخراج یون‌های فلزی با استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی انجام شده متشکل از پلیمر و نمک بوده است. تفاوت زیاد در آب‌گریزی بین دو فاز یکی دیگر از دلایل استفاده از سیستم پلیمر/نمک است [۱۱ و ۱۲]. اگرچه

پلیمرهای بسیار زیادی برای تشکیل سیستم‌های دوفازی آبی استفاده و آزمایش شده‌اند، بیشتر پژوهشگران از پلی‌اتیلن گلیکول برای استخراج یون‌های فلزی استفاده کرده‌اند؛ چراکه پلی‌اتیلن گلیکول، علاوه بر داشتن خصوصیتی همچون غیرسمی بودن، غیرقابل اشتعال و غیرفرار بودن، پلیمری دوستدار محیط‌زیست به‌شمار می‌رود [۱۳ و ۱۴]. اما باید توجه داشت، در صورت عدم استفاده از استخراج‌کننده در سیستم دوفازی آبی، اکثر یون‌های فلزی در فاز سنگین باقی‌مانده و استخراج نمی‌شوند که می‌توان آن را به دو عامل نسبت داد: الف) تشکیل کمپلکس یون فلزی با آنیون نمک مورد استفاده در سیستم و ب) هیدراته شدن یون‌های فلزی. یون‌های فلزی به این دلیل هیدراته می‌شوند که انرژی آزاد گیبس هیدراسیون آن‌ها خیلی منفی است. بنابراین، برای استخراج فلزات سنگین در سیستم‌های دوفازی آبی، بایستی از ماده‌ای استفاده کرد که، علاوه بر جلوگیری از هیدراته شدن یون‌های فلزی، مانع تشکیل کمپلکس با آنیون نمک شود. بدین‌منظور از استخراج‌کننده‌هایی استفاده می‌شود که با فلزات تشکیل کمپلکس می‌دهند و هم‌زمان انرژی آزاد گیبس هیدراسیون را نیز به صفر نزدیک می‌کنند [۱۵]. در صورت استفاده از استخراج‌کننده مناسب، انتقال یون‌های فلزی به فاز بالا و در نتیجه بازدهی استخراج بیشتر می‌شود. انتقال یون‌های فلزی به فاز بالا را می‌توان نتیجه دو فرایند دانست: ابتدا به‌دلیل برهم‌کنش آنیون استخراج‌کننده با یون‌های فلزی و تشکیل گونه‌هایی که درجه هیدراسیون آن‌ها کمتر منفی است و سپس به‌دلیل تشکیل گونه‌هایی با پایداری بیشتر با استفاده از استخراج‌کننده‌ها [۱۶]. تاکنون پژوهشگران بسیاری، در بررسی سیستم‌های دوفازی آبی پلیمر - نمک برای استخراج فلزات سنگین، نوع پلیمر را به‌عنوان عامل اثرگذار در میزان استخراج بررسی و به‌منظور یافتن راهی برای بهبود و بهینه‌سازی فرایند از پلیمرهای گوناگون استفاده کرده‌اند. در سال ۲۰۱۱، دُلموس^۱ و همکاران [۱۷] اثر نوع پلیمر بر استخراج آهن، کبالت و نیکل را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که میزان استخراج نیکل در دو پلیمر L35 (با وزن مولکولی ۱۹۰۰) و پلی‌اتیلن اکسید (با وزن مولکولی ۱۵۰۰) متفاوت است. روی و لاهیری^۲ [۱۸]، در سال ۲۰۰۹، اثر نمک‌های گوناگون بر استخراج نمک‌های جیوه را بررسی کردند. آن‌ها، به‌منظور بررسی اثر نوع نمک بر سیستم‌های

²Roy & Lahiri¹de Lemos

ترمودینامیکی در سیستم‌های دوفازی آبی یادشده از مدل UNIQUAC استفاده و ضرایب برهم‌کنش یون‌های فلزی در سیستم‌های گوناگون گزارش شده است. در انتها نیز، نتایج هرکدام با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده است.

۲- روش تحقیق

در انجام آزمایش‌ها از دکستران با متوسط جرم مولکولی ۸۰۰۰ گرم بر مول استفاده شد که به‌صورت جامد و محصول شرکت مرک آلمان است. سدیم فسفات و سدیم سیترات استفاده‌شده دارای خلوص ۹۹ درصد و ساخت شرکت مرک آلمان است که به‌مدت ۲۴ ساعت، قبل از استفاده، در دمای ثابت ۱۱۵ درجه سلسیوس در آون کاملاً خشک شد. همچنین، پتاسیم یدید ساخت شرکت Sinchem ژاپن با خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده شد. در این پژوهش، نمک نیترات یا کلرید یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب، تولید شرکت مرک آلمان، به‌عنوان منابع فلزات سنگین استفاده شدند. شایان ذکر است که در تمام آزمایش‌ها و برای ساخت محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شده است.

منحنی باینودال سیستم‌های مورد بررسی با استفاده از روش تعیین نقطه ابری‌شدن به‌دست آمد. برای این کار، ابتدا مقدار مناسبی از پلیمر با استفاده از ترازوی Sartorius مدل GL124 با دقت ± 0.001 توزین و در آب حل شد تا محلول شفاف غلیظ پلیمری تهیه شود. سپس، این محلول با استفاده از محلول سدیم فسفات یا سدیم سیترات تیتراشد که از یک پیپت پاستور برای این کار استفاده شد تا محلول کدر شود. این نقطه یکی از نقاط منحنی باینودال است که با اندازه‌گیری وزن محلول سدیم کربنات اضافه شده به‌دست می‌آید. سپس، با استفاده از یک پیپت پاستور دیگر، آب قطره‌قطره به محلول اضافه شد تا مجدداً محلول شفاف شود و مجدداً این محلول با محلول سدیم فسفات یا سدیم سیترات تیترا شد و این عمل تکرار شد تا دیگر نقاط منحنی باینودال به‌دست آید. این کار به‌منظور بالا رفتن دقت آزمایش و همچنین مصرف کمتر مواد شیمیایی انجام شده است. در تمام این مراحل، دمای محلول با استفاده از حمام آب در

دوفازی آبی، سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از نمک‌های مختلف را در دما و فشار ثابت تهیه و بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که نمک سدیم سولفات در استخراج کادمیم بسیار مؤثرتر از پتاسیم فسفات، سدیم فسفات و سدیم هیدروکسید عمل می‌کند و میزان استخراج در این حالت بالاتر از ۸۰ درصد است. به‌منظور استخراج یون فلزی، آنیون نمک با یون فلزی واکنش می‌دهد و اغلب کمپلکس ایجاد می‌کند. در نتیجه، می‌توان گفت نوع آنیون نمک مهم‌تر از کاتیون است، ولی می‌توان تأثیر کاتیون را نیز تأمل و بررسی کرد. بالگاریو^۱ و بالگاریو [۱۹]، در سال ۲۰۱۳، از سیستم دوفازی آبی متشکل از PEG1500 و $(NH_4)_2SO_4$ برای استخراج فلزات گوناگون استفاده کردند. پژوهش فوتنانا^۲ و همکاران [۲۰] جزء معدود پژوهش‌هایی است که اثر دما بر جداسازی کمپلکسی خاص از مس را بررسی کرده است. آن‌ها با بررسی تغییرات دما از ۱۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس دریافتند که میزان استخراج با افزایش دما افزایش می‌یابد که ممکن است به‌علت گسترده‌شدن منطقه دوفازی و دورشدن نقطه عملیاتی از منحنی باینودال^۳ باشد. به عبارت دیگر، اختلاف خواص فیزیکی دو فاز از یکدیگر با افزایش دما و دورشدن از منحنی دوفازی بیشتر می‌شود. در نتیجه، اگر یون فلزی به فاز بالا تمایل داشته باشد، تمایلش بیشتر و استخراج بیشتری انجام می‌شود. بالعکس، اگر فلز سنگین تمایل به پخش در فاز پایین داشته باشد، با افزایش دما استخراج کمتری انجام می‌شود.

در این مقاله، سیستم‌های دوفازی آبی بر پایه دکستران^۴ به‌عنوان سیستم دوستدار محیط زیست برای استخراج یون‌های فلزی به‌کار رفته است که در آن برای ایجاد منطقه دوفازی از نمک سدیم سیترات^۵ یا سدیم فسفات استفاده شده است. دما، pH، میزان یون فلزی موجود در پساب و میزان استخراج‌کننده از جمله عوامل تأثیرگذار بر استخراج در سیستم‌های دوفازی آبی هستند که در این مقاله بررسی شده است. بدین‌منظور، اثر pH بر استخراج یون‌های فلزی سرب، آرسنیک و کادمیم در سطوح ۷ تا ۱۰ بررسی شده است و آزمایش‌ها در دماهای ۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس تکرار شده‌اند. همچنین، به‌منظور بررسی تعادل

⁴Dextran

⁵Sodium Citrate

⁶Titre

¹Bulgariu

²Fontana

³Binodal Curve

دمای دلخواه تنظیم شد.

پس از آنکه سیستم به تعادل رسید و هر دو فاز کاملاً شفاف شدند، درست قبل از آنالیز، از هر دو فاز نمونه برداشته و در ظروف جداگانه ذخیره شد. غلظت یون‌های فلزی در هر دو فاز توسط دستگاه جذب اتمی AA7000 شیمادزو اندازه‌گیری شد.

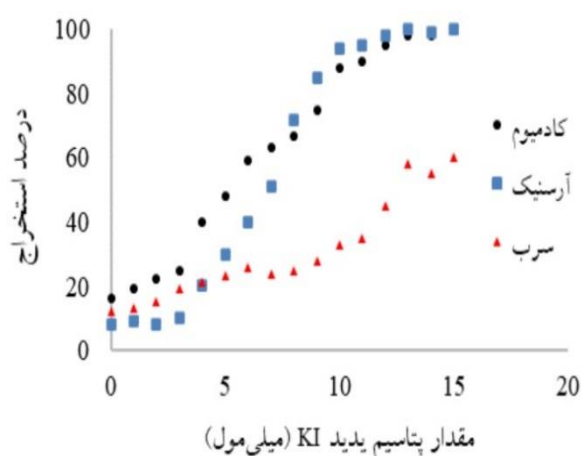
۳- نتایج و بحث

جدول (۱) میزان استخراج هریک از فلزات سنگین بررسی شده در این پژوهش را در غیاب هرگونه استخراج‌کننده نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در صورت عدم استفاده از استخراج‌کننده مناسب، میزان استخراج ناچیز است و به‌هیچ‌وجه رضایت‌بخش نیست. همان‌طور که گفته شد، استخراج پایین به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین یون فلزی و پلیمر است، درحالی‌که برهم‌کنش بین یون فلزی و آنیون نمک تشکیل فازی نسبتاً قوی است و کمپلکس نسبتاً پایداری ایجاد می‌کند.

برای به‌دست‌آوردن تعادل بین دو فاز، مخلوط‌های مختلفی از دکستران و هریک از نمک‌های سدیم فسفات یا سدیم سیترات تهیه شد و به‌مدت ۲۴ ساعت در حمام آب در دمای ثابت باقی ماند. سپس، غلظت Na^+ در هر فاز با استفاده از دستگاه یون‌سنج دیجیتال Milwaukee Mi160 اندازه‌گیری شد. درنهایت، غلظت دکستران با استفاده از منحنی فازی به‌دست آمد. به دلیل آن‌که اندازه‌گیری‌های حجمی دارای دقت پایینی است، ترکیب درصد مواد براساس درصد وزنی انجام شد. سیستم استخراجی برای هرکدام از یون‌های فلزی به‌صورت ناپیوسته و در لوله آزمایش ۱۵ میلی‌لیتری انجام شد. محلول یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب با حل کردن مقدار موردنیاز از نمک کلراید یا نیترات این فلزات در آب دو بار تقطیر به‌دست آمد. پس‌از آن، یک میلی‌لیتر از محلول یون فلزی موردنظر با غلظت ۰/۰۲ گرم بر لیتر به سیستم اضافه و تکان داده شد. به‌منظور دستیابی به تعادل ترمودینامیکی و حرارتی، محلول به‌مدت ۲۴ ساعت در حمام آب با دمای ثابت قرار گرفت.

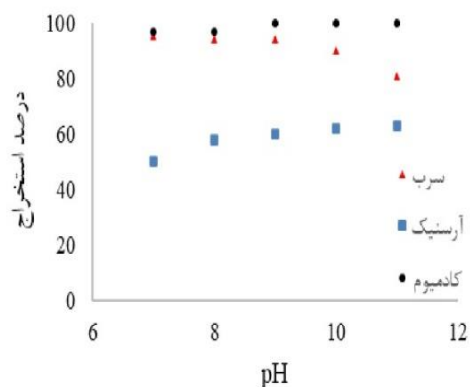
جدول ۱. درصد استخراج فلزات سنگین در غیاب استخراج‌کننده

سیستم دکستران / سدیم فسفات (%)	سیستم دکستران / سدیم سیترات (%)	یون‌های فلزی
۶	۱۶	کادمیم
۱۱	۸	آرسنیک
۹	۱۲	سرب



شکل ۱. اثر مقدار یدید (نمک KI) بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $\text{pH} = 9$

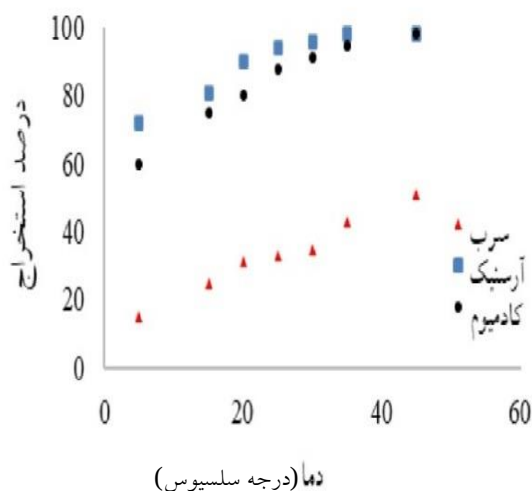
نکته دیگری که می‌توان از جدول فوق به‌دست آورد مربوط به استخراج یون کادمیم است که در مقایسه با دیگر مواد قابل ملاحظه است. این مورد، با توجه به انرژی آزاد گیبس هیدراسیون یون‌های فلزی، قابل توجیه است. نتایج آزمایشگاهی سیستم دکستران/سدیم سیترات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $\text{pH} = 9$ ارائه‌شده در شکل (۱) نشان می‌دهد که درصد استخراج با افزایش میزان استخراج‌کننده افزایش می‌یابد. اگرچه در نگاه اول ممکن است این مورد بدیهی به نظر برسد، درحقیقت ثابت پایداری کمپلکس‌ها نقش پررنگی در توزیع یون‌های فلزی بین دو فاز ایفا می‌کند. به عبارت دیگر، اگر استخراج‌کننده نامناسبی استفاده شود، به‌هیچ‌وجه استخراج افزایش نخواهد یافت.



شکل ۴. اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $KI = 10 \text{ mmol}$

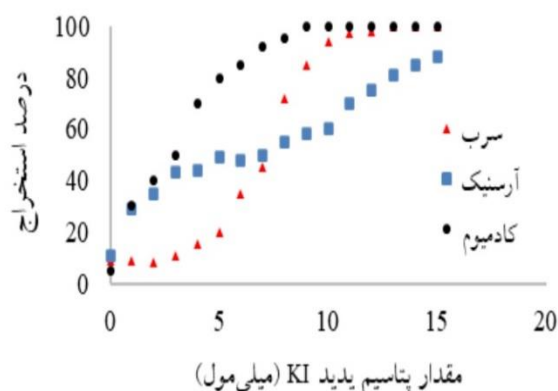
شکل (۵) درصد استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب را به‌صورت تابعی از دما در سیستم دکستران/سدیم سیترات نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تغییر دما اثر کمی بر استخراج دارد و میزان آن با شیب بسیار ملایم افزایش می‌یابد که این افزایش به دو علت است: اول، پایداری کمپلکس و در نتیجه جداسازی بهتر در دماهای بالاتر و، دوم، گسترده‌تر شدن منحنی فازی به دلیل افزایش دما. شکل (۶) اثر دمای محلول استاک نمک را بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم دکستران/سدیم فسفات در $pH = 9$ و $KI = 10 \text{ mmol}$ نشان می‌دهد که بیشترین اثر بر استخراج کادمیم است و میزان استخراج از ۲۰ درصد به حدود ۸۰ درصد رسیده است.



شکل ۵. اثر دمای محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم سیترات در $pH = 9$ و $KI = 10 \text{ mmol}$

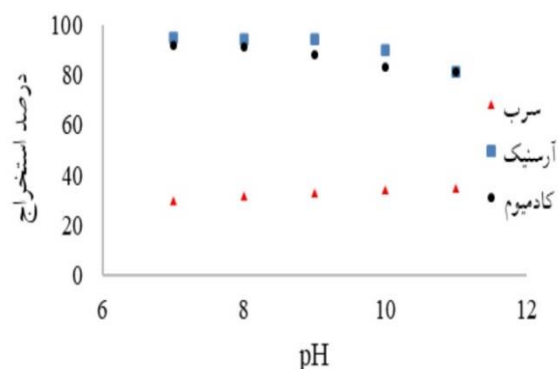
نتایج آزمایشگاهی مربوط به سیستم دکستران/سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $pH = 9$ در شکل (۲) نشان داده شده است. برای بهبود استخراج فلزات سنگین کادمیم، آرسنیک و سرب، اثر pH محلول نمک بر سیستم دوفازی آبی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب با افزایش مقدار یدید (نمک KI) افزایش می‌یابد، به‌طوری که میزان استخراج با افزایش غلظت یدید به ۱۰۰ درصد هم می‌رسد.



شکل ۲. اثر مقدار یدید (نمک KI) بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $pH = 9$

انتظار می‌رود که میزان استخراج، با تغییر pH و درجه هیدراسیون، تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. شکل (۳) و (۴) نشان می‌دهند که اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج فلزات سنگین در دو سیستم دکستران/سدیم سیترات و دکستران/سدیم فسفات کم است.



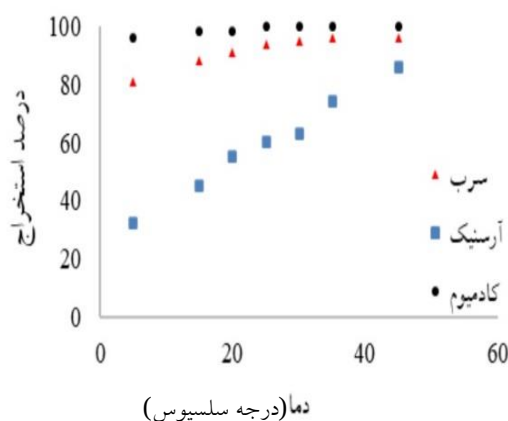
شکل ۳. اثر pH محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم،

آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم سیترات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و $KI = 10 \text{ mmol}$

به ترتیب مقادیر پارامترهای برازش شده برای سیستم های دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات و دکستران/سدیم فسفات را در حضور یون های فلزی متفاوت نشان می دهند.

جدول (۴) مقادیر خطا ($\Delta w \%$) را به عنوان شاخصی برای ارزیابی مدل برای سیستم های مورد بررسی نشان می دهد. همچنین، به منظور بررسی میزان دقت مدل به کاررفته در محاسبه ضریب توزیع یون فلزی در سیستم دوفازی آبی برای سیستم های مورد بررسی، مقادیر ضریب همبستگی و RMSE محاسبه شد. مقادیر محاسبه شده در جدول (۴) نشان داده شده است. آنچه از مقایسه ضریب همبستگی و RSME در این جدول حاصل می شود این است که مدل پیشنهادی در تمامی سیستم ها و برای همه یون های فلزی موفق عمل کرده است.

نتایج تجربی ضریب توزیع و نتایج حاصل از مدل سازی، برای هر سیستم، در شکل های (۷) و (۸) با هم مقایسه شده اند. در این نمودارها، مقادیر ضریب توزیع حاصل از مدل سازی برای هر سیستم در مقایسه با مقادیر متناظر از داده های تجربی رسم شده است.



شکل ۶. اثر دما محلول استاک نمک بر میزان استخراج کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم دکستران / سدیم فسفات در $pH = 9$ و $KI = 10 \text{ mmol}$

پارامترهای برهم کنش دوتایی در مدل Ex-UNIQUAC برای سیستم های مورد بررسی با استفاده از الگوریتم Rachford-Rice و به کمک الگوریتم پیشنهادی برازش شد. در این قسمت، پارامترهای دوتایی برازش شده، بین مواد موجود در هر سیستم دوفازی آبی مورد بررسی، گزارش شده است. جدول (۲) و (۳)

جدول ۲. پارامترهای برازش شده مدل Ex-UNIQUAC در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات

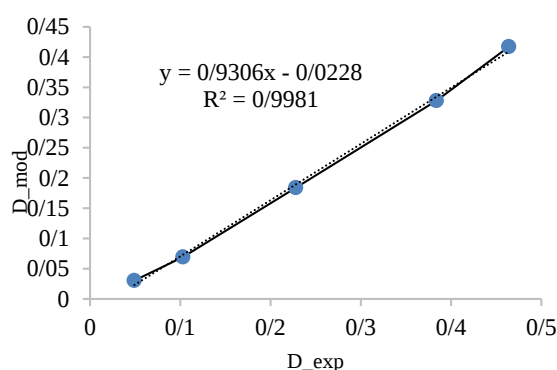
$a_{ij} [j/mol]$	Water	Dextran	Citrate	As^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Water		۴۲۵/۲	۶۱۹/۹	۲۸۶/۵	۹۹۱/۶	۴۲۳/۲
Dextran	۴۲۵/۲		۷۹۳/۸	۸۴۵/۵	۸۲۵/۶	۱۳۴/۶
Citrate	۶۱۹/۹	۷۹۳/۸		۲۹۸/۴	-۶۲۴/۵	۹۱۴/۰
As^{2+}	۲۸۶/۵	۸۴۵/۵	۲۹۸/۴			
Pb^{2+}	۹۹۱/۶	۸۲۵/۶	-۶۲۴/۵			
Cd^{2+}	۴۲۳/۲	۱۳۴/۶	۹۱۴/۰			

جدول ۳. پارامترهای برازش شده مدل Ex-UNIQUAC در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم فسفات

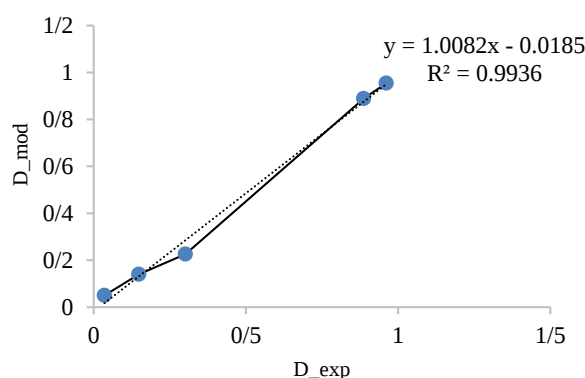
$a_{ij} [j/mol]$	Water	Dextran	Citrate	As^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Water		۵۵۴/۰	۷۲/۸	-۶۳۵/۳	۱۶۳/۵	۸۶۵/۵
Dextran	۵۵۴/۰		۷۴۱/۱	۵۴۹/۲	۱۶۹/۲	۱۵۴۵/۵
Citrate	۷۲/۸	۷۴۱/۱		۴۱۸/۱	۲۱۵/۴	۵۳۳/۴
As^{2+}	-۶۳۵/۳	۵۴۹/۲	۴۱۸/۱			
Pb^{2+}	۱۶۳/۵	۱۶۹/۲	۲۱۵/۴			
Cd^{2+}	۸۶۵/۵	۱۵۴۵/۵	۵۳۳/۴			

جدول ۴. میزان خطای مدل Ex-UNIQUAC برای سیستم‌های دکستران / سدیم سیترات و دکستران / سدیم فسفات

پلیمر	نمک	یون فلزی	$\Delta w \%$	R^2	RMSE
دکستران	سدیم سیترات	AS^{2+}	۰/۶۸	۰/۹۹۱	۰/۶۲۵
		Pb^{2+}	۴/۲۸	۰/۹۰۸	۱/۵۱۳
		Cd^{2+}	۳/۰۳	۰/۸۸۸	۲/۰۸۶
دکستران	سدیم فسفات	AS^{2+}	۲/۰۲	۰/۹۹۱	۱/۰۷۹
		Pb^{2+}	۲/۷۸	۰/۹۱۶۲	۱/۲۱۱۲
		Cd^{2+}	۳/۳۴	۰/۹۰۱۴	۱/۵۴۹۹



شکل ۸. مقایسه داده‌های تجربی و محاسبه‌شده (توسط مدل Ex-UNIQUAC) ضریب توزیع یون فلز (Pb^{2+}) در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات



شکل ۷. مقایسه داده‌های تجربی و محاسبه‌شده (توسط مدل Ex-UNIQUAC) ضریب توزیع یون فلز (Pb^{2+}) در سیستم دوفازی آبی دکستران/سدیم سیترات

pH و غلظت فلز سنگین موجود در پساب بر استخراج بررسی شد. نتایج مدل‌سازی شامل پارامترهای برهم‌کنش دوتایی برازش‌شده، خطای مدل‌سازی و همچنین پارامترهای ارزیابی مدل شامل ضریب هم‌بستگی و RMSE بود. تمامی نتایج حاکی از آن است که مدل ذکرشده توانایی مدل‌سازی این سیستم را دارد. مدل به‌کاررفته و الگوریتم پیشنهادی برای پیش‌بینی رفتار استخراجی فلزات سنگین در سیستم‌های دوفازی آبی و همچنین ضریب توزیع یون فلزی در این‌گونه سیستم‌ها مناسب و مورد استفاده است. از این‌رو، می‌توان مدعی شد فرضیات اعمال‌شده بر سیستم فرضیات درست منطقی و پذیرفته‌شده بوده‌اند.

۵- سپاسگزاری

این مقاله هیچ حمایت مالی نداشته است.

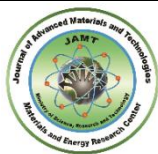
همان‌طور که از نمودارهای رسم‌شده مشخص است، خط برازش‌شده بین ضریب توزیع تجربی و ضریب توزیع به‌دست‌آمده از داده‌های مدل‌سازی دارای R^2 بالاتر از ۰/۹۹ است. انطباق تقریبی این خط روی خط $x = y$ برابری تقریبی داده‌های تجربی و مدل‌سازی را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، توانایی مدل پیشنهادی برای پیش‌بینی ضریب توزیع یون فلزی در سیستم‌های موردبررسی را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای ایجاد سیستم‌های دوفازی، از نمک‌های سدیم سیترات یا سدیم فسفات استفاده شده است؛ چراکه حلالیت بالایی در آب و اثر خروج نمک قوی بر دکستران دارد. در این مقاله، جداسازی یون‌های فلزی کادمیم، آرسنیک و سرب در سیستم‌های دوفازی آبی و اثر دما، مقدار استخراج‌کننده،

مراجع

- Yao, T., Li, H., Ren, Y., Feng, M., Hu, Y., Yan, H., Peng, L., "Extraction and recovery of phenolic compounds from aqueous solution by thermo-separating magnetic ionic liquid aqueous two-phase system", *Separation and Purification Technology*, Vol. 282, (2022), 120034. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120034>
- Chen, Q., Zhang, Y., Chen, H., Liu, J., Liu, J., "Enhancing the sensitivity of DNA and aptamer probes in the dextran/PEG aqueous two-phase system", *Analytical Chemistry*, Vol. 93, No. 24, (2021), 8577-8584. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01419>
- Alves, R. O., de Oliveira, R. L., da Silva, O. S., Porto, A. L. F., Porto, C. S., Porto, T. S., "Extractive fermentation for process integration of protease production by *Aspergillus tamarii* Kita UCP1279 and purification by PEG-citrate aqueous two-phase system", *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, Vol. 52, No. 1, (2022), 30-37. <https://doi.org/10.1080/10826068.2021.1904257>
- Rodrigues Barreto, C. L., de Sousa Castro, S., Cardozo de Souza Júnior, E., Veloso, C. M., Alcântara Veríssimo, L. A., Sampaio, V. S., Ferreira Bonomo, R. C., "Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for aqueous two-phase system peg 1500+ sodium sulfate+ water at different temperatures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No. 2, (2019), 810-816. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01113>
- Zakhodyaeva, Y. A., Rudakov, D. G., Solov'ev, V. O., Voshkin, A. A., Timoshenko, A. V., "Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly (ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No. 3, (2019), 1250-1255. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
- de Lemos, L. R., da Rocha Patrício, P., Rodrigues, G. D., de Carvalho, R. M. M., da Silva, M. C. H., da Silva, L. H. M., "Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 305, No. 1, (2011), 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.001>
- Roy, K., Lahiri, S., "Extraction of Hg (I), Hg (II) and methylmercury using polyethylene glycol based aqueous biphasic system", *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 67, No. 10, (2009), 1781-1784. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.05.018>
- Bulgariu, L., Bulgariu, D., "Selective extraction of Hg (II), Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems", *Separation and Purification Technology*, Vol. 118, (2013), 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.007>
- Fontana, D., Ricci, G., "Poly (ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems: effect of temperature on phase equilibria and on partitioning of 1, 10-phenanthroline-copper (II) sulphate complex", *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, Vol. 743, No. 1-2, (2000), 231-234. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)00179-1)
- Hamta, A., Dehghani, M. R., Gholami, M., "Novel experimental data on aqueous two-phase system containing PEG-6000 and Na₂CO₃ at T = (293.15, 303.15 and 313.15) K", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, (2017), 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.149>
- Wen, X., Li, F., Zhao, X., "Removal of nuclides and boron from highly saline radioactive wastewater by direct contact membrane distillation", *Desalination*, Vol. 394, (2016), 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.001>
- Ahmad, T., Guria, C., Mandal, A., "Synthesis, characterization and performance studies of mixed-matrix poly (vinyl chloride)-bentonite ultrafiltration membrane for the treatment of saline oily wastewater", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 116, (2018), 703-717. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.033>
- Sato, T., Takahashi, R., "Competition between the micellization and the liquid-liquid phase separation in amphiphilic block copolymer solutions", *Polymer Journal*, Vol. 49, No. 2, (2017), 273-277. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.110>
- Hino, T., Song, Y., Prausnitz, J. M., "Liquid-liquid equilibria for copolymer mixtures from a perturbed hard-sphere-chain equation of state", *Macromolecules*, Vol. 27, No. 20, (1994), 5681-5690. <https://doi.org/10.1021/ma00098a023>
- Hamta, A., Mohammadi, A., Dehghani, M. R., Feyzi, F., "Liquid-liquid equilibrium and thermodynamic modeling of aqueous two-phase system containing polypropylene glycol and NaClO₄ at T = (288.15 and 298.15) K", *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 47, No. 1, (2018), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0704-x>
- Zaslavsky, B. Y., *Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical*, (1994). [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(95\)90055-1](https://doi.org/10.1016/0014-5793(95)90055-1)
- Zaslavsky, B. Y., "Bioanalytical applications of partitioning in aqueous polymer two-phase systems", *Analytical Chemistry*, Vol. 64, No. 15, (1992), 765-773. <https://doi.org/10.1021/ac00039a718>
- Velho, P., Oliveira, I., Gómez, E., Macedo, E. A., "pH study and partition of riboflavin in an ethyl lactate-based aqueous two-phase system with sodium citrate", *Journal of Chemical & Engineering Data*, (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00909>
- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Shabbir, M. A. B., "Aqueous two-phase system (ATPS): An overview and advances in its applications", *Biological Procedures Online*, Vol. 18, No. 1, (2016), 1-18. <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>
- Jiang, Z., Zhao, S., Yang, M., Song, M., Li, J., Zheng, J., "Structurally stable sustained-release microcapsules stabilized by self-assembly of pectin-chitosan-collagen in aqueous two-phase system", *Food Hydrocolloids*, Vol. 125, (2022), 107413. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107413>



The Effect of Adding Different Percentages of γ -Glycidoxypolytrimethoxysilane Cross-linker on the Properties of Freeze-dried Gelatin/Chitosan Scaffolds upon Introducing an Optimum Condition to Cross-link the Chitosan/Gelatin Scaffolds in Bone Tissue Engineering

Fatemeh Banafatizadeh ¹, Ali Zamanian ^{2*}

¹ Ph. D. Candidate, Biomaterials Research Group, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Professor, Biomaterials Research Group, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

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

Paper History:

Received: 2022-07-05

Revised in revised form: 2022-09-10

Scientific Accepted: 2022-09-14

Keywords:

Gelatin,
Chitosan,
Cross-linker,
Bone Tissue Engineering

Abstract

Use of γ -glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMS) enhances the stability and strength of hydrogels and improves the bioactivity and cellular performance of the scaffolds in bone applications. Given that one of the leading factors that affects the properties of the scaffold is the percentage of the cross-linking agent, chitosan and gelatin scaffolds with different percentages of GPTMS were prepared and evaluated through freeze-drying method. The results from Scanning Electron Microscope (SEM) confirmed the achievement of porous scaffolds with open pores and upon increasing the amount of cross-linking agent, the size of the pores reached approximately 290 microns. The results of the infrared spectrum showed the interaction among the polymers and process of cross-linking with the formation of silane groups. In this study, upon increasing the amount of the transverse bonding agent, the contact angle decreased, the optimal contact angle of the sample with 75 (weight percent) GPTMS reached 60.7 ± 3.5 degrees, and the percentages of both swelling and degradation ultimately decreased. It should be noted that the mechanical properties were improved by adding GPTMS up to 1590 ± 267 kPa. According to the findings of this study, application of GPTMS led to an enhancement in the bioactivity properties and deposition of the hydroxyapatite layer, and the X-ray diffraction pattern confirmed this claim. The obtained results support the hypothesis that gelatin-chitosan scaffolds with 75 (wt %) GPTMS seem to be the best samples for use in bone tissue engineering.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.347635.1229>

URL: https://www.jamt.ir/article_156933.html

1. INTRODUCTION

Given that large bone injuries cannot be repaired by themselves, they require external interventions. Since use of grafts is associated with limitations [1], tissue engineering has been introduced as a new method. Material selection is one of the most influential parameters in scaffold properties. Chitosan is a hydrophilic, biocompatible, biodegradable polymer with antibacterial properties [2]. Gelatin is also a biocompatible, biodegradable, hydrophilic, and economical natural polymer that can dissolve in aqueous solutions [3]. Glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMS) is a suitable crosslinking agent for chitosan-gelatin [4]. Tonda-Toro et al. [5] used GPTMS to crosslink a gelatin freeze-cast scaffold, which enhanced the stability of the scaffolds in an aqueous environment as well as their mechanical and cellular properties. The weight percentage is also an important factor in the application of reticulating agents.

In this study, chitosan/gelatin scaffolds were fabricated by freeze-drying and cross-linked using

different weight ratios of GPTMS. The effect of adding different weight ratios of the cross-linking agent on different properties of the scaffold was evaluated through different in-vitro tests, and the scaffold with the best weight percentage of the cross-linking agent optimized for bone applications was identified.

2. MATERIALS AND METHODS

To prepare a 2 % (w/v) chitosan/gelatin solution, chitosan (3 gr) was added to the acetic acid solution and stirred at the temperature of 35 °C. Then, gelatin (3 gr) was added to the solution. In order to crosslink the solutions, different amounts (30, 40, 50, 75, and 150 % (w/v)) of GPTMS were added to 30 ml of the prepared chitosan/gelatin solution. The samples are called the control, GP30, GP40, GP50, GP75, and GP150, respectively, based on the GPTMS concentrations.

2.1. In-vitro tests

In order to observe the morphology of the scaffolds, a Scanning Electron Microscope (SEM, Vega, Czech

Please cite this article as: Banafatizadeh, F., Zamanian, A., "The effect of adding different percentages of γ -glycidoxypolytrimethoxysilane cross-linker on the properties of freeze-dried gelatin/chitosan scaffolds upon introducing an optimum condition to cross-link the chitosan/gelatin scaffolds in bone tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 39-54. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.347635.1229>).



Republic) was used. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was taken from the prepared samples. Then, the contact angle, swelling, and biodegradation tests were taken from the scaffolds to evaluate their ability to interact with water. The mechanical properties of the scaffolds were tested. In order to compare the ability of the GPTMS crosslinked scaffolds to support apatite deposition, they were immersed in 50 mL of Simulated Body Solution (SBF) (pH of 7.3). The results were presented as mean $\pm$ standard deviation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Morphology observations

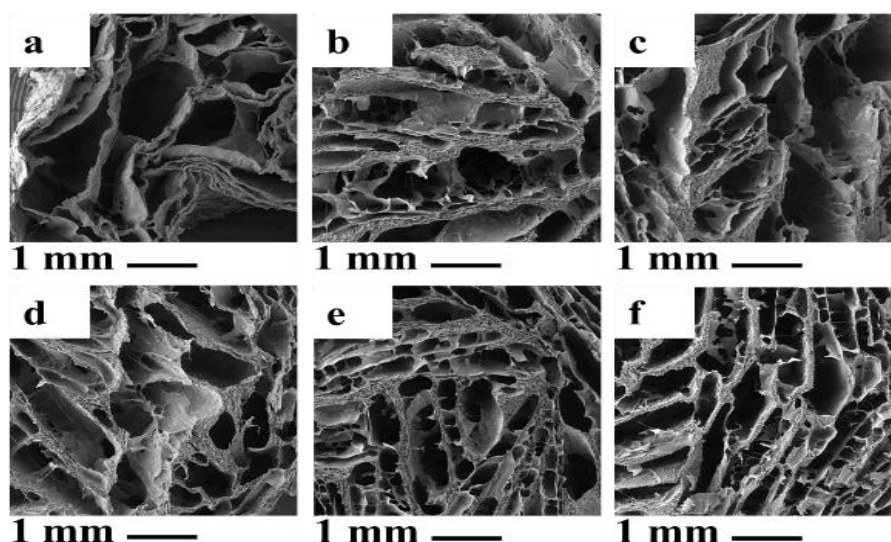
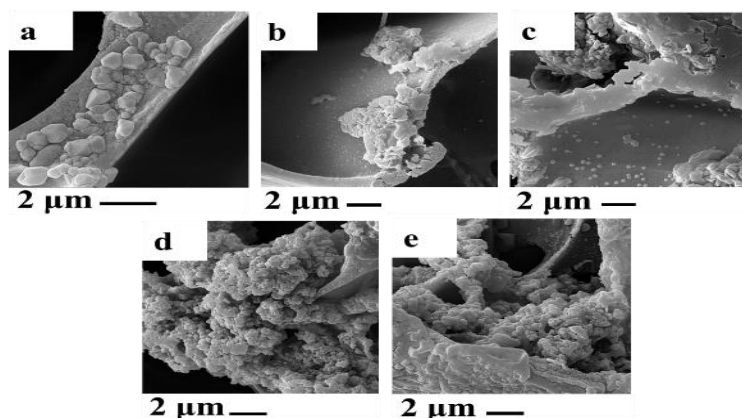


Figure 1. SEM images of GP30, GP40, GP50, GP75, and GP150 samples (a-g) and control sample (f)

The bioactivity and apatite deposition ability of the scaffolds containing GPTMS were investigated through incubation of scaffolds in the SBF solution for 14 days (Figure 2 (a-e)). Apatite is formed by the formation of the spherical mineral particles on the inner and outer walls of the pores of scaffolds. Followed by comparing the SEM images, it was concluded that the amount of the apatite particles increased significantly with an increase in the GPTMS content of the scaffold. This can be attributed to the reduction in the surface energy for the nucleation of apatite minerals on the surface of the scaffolds due to the GPTMS crosslinking agent [7]. In fact, the interaction between the Si-O-Si and Si-OH

The porous structure, with an appropriate pore size, is very effective in cell adhesion and proliferation, nutrient, oxygen, and cellular waste material transport [6]. Figures 1 (a-g) demonstrate the SEM images. The sample without the cross-linking agent is considered the control sample. According to the images, the scaffolds have a highly porous structure with open pores, which is essential for cell growth and adhesion. The scaffold of the control sample, with a heterogeneous structure, has a larger and rounder pore size than that of other samples. Upon increasing the percentage of the cross-linking agent, the structure becomes more regular than before as a result of which, the shape of the pores changes and becomes elongated.

groups in GPTMS and calcium ions, due to the change of surface charge, creates nucleation sites with the positive absorption of calcium ions [8]. In order to confirm the formation of apatite on the samples, X-ray diffraction spectra were also taken from them (Figure 2(f)). The XRD pattern of hydroxyapatite was according to JCPDS card #0432-09 with some peaks at 2θ s of 31.75, 32.67, 46.03, 56.13, 65.45, and 76.4° [9] that confirmed the formation of apatite on the samples. The results demonstrated that the amount of the deposited layer increased with an increase in the GPTMS percentage.



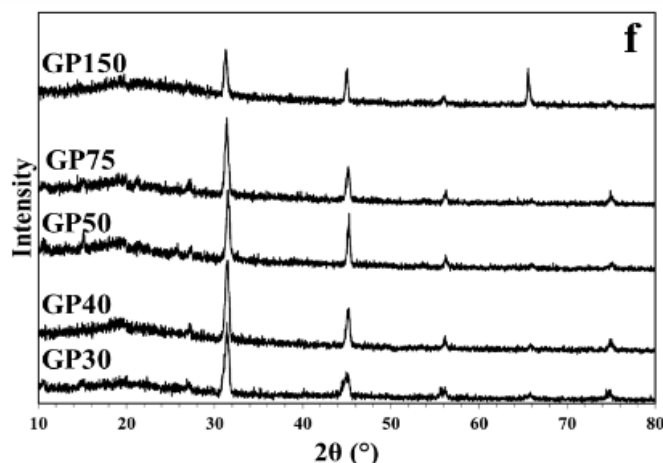


Figure 2. SEM images of hydroxyapatite deposited on the surface of GP30, GP40, GP50, GP75, and GP150 scaffolds (a-e), and X-ray diffraction patterns of the deposited hydroxyapatite (f)

4. CONCLUSION

Optimizing the amount of the used GPTMS is one of the most important parameters in the design of gelatin/chitosan scaffolds for bone tissue engineering applications. In this study, various weight percentages of GPTMS cross-linking agents were used for this purpose, and the scaffolds were subjected to various in-vitro tests. The increase in GPTMS reduced the pore sizes that in turn made the morphology of the pores more homogeneous and more longitudinal. With an increase in GPTMS, the mechanical and bioactive properties of the scaffolds were improved while the wettability was reduced. According to the results, the GP75 sample was introduced as the best sample for bone applications, which needs further investigation in the future.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to the Materials and Energy Research Center, Karaj, Alborz, Iran for their cooperation and support.

REFERENCES

- Kim, H. D., Hong, X., An, Y. H., Park, M. J., Kim, D. G., Greene, A. K., Padwa, B. L., Hwang, N. S., Lin, R. Z., Melero-Martin, J. M., "A biphasic osteovascular biomimetic scaffold for rapid and self-sustained endochondral ossification", *Advanced Healthcare Materials*, Vol. 10, No. 13, (2021), 2100070. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100070>
- Sahranavard, M., Zamanian, A., Ghorbani, F., Shahrezaee, M. H., "A critical review on three dimensional-printed chitosan hydrogels for development of tissue engineering", *Bioprinting*, Vol. 17, (2020), e00063. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2019.e00063>
- Tang, G., Tan, Z., Zeng, W., Wang, X., Shi, C., Liu, Y., He, H., Ceng, R., Ye, X., "Recent advances of chitosan-based injectable hydrogels for bone and dental tissue regeneration", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 8, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.587658>
- EzEldeen, M., Loos, J., Mousavi Nejad, Z., Cristaldi, M., Murgia, D., Braem, A., Jacobs, R., "A. Materials, O. Sciences, 3d-printing-assisted fabrication of chitosan scaffolds from different sources and cross-linkers for dental tissue engineering", *European Cells and Materials*, Vol. 40, (2021), 485-501. <https://doi.org/10.22203/eCM.v041a31>
- Tonda-Turo, C., Gentile, P., Saracino, S., Chiono, V., Nandagiri, V. K., Muzio, G., Canuto, R. A., Ciardelli, G., "Comparative analysis of gelatin scaffolds crosslinked by genipin and silane coupling agent", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 49, No. 4, (2011), 700-706. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.07.002>
- Dhawan, A., Kennedy, P. M., Rizk, E. B., Ozbolat, I. T., "Three-dimensional bioprinting for bone and cartilage restoration in orthopaedic surgery", *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, Vol. 27, No. 5, (2019), E215-E226. <https://doi.org/10.5435/JAAOS-D-17-00632>
- Madhumathi, K., Binulal, N. S., Nagahama, H., Tamura, H., Shalumon, K. T., Selvamurugan, N., Nair, S. V., Jayakumar, R., Canuto, R. A., Ciardelli, G., "Preparation and characterization of novel β -chitin-hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 44, No. 1, (2009), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.09.013>
- Rasti, M., Hesarak, S., Nezafati, N., "Effects of GPTMS concentration and powder to liquid ratio on the flowability and biodegradation behaviors of 45S5 bioglass/tragacanth bioactive composite pastes", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 22, (2019), 17-22. <https://doi.org/10.1002/app.47604>
- Roh, H. S., Lee, C. M., Hwang, Y. H., Kook, M. S., Yang, S. W., Lee, D., Kim, B. H., "Addition of MgO nanoparticles and plasma surface treatment of three-dimensional printed polycaprolactone/hydroxyapatite scaffolds for improving bone regeneration", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 74, (2017), 525-535. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.054>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان در خواص داربست‌های ژلاتین/کیتوسان تهیه‌شده به روش خشکاندن انجمادی و معرفی شرایط بهینه شبکه‌ای کردن داربست‌های کیتوسان/ژلاتین برای کاربردهای مهندسی بافت استخوان

فاطمه بناغتی‌زاده^۱، علی زمانیان^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، گروه بیومواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ استاد، گروه بیومواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۱۴

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۶/۱۹

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۳

کلیدواژه‌ها:

ژلاتین،

کیتوسان،

عامل شبکه‌ای‌کننده،

مهندسی بافت استخوان

چکیده گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (GPTMS)، افزون بر بهبود عملکرد زیست‌فعالی و سلولی داربست‌ها، به افزایش پایداری و استحکام هیدروژل‌ها در کاربردهای استخوانی منجر می‌شود. درصد عامل شبکه‌ای‌کننده افزوده‌شده یکی از عوامل مؤثر در خواص داربست است. به همین دلیل، در این مطالعه، داربست‌های کیتوسان و ژلاتین با درصدهای وزنی گوناگون GPTMS به روش خشکاندن انجمادی آماده و ارزیابی شدند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشانگر دستیابی به داربست‌های متخلخل است که اندازه تخلخل‌ها، با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، به حدود ۲۹۰ میکرون رسیدند. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که پلیمرها و فرایند شبکه‌ای‌شدن با تشکیل گروه‌های سیلان به‌هم‌کنش دارند. همچنین، زاویه تماس با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده کاهش یافت و نمونه دارای ۷۵ درصد وزنی GPTMS دارای زاویه تماس مطلوب $3/5 \pm 60/7$ درجه بود و درصد تورم و تخریب کاهش یافت. با این حال، خواص مکانیکی با افزودن GPTMS تا $26/7 \pm 159/0$ کیلوپاسکال افزایش یافت. همچنین، GPTMS به افزایش خواص زیست‌فعالی و رسوب لایه هیدروکسی آپاتیت منجر شد که الگوی تفرق پرتو ایکس نیز این ادعا را تأیید می‌کند. به نظر می‌رسد که داربست ژلاتین-کیتوسان، با ۷۵ درصد وزنی GPTMS، بهترین نمونه برای استفاده در مهندسی بافت استخوان است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.347635.1229> URL: https://www.jamt.ir/article_156933.html

۱- مقدمه

جایگزین‌های استخوانی استفاده می‌شوند که این‌ها نیز با محدودیت‌هایی مانند انتقال بیماری و پس‌زده شدن توسط سیستم ایمنی بدن مواجه هستند [۴-۲]. بنابراین، نیاز روزافزون به جانشین‌های استخوانی، دانشمندان را به سمت ارائه روش‌های نوین برای ساخت این جایگزین‌ها سوق می‌دهد [۵]. امروزه، مهندسی بافت به‌منزله روشی نوین برای ایجاد داربست‌های جایگزین استخوان معرفی شده است.

موفقیت داربست‌های مهندسی‌شده به کنترل به‌هم‌کنش سلول‌ها و داربست بستگی دارد. پس طراحی و خواص داربست

آسیب‌های بزرگ استخوانی خودبه‌خود قابل ترمیم نیستند و به مداخلات خارجی نیاز دارند. تخمین زده شده است که سالانه بیش از ۴۰۰ تا ۶۰۰ هزار عمل جراحی پیوند استخوانی به‌ترتیب در اروپا و آمریکا انجام می‌شود [۱]. امروزه، استفاده از پیوندهای خود شخص به‌منزله استاندارد طلایی جایگزین‌های استخوانی پیشنهاد می‌شود. با این حال، با محدودیت‌هایی مانند نیاز به عمل جراحی ثانویه و محدودیت محل برداشت همراه هستند. پیوندهای مشتق‌شده از اجساد و حیوانات نیز به‌منزله

*عهده دار مکاتبات: علی زمانیان

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، گروه بیومواد، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: a-zamanian@merc.ac.ir

پیش از این نشان داده شد که گلو تارالدئید کمی سمیت از خود نشان می‌دهد [۱۷] و درعین حال ترکیب‌های سیلانه ایجاد شده بر اثر استفاده از GPTMS، بیشتر از جنیپین، به بهبود رسوب آپاتیت منجر می‌شود و ترمیم استخوان را بهبود می‌بخشد [۱۸]. در نتیجه، در کاربردهای استخوانی استفاده از GPTMS پیشنهاد می‌شود. درصد وزنی به کار برده شده یکی دیگر از موارد مهم در استفاده از عامل‌های شبکه‌ای‌کننده است. در بررسی‌های گوناگون از درصد‌های وزنی گوناگون GPTMS استفاده شده است. برای مثال، در مطالعه‌ای، سهرابی^۷ و همکاران [۱۹] از GPTMS به منظور بهبود خواص مکانیکی و ایجاد شبکه در ترکیب شیشه زیست‌فعال، کیتوسان و ژلاتین در کاربرد مهندسی بافت استخوانی استفاده کردند. بدین منظور، از دو درصد وزنی متفاوت ۱۰ و ۲۰ درصد GPTMS استفاده شد و نتایج نشان داد که نمونه دارای ۲۰ درصد وزنی GPTMS استحکام فشاری بیشتری دارد. همچنین، این داربست‌ها از زنده‌مانی سلول‌های بنیادی مزانشیمال انسانی، پیش‌سازهای استئوبلاستی و سلول‌های اندوتلیال حمایت کردند و خاصیت آنتی‌باکتریایی در برابر استافیلوکوکوس آئوروس و استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس داشتند. بنابراین، نتایج نشان دادند که افزایش درصد وزنی عامل شبکه‌کننده GPTMS به بهبود خواص داربست منجر می‌شود. همچنین، در بررسی دیگری لیو^۸ و همکاران [۱۵] از درصد‌های وزنی گوناگون ۵-۵۰ درصد وزنی GPTMS به منظور شبکه‌ای کردن داربست‌های سیلیکا - کیتوسان استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزایش درصد وزنی GPTMS به بهبود پایداری ساختار منجر می‌شود. بنابراین، تغییر درصد وزنی عامل شبکه‌کننده می‌تواند در خواص داربست مؤثر باشد. پس، با توجه به مطالعات پیشین، در این بررسی از GPTMS به منزله عامل شبکه‌ای‌کننده داربست‌های کیتوسان/ژلاتین استفاده شد و درصد‌های وزنی ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی عامل اتصال‌دهنده و نمونه بدون شبکه‌کننده ارزیابی شدند. درصد‌های مورد استفاده براساس مطالعات پیشین انتخاب شدند [۲۰-۱۸]، اما ذکر نشد تا چه درصدی شاهد بهبود خواص داربست هستیم و آیا با افزایش درصد وزنی، خواص دیگر داربست تحت تأثیر قرار

در بهبود عملکرد و موفقیت داربست در فرایند ترمیم تأثیرگذار هستند [۶]. انتخاب نوع مواد استفاده شده یکی از پارامترهای تأثیرگذار در خواص داربست است. کیتوسان پلیمری آب‌دوست، زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر با خواص آنتی‌باکتریایی است [۷-۹]. همچنین، ژلاتین یک پلیمر طبیعی زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر، آب‌دوست و مقرون‌به‌صرفه است که قابلیت انحلال در محلول‌های آبی را دارد [۱۰ و ۱۱]. این پلیمر طبیعی از طریق دناتوره شدن^۱ گرمایی کلاژن پوست و استخوان حیوانات به دست می‌آید [۱۲]. از ترکیب ژلاتین و کیتوسان به وفور در مهندسی بافت استخوانی استفاده می‌شود. اُفکلی^۲ و همکاران [۱۳] نوعی کرایوزل ژلاتین/کیتوسان را به منظور استفاده در مهندسی بافت استخوان پیشنهاد کردند. آن‌ها از پلیمرهای طبیعی کیتوسان و ژلاتین به دلیل خواص منحصربه‌فردشان همچون زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، عدم نیاز به عمل جراحی ثانویه برای خروج جایگزین و عدم نیاز به حلال‌های سمی استفاده کردند. اگرچه ژلاتین و کیتوسان، پتانسیل بالقوه‌ای به منزله جایگزین استخوانی دارند، اما به منظور افزایش بهره‌وری در مهندسی بافت استخوان، بهتر است یک ماده زیست‌فعال به آن افزوده شود. گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان^۳ (GPTMS) عامل شبکه‌ای‌کننده مناسبی برای کیتوسان - ژلاتین است که شامل گروه‌های اپوکسی و متوکسی سیلان است [۱۴]. گروه‌های Si-O-Si و Si-OH مشتق شده از GPTMS مکان‌های مناسبی را برای اتصال سلول و تکثیر سلول فراهم می‌کنند که بر اهمیت یون‌های سیلیکات در ارتقای تمایز سلول تأکید می‌کنند [۱۵]. توندا-تورو^۴ و همکاران [۱۶] از GPTMS و جنیپین^۵ به منظور شبکه‌ای کردن داربست ریخته‌گری انجمادی ژلاتین استفاده کردند. شبکه‌ای شدن ژلاتین با جنیپین و GPTMS باعث افزایش پایداری داربست‌ها در محیط آبی و افزایش خواص مکانیکی می‌شود. هر دو داربست شبکه‌ای شده از چسبندگی و تکثیر سلول استئوبلاست MG-63 پشتیبانی می‌کنند. اگرچه عامل‌های شبکه‌ای‌کننده متفاوتی افزون بر GPTMS برای شبکه‌ای کردن ژلاتین و کیتوسان مانند جنیپین و گلو تارالدئید^۶ وجود دارند.

^۵ Genipin^۶ Glutaraldehyde^۷ Sohrabi^۸ Liu^۱ Denaturation^۲ Ofkeli^۳ Glycidoxypyltrimethoxysilane^۴ Tonda-Turo

به‌منظور شبکه‌کردن محلول‌ها، مقادیر درصد وزنی (۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۵۰) از GPTMS به ۳۰ میلی‌لیتر محلول کیتوسان/ژلاتین آماده‌شده افزوده شد. محلول به‌مدت یک و نیم ساعت روی همزن در دمای اتاق هم خورد تا هموژن شود. سپس، داربست‌های حاوی عامل شبکه‌ای‌کننده یا بدون آن به قالب‌های آلومینیمی با قطر یک میلی‌متر و ارتفاع ۱۷۰ میلی‌متر منتقل شدند و به‌مدت ۲۴ ساعت در فریزر با دمای ۲۰- درجه سلسیوس یخ زدند. سپس، فرایند خشک‌کردن انجمادی به‌کمک خشک‌کن انجمادی (پیش‌تاز، ایران) در ۰/۵ تور در دمای ۵۸- درجه سلسیوس به‌مدت ۴۸ ساعت انجام شد. نمونه‌ها مطابق جدول ۱ نام‌گذاری شدند.

جدول ۱. کد ترکیبات و شرایط آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه	ترکیبات	درصد وزنی عامل شبکه‌ای‌کننده به کل محلول
کنترل	۲ درصد وزنی کیتوسان/ژلاتین	۰
GP30		۳۰
GP40		۴۰
GP50		۵۰
GP75		۷۵
GP150		۱۵۰

۲-۳-۲- آزمون‌ها

۲-۳-۲-۱- مشاهدات ریخت‌شناسی و اندازه تخلخل

به‌منظور مشاهده ریخت‌شناسی داربست‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Vega, Czech Republic) استفاده شد. بدین‌منظور، سطح همه نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشانده شد و سپس تصاویر از نمونه‌ها در ولتاژ ۲۰ کیلوولت در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت گرفته شد. ارزیابی اندازه و درصد تخلخل‌ها به‌کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و با استفاده از نرم‌افزار Image J انجام شد. در این بررسی، از هر نمونه، ۵ تصویر ارزیابی شد و اندازه و درصد تخلخل به‌صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش شد.

۲-۳-۲-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

می‌گیرند یا نه؟ بنابراین، در درصد‌های بالاتر GPTMS، ۷ و ۱۵۰ درصد وزنی نیز ارزیابی شدند. در این مطالعه، داربست‌های کیتوسان/ژلاتین به روش خشکاندن انجمادی ساخته شدند و با استفاده از نسبت‌های وزنی گوناگون GPTMS شبکه‌ای شدند. تأثیر افزودن نسبت‌های وزنی گوناگون عامل شبکه‌ای‌کننده در خواص متفاوت داربست با آزمون‌های گوناگون درون‌آزمایشگاهی ارزیابی شد و بهترین داربست با درصد وزنی عامل شبکه‌ای‌کننده بهینه‌شده برای کاربردهای استخوانی معرفی شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد استفاده‌شده

در این تحقیق، از کیتوسان (۴۴۸۸۷۷)، وزن مولکولی متوسط = ۳۱۰-۱۹۰ کیلودالتون، ۷۵-۸۵ درصد) شرکت سیگما و ژلاتین (۱۰۴۰۷۰)، وزن مولکولی = ۴۰-۵۰ کیلودالتون)، γ -Glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS)، ۸۴۱۸۰۷، وزن مولکولی = ۲۳۶/۳۴ گرم بر مول)، اتانول (۱۰۰۹۸۳)، وزن مولکولی = ۴۶/۰۷ گرم بر مول)، استیک اسید (۱۰۰۰۵۶)، وزن مولکولی = ۶۰/۰۵ گرم بر مول) شرکت مرک آلمان استفاده شد. فسفات بافر سالین (pH = ۷/۲-۷/۴) و محلول شبیه‌ساز بدن (pH = ۷/۷-۲/۴) از شرکت آپرین تهران گرفته شد. همه مواد با درجه آزمایشگاهی تهیه شدند و محلول‌های آبی آب بدون یون هستند.

۲-۲- آماده‌سازی داربست‌های ژلاتین و کیتوسان شبکه‌ای‌شده با GPTMS

ابتدا ۶ میلی‌لیتر استیک اسید در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته می‌شود تا محلول استیک اسید (۲ درصد) به دست آید. برای آماده‌سازی محلول ۲ درصد وزنی کیتوسان/ژلاتین، ۳ گرم کیتوسان به محلول استیک اسید اضافه شد و در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد تا محلول هموژنی ایجاد شود. سپس، ۳ گرم ژلاتین به محلول اضافه شد و به‌مدت یک ساعت و نیم در دمای ۳۵ درجه سلسیوس با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد.

۲-۳-۵- خواص مکانیکی

تست خواص مکانیکی داربست‌ها با استفاده از آزمون استحکام فشاری مطابق با استاندارد (ASTM-20) توسط دستگاه (SANTAM، STM 20، ایران) با نرخ فشار ۰/۵ mm/min با لود سل ۱۰۰ نیوتونی بررسی شد. برای هر اندازه‌گیری، ۵ نمونه ارزیابی شد و سپس میانگین اندازه‌گیری‌ها به‌منزله خواص مکانیکی گزارش شد.

۲-۳-۶- زیست‌فعالی

به‌منظور مقایسه توانایی داربست‌های شبکه‌ای شده با GPTMS، برای حمایت از رسوب آپاتیت، در ۵۰ میلی‌لیتر SBF (محلول شبیه‌ساز بدن) ($\text{pH} = 7.3$) غوطه‌ور شدند. بدین‌منظور، داربست‌ها به‌مدت ۱۴ روز در ترموشیگر^۲ در دمای 37 ± 0.5 درجه سلسیوس با ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. هر ۲ روز یک بار، محلول نمونه‌ها عوض شد. پس از ۲ هفته، تشکیل آپاتیت روی داربست‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) (پرتو ایکس زیرمنس D-500) با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) آنالیز شد. آزمایش در ۴۰ کیلوولت و ۰/۸ میلی‌آمپر در محدوده 2θ برابر ۷۵-۰ درجه با سرعت اسکن 2 min^{-1} با اندازه گام ۰/۰۲ درجه انجام شد. همچنین، از نمونه‌ها با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Vega, Czech Republic) تصویربرداری شد. بدین‌منظور، سطح همه نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشانده شد و سپس تصاویر از نمونه‌ها در ولتاژ ۲۰ کیلوولت در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت گرفته شد.

۲-۳-۷- تجزیه و تحلیل‌های آماری

داده‌های هر آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Microsoft Excel 2016 (Microsoft, Redmond, WA, USA) جمع‌آوری شد و نتایج به‌صورت میانگین $\pm$ انحراف استاندارد ارائه شدند. هر آزمایش حداقل پنج بار تکرار شد. مقدار $p < 0.05$ ، * و $p < 0.001$ ، ** از نظر آماری معنادار در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشاهدات ریخت‌شناسی و تخلخل

به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و واکنش‌های احتمالی، از نمونه‌های تهیه‌شده طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ (FTIR) در عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. بدین‌منظور، نمونه‌ها با نمک KBr مخلوط شدند و سپس طیف گرفته شد.

۲-۳-۳- برهم‌کنش با آب

از داربست‌ها دو تست زاویه تماس و تورم برای بررسی قابلیت برهم‌کنش با آب گرفته شد. به‌منظور بررسی زاویه تماس، به روش سسیل دراپ، روی داربست‌ها یک قطره آب قرار گرفت و سپس زاویه بین قطره آب و داربست اندازه‌گیری شد (Kruss DSA 100، آلمان). همچنین، به‌منظور بررسی تورم داربست‌ها، نمونه‌های با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۳۰ میلی‌متر آماده شدند و وزن شدند (W_0). سپس، نمونه‌ها به‌مدت ۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در محلول فسفات بافر سالین ($\text{pH} = 7.4$) غوطه‌ور شدند و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس روی هم‌زن قرار گرفتند. بعد از هر فاصله زمانی، نمونه از محلول خارج شد، روی کاغذ صافی قرار گرفت و مجدداً توزین شد (W_1). با استفاده از معادله ۱ محاسبات انجام شد [۲۱]:

$$(1) \quad (W_1 - W_0) / W_0 \times 100 = \text{درصد تورم}$$

۲-۳-۴- تخریب‌پذیری

به‌منظور بررسی قابلیت تخریب نمونه‌ها، داربست‌ها با ابعاد قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۳۰ میلی‌متر در محلول فسفات بافر سالین ($\text{pH} = 7.4$) به‌مدت ۲ هفته غوطه‌ور شدند. پیش از غوطه‌وری وزن اولیه آن‌ها یادداشت شد (W_1) و سپس بعد از غوطه‌وری بعد از گذشت ۱، ۲، ۷ و ۱۴ روز مجدداً اندازه‌گیری شدند. بدین‌منظور، نمونه‌ها از محلول خارج شدند، به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق خشک شدند و وزن (W_2) آن‌ها اندازه‌گیری شد و مطابق معادله ۲ محاسبه شد [۲۲]:

$$(2) \quad (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 = \text{درصد تخریب}$$

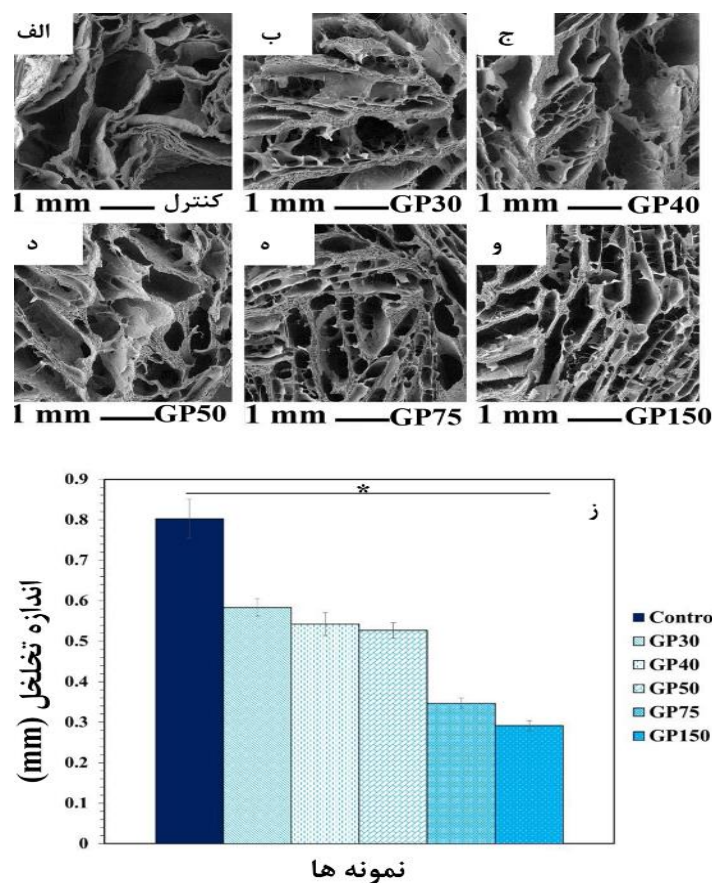
³ X-Ray Diffraction

¹ Fourier Transform Infrared

² Thermoshaker

شکل گرفته اند. نتایج اندازه‌گیری میانگین قطر تخلخل‌ها نیز در شکل ۱ برحسب (g) نشان داده شدند. با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، اندازه تخلخل‌ها کاهش پیدا می‌کند و از 0.048 ± 0.002 میلی‌متر در نمونه کنترل به ترتیب برای نمونه‌های GP30، GP40، GP50، GP75 و GP150 به 0.021 ± 0.003 ، 0.027 ± 0.005 ، 0.019 ± 0.005 ، 0.012 ± 0.003 و 0.012 ± 0.003 میلی‌متر رسیده است. بررسی‌های پیشین نشان دادند که اندازه تخلخل‌های ۴۰۰-۳۵۰ میکرومتر برای رشد استئوبلاست‌ها و ترمیم استخوان مناسب است [۱] که در نتیجه، با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، تخلخل‌ها در این محدوده قرار می‌گیرند. درواقع، فقط داربست GP75 در محدوده ابعادی مهندسی بافت استخوان قرار دارد.

ساختار متخلخل، با اندازه تخلخل مناسب، در چسبندگی و تکثیر سلولی، انتقال مواد غذایی و اکسیژن و همچنین دفع مواد زائد سلولی بسیار مؤثر است [۲۳]. شکل ۱ (الف-و) تصاویر SEM و (ز) اندازه تخلخل داربست‌های آماده‌شده با درصدهای وزنی گوناگون GPTMS را نشان می‌دهد. نمونه بدون عامل شبکه‌ای‌کننده نمونه کنترل در نظر گرفته شد. با توجه به تصاویر، داربست‌ها دارای ساختار بسیار متخلخل با تخلخل‌های باز هستند که برای رشد و چسبندگی سلولی ضروری است. داربست نمونه کنترل دارای اندازه تخلخل بزرگ‌تر و گردتر است و ساختار ناهمگنی را نشان می‌دهد. با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده ساختار منظم‌تر می‌شود و شکل تخلخل‌ها نیز تغییر می‌کند و طولی می‌شود. این کانال‌های طولی در جهت انجماد



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های GP30، GP40، GP50، GP75 و GP150 (الف-و) و نمودار اندازه تخلخل (ز)

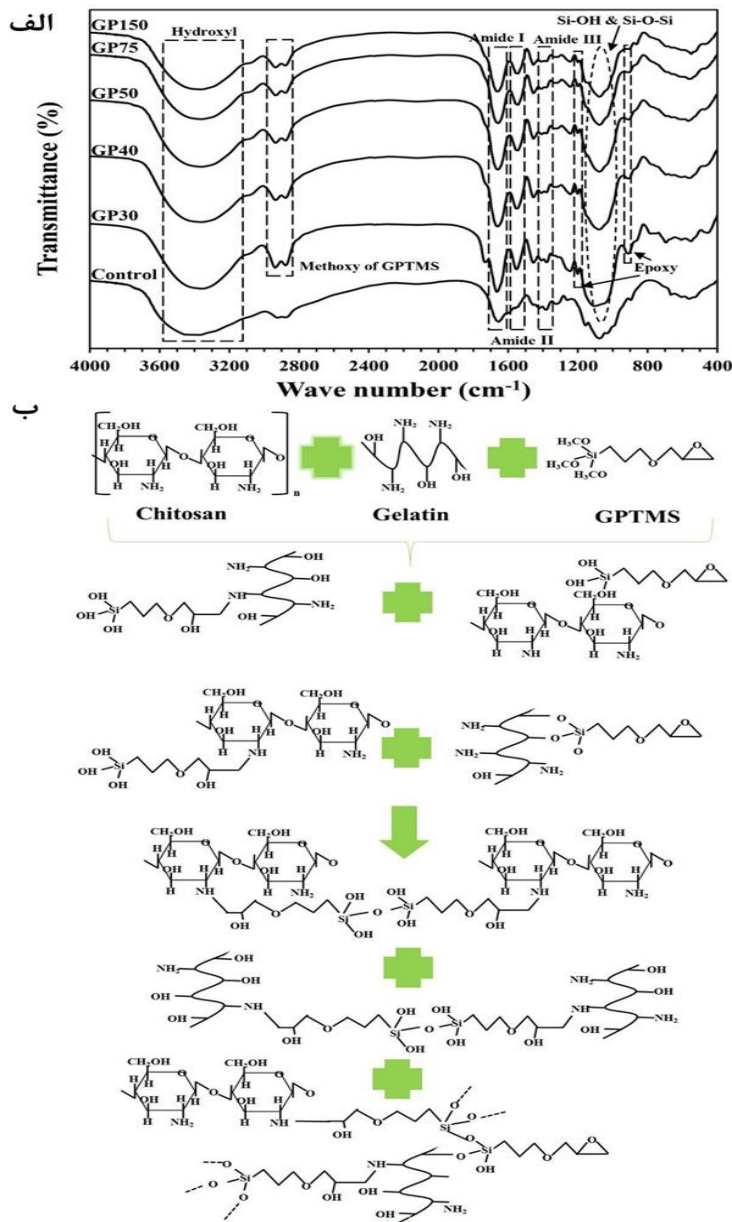
پیک پهن ظاهر شده در حدود $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل وجود گروه هیدروکسیل در تمام نمونه‌هاست [۲۴]. پیک‌های شناسایی شده در حدود 1650 ، 1560 و 1380 cm^{-1} به دلیل ظهور گروه‌های آمید I، II و III کیتوسان بوده‌اند که به ترتیب شامل کشش C=O ، خمش NH و کشش CN است [۲۵-۲۷].

۳-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

به منظور ارزیابی گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های احتمالی، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری از نمونه‌ها گرفته شد و نتایج در شکل ۲ (الف) به نمایش درآمدند. پیک‌های مربوط به کیتوسان و ژلاتین در همه نمونه‌ها مشاهده می‌شوند.

ژلاتین و کیتوسان به دلیل وجود GPTMS را تأیید می‌کند [۳۰]. سازوکار فرایند شبکه‌ای شدن GPTMS در ترکیب کیتوسان/ژلاتین توسط حلقه اکسیران GPTMS و گروه آمین و هیدروکسیل ژلاتین و کیتوسان انجام می‌شود. فرایند باز شدن حلقه گروه‌های اپوکسی و دی‌پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل و آمین کیتوسان و ژلاتین پس از هیدراسیون گروه‌های تری‌متوکسی GPTMS باعث ایجاد گروه‌های سیلانول می‌شود. واکنش تراکم گروه‌های سیلانول باعث ایجاد پیوند کووالانسی Si-O-Si و به فرایند شبکه‌ای شدن دو پلیمر کیتوسان و ژلاتین منجر می‌شود [۱۸ و ۳۱]. شماتیک پیشنهادی فرایند شبکه‌ای شدن GPTMS در شکل ۲ (ب) نشان داده شد.

پیک‌های دیده‌شده در حوالی 1650 cm^{-1} و 1560 cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه‌های C=O و C-N ژلاتین نیز باشند که همپوشانی کردند [۲۸]. پیک مشاهده‌شده در حدود 3200 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} نیز مربوط به کشش NH و پیک C-O-C کیتوسان است. با اضافه شدن عامل شبکه‌ای‌کننده GPTMS، گروه متوکسی GPTMS در 2873 cm^{-1} و 2937 cm^{-1} دیده می‌شود. علاوه بر این، پیک در حدود 1192 cm^{-1} و 908 cm^{-1} به دلیل گروه اپوکسی GPTMS است [۲۹]. هیدرولیز گروه‌های تری‌متوکسی GPTMS در فرایند شبکه‌ای شدن به تشکیل پیک Si-OH در حدود 920 cm^{-1} منجر می‌شود. همچنین، تشکیل پیک مربوط به Si-O-Si، در حدود 1020 cm^{-1} و 1150 cm^{-1} ، فرایند شبکه‌ای شدن



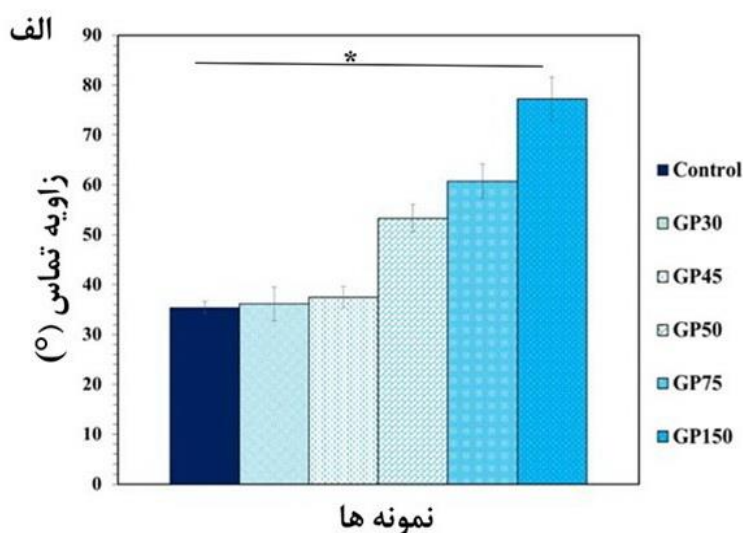
شکل ۲. طیف نمونه‌های تهیه‌شده در این بررسی (الف) و شماتیک پیشنهادی واکنش بین مواد (ب)

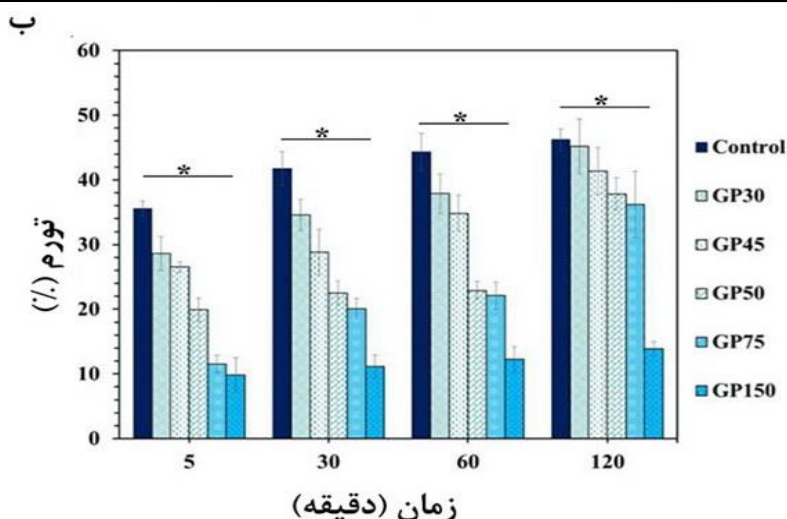
۳-۳- زاویه تماس و تورم

به دلیل اهمیت آب‌دوستی در رفتار سلولی و در نتیجه ترمیم بافت، در این بررسی، زاویه تماس و مقدار تورم داربست‌ها در طی ۱۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد و نتایج به ترتیب در شکل ۳ (الف) و (ب) نشان داده شدند. مشاهده می‌شود که نمونه کنترل بدون عامل شبکه‌ای‌کننده کمترین زاویه تماس را دارد که در حدود $1/2 \pm 35/4$ درجه است. زاویه تماس نمونه کنترل کیتوسان/ژلاتینی در مطالعه لئو و همکاران [۳۲] نیز $1/2 \pm 43/6$ درجه بود که با افزودن ترکیبات آب‌گریز افزایش یافته است. بعد از افزودن GPTMS، زاویه تماس به تدریج زیاد می‌شود و در نمونه GP150 به بالاترین مقدار خود یعنی $4/4 \pm 77/26$ درجه رسید که این کاهش آب‌دوستی می‌تواند به دلیل خاصیت آب‌گریز GPTMS و قرارگرفتن گروه‌های آب‌گریز سیلوکسان روی زنجیره‌های پلیمری باشد. البته، این امر می‌تواند به دلیل درگیری گروه‌های آب‌دوست ترکیبات ژلاتین و کیتوسان مانند هیدروکسیل در فرایند شبکه‌ای شدن نیز باشد [۳۳] و [۳۴]. بنا بر مطالعات قبلی، زاویه تماس بین ۷۰-۴۰ درجه برای چسبندگی سلولی مناسب‌تر است [۳۵]. بنا بر آزمون‌ها، زاویه تماس نمونه‌های GP50 و GP75 بهترین زاویه تماس را به ترتیب با $2/8 \pm 53/3$ درجه و $3/5 \pm 60/7$ درجه نشان دادند.

رفتار تورم یک نمونه به ساختار پلیمرها، برهم‌کنش‌های پلیمر و حلال، ویژگی‌های ساختاری و درجه شبکه‌ای شدن بستگی دارد [۳۶]. بنابراین، نتایج آزمون تورم نیز روند تقریباً مشابهی را نشان می‌دهند. نمونه کنترل بیشترین مقدار جذب آب

را در تمام زمان‌های اندازه‌گیری نشان می‌دهد. این نمونه، بعد از گذشت تنها ۵ دقیقه، $1/20 \pm 35/58$ درصد را نشان داد که بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه به $1/67 \pm 46/23$ درصد رسید. همچنین، با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، مقدار تورم کاهش پیدا کرده است. نمونه GP75 نیز، بعد از ۱۲۰ دقیقه، مقدار $5/13 \pm 36/22$ درصد جذب آب نشان داد. نمونه GP150 کمترین مقدار تورم را نشان می‌دهد. این نمونه، با گذشت ۱۲۰ دقیقه، $1/12 \pm 13/86$ درصد جذب آب داشت. در بررسی باداوی^۱ و همکاران [۳۷] نشان داده شد که افزودن گلوئال‌دئید به کاهش نرخ تورم منجر می‌شود و نمونه دارای ۲ درصد گلوئال‌دئید، بعد از گذشت ۷۲ ساعت، $170/0$ درصد تورم نشان داده است که در مقایسه با نمونه دارای ۰/۲۵ درصد گلوئال‌دئید که ۵۲۴ درصد تورم داشته است کاهش چشمگیری داشت. با افزایش حجم عامل شبکه‌ای‌کننده، حجم فشرده داربست، زنجیره‌های آزاد و قابلیت حرکت آن‌ها با ایجاد پل‌های گوناگون بین زنجیره‌های پلیمری کاهش پیدا می‌کند، مقدار نفوذ محلول آبی کم می‌شود و در نتیجه تورم کاهش پیدا می‌کند [۳۷]. اگرچه خاصیت تورم و زاویه تماس برای چسبندگی سلولی ضروری هستند، افزایش بیش از حد تورم برای مهندسی بافت استخوان مناسب نیست و نمی‌تواند خواص مکانیکی مورد نیاز برای ترمیم بافت استخوان را فراهم بیاورد [۳۸]. بنابراین، به نظر می‌رسد نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر عامل شبکه‌ای‌کننده GPTMS برای کاربرد مهندسی بافت استخوان مناسب‌تر باشند.

¹ Badawy

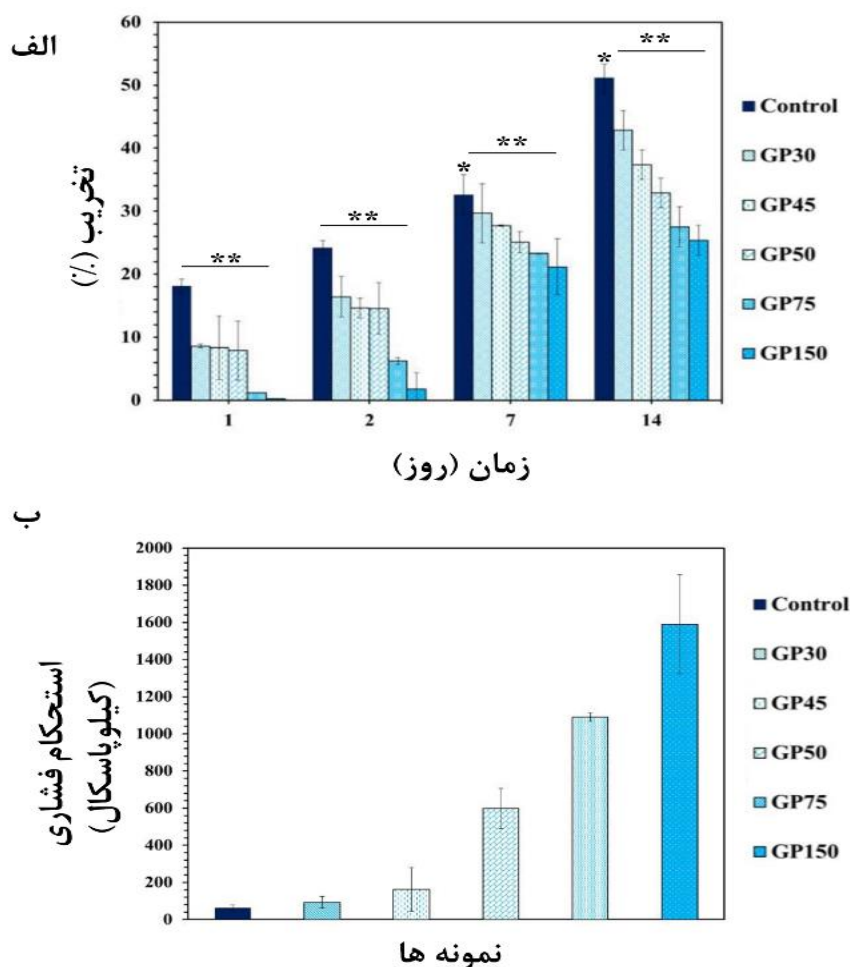


شکل ۳. زاویه تماس (الف) و درصد تورم (ب) نمونه‌های ژلاتین/کیتوسان شبکه‌ای شده با درصدهای وزنی گوناگون GPTMS

۳-۴- زیست تخریب پذیری

خاصیت تخریب پذیری داربست، در محیط فیزیولوژیک، پارامتری حیاتی برای ترمیم بافت است. روند تخریب باید با بافت میزبان هماهنگ باشد تا هم بتواند حمایت فیزیکی مناسبی برای رشد سلول را فراهم بیاورد و هم فضایی خالی برای رشد بافت و رگرایی ایجاد کند [۳۹]. ژلاتین در محلول آبی به سرعت هیدرولیز می‌شود [۴۰]. کیتوسان نیز در بدن بیشتر تحت تأثیر تخریب آنزیمی قرار می‌گیرد. در این مطالعه، روند تخریب داربست در مدت ۲ هفته مطالعه شده است و نتایج به دست آمده در شکل ۴ (الف) نشان داده شدند. با توجه به نتایج به دست آمده، داربست‌ها قابلیت تخریب پذیری از خود نشان می‌دهند و، با افزایش نسبت عامل شبکه‌ای کننده، مقدار تخریب پذیری کاهش پیدا می‌کند. در نمونه کنترل بدون عامل شبکه‌ای کننده، بعد از حدود دو هفته، تقریباً نیمی از داربست تخریب شده است ($51/2 \pm 16/1$ درصد)، ولی با افزایش مقدار GPTMS، مقدار تخریب داربست کاهش یافت و، در نمونه GP150، بعد از دو هفته، $25/39 \pm 2/3$ درصد داربست تخریب شد و تقریباً روند تخریب به حدود یک‌دوم کاهش یافت. از آنجاکه خاصیت آب دوستی و تورم در نفوذ و انتقال مایعات تأثیر می‌گذارند و در نتیجه در سرعت تخریب نیز مؤثر هستند [۴۱]، پیش از این

نیز نشان داده شده است که شبکه‌ای کردن می‌تواند سرعت تخریب داربست را کاهش دهد [۴۲]. در مطالعه پیترا و همکاران [۴۳] نیز نشان داده شد که داربست‌های کیتوسان/ژلاتینی، بعد از یک هفته، تخریب می‌شوند. با این حال، مقدار تخریب به نسبت کیتوسان/ژلاتین و درصد افزودنی مانند شبکه‌کننده بستگی دارد. افزایش درصد عامل شبکه‌ای کننده به کاهش سرعت تخریب منجر می‌شود. در بررسی دیگری که درباره ترکیب کیتوسان/ژلاتین انجام شد، نشان داده شده است که افزودن نانوذرات سرامیکی به کاهش سرعت تخریب این ترکیب منجر می‌شود. این ترکیب بدون عامل شبکه‌ای کننده، بعد از گذشت ۲۵ روز، حدود ۴۰ درصد تخریب داشته است، اما با افزودن نانوذرات سرامیکی، حدود ۱۶ درصد کاهش پیدا می‌کند. پس به نظر می‌رسد که افزودن عامل سرامیکی و عامل شبکه‌ای کننده در کاهش سرعت تخریب این ترکیب مؤثر باشند، اما در مقایسه با این پژوهش به نظر می‌رسد عامل سرامیکی نرخ تخریب کمتری را ایجاد کند. در مطالعه دیگری، نشان داده شد که بیشتر از ۵۰ درصد از ترکیب کیتوسان/ژلاتین تخریب شده است. با افزودن عامل شبکه‌ای کننده، مقدار تخریب کاهش پیدا می‌کند. با این حال، افزودن نوع عامل شبکه‌ای کننده در میزان تخریب مؤثر بوده است [۴۴].



شکل ۴. درصد زیست تخریب پذیری (الف) و استحکام فشاری (ب) نمونه‌های ژلاتین/کیتوسان شبکه‌ای شده با درصد‌های وزنی گوناگون GPTMS

۳-۵- خواص مکانیکی

ریخت‌شناسی (شکل ۱)، با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، تخلخل‌ها بیشتر طولی شدند و ساختار هموزن تری را ایجاد کردند که در بهبود خواص مکانیکی مؤثر است. از طرفی، از آنجاکه استخوان تربکولار طبیعی دارای استحکام فشاری به میزان ۱۶۰۰۰-۱۰۰ کیلو پاسکال است [۴۷]، نمونه‌های دارای GPTMS بیشتر برای این کار پیشنهاد می‌شوند که در نمونه‌های این مقاله، نمونه‌های GP75 و GP150 از سایر نمونه‌ها نتایج بهتری را نشان داده‌اند. با وجود این، باید مجموعه خواص مکانیکی برای معرفی نمونه بهینه مد نظر قرار گیرد. در بررسی نی^۱ و همکاران [۴۰] نشان داده شد که خواص مکانیکی، با افزایش عامل شبکه و نانوذرات، بهبود پیدا می‌کنند. در این بررسی، از دو روش شبکه‌شدن استفاده شد که هم شامل روش شیمیایی و هم فیزیکی است. به نظر می‌رسد این فرایندها، افزون بر استفاده از نانوذرات، به بهبود خواص مکانیکی منجر شده‌اند.

یکی از مهم‌ترین پارامترها در کاربرد مهندسی بافت، خواص مکانیکی داربست‌ها است [۴۵]. ترکیب مواد، درصد تخلخل و همچنین اندازه تخلخل‌ها و جهت‌گیری آن‌ها نیز در بهبود خواص مکانیکی داربست مؤثر هستند [۴۶]. در این بررسی، استحکام فشاری داربست‌ها ارزیابی شدند و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، ساختار استحکام فشاری روند افزایشی نشان داده است. در نمونه کنترل، استحکام فشاری کمی دیده می‌شود و میزان آن حدود 1 ± 62 کیلو پاسکال گزارش شد که با افزایش شبکه‌کننده در نمونه‌های GP75 و GP150 به ترتیب به مقدار 23 ± 1090 و 267 ± 1590 کیلو پاسکال رسید. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش پیوندهای ایجاد شده توسط عامل شبکه‌ای‌کننده باشد. افزون بر این، با توجه به تصاویر

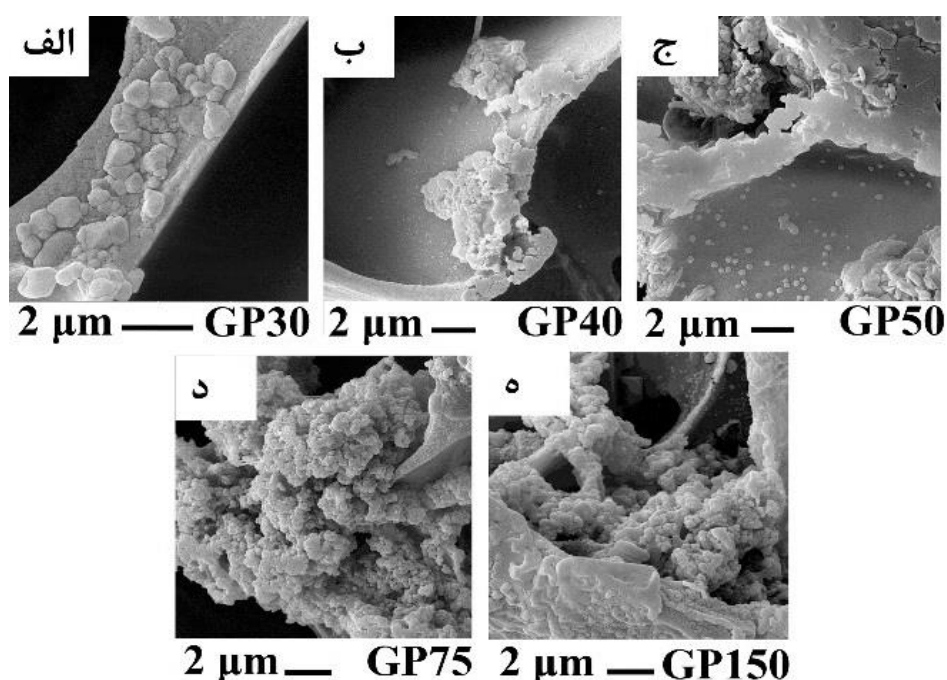
به‌گونه‌ای که استحکام فشاری به میزان ۱/۲-۲/۲ رسیده است. اگرچه در بررسی حاضر، مقدار استحکام کمتری از افزودن نانوذرات یا استفاده از نانوذرات مشاهده می‌شود، اما از عامل‌های شیمیایی سمی استفاده نشده است که می‌تواند مزیت این بررسی باشد. بررسی حاضر تنها به مطالعه اثر عامل شبکه‌کننده پرداخته است، پس نانوذرات افزوده نشدند. با این حال، می‌توان به‌منظور بهبود خواص فیزیکی به نمونه بهینه شبکه‌شده با GPTMS نیز نانوذرات را افزود.

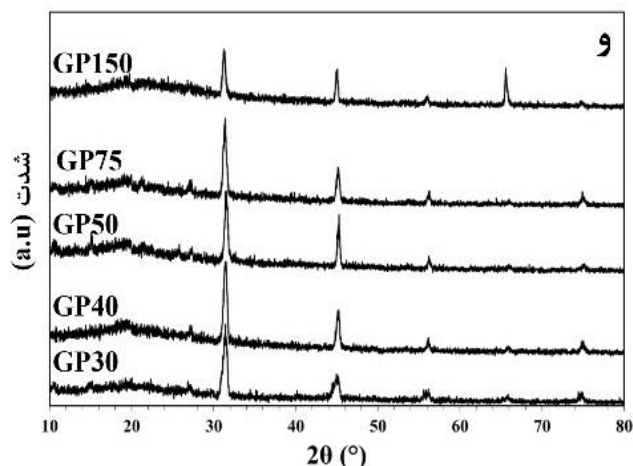
آپاتیت روی نمونه‌ها، از آن‌ها طیف پراش پرتو ایکس نیز گرفته شد (شکل ۵ و)). الگوهای پراش پرتو ایکس هیدروکسی آپاتیت مطابق با JCPDS کارت-0432 #09 واقع در ۲θهای با اندازه ۳۱/۷۵، ۳۲/۶۷، ۴۶/۰۳، ۵۶/۱۳، ۶۵/۴۵ و ۷۶/۴ درجه دیده می‌شوند [۵۲ و ۵۳]، که تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها را تأیید می‌کنند و مقدار لایه رسوب‌کرده با افزایش درصد GPTMS افزایش می‌یابد. پیک جدید ظاهرشده در نمونه GP150 در ۶۵/۴۵ درجه، که مربوط به هیدروکسی آپاتیت است، نشان می‌دهد که پیک بلوری شدن هیدروکسی آپاتیت از سایر نمونه‌ها شدت بیشتری دارد. در سایر نمونه‌ها، هیدروکسی آپاتیت اگرچه رسوب یافته است، می‌تواند آمورف باشد. اما در این نمونه به نظر می‌رسد هیدروکسی آپاتیت نظم بیشتری یافته است و صفحات بلوری رشد پیدا کردند که به ظهور پیک در ناحیه حدود ۶۵/۴۵ درجه منجر شده است.

زیست‌فعال و قابلیت رسوب آپاتیت روی داربست‌های حاوی GPTMS از طریق انکوباسیون داربست‌ها در محلول SBF به مدت ۱۴ روز بررسی شد. شکل ۵ (الف-ه) میکروگراف‌های FE-SEM روی سطح داربست‌ها را پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. با تشکیل ذرات معدنی کروی روی دیواره‌های داخلی و خارجی منافذ داربست‌ها، آپاتیت تشکیل می‌شود. با مقایسه میکروگراف‌ها می‌توان نتیجه گرفت که میزان آپاتیت ذرات، با افزایش محتوای GPTMS داربست، به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این مورد را می‌توان به کاهش انرژی سطحی برای هسته‌سازی کانی‌های آپاتیت در سطح داربست‌ها به دلیل عامل شبکه‌ای‌کننده GPTMS نسبت داد [۴۸]. درواقع، برهم‌کنش گروه‌های Si-O-Si و

۳-۶- زیست‌فعال

زیست‌فعال و قابلیت رسوب آپاتیت روی داربست‌های حاوی GPTMS از طریق انکوباسیون داربست‌ها در محلول SBF به مدت ۱۴ روز بررسی شد. شکل ۵ (الف-ه) میکروگراف‌های FE-SEM روی سطح داربست‌ها را پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. با تشکیل ذرات معدنی کروی روی دیواره‌های داخلی و خارجی منافذ داربست‌ها، آپاتیت تشکیل می‌شود. با مقایسه میکروگراف‌ها می‌توان نتیجه گرفت که میزان آپاتیت ذرات، با افزایش محتوای GPTMS داربست، به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این مورد را می‌توان به کاهش انرژی سطحی برای هسته‌سازی کانی‌های آپاتیت در سطح داربست‌ها به دلیل عامل شبکه‌ای‌کننده GPTMS نسبت داد [۴۸]. درواقع، برهم‌کنش گروه‌های Si-O-Si و





شکل ۵. تصاویر هیدروکسی آپاتیت رسوب‌کرده روی داربست‌های GP150، GP75، GP50، GP40، GP30 (الف-ه) و الگوی تفرق پرتو ایکس رسوب هیدروکسی آپاتیت (و)

۴- نتیجه‌گیری

کیتوسان و ژلاتین دو ماده پرکاربرد در مهندسی بافت استخوان هستند. با این حال، به دلیل خواص مکانیکی ضعیف، استحکام پایین و تخریب شدن زودهنگام، استفاده از آن‌ها، بدون عامل شبکه‌ای‌کننده در کاربرد استخوانی، با مشکل روبه‌رو می‌شود. عامل‌های شبکه‌ای‌کننده متعددی برای این کار یافت می‌شوند که معمولاً خواص سمی دارند. اما GPTMS، علاوه بر فرایند شبکه‌ای شدن، به بهبود خواص زیست‌فعالی نمونه‌ها منجر می‌شود که در کاربرد استخوانی اهمیت فراوانی دارد. بهینه‌کردن مقدار GPTMS به‌کاربرده شده از مهم‌ترین پارامترها در کارکرد این داربست‌هاست. در این بررسی، درصد‌های وزنی گوناگونی از این عامل شبکه‌ای‌کننده برای این منظور استفاده شد و داربست‌ها تحت آزمون‌های گوناگون قرار گرفتند. افزایش GPTMS اندازه تخلخل‌ها را کاهش داده است و همچنین ریخت‌شناسی تخلخل‌ها هم‌وزن‌تر و بیشتر طولی شده‌اند. با افزایش GPTMS، مقدار زاویه تماس مطلوب چسبندگی سلولی ظاهراً خواص ترشوندگی مطلوب‌تری از سایر نمونه‌ها داشت و خواص مکانیکی و زیست‌فعالی و رسوب هیدروکسی آپاتیت بهبود پیدا کردند. اگرچه زاویه تماس، تورم و تخریب با افزایش GPTMS کاهش پیدا کردند، به نظر می‌رسد پلیمرها، با توجه به روند تخریب سریع، در محدوده مطلوبی قرار گرفتند. GPTMS، با توجه به مطالعات پیشین و محدوده خواص ذکر شده مانند زاویه تماس، ریخت‌شناسی، تورم، تخریب و رشد آپاتیت نمونه

GP75 به نظر می‌رسد خواص مطلوب‌تری را برای ترمیم بافت استخوانی در مقایسه با سایر نمونه‌ها ارائه داده است. با توجه به نتایج، نمونه GP75 به‌منزله بهترین نمونه برای کاربردهای استخوانی معرفی شد که نیاز به بررسی بیشتری در آینده دارد.

۵- سپاسگزاری

پژوهش حاصل، بخشی از رساله دکتری رشته مهندسی پزشکی است که در آزمایشگاه پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است. نویسندگان مقاله از مسئولان محترم آزمایشگاه تحقیقاتی این مرکز، به دلیل حمایت‌های اجرایی، کمال تشکر و امتنان را دارند.

مراجع

1. Zhang, Y., Liu, X., Zeng, L., Zhang, J., Zuo, J., Zou, J., Ding, J., Chen, X., "Polymer fiber scaffolds for bone and cartilage tissue engineering", *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, No. 36, (2019), 1-20. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903279>
2. Kim, H. D., Hong, X., An, Y. H., Park, M. J., Kim, D. G., Greene, A. K., Padwa, B. L., Hwang, N. S., Lin, R. Z., Melero-Martin, J. M., "A biphasic osteovascular biomimetic scaffold for rapid and self-sustained endochondral ossification", *Advanced Healthcare Materials*, Vol. 10, No. 13, (2021), 2100070. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100070>
3. Tang, G., Tan, Z., Zeng, W., Wang, X., Shi, C., Liu, Y., He, H., Ceng, R., Ye, X., "Recent advances of chitosan-based injectable hydrogels for bone and dental tissue regeneration", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 8, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.587658>
4. Doozandeh, Z., Saber-Samandari, S., Khandan, A., "Preparation of novel Arabic gum-C6H9NO biopolymer as a bed sore for wound care application", *Acta Medica Iranica*, (2020), 520-530. <https://doi.org/10.18502/acta.v58i10.4915>

20. Shirotsaki, Y., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., Lopes, M. A., Santos, J. D., Costa, M. A., Fernandes, M. H., "Physical, chemical and in vitro biological profile of chitosan hybrid membrane as a function of organosiloxane concentration", *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, No. 1, (2009), 346-355. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.022>
21. Moreira, T. F. M., de Oliveira, A., da Silva, T. B. V., Dos Santos, A. R., Gonçalves, O. H., da Silva Gonzalez, R., Droval, A. A., Leimann, F. V., "Hydrogels based on gelatin: Effect of lactic and acetic acids on microstructural modifications, water absorption mechanisms and antibacterial activity", *LWT-Food Science and Technology*, Vol. 103, (2019), 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.12.040>
22. Lee, J. B., Ko, Y. G., Cho, D., Park, W. H., Kwon, O. H., "Modification and optimization of electrospun gelatin sheets by electronbeam irradiation for soft tissue engineering", *Biomaterials Research*, Vol. 21, No. 1, (2017), 1-9. <https://doi.org/10.1186/s40824-017-0100-z>
23. Dhawan, A., Kennedy, P. M., Rizk, E. B., Ozbolat, I. T., "Three-dimensional bioprinting for bone and cartilage restoration in orthopaedic surgery", *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, Vol. 27, No. 5, (2019), E215-E226. <https://doi.org/10.5435/JAAOS-D-17-00632>
24. Imtiaz, N., Niazi, M. B. K., Fasim, F., Khan, B. A., Bano, S. A., Shah, G. M., Badshah, M., Menna, F., Uzair, B., "Fabrication of an original transparent PVA/gelatin hydrogel: In vitro antimicrobial activity against skin pathogens", *International Journal of Polymer Science*, (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/7651810>
25. Milad, F., Mirzaei, E., "Nanofibrillated chitosan/polycaprolactone bionanocomposite scaffold with improved tensile strength and cellular behavior", *Nanomedicine Research Journal*, Vol. 5, (2018), 77-89. <https://doi.org/10.22038/nmj.2018.005.004>
26. Yang, S., Han, X., Jia, Y., Zhang, H., Tang, T., "Hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan functionalized-PLGA electrospun fibrous membranes as antibacterial wound dressing: In vitro and in vivo evaluation", *Polymers*, Vol. 9, No. 3, (2017), 1-19. <https://doi.org/10.3390/polym9120697>
27. Mohamed, N., "Synthesis of hybrid chitosan silver nanoparticles loaded with doxorubicin with promising anti-cancer activity", *Bionanoscience*, Vol. 10, (2020), 758-765. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00760-y>
28. Aljohani, W., Ullah, M. W., Li, W., Shi, L., Zhang, X., Yang, G., "Three-dimensional printing of alginate-gelatin-agar scaffolds using free-form motor assisted microsyringe extrusion system", *Journal of Polymer Research*, Vol. 25, No. 3, (2018). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1455-0>
29. Song, J., Yoon, B., Kim, H., Kim, H., "Bioactive and degradable hybridized nanofibers of gelatin-siloxane for bone regeneration", *Journal of Biomedical Materials Research-Part A*, Vol. 84, No. 4, (2008), 875-884. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31330>
30. Tonda-Turo, C., Cipriani, E., Gnani, S., Chiono, V., Mattu, C., Gentile, P., Perroteau, I., Zanetti, M., Ciardelli, G., "Crosslinked gelatin nanofibres: Preparation, characterisation and in vitro studies using glial-like cells", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, No. 5, (2013), 2723-2735. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.039>
31. Ghorbani, F., Zamanian, A., Behnamghader, A., Daliri Joupari, M., "A novel pathway for in situ synthesis of modified gelatin microspheres by silane coupling agents as a bioactive platform", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 135, No. 41, (2018), 1-10. <https://doi.org/10.1002/app.46739>
32. Liu, J., Wang, S., Xu, K., Fan, Z., Wang, P., Xu, Z., Ren, X., Hu, S., Gao, Z., "Fabrication of double crosslinked chitosan/gelatin membranes with Na⁺ and pH dual-responsive controlled permeability", *Carbohydrate. Polymer*, Vol. 236, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115963>
33. Ghorbani, F., Zamanian, A., Aidun, A., "Conductive electrospun polyurethane-polyaniline scaffolds coated with poly(vinyl alcohol)-GPTMS under oxygen plasma surface modification", *Materials Today Communications*, Vol. 22, (2020), 100752. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100752>
34. Nouri-Felekari, M., Khakbiz, M., Nezafati, N., Mohammadi, J., Eslaminejad, M. B., "Comparative analysis and properties evaluation of gelatin microspheres crosslinked with glutaraldehyde and 3-glycidoxypolytrimethoxysilane as drug delivery systems
5. Ghorbani, F., Sahranavard, M., Mousavi Nejad, Z., Li, D., Zamanian, A., Yu, B., "Surface functionalization of three dimensional-printed polycaprolactone-bioactive glass scaffolds by grafting GelMA under UV irradiation", *Frontiers in Materials*, Vol. 7, (2020), 1-17. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.528590>
6. Maji, K., Dasgupta, S., "Characterization and in vitro evaluation of gelatin-chitosan scaffold reinforced with bioceramic nanoparticles for bone tissue engineering", *Journal of Materials Research*, Vol. 34, (2019), 2807-2818. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.170>
7. Sahranavard, M., Zamanian, A., Ghorbani, F., Shahrezaee, M. H., "A critical review on three dimensional-printed chitosan hydrogels for development of tissue engineering", *Bioprinting*, Vol. 17, (2020), e00063. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2019.e00063>
8. Aghabarari, B., "Biodiesel production using hybrid amino functionalized chitosan-carbon support as green catalyst", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 3, (2016), 57-62. <https://doi.org/10.30501/jree.2016.70085>
9. Karimi, M., Asefnejad, A., Aflaki, D., Surendar, A., Baharifar, H., Saber-Samandari, S., Khandan, A., Khan, A., Toghrare, D., "Fabrication of shapeless scaffolds reinforced with baghdadite-magnetite nanoparticles using a 3D printer and freeze-drying technique", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 14, (2021), 3070-3079. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.084>
10. Parin, F. N., Terzioğlu, P., Sicak, Y., Yildirim, K., Öztürk, M., "Pine honey-loaded electrospun poly (vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties", *The Journal of The Textile Institute*, Vol. 112, No. 4, (2021), 628-635. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1773199>
11. Orshesh, Z., Hesarak, S., Khanlarkhani, A., "Investigation of macroporous calcium phosphate cement obtained by foamed gelatin polymer", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 2, (2017), 18-24. <https://doi.org/10.30501/ACP.2016.70032>
12. Zhou, Z., Chen, J., Peng, C., Huang, T., Zhou, H., Ou, B., Chen, J., Liu, Q., He, S., Cao, D., Huang, H., Xiang, L., "Fabrication and physical properties of gelatin/sodium alginate/hyaluronic acid composite wound dressing hydrogel", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 51, No. (2014), 318-325. <http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2014.882693>
13. Öfkeli, F., Demir, D., Bölgen, N., "Biomimetic mineralization of chitosan/gelatin cryogels and in vivo biocompatibility assessments for bone tissue engineering", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, (2021), 1-12. <https://doi.org/10.1002/app.50337>
14. EzEldeen, M., Loos, J., Mousavi Nejad, Z., Cristaldi, M., Murgia, D., Braem, A., Jacobs, R., "A. Materials, O. Sciences, 3d-printing-assisted fabrication of chitosan scaffolds from different sources and cross-linkers for dental tissue engineering", *European Cells and Materials*, Vol. 40, (2021), 485-501. <https://doi.org/10.22203/eCM.v041a31>
15. Liu, Y. L., Su, Y. H., Lai, J. Y., "In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypolytrimethoxysilane as a crosslinking agent", *Polymer*, Vol. 45, (2004), 6831-6837. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.006>
16. Tonda-Turo, C., Gentile, P., Saracino, S., Chiono, V., Nandagiri, V. K., Muzio, G., Canuto, R. A., Ciardelli, G., "Comparative analysis of gelatin scaffolds crosslinked by genipin and silane coupling agent", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 49, No. 4, (2011), 700-706. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.07.002>
17. Hong, J., Jung, D., Park, S., Oh, Y., Oh, K. K., Lee, S. H., "Immobilization of laccase via cross-linked enzyme aggregates prepared using genipin as a natural cross-linker", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 169, (2021), 541-550. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.136>
18. Aidun, A., Zamanian, A., Ghorbani, F., "Novel bioactive porous starch-siloxane matrix for bone regeneration: Physicochemical, mechanical, and in vitro properties", *Biotechnology and Applied Biochemistry*, Vol. 66, (2019), 43-52. <https://doi.org/10.1002/bab.1694>
19. Sohrabi, M., Eftekhari Yekta, B., Rezaie, H., Naimi-Jamal, M. R., Kumar, A., Cochis, A., Miola, R., Rimondini, L., "Enhancing mechanical properties and biological performances of injectable bioactive glass by gelatin and chitosan for bone small defect repair", *Biomedicine*, Vol. 8, No. 12, (2020), 1-19. <https://doi.org/10.3390/biomedicine8120616>

- Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33, No. 7, (2013), 3958-3967. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.039>
45. Feroz, S., Dias, G., "Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) crosslinked keratin/hydroxyapatite (HA) scaffold fabrication, characterization and in vitro biocompatibility assessment as a bone graft for alveolar bone regeneration", *Heliyon*, Vol. 7, No. 11, (2021), e08294. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08294>
 46. Arabi, N., Zamanian, A., Rashvand, S. N., Ghorbani, F., "The tunable porous structure of gelatin-bioglass nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering applications: Physicochemical, mechanical, and in-vitro properties", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 303, No. 3, (2018), 1700539. <https://doi.org/10.1002/mame.201700539>
 47. Martins, A. M., Santos, M. I., Azevedo, H. S., Malafaya, P. B., Reis, R. L., "Natural origin scaffolds with in situ pore forming capability for bone tissue engineering applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, No. 6, (2008), 1637-1645. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.06.004>
 48. Madhumathi, K., Binulal, N. S., Nagahama, H., Tamura, H., Shalumon, K. T., Selvamurugan, N., Nair, S. V., Jayakumar, R., Canuto, R. A., Ciardell, G., "Preparation and characterization of novel β -chitin-hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 44, No. 1, (2009), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.09.013>
 49. Rasti, M., Hesarakhi, S., Nezafati, N., "Effects of GPTMS concentration and powder to liquid ratio on the flowability and biodegradation behaviors of 45S5 bioglass/tragacanth bioactive composite pastes", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136, No. 22, (2019), 17-22. <https://doi.org/10.1002/app.47604>
 50. Mirhaj, M., Mahmoodi, M., Mirafzali, S. A., Alizadeh, M., Tavakoli, M., "Enhanced biomineralization of stem cells and adsorption of extracellular matrix proteins on bioactive scaffold reinforced with carboxylated multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 89-106. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.278619.1164>
 51. Kiran, A. S. K., Kumar, T. S., Sanghavi, R., Doble, M., Ramakrishna, S., "Antibacterial and bioactive surface modifications of titanium implants by PCL/TiO₂ nanocomposite coatings", *Nanomaterials*, Vol. 8, No. 10, (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8100860>
 52. Roh, H. S., Lee, C. M., Hwang, Y. H., Kook, M. S., Yang, S. W., Lee, D., Kim, B. H., "Addition of MgO nanoparticles and plasma surface treatment of three-dimensional printed polycaprolactone/hydroxyapatite scaffolds for improving bone regeneration", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 74, (2017), 525-535. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.054>
 53. Hassanzadeh Nemati, N., Ghasempour, E., Zamanian, A., "Effect of dual releasing of β -glycerophosphate and dexamethasone from Ti nanostructured surface for using in orthopedic applications", *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, Vol. 32, No. 10, (2019), 1337-1344. <https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.10a.01>
 - for the antibiotic vancomycin", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 557, (2019), 208-220. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.054>
 35. Liber-Kneć, A., Łagan, S., "Energy, surface testing of dental biomaterials—Determination of contact angle and surface free energy", *Materials*, Vol. 14, No. 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14112716>
 36. Koc, F. E., Altıncecik, T. G., "Investigation of gelatin/chitosan as potential biodegradable polymer films on swelling behavior and methylene blue release kinetics", *Polymer Bulletin*, (2020). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03280-7>
 37. Badawy, M. E., Taktak, N. E., Awad, O. M., Elfiki, S. A., El-Ela, N. E. A., "Preparation and characterization of biopolymers chitosan/alginate/gelatin gel spheres crosslinked by glutaraldehyde", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Vol. 56, No. 6, (2017), 359-372. <https://doi.org/10.1080/00222348.2017.1316640>
 38. 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, (2018), 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20006-y>
 39. Sadeghinia, A., Soltani, S., Aghazadeh, M., Khalilifard, J., Davaran, S., "Design and fabrication of clinoptilolite-nanohydroxyapatite/chitosan-gelatin composite scaffold and evaluation of its effects on bone tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research-Part A*, Vol. 108, No. 2, (2020), 221-233. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36806>
 40. Nie, L., Wu, Q., Long, H., Hu, K., Li, P., Wang, C., Sun, M., Dong, J., Wei, X., Suo, J., Hua, D., Liu, S., Yuan, H., Yang, S., "Development of chitosan/gelatin hydrogels incorporation of biphasic calcium phosphate nanoparticles for bone tissue engineering", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Vol. 30, No. 17, (2019), 1636-1657. <https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1654210>
 41. Rezaei, H., Asefnejad, A., Joupari, M. D., Joughehdoust, S., "The physicochemical and mechanical investigation of siloxane modified gelatin/sodium alginate injectable hydrogels loaded by ascorbic acid and β -Glycerophosphate", *Materials Today Communications*, Vol. 26, (2020), 101914. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101914>
 42. Adekogbe, I., Ghanem, A., "Fabrication and characterization of DTBP-crosslinked chitosan scaffolds for skin tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 26, (2005), 7241-7250. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.043>
 43. Peter, M., Ganesh, N., Selvamurugan, N., Nair, S. V., Furuike, T., Tamura, H., Jayakumar, R., "Preparation and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite composite scaffolds for tissue engineering applications", *Carbohydrate Polymer*, Vol. 80, No. 3, (2010), 687-694. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.050>
 44. Alizadeh, M., Abbasi, F., Khoshfetrat, A. B., Ghaleh, H., "Microstructure and characteristic properties of gelatin/chitosan scaffold prepared by a combined freeze-drying/leaching method",



Original Research Article - Extended Abstract

Investigating the Effects of Sintering Variables on Microstructure and Density of PZT Fibers Fabricated via Extrusion Process

Raziye Hayati ^{1*}, Iman Fereydoonpoor ², Reza Fadaee ²¹ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Yasouj University, Yasouj, Kohgiluyeh and Boyer Ahmad, Iran² M. Sc., Department of Materials Engineering, University of Shiraz, Shiraz, Fars, Iran*Corresponding Author's Email: r.hayati@yu.ac.ir (R. Hayati)**Paper History:**

Received: 2023-08-13

Revised in revised form: 2023-09-20

Scientific Accepted: 2023-09-21

Keywords:Piezoelectric,
Fiber,
PZT,
Sintering,
Microstructure**Abstract**

In this research, PZT fibers were fabricated using PZT-5A commercial powder, polymeric additives, and deionized water as a solvent. The rheological behavior of different pastes with various amounts of solids and additives was investigated, and the best paste was selected for syringe injection (extrusion process). Meanwhile, the paste containing 85 wt % solid content and 1 wt % glycerol, prepared by a 15 wt % PVA solution, exhibited the best rheological behavior. The resulting fibers were dried at 100 °C, and the burnout process was conducted at 600 °C with the heating rate of 1 °C/min for 2 hours. The sintering process occurred in the temperature range of 1220-1270 °C for 2.5-4 hours. X-Ray Diffraction (XRD) analysis conducted for phase investigations revealed that the fibers sintered at 1220 °C were characterized by a single-phase perovskite structure. Further, the peak splitting confirmed the ferroelectric nature of fiber. However, at higher sintering temperatures, the secondary peaks attributed to zirconium and titanium oxides appeared in the fiber diffraction patterns. According to Scanning Electron Microscope (SEM) images from the surface of the fibers, the fibers sintered at 1220 °C for 2 hours were devoid of any cracks and possessed an acceptable density. Additionally, based on the SEM images from the fracture surface of the fibers, the microstructure of this sample comprised cuboid grains with the average size of 1.5 μm, which is half of the average grain size of bulk PZT with spherical grains at its optimum sintering temperature.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.411504.1287>URL: https://www.jamt.ir/article_180719.html**1. INTRODUCTION**

Among piezoelectric composites, the 3-1 type or polymer matrix composite with ceramic rods owns significantly higher properties than other types, hence regarded as the most useful type of piezoelectric composite. Among the advantages of this type of composite are its large coupling factor, low acoustic impedance, good compatibility with water and human body tissue, mechanical ductility, wide bandwidth, a low mechanical quality factor, and possibility of making cut arrays with a simple design of electrodes. Piezoelectric composites are particularly useful in underwater sonar applications and ultrasonic transducers in medical imaging [1]. Considering the shape and geometry of devices, piezoelectric ceramic fibers have recently gained recognition as a part of 1-3 type composites. Understanding the potential applications of these fibers has made the fabrication of small-scale fibers increasingly important. Extrusion stands out as the most common method for fabricating fine PZT fibers, involving a thorough mixing of ceramic powder and an organic binder. This method has found widespread applications in the commercial production of PZT fibers [2]. Three commercial methods of fiber synthesis have been introduced by three key commercial companies and are compared below: 1- Extrusion

method, initially employed in 1999 by Sturk et al. [3] for making PZT fibers, is still utilized today by Ceranova company for the commercial production of PZT fibers using the same method; 2- Viscose Slurry Spinning Process (VSSP) method, performed by Advanced Cerametrics and first introduced by Cass et al. [4] in 1991; 3- ALCERU method, executed by Smart Materials and first invented by Meinstner et al. at 2003.

In this research, PZT pastes were prepared using commercial PZT-5A powder, polyvinyl alcohol, and glycerol additives, and deionized water as solvent. The raw fibers were extruded from a needle with a diameter of about 300 μm using a syringe injection method. Subsequently, this study investigates the impact of different sintering conditions on the microstructure and density of the fibers.

2. MATERIALS AND METHODS

PVA Aqueous solutions were prepared from PVA powder with the weight percentages ranging from 5 to 20. Next, an appropriate amount of this solution, determined by the percentage of the solid content, was added to the PZT powder. Fiber injection was carried out using plastic syringes with volumes ranging from 1 to 5 cc. Given that the viscosity of the optimal pastes was too high to easily perform manual injection, a

Please cite this article as: Hayati, R., Fereydoonpoor, I., Fadaee, R., "Investigating the effects of sintering variables on microstructure and density of PZT fibers fabricated via extrusion process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 55-73. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.411504.1287>).



single-axis press machine was necessary to apply pressure. Once dried in the environment, the obtained raw fibers were heated in the oven at the temperature of 100 °C for 12 hours to completely remove moisture. The burnout process (binder removal) and sintering were then conducted in a box electric furnace. The burnout operation proceeded at a very slow rate of 1 °C/min at the temperature of 600 °C for 2 hours, followed by sintering at the desired temperature with a common heating rate of 5 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Investigations into the effect of the binder solution concentration and amount of plasticizer on the rheological behavior of the pastes were carried out, the corresponding diagrams of which are shown in Figure 1 (a-b). As observed, the sample containing 15 wt % PVA and 1 wt % glycerol with an average viscosity of 1068 mPa.s exhibited the best rheological behavior. Other samples, however, were unsuitable for extrusion or injection due to sudden changes in viscosity at higher shear rates.

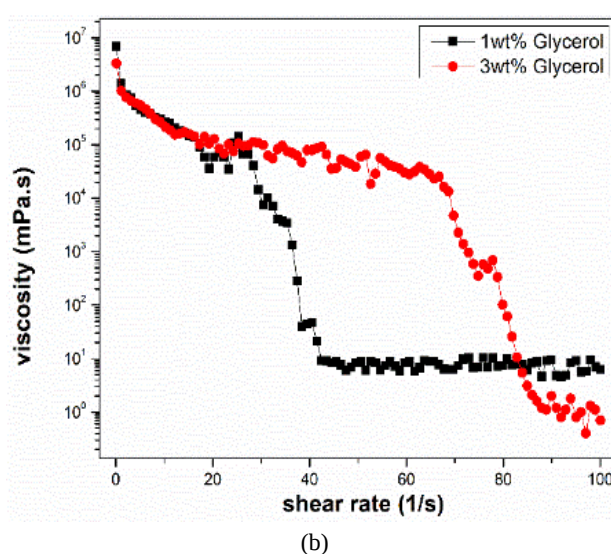
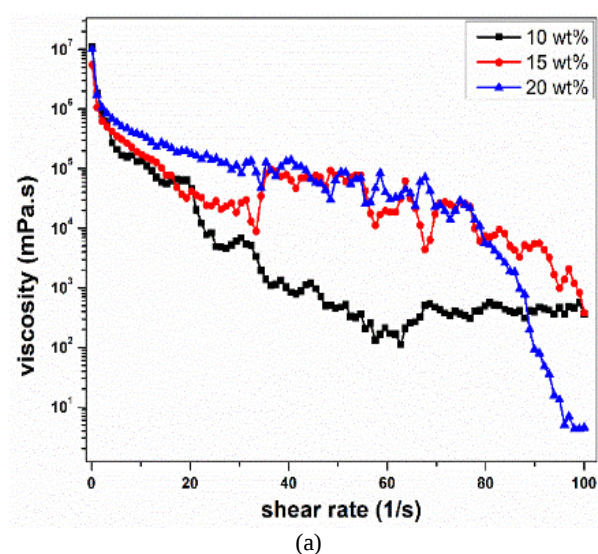
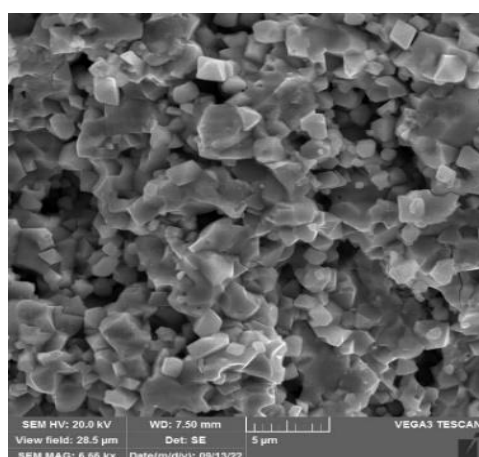
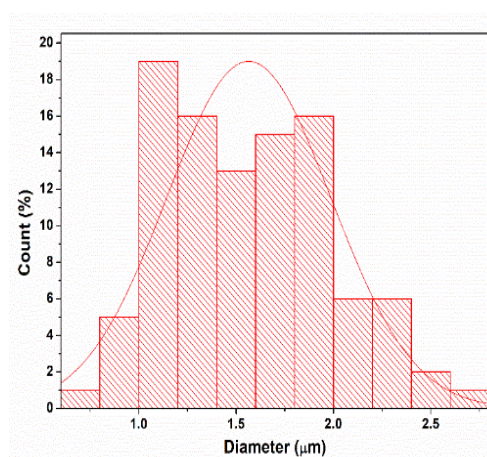


Figure 1. Graphs of changes in viscosity according to shear rate, a) the effect of PVA solution concentration on samples containing 1 % by weight of glycerol and b) the effect of glycerol amount on samples containing 20 % by weight of PVA



(a)



The SEM images from the fracture surface of fibers sintered at 1220 °C for 2.5 and 4 h, compared with the image of the fracture surface of bulk PZT sample at the optimum sintering temperature, are presented in the micrographs of Figure 2. The results indicate that upon increasing the sintering time, the grain microstructure becomes denser, and the average grain size increases, compared to the dwell time of 2.5 h. According to grain size histograms, the majority of grains increased from 1-1.2 µm for 2.5 h to 1-2.5 µm for 4 h sintering time. In Figure (2-c), the bulk PZT sample sintered at 1270 °C for 2.5 h exhibits a morphological change from cubic to quasi-spherical, forming a completely dense microstructure with an average grain size in the range of 2-3.5 µm.

A comparison of the average grain size in the sintered PZT fibers under their optimal sintering conditions and the sintered bulk sample revealed that the grain size in the sintered fibers is about half of the average grain size in the bulk sample. Similar results were reported by Chang et al., who attributed this phenomenon to the higher internal stress in the fibers compared to the bulk. This behavior results in higher tetragonality and a considerable decrease in grain size [5].

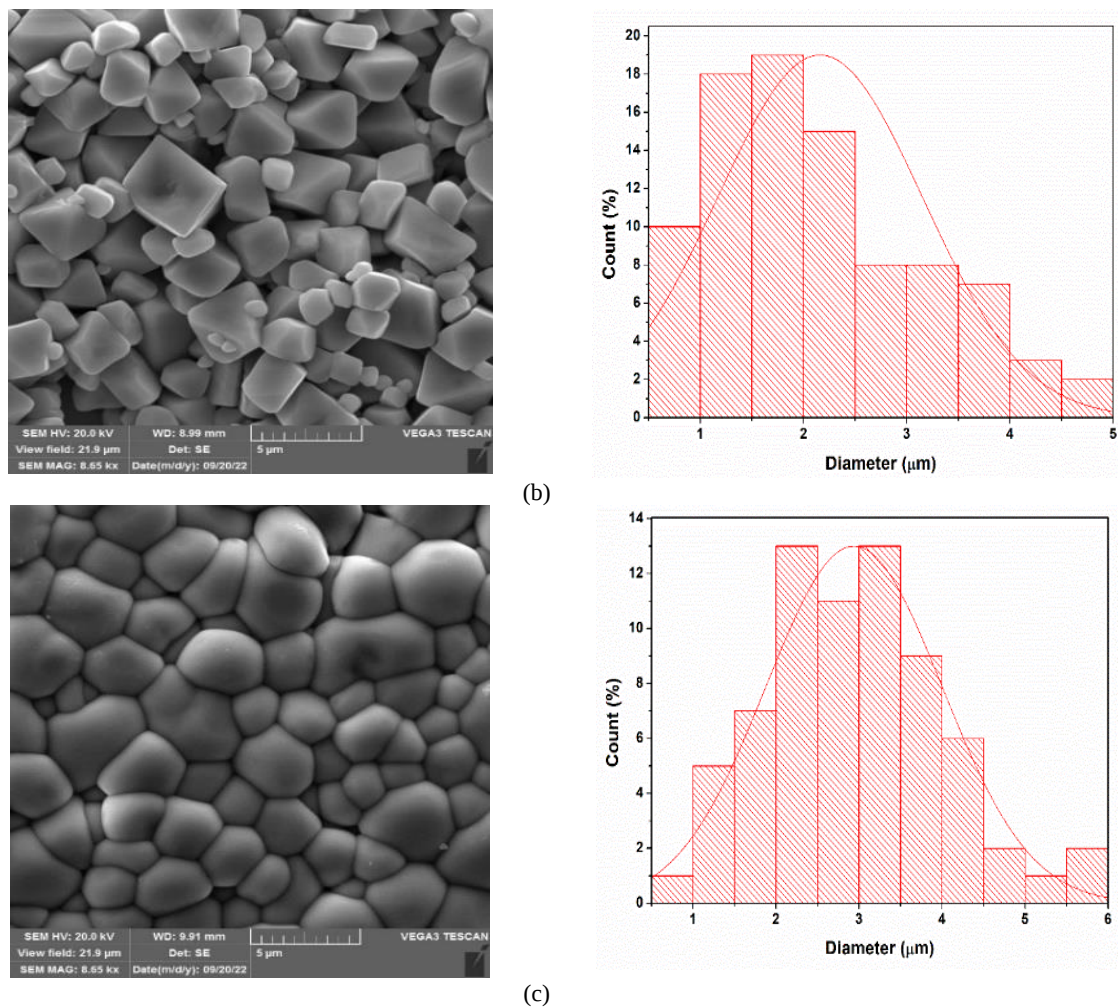


Figure 2. SEM images of the fracture surfaces of fibers sintered at (a) 1220 °C for 2.5 h, (b) 1220 °C for 4 h and (c) bulk sample sintered at 1270 °C for 2.5 h

4. CONCLUSION

In this research, PZT fibers were prepared using the extrusion method. Among the various compositions, the paste containing 85 % solids, prepared with the appropriate amount of 15 wt % PVA solution and 1 wt % glycerol, exhibited the best rheological behavior for injection. The raw fibers with an average diameter of 321 μm were sintered at different temperatures and sintering times, and the microstructure and phases in were studied through SEM and XRD analyses. The density of raw and sintered fibers was also measured using Archimedes method. Based on the obtained results, the fiber sintered at 1220 °C for 2.5 h, with the density of 93 % of the theoretical value and average diameter of 321 μm , was selected as the best fiber since it was devoid of any cracks.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The corresponding author of this research paper greatly acknowledges Dr. M. H. Paydar, Full Professor of the Department of Materials Engineering, Shiraz

University, for providing the equipment of the Fuel Cell laboratory during the execution of this research.

REFERENCES

1. Uchino, K., *Advanced Piezoelectric Materials*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, (2010). <https://www.sciencedirect.com/book/9781845695347/advanced-piezoelectric-materials>
2. Ozevin, D., "MEMS acoustic emission sensors", *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 24, (2020), 8966. <https://doi.org/10.3390/app10248966>
3. Strock, H. B., Pascucci, M. R., Parish, M. V., Bent, A. A., Shrout, T. R., "Active PZT fibers, a commercial production process", *Proceedings of the SPIE Conference on Smart Materials Technologies*, Newport Beach, California, (1999). <https://doi.org/10.1117/12.352799>
4. French, J. D., Weitz, G. E., Luke, J. E., Cass, R. B., Jadidian, B., Janas, V., Safari, A., "Production of continuous piezoelectric fibers for sensor/actuator applications", *IEEE*, (1996). <https://doi.org/10.1109/ISAF.1996.598163>
5. Chang, H. -Y., Yi, C. -H., Lin, C. -H., Cheng, S. -Y., "Surface-condensed piezoelectric fibers and composites", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 148, No. 3, (2014), 512-518, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.05.019>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر متغیرهای تفجوشی بر ریزساختار و چگالی الیاف PZT تهیه شده با فرایند اکستروژن

راضیه حیاتی^{۱*}، ایمان فریدون‌پور^۲، رضا فدایی^۲^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه یاسوج، یاسوج، کهگیلویه و بویر احمد، ایران^۲ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۵/۲۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۲۹

پذیرش علمی: ۱۴۰۲/۰۶/۳۰

کلیدواژه‌ها:

پیزوالکتریک،

الیاف،

PZT،

تفجوشی،

ریزساختار

چکیده در این پژوهش، الیاف PZT با استفاده از پودر تجاری PZT-5A و افزودنی‌های پلیمری و حلال آب دیونیزه تهیه شد. رفتار رئولوژی خمیرهای مختلف با مقادیر جامد و افزودنی‌های متفاوت بررسی شد و بهترین خمیر برای تزریق توسط سرنگ (فرایند اکستروژن) انتخاب شد. در این میان خمیر حاوی ۸۵٪ جامد و ۱٪ وزنی گلیسرول که با استفاده از محلول ۱۵٪ وزنی PVA تهیه شد، دارای بهترین رفتار رئولوژی بود. الیاف به دست آمده در دمای ۱۰۰ °C خشک شده و فرایند چسب زدائی در دمای ۶۰۰ °C با نرخ ۱ °C/min به مدت ۲ ساعت انجام گردید. فرایند تفجوشی در محدوده دمای ۱۲۷۰-۱۲۲۰ °C در زمان‌های ۴-۲/۵ ساعت انجام شد. بررسی‌های فازی انجام شده توسط آنالیز پراش اشعه X نشان داد که الیاف به دست آمده در دمای ۱۲۲۰ °C دارای ساختار تک فاز پروسکایت PZT می‌باشد، اما با افزایش دمای تفجوشی، پیک‌های ثانویه مربوط به اکسیدهای زیرکونیوم و تیتانیوم در الگوهای پراش الیاف مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح الیاف نشان داد الیاف تفجوشی شده در دمای ۱۲۲۰ °C به مدت ۲ ساعت عاری از هرگونه ترک و دارای چگالی قابل قبول بود. بعلاوه، بر اساس تصاویر SEM میانگین قطر این نمونه حدود ۳۰۰ μm محاسبه شد. تصاویر سطح شکست الیاف نشان داد که این نمونه دارای ریزساختاری با دانه‌های مکعبی با میانگین اندازه دانه ۱/۵ μm بود که حدود نصف میانگین دانه‌های PZT بالک با دانه‌های کروی در دمای بهینه تفجوشی بود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.411504.1287>URL: https://www.jamt.ir/article_180719.html

۱- مقدمه

در خدمت زمینه‌های دیگری از جمله میکروالکترونیک، پزشکی و صنایع خودروسازی نیز قرار می‌گیرند [۳]. در میان کامپوزیت‌های پیزوالکتریک نوع ۳-۱ یا کامپوزیت زمینه پلیمری با میله‌های سرامیکی به طور قابل ملاحظه‌ای دارای خواص بالاتر نسبت به سایر حالت‌ها بوده و سودمندترین نوع کامپوزیت پیزوالکتریک محسوب می‌شود. مزایای این نوع کامپوزیت عبارتند از: فاکتور جفت‌شدگی بزرگ، امپدانس صوتی پایین، انطباق خوب با آب و بافت‌های بدن انسان، انعطاف‌پذیری مکانیکی، پهنای باند وسیع به علاوه فاکتور کیفیت مکانیکی پایین

در عصر حاضر اهمیت سرامیک‌های چند کاره^۱ در فناوری‌های پیشرفته به شدت افزایش یافته است، زیرا این مواد انرژی‌های الکتریکی، مکانیکی، حرارتی، نوری و مغناطیسی را به یکدیگر تبدیل می‌نمایند [۱].

پیزوالکتریسته یک پدیده فیزیکی است که در آن تبدیل بین انرژی‌های الکتریکی و مکانیکی صورت می‌گیرد و منجر به کاربردهای متعددی چون کاراندازها، حسگرها و تراگذارها می‌شود [۲]. پیزوسرامیک‌ها نه تنها خود بازار بزرگی دارند، بلکه

^۱ Multi Functional

*عهده دار مکاتبات: راضیه حیاتی

نشانی: ایران، کهگیلویه و بویر احمد، یاسوج، دانشگاه یاسوج، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۷۴-۳۱۰۰۵۲۱۵، دورنگار: ۰۷۴-۳۱۰۰۵۲۱۵

پیام‌نگار: r.hayati@yu.ac.ir

هر سه نوع روش اصلی از پودر PZT که قبلاً سنتز شده به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کند که یا در آب دیسپرز شده و متعاقباً با ویسکوز و سلولز ترکیب می‌شوند (به ترتیب روش VSSP و روش ALCERU) یا با یک پلیمر ترموپلاستیک ترکیب می‌شود (اکستروژن ترموپلاستیک). مخلوط‌های حاصل از میان قالب‌هایی با ابعاد روزنه مشخص اکستروژن می‌شوند. در دو روش VSSP و ALCERU برای شکل دهی، انجماد و خالص سازی، الیاف را از میان چندین حمام شامل اسیدها و نمک‌ها عبور می‌دهند و در نهایت الیاف خام حرارت‌دهی و تفجوشی می‌شوند. با این روش‌ها الیاف با حداقل قطرهای ۱۵، ۳۰ و ۸۰ میکرون به ترتیب با روش‌های VSSP، ALCERU و روش اکستروژن ساخته می‌شود. یک تفاوت جزئی بین دو روش ALCERU و VSSP وجود دارد و آن هم استفاده از سلولز طبیعی به عنوان حامل ماده در مقابل استفاده از ویسکوز می‌باشد. بنابراین، بر پایه روش Lyocell عاری از CS₂ که در صنعت نساجی استفاده می‌شود، روش ALCERU به مراحل تولید کمتری نیاز دارد، تأثیر کمتری بر محیط اطراف دارد و منجر به تولید الیاف PZT با خلوص بالا می‌شود. هر دو روش ALCERU و VSSP نیازمند کنترل شدید پارامترهای فرایندی (به عنوان مثال غلظت اسید در حمام‌های ریسندگی، انعقاد و مرحله پایانی) می‌باشد و دمای تفجوشی به وضوح بالاتر از ۱۰۰۰ °C بوده که PZT شروع به تجزیه می‌کند [۱۸].

فرایند اکستروژن، با دو ویژگی محتوای پودری بیش از ۹۲٪ وزنی در الیاف خام و هندسه شدیداً متغیر سطح مقطع، مشخصه یابی می‌شود. به علت تعداد پارامترهای فرایندی کم، فرایند اکستروژن در مقایسه با سایر روش‌های تولید الیاف مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. در روش CERANOVA از فرایند اکستروژن برای تهیه الیاف PZT مستقیم با مقطع دایره ای و عاری از آلودگی استفاده می‌شود. در این روش پودر PZT تجاری با اندازه ذرات زیرمیکرونی تحت شرایط برشی شدید با یک چسب (بایندر) با فرمول خاص ترکیب شده و یک مخلوط همگن حاصل می‌شود. برای فرایند اکستروژن از یک قالب کاربیدی با قطر روزنه ۱۶۰ μm استفاده می‌شود. در روش

و امکان ساخت آرایه‌های برش خورده با طراحی ساده الکترودها. انطباق آکوستیک با بافت و آب در پیزوسرامیک‌های نمادین با وارد شدن آن‌ها به داخل این کامپوزیت‌ها به طور قابل ملاحظه بهبود می‌یابد، زیرا بخشی از سرامیک متراکم و صلب با فاز پلیمری نرم‌تر جایگزین می‌شود. کامپوزیت‌های پیزوالکتریک به طور خاص در کاربردهای سونارهای زیرآبی و مبدل‌های آلتراسونیک در عکسبرداری پزشکی مفید می‌باشند [۴].

از نقطه نظر شکل و هندسه ادوات، اخیراً الیاف سرامیکی پیزوالکتریک به عنوان بخشی از کامپوزیت‌های نوع ۳-۱ مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای درک این کاربردهای بالقوه، ساخت الیاف در مقیاس کوچک به عنوان یک موضوع با اهمیت افزایش یافته تبدیل شده است. متداول ترین روش ساخت الیاف ظریف از جنس PZT اکستروژن مخلوط حاوی یک پودر سرامیکی و یک چسب آلی می‌باشد که در ساخت تجاری الیاف PZT استفاده شده است [۵].

روش‌های مختلفی برای تولید الیاف PZT در یک محدوده قطر مشخص توسعه یافته‌اند [۶-۱۷]. روش سل-ژل در سال ۱۹۹۲ توسط سلواراج^۱ و همکاران [۱۸] معرفی شد. چند سال بعد و در سال ۲۰۰۱ روش ترکیبی سل-ژل-اکستروژن توسط کوبایاشی^۲ و همکاران [۱۹] برای تهیه الیاف PZT ابداع شد. در همین سال اولین بار روش الکترورسی برای تهیه الیاف PZT توسط وانگ^۳ و همکاران معرفی شد. سه روش تجاری سنتز الیاف نیز توسط سه شرکت تجاری مهم معرفی شدند که در ادامه با هم مقایسه می‌شوند. ۱- روش اکستروژن که اولین بار در سال ۱۹۹۹ توسط استروک^۴ و همکاران [۶] برای ساخت الیاف PZT به کار برده شد و امروزه شرکت Ceranova با همین روش به صورت تجاری الیاف PZT را تولید می‌کند، ۲- روش فرایند ریسندگی دوغاب ویسکوز (VSSP) که توسط شرکت Advanced Cerametrics انجام می‌شود و اولین بار توسط کاس^۵ و همکاران [۱۴] در سال ۱۹۹۱ معرفی شد، ۳- روش ALCERU که توسط شرکت تجاری مواد هوشمند (Smart Materials) انجام می‌شود و اولین بار توسط ماینستر^۶ و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۰۳ ابداع شد.

⁴ Strock⁵ Cass⁶ Meister¹ Selvaraj² Kobayashi³ Wang

جدول ۱. مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش

نام ماده	فرمول شیمیایی	خلوص (%)	سازنده
PZT-5A	PZT تجاری	≥ ۹۹	چین
پلی وینیل الکل	(C ₂ H ₄ O) _x	۹۹/۹	مرک آلمان
اسید بوریک	BH ₃ O ₃	≥ ۹۹	مرک آلمان
گلیسرول	C ₃ H ₈ O ₃	≥ ۹۹	مرک آلمان

۲-۱- ساخت خمیر PZT

محلول‌های آبی از بایندر PVA با درصدهای وزنی ۵ تا ۲۰ تهیه شد. سپس با توجه به درصد فاز جامد نسبت به محلول PVA مقدار مناسب از این محلول به پودر PZT اضافه شد. با توجه به اینکه در شروع کار متغیرهای زیادی در ساخت خمیر PZT وجود داشت، طراحی آزمایش با روش تاگوچی انجام شد تا تعداد نمونه‌ها به حداقل رسانده شود. بدین منظور در گام اول با در نظر گرفتن متغیرهای: ۱- درصد PVA در محلول، ۲- مقدار جامد در خمیر، ۳- مقدار پلاستیسایزر گلیسرول و ۴- زمان نگهداری الیاف در حمام اسید بوریک با آرایه L9 تاگوچی ۹ نمونه با شرایط مطابق جدول ۲ آماده‌سازی شد.

استاندارد Ceranova مخلوط‌هایی حاوی ۶۰-۴۰٪ حجمی از سرامیک PZT-5A و بایندر خاص استفاده می‌شود. انتخاب سیستم بایندر در تهیه خمیر، نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. در نهایت هدف، تولید خمیری با بیشترین درصد سرامیک، سیالیت کافی و رفتار پلاستیک مناسب می‌باشد. سیالیت خمیر به ترکیب شیمیایی بایندر و کسر حجمی سرامیک وابسته است. انتخاب خمیری با ویسکوزیته و رفتار پلاستیک مناسب باعث افزایش سرعت اکستروژن شده و دفعات مسدود شدن قالب را به حداقل می‌رساند [۱۸].

در این پژوهش، خمیرهای PZT با استفاده از پودر تجاری PZT-5A و افزودنی‌های پلی وینیل الکل و گلیسرول و حلال آب دیونیزه تهیه شده و الیاف خام با روش تزریق سرنگ از روزنه با قطر حدود ۳۰۰ μm اکستروژن می‌شود. در ادامه، تأثیر شرایط مختلف تف‌جوشی بر ریزساختار و چگالی آن‌ها بررسی می‌شود.

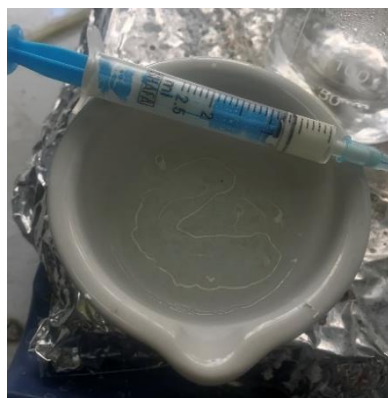
۲-۲- روش تحقیق

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل فرمول شیمیایی، خلوص، جرم مولی و چگالی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۲. اجزای تشکیل دهنده نمونه‌های ۱-۹ که توسط روش تاگوچی با آرایه L9 طراحی شدند

شماره نمونه	درصد وزنی PVA در محلول	درصد جامد در خمیر	درصد وزنی گلیسرول	زمان نگهداری در حمام اسید بوریک (دقیقه)
۱	۵	۷۵	۰	۱۰
۲	۵	۸۰	۱	۳۰
۳	۵	۸۵	۲	۶۰
۴	۷/۵	۷۵	۱	۶۰
۵	۷/۵	۸۰	۲	۱۰
۶	۷/۵	۸۵	۰	۳۰
۷	۱۰	۷۵	۲	۳۰
۸	۱۰	۸۰	۰	۶۰
۹	۱۰	۸۵	۱	۱۰

شکل ۱-الف تصویر نمونه شماره ۵ را نشان می‌دهد که حباب‌های هوای داخل خمیر به خوبی قابل رؤیت می‌باشند. یک نمونه از الیاف تزریق شده پس از عبور از حمام اسید بوریک در شکل ۱-ب نشان داده شده است. الیاف بدست آمده از نمونه‌های ذکر شده پس از فرایند چسب سوزی در دمای ۱۲۷۰ درجه سانتی گراد پخت شدند. با تکرار پخت در این شرایط دمایی مشاهده شد که همه الیاف ذوب و تبخیر شدند که علت این رفتار به حضور بور ناشی از حمام اسید بوریک در ساختار ماده و تشکیل فاز شیشه ای بین بور و اکسید سرب نسبت داده شد. در نهایت با در نظر گرفتن رفتار رئولوژی نمونه ها و واکنش بین بور و اکسید سرب در گام بعد نمونه‌هایی با استفاده از محلول‌های PVA با درصدهای وزنی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ و مقادیر ۱ و ۳ درصد وزنی گلیسرول بدون استفاده از حمام اسید بوریک تهیه شد. شکل های ۱-ج و ۱-د الیاف تزریق شده با دو قطر مختلف ۳۰۰ μm و ۳ mm را نشان می‌دهد.



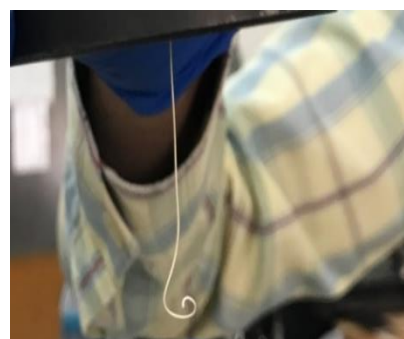
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱. تصاویر مربوط به: الف) خمیر دارای حبابهای هوا که غیر قابل تزریق می‌باشد، ب) الیاف تزریق شده از سرنگ و نگهداری شده در حمام اسید بوریک، ج) نمونه ای از الیاف تزریق شده از روزنه سرنگ که با اعمال فشار توسط دستگاه پرس هیدرولیک انجام شد و د) یک نمونه از الیاف ضخیم تزریق شده توسط سر پلاستیکی سرنگ

علت استفاده از اسید بوریک آن است که طبق مطالعات قبلی [۲۰] عبور دادن الیاف از حمام اسید بوریک باعث افزایش استحکام الیاف خام بدست آمده از روش اکستروژن یا تزریق سرنگ می‌شود. مخلوط‌سازی ترکیبات اولیه و ایجاد خمیری با ویسکوزیته مناسب با استفاده از آسیای سایشی اتریشن موجود در آزمایشگاه پیل سوختی دانشگاه شیراز انجام شد. امکانات مورد نیاز یک عدد ظرف پلاستیکی و یک همزن پره‌دار بود که بدون استفاده از گلوله آماده‌سازی خمیر در شرایط دور آسیا rpm ۱۸۰-۲۵۰ و مدت زمان آسیاکاری ۲ ساعت انجام شد و در نهایت خمیرهای ۹-۱ آماده شد. از میان این ۹ خمیر، شماره های ۲، ۶، ۸ و ۹ از رفتار مناسبی برخوردار بودند و با استفاده از سرنگ پلاستیکی به الیاف تبدیل شدند. سایر نمونه ها یا حاوی ۷۵٪ جامد بودند یا مقدار گلیسرول ۲ درصد وزنی داشتند که در نهایت باعث کاهش ویسکوزیته و ایجاد حباب هایی در خمیر شد که آنها را غیر قابل تزریق می ساخت و یا اینکه الیاف بدست بصورت بریده بریده و غیرقابل جابجایی بود.

۲-۲- تهیه الیاف PZT و پخت آن

بعد از طی شدن ۲۴ ساعت زمان پیرشدگی (Aging time)، ویسکوزیته خمیرها در شرایط یکسان اندازه گیری شد. بدین منظور از دستگاه رئومتر مدل Anton Paar MCR-302 ساخت کشور اتریش، موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز استفاده شد. جهت تهیه الیاف با قطر حدود $250 \mu m$ از سرنگ های پلاستیکی با حجم های ۵-۱ cc استفاده شد. با توجه به اینکه ویسکوزیته خمیرهای بهینه در حدی بود که به راحتی با اعمال فشار دست قابل تزریق نبودند، لازم بود برای اعمال فشار از دستگاه پرس تک محوره استفاده شود. بدین ترتیب با استفاده از فشار اعمالی توسط دستگاه پرس دستی به پیستون سرنگ، الیاف خام با ضخامتی به اندازه روزنه فلزی سرنگ حاصل شد. الیاف خام بدست آمده بعد از این که در محیط خشک شدند به منظور حذف کامل رطوبت در در آن در دمای $100^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت قرار حرارت‌دهی شد. سپس عملیات حذف چسب (بایندرزدایی)^۱ و تف جوشی در کوره الکتریکی باکسی انجام شد. عملیات بایندرزدایی با نرخ بسیار آهسته در دمای $600^\circ C$ به مدت ۲ ساعت انجام شد و در ادامه نمونه ها با نرخ حرارت دهی متداول $5^\circ C$ در دمای مورد نظر تف جوشی شدند.

۲-۳- بررسی خواص الیاف خام و تف جوشی شده

به منظور بررسی ریزساختار (تعیین اندازه ذرات پودر، محاسبه میانگین اندازه دانه و بررسی ترک های احتمالی) نمونه های پودری، بالک و الیاف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. بررسی پودرها توسط دستگاه FESEM مدل (FE-SEM, Mira 3-XMU, Czech Republic) متعلق به شرکت دانش بنیان بیم گستر تابان و آنالیز الیاف با استفاده از دستگاه SEM مدل Tescan-Vega3 ساخت کشور جمهوری چک، موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز انجام شد. لازم به ذکر است مورفولوژی و اندازه ذرات پودر PZT با استفاده از روش بصری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز بررسی شد.

به منظور اندازه گیری چگالی حجمی نمونه ها از دستگاه چگالی سنج موجود در آزمایشگاه پیل سوختی دانشگاه شیراز استفاده شد. از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان مدل PerkinElmer STA6000 ساخت کشور آمریکا، موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج، برای تعیین دمای خروج پلیمرهای استفاده شده در تهیه خمیر اکستروژن استفاده گردید. با تعیین این دماها می توان سیکل حرارتی مناسب برای تف-جوشی بدون تبخیر سرب و همچنین رژیم دمایی مناسب جهت خروج آرام افزودنی ها به منظور جلوگیری از ایجاد تنش در قطعه را تعیین نمود.

به منظور بررسی های فازی نمونه های بالک و الیاف توسط آنالیز اشعه X با تابش $CuK\alpha$ و با گام های روبشی 0.01° با استفاده از دستگاه XRD مدل Rigaku Ultima IV ساخت کشور ژاپن، موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج آنالیز شدند و شناسایی فاز توسط نرم افزار Xpert High Score انجام شد. با استفاده از دستگاه تخلخل سنج BET مدل Belsorp miniII ساخت کشور ژاپن، موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج، سطح ویژه پودر PZT تجاری اندازه گیری شد. با توجه به اینکه در این پژوهش از روش اکستروژن (تزریق توسط سرنگ) برای تولید الیاف استفاده می شود، میانگین اندازه ذرات در تهیه خمیر نقش اساسی ایفا می کند.

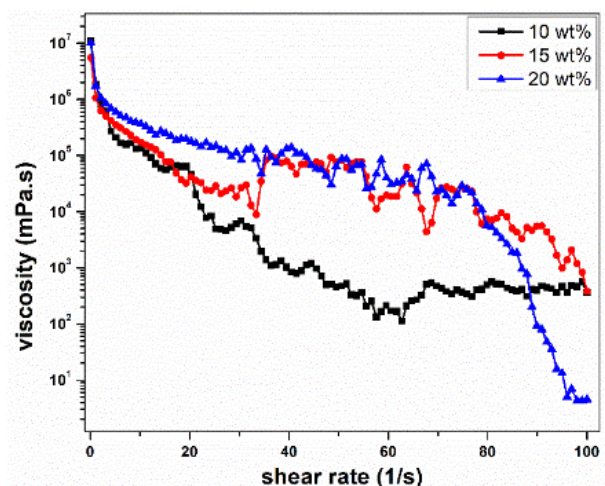
۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه X پودر PZT تجاری در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود این الگوی پراش به تک فاز پروسکایت PZT بدون هیچ فاز اضافی یا ناخالصی متعلق می باشد. این الگوی پراش با ترکیب تیتانات زیرکونات سرب با شماره کارت استاندارد 96-151-3334 و ساختار بلوری تتراگونال همخوانی داشت. طبق پژوهش های صورت گرفته ترکیب PZT-5A دارای آلاینده های دهنده می باشد، ولی از آنجا که مقدار این آلاینده ها زیر ۳٪ وزنی است، هیچ گونه پیک اضافی در الگوی XRD این نمونه مشاهده نشد.

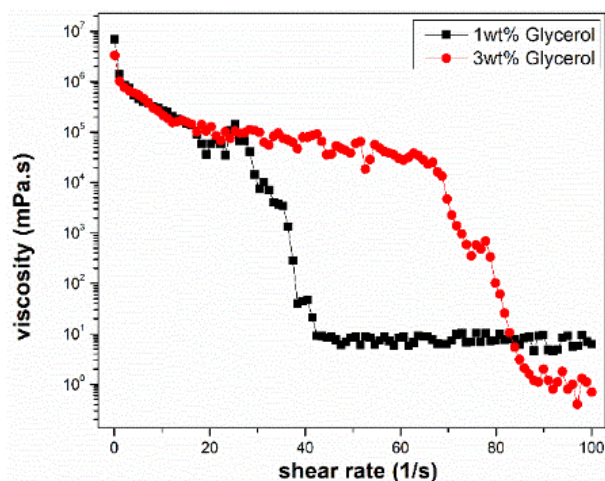
شکل ۳ تصاویر FESEM پودر PZT تجاری را در بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. با توجه به این تصاویر

¹ Burnout

تأثیر غلظت محلول بایندر و تأثیر مقدار پلاستیسایزر بر رفتار رئولوژی خمیرها بررسی شد. نمودارهای مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در این نمودارها مشاهده می شود نمونه حاوی ۱۵٪ وزنی PVA و ۱٪ وزنی گلیسرول با متوسط ویسکوزیته ۱۰۶۸ mPa.s بهترین رفتار رئولوژی را نشان داد. سایر نمونه ها به علت تغییرات ناگهانی ویسکوزیته در نرخ برش بالاتر برای اکستروود یا تزریق شدن مناسب نمی باشند.



(الف)

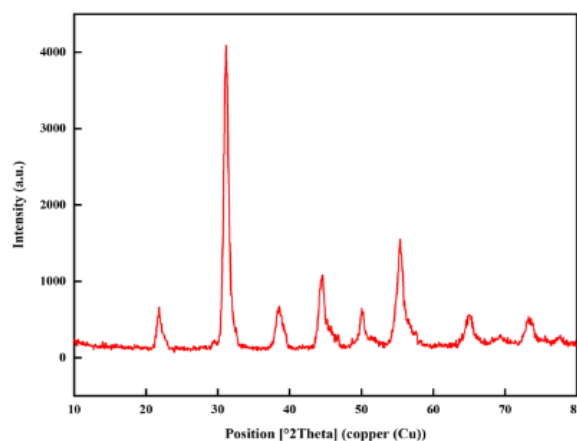


(ب)

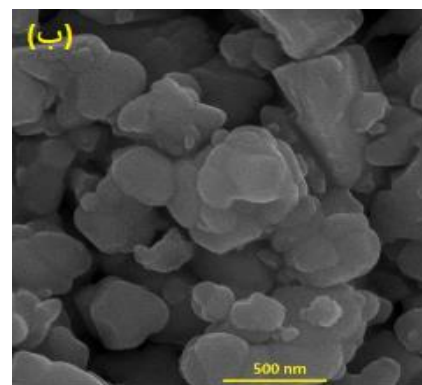
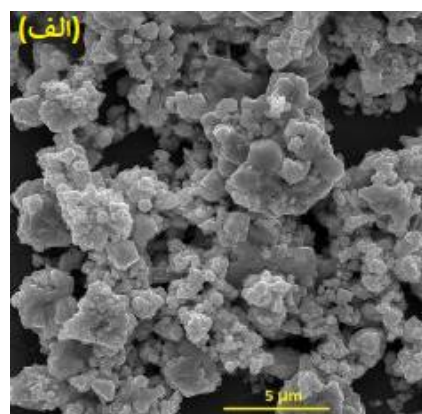
شکل ۴. نمودارهای تغییرات ویسکوزیته بر حسب نرخ برش، الف) تأثیر غلظت محلول PVA بر نمونه های حاوی ۱٪ وزنی گلیسرول و ب) تأثیر مقدار گلیسرول بر نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی PVA

در مورد تأثیر گلیسرول هم مشخصاً در نمونه حاوی پلاستیسایزر بیشتر ویسکوزیته کاهش یافت، اما مقدار آن در محدوده نرخ برش بزرگتری ثابت بوده و در مقادیر نرخ برش بزرگ تر نسبت به نمونه حاوی ۱٪ وزنی گلیسرول با کاهش

می توان دریافت که در بعضی قسمت های تصویر، این پودر از کلوخه های چند میکرومتری تشکیل شده است و کوچکترین سایز ذرات پودر گرانول شده در مقیاس چند صد نانومتر است. در ادامه کار جهت اندازه گیری ویسکوزیته خمیرهای تهیه شده، نمودارهای مربوط به تغییرات ویسکوزیته بر حسب نرخ برش بررسی شدند و متوسط ویسکوزیته برای این نمونه ها محاسبه شد.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه X مربوط به پودر PZT-5A تجاری خریداری شده



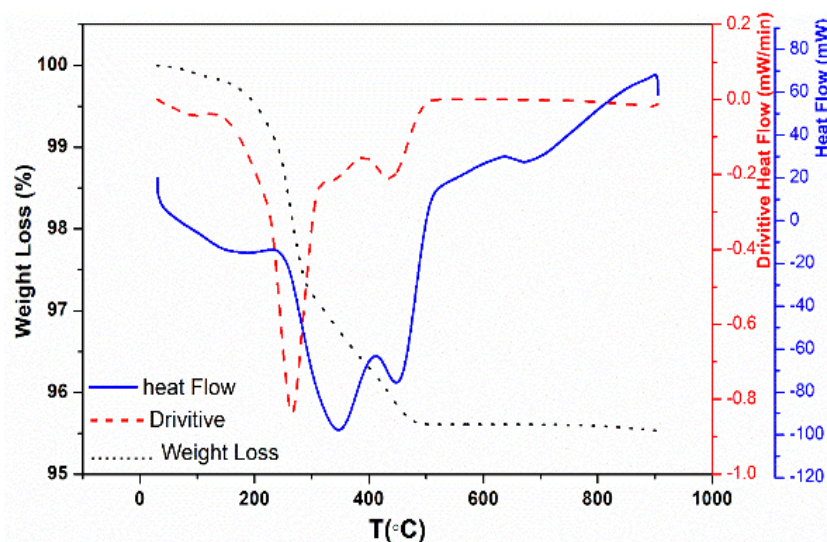
شکل ۳. تصاویر مربوط به آنالیز FESEM پودر تجاری PZT-5A خریداری شده در بزرگنمایی های متفاوت

دماهای محیط تا 300°C و $300-600^{\circ}\text{C}$ صورت گرفته است. در منحنی مشتق آنالیز حرارتی نیز دو پیک گرماگیر قبل از دماهای 300°C و 600°C مشاهده می‌شود که به ترتیب به خروج حلال و ترکیبات آلی موجود در خمیر نسبت داده می‌شود.

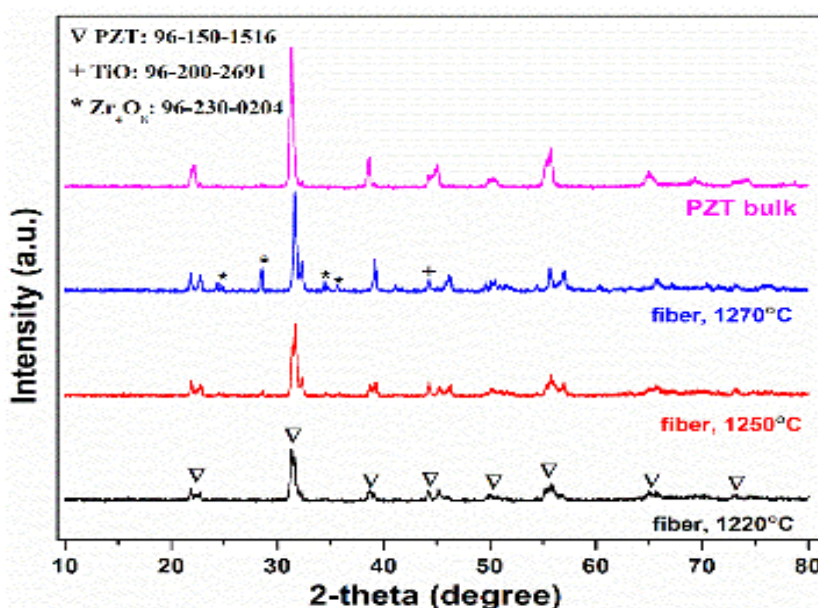
الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه PZT بالک و الیاف تفجوشی شده در دماهای 1220°C ، 1250°C و 1270°C در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نمونه بالک دارای پیک‌های مشخصه فاز پروسکایت PZT است و هیچ گونه پیک اضافی یا فاز ناخالصی در الگوی پراش آن مشاهده نشد.

همراه بود. با این حال متوسط ویسکوزیته این نمونه (0.84 mPa.s) از نمونه حاوی ۱٪ وزنی گلیسرول (7.1 mPa.s) کمتر بود و هر دو نمونه از مقدار مطلوب ویسکوزیته برای اکستروژن کردن خمیر فاصله دارند.

نتایج مربوط به آنالیز حرارتی همزمان مربوط به بهترین خمیر تهیه شده با کمک بایندر PVA و پلاستیسایزر گلیسرول در شکل ۵ نشان داده شده است. در این نمودار منحنی‌های درصد کاهش وزن، شار حرارتی و مشتق شار حرارتی در محدوده دمای محیط تا 900°C اندازه‌گیری شده است. طبق منحنی کاهش وزن، درصد کاهش وزنی معادل ۴/۵٪ از دمای محیط تا 900°C رخ داده است که طی دو مرحله و در محدوده



شکل ۵. نمودارهای آنالیز حرارتی همزمان مربوط به خمیر PZT تهیه شده با ۱۵٪ وزنی بایندر PVA و ۱٪ وزنی گلیسرول



شکل ۶. الگوهای پراش اشعه X مربوط به الیاف تفجوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت

های بدست آمده برای چگالی الیاف در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. لازم به ذکر است، چگالی تئوری پودر PZT تجاری با استفاده از روش پیکنومتری اندازه گیری شد و برابر با $۰/۰۰۳ \pm ۷/۶۲$ به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، الیاف خام دارای چگالی ۵۲٪ چگالی تئوری PZT بود که بعد از تفجوشی در دمای ۱۲۵۰°C به بالاترین مقدار ۹۵٪ چگالی تئوری رسید. در میان مطالعات انجام شده بر روی سنتز الیاف PZT با روش مشابه این پژوهش، چانگ و همکاران بالاترین چگالی ۹۴٪ را در دمای تفجوشی ۱۲۲۰°C گزارش کردند [۲۰]. ریزساختار الیاف خام و الیاف تفجوشی شده در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی SEM مطالعه و بررسی شد.

در میان الیاف PZT، با افزایش دمای تفجوشی از ۱۲۲۰°C تا ۱۲۷۰°C ، پیک های ثانویه کم شدتی در الگوهای پراش ظاهر شده است. در الگوی پراش اشعه X الیاف تفجوشی شده در دمای ۱۲۲۰°C ، فقط پیک های مربوط به PZT با ساختار تتراگونال با شماره کارت استاندارد ۱۵۱۶-۱۵۰-۹۶ مشاهده شد که در سایر دماهای تفجوشی نیز این ترکیب فاز غالب الگوهای پراش بود. شدت پیک های ثانویه در دمای ۱۲۷۰°C افزایش یافت و طبق بررسی های انجام شده با نرم افزار Xpert High score این پیک ها به اکسیدهای تیتانیوم و زیرکونیوم نسبت داده می شود.

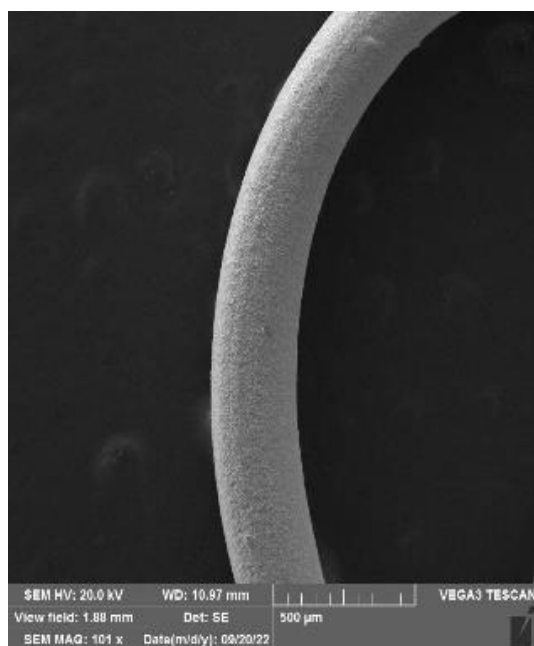
چگالی الیاف خام و تفجوشی شده در شرایط مختلف تفجوشی با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری شد. داده

جدول ۳. چگالی الیاف تفجوشی شده در دماهای مختلف

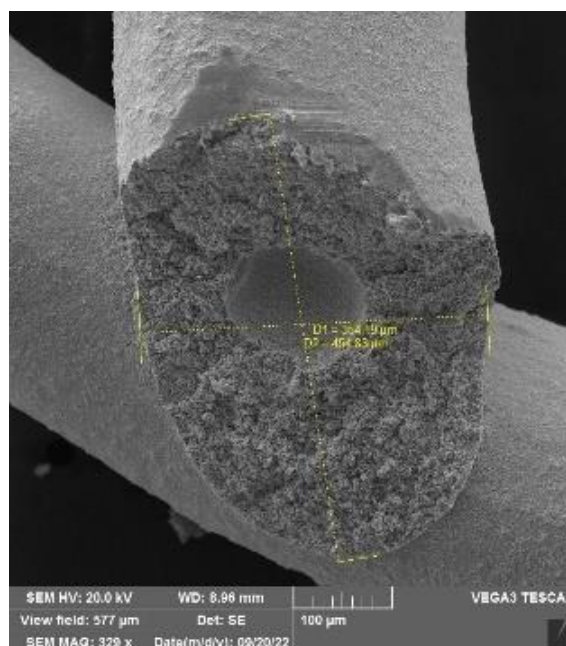
نمونه	الیاف خام	الیاف تفجوشی شده در دماهای مختلف ($^{\circ}\text{C}$) به مدت ۲ ساعت		
		۱۲۲۰	۱۲۵۰	۱۲۷۰
چگالی (g/cm^3)	۳/۹۶	۷/۰۹	۷/۲۴	۷/۱۴
چگالی (%)	۵۲	۹۳	۹۵/۰۴	۹۳/۷

شده است. همان طور که از تصاویر مشخص است، الیاف تفجوشی شده در دمای ۱۲۵۰°C توخالی می باشد و در الیاف خام نیز کندگی کم عمقی مشاهده می شود که در اثر شکستن نمونه رخ داده است.

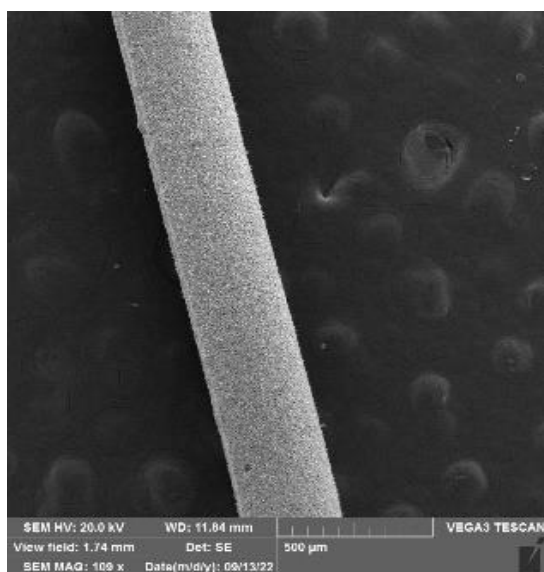
شکل ۷ تصاویر SEM مربوط به الیاف خام و تفجوشی شده در دماهای ۱۲۲۰°C ، ۱۲۵۰°C و ۱۲۷۰°C را نشان می دهد. در این تصاویر سطوح مقطع شبه دایره ای الیاف به خوبی قابل مشاهده می باشد و میانگین قطر الیاف در جدول ۴ نشان داده



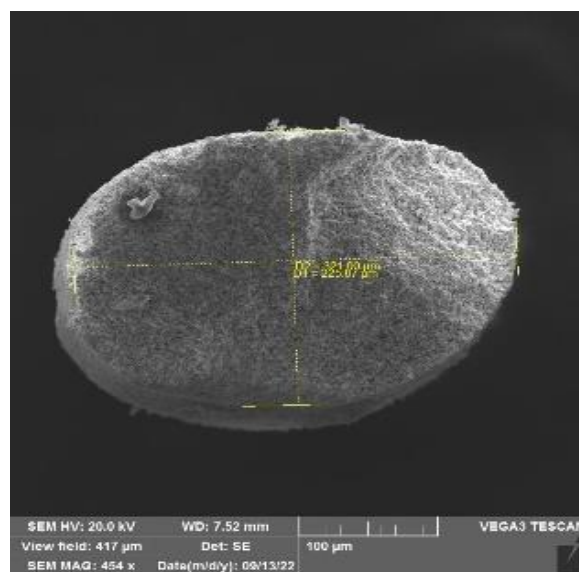
(الف-۲)



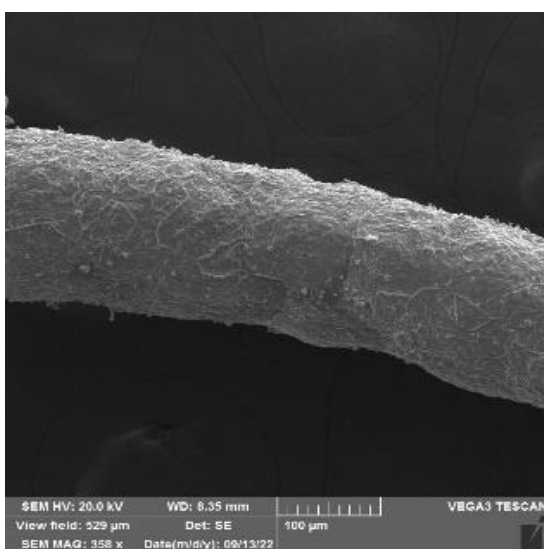
(الف-۱)



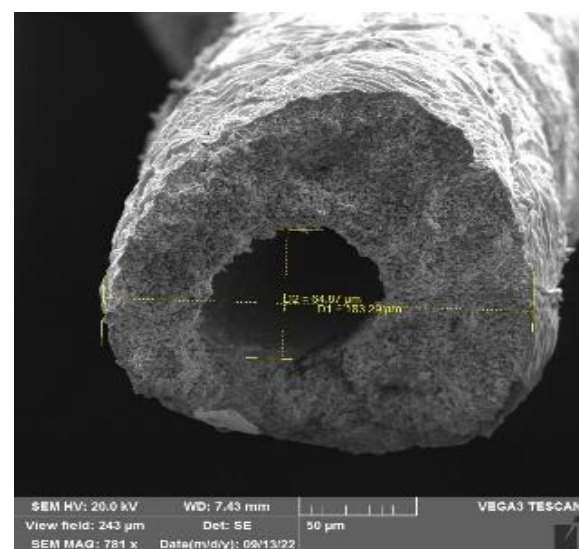
(ب-۲)



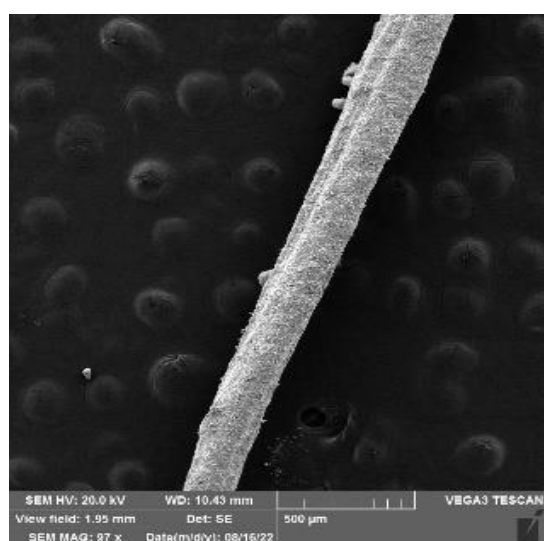
(ب-۱)



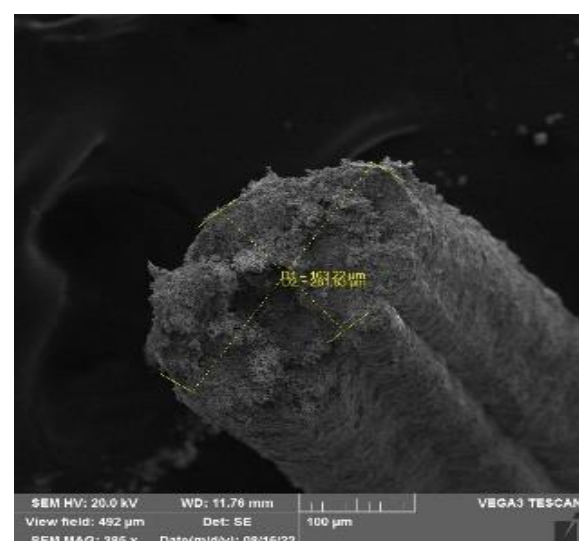
(ج-۲)



(ج-۱)



(د-۲)



(د-۱)

شکل ۷. بررسی میکروسکوپی سطح و مقطع شکست (الف) الیاف خام و الیاف تفجوشی شده در دماهای (ب) ۱۲۲۰، (ج) ۱۲۵۰ و (د) ۱۲۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲/۵ ساعت

جدول ۴. قطر متوسط (طبق تصاویر SEM) و درصد تخلخل (محاسبه شده با نرم افزار ImageJ) مربوط به الیاف خام و تف‌جوشی شده در دماهای مختلف به مدت ۲/۵ ساعت

نمونه	الیاف خام	۱۲۲۰ °C	۱۲۵۰ °C	۱۲۷۰ °C
قطر (μm)	۳۲۱	۳۰۰	۱۸۱	۲۰۴
تخلخل (%)	۴۶/۴	۶/۲	۴/۵	۵/۳

در بزرگنمایی پایین الیاف تف جوشی شده در دماهای ۱۲۲۰ و ۱۲۵۰ °C دارای ظاهری مناسب بودند که بررسی‌های دقیق تر ریزساختار در بزرگنمایی‌های بالاتر انجام شد. میانگین قطر الیاف نیز نسبت به الیاف خام کاهش یافت و بیشترین مقدار کاهش قطر در الیاف تف جوشی شده در دمای ۱۲۵۰ °C حاصل شد.

تصاویر SEM مربوط به سطوح الیاف تف‌جوشی شده در دماهای مختلف تف‌جوشی در شکل ۸ نمایش داده شده است. همان طور که در شکل ۸-الف مشاهده می شود، سطح نمونه خام یکنواخت و بدون ترک می باشد، اما با توجه به چگالی پایین این نمونه تخلخل‌های ریز قابل توجهی در ساختار مشاهده می شود. اشکال ۸-ب تا ۸-د تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای ۱۲۲۰ تا ۱۲۷۰ °C را نشان می دهد. طبق این تصاویر، با افزایش دمای تف جوشی از ۱۲۲۰ به ۱۲۷۰ °C میزان تخلخل‌ها کاهش یافت (جدول ۴)، اما ترک‌هایی در ریزساختار مشاهده می شود (روی تصاویر مشخص شده اند) که می تواند به تنش‌های آزاد شده در فرایند چسب سوزی و خروج ترکیبات آلی نسبت داده شود. با توجه به اینکه این ترک‌ها در الیاف تف‌جوشی شده در دمای ۱۲۲۰ °C به مدت ۲/۵ ساعت مشاهده نشد و با افزایش دما و زمان تف‌جوشی ظاهر شده اند، به نظر می رسد که فرایند چسب سوزی نمی تواند عامل ایجاد آن‌ها باشد. کارازون و همکاران در پژوهش انجام شده در سال ۲۰۲۰ دلایل و مکانیزم جوانه زنی و رشد ترک در سرامیک‌ها بعد از فرایند تف‌جوشی را مطالعه و بررسی کردند. طبق نتایج این محققین، ترک‌های بعد از فرایند تف‌جوشی به محدودیت‌های فرایند تف‌جوشی که مانع از انقباض^۱ نمونه در یک یا چند جهت می‌شود، نسبت داده می‌شود.

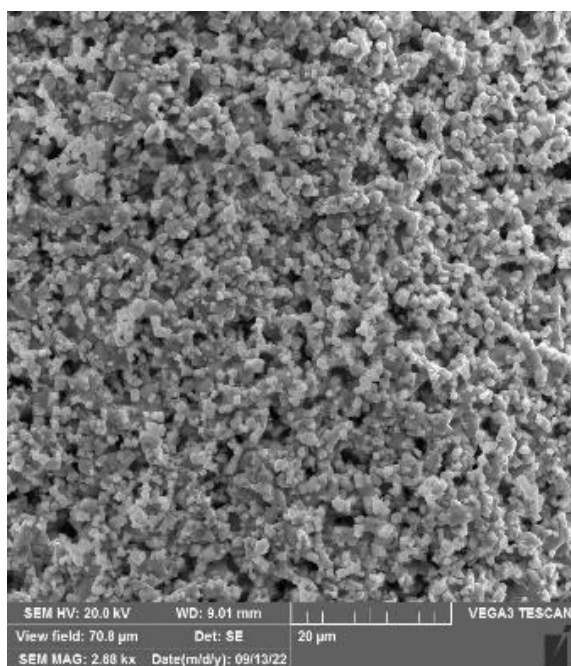
عواملی که ترک‌های ناشی از تف جوشی را به همراه دارند عبارتند از: رژیم دمایی تف‌جوشی (دما، نرخ و زمان)، چگالی فشردگی (چگالی خام) و هندسه نمونه [۲۱]. لازم به ذکر است که در تصاویر SEM مربوط به سطح و سطح شکست الیاف ضخیم‌تر (قطر حدود ۳ mm) که در دمای ۱۲۵۰ °C تف‌جوشی شدند، هیچ گونه ترکی مشاهده نشد. در نتیجه می‌توان گفت هندسه الیاف (قطر آنها) عامل محدود کننده انقباض تف‌جوشی می تواند عامل ایجاد ترک باشد. با توجه به قطر الیاف گزارش شده در جدول ۴، بیشترین مقدار انقباض تف‌جوشی در دمای ۱۲۵۰ °C (قطر ۱۸۱ μm) مشاهده می‌شود که باعث ایجاد بیشترین ترک در این نمونه شده است. بدیهی است الیاف تف‌جوشی شده در دمای ۱۲۲۰ °C (قطر ۳۰۰ μm) در حین تف‌جوشی با انقباض کمتری همراه بوده که این نمونه را عاری از ترک ساخته است. از طرفی، وجود تخلخل‌های زیادتر در این نمونه خود می تواند مانعی در برابر رشد ترک محسوب شود.

تصاویر SEM مربوط به سطوح شکست الیاف خام و الیاف تف‌جوشی شده به همراه هیستوگرام‌های اندازه دانه، در شکل ۹ نشان داده شده است. طبق تصویر ۹-الف، در الیاف خام مورفولوژی دانه‌ها شبه مکعبی بوده و میانگین اندازه دانه‌ها حدود ۵۰۰ nm می باشد. در نمونه‌های پخته شده در دمای ۱۲۲۰ °C هیچ گونه ترکی مشاهده نشد. طبق شکل ۹-ب، ریزساختار این نمونه نسبت به نمونه خام متراکم تر و دانه درشت تر است ولی همچنان تخلخل‌هایی مشاهده می‌شود. در نمودار توزیع اندازه دانه‌ها، بیشترین فراوانی در محدوده اندازه دانه ۱-۱/۲۵ μm به دست آمد. با افزایش دمای تف‌جوشی میانگین اندازه دانه و تراکم ساختار افزایش یافت، به طوری که در دماهای

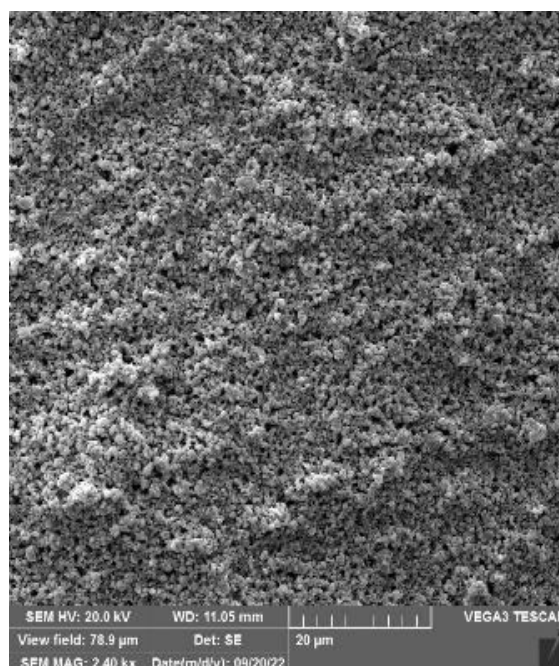
¹ Shrinkage

زمان تف‌جوشی اکثریت دانه ها از محدوده $1-1/2 \mu\text{m}$ برای زمان $2/5$ ساعت (شکل ۹-ب) به $1/5-2 \mu\text{m}$ برای زمان تف جوشی ۴ ساعت (شکل ۹-ه) افزایش یافت. همان طور که در شکل ۹-و مشاهده می شود، در مورد نمونه PZT بالک که در دمای 1270°C به مدت $2/5$ ساعت تف‌جوشی شده است، مورفولوژی از حالت مکعبی به شبه کروی تغییر یافته است و ضمن ایجاد ریزساختار کاملاً متراکم، بیشترین فراوانی اندازه دانه ها در محدوده $2-3/5 \mu\text{m}$ به دست آمد.

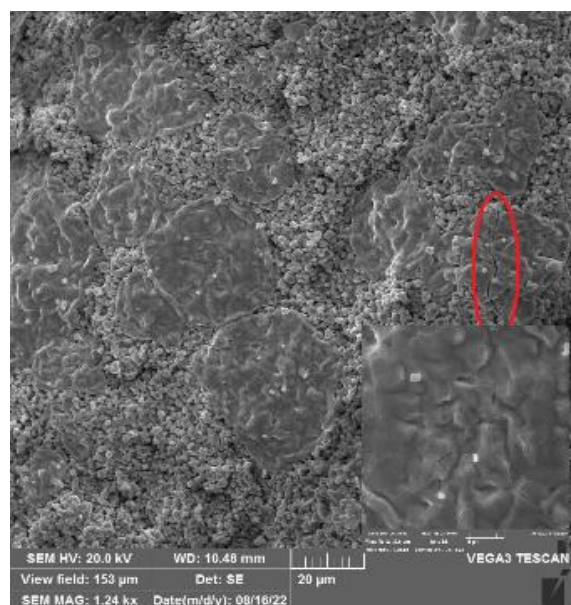
1250°C و 1270°C بیشترین فراوانی به ترتیب در محدوده اندازه دانه $1-1/5 \mu\text{m}$ و $2-2/5 \mu\text{m}$ حاصل شد. تصاویر SEM مربوط به سطح شکست الیاف تف جوشی شده در دمای 1220°C به مدت ۴ ساعت و تصویر سطح شکست نمونه PZT بالک در دمای بهینه تف جوشی در میکروگراف های ۹-ه و ۹-و مشاهده می شود. بر اساس نتایج به دست آمده، با افزایش زمان تف-جوشی در الیاف تف‌جوشی شده در دمای 1220°C ، ریزساختار دانه ها متراکم تر و میانگین اندازه دانه نسبت به زمان $2/5$ ساعت افزایش یافته است. طبق هیستوگرام های اندازه دانه، با افزایش



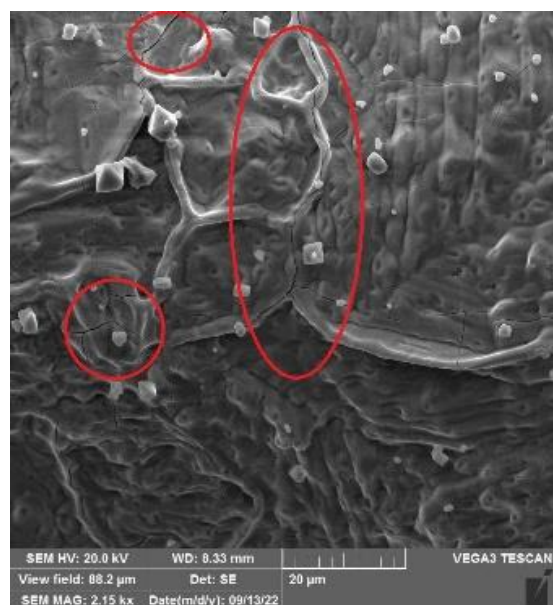
(ب)



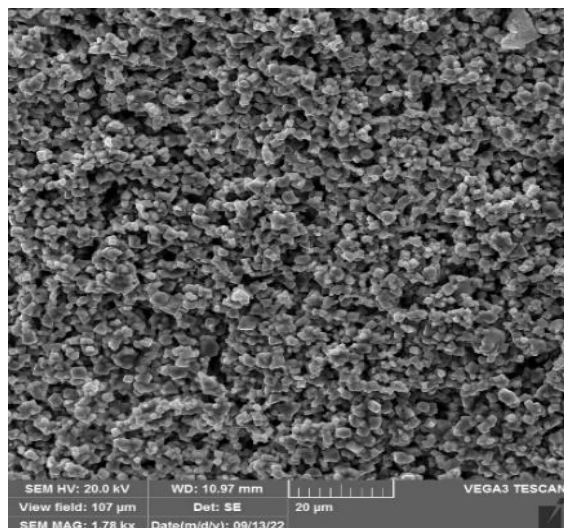
(ف)



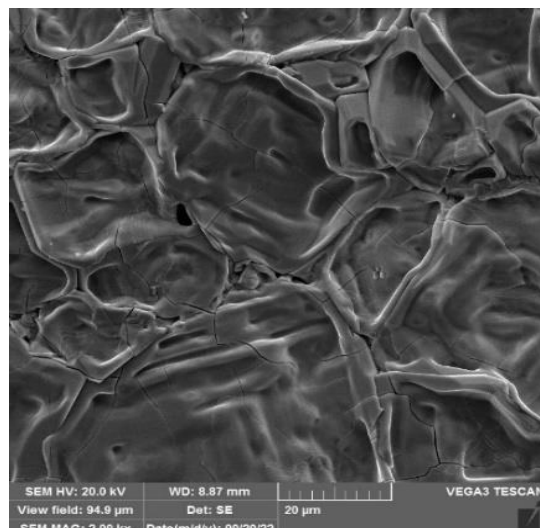
(د)



(ج)

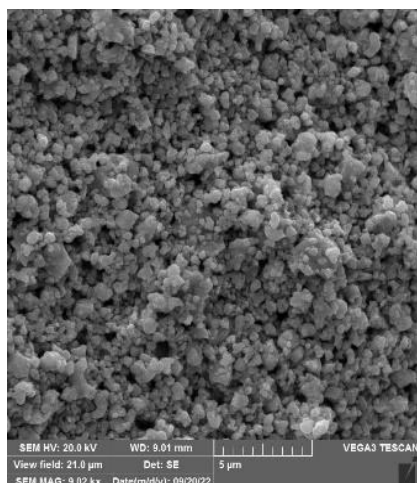


(ا)

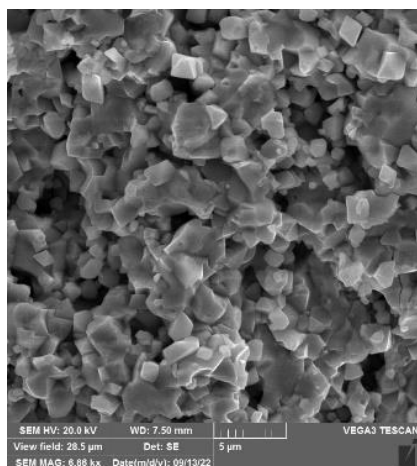
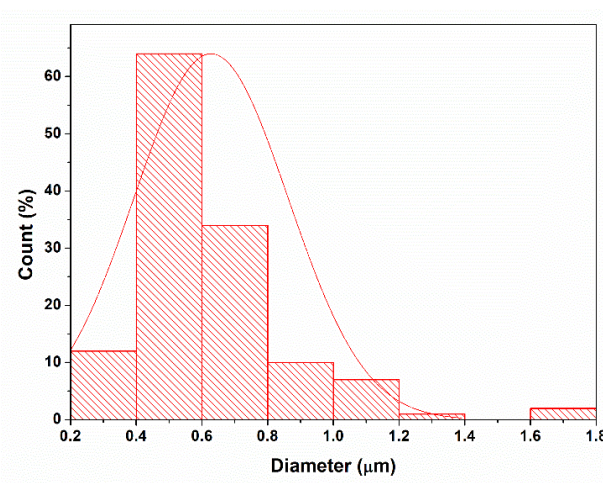


(ب)

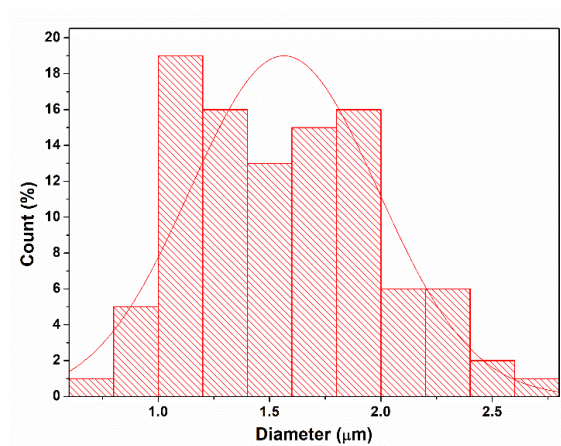
شکل ۸. تصاویر SEM مربوط به سطوح الیاف خام (الف) و الیاف تف جوشی شده در دماهای (ب) ۱۲۲۰، (ج) ۱۲۵۰ و (د) ۱۲۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲/۵ ساعت، (ه) ۱۲۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت و (و) الیاف با قطر اولیه ۳ mm در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی به مدت ۲/۵ ساعت

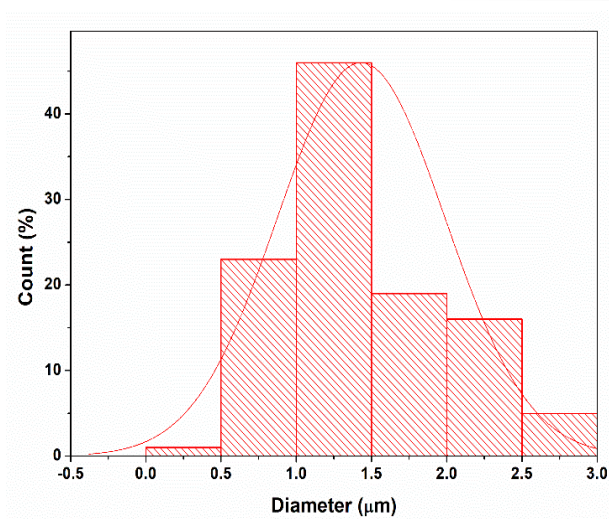
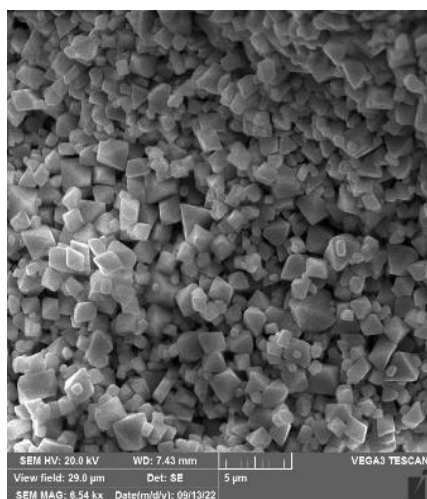


(ج)

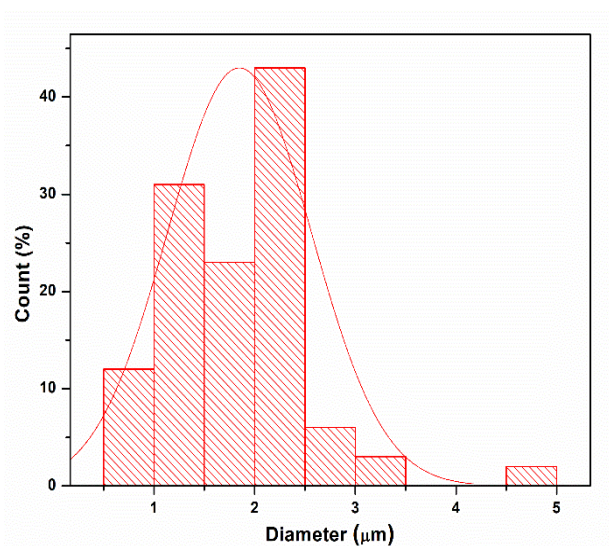
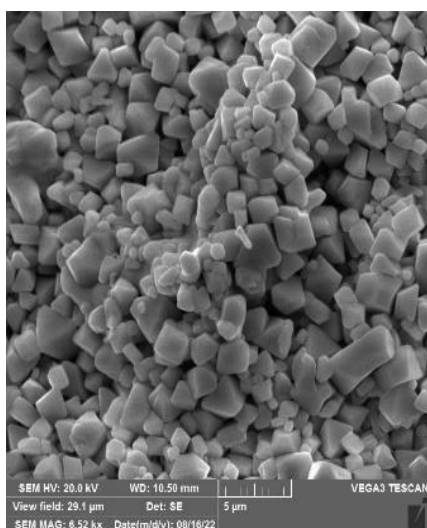


(د)

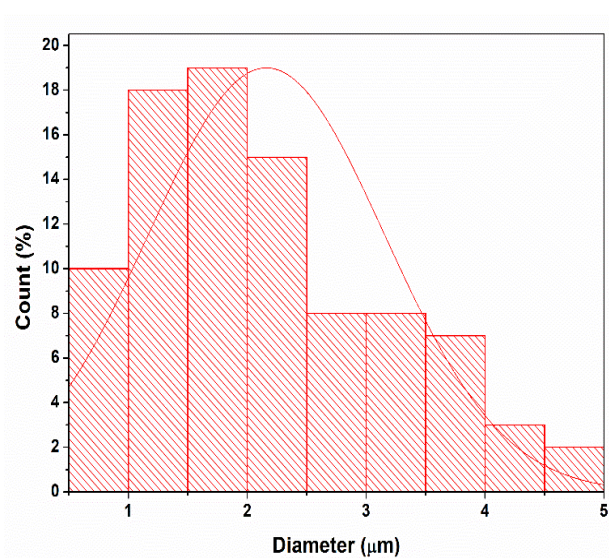
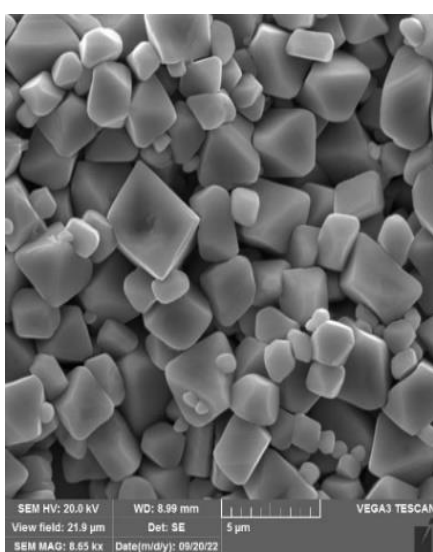




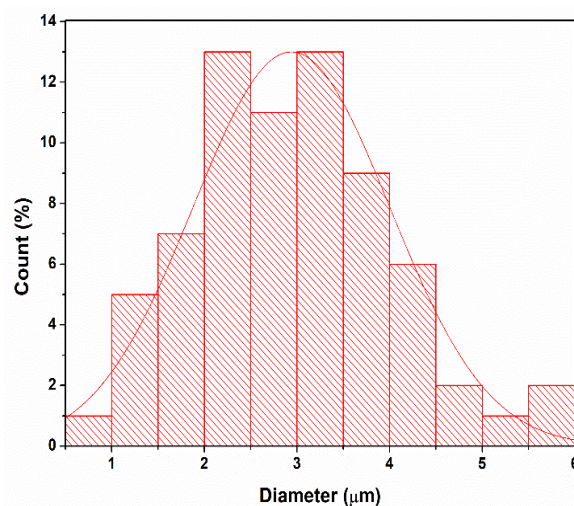
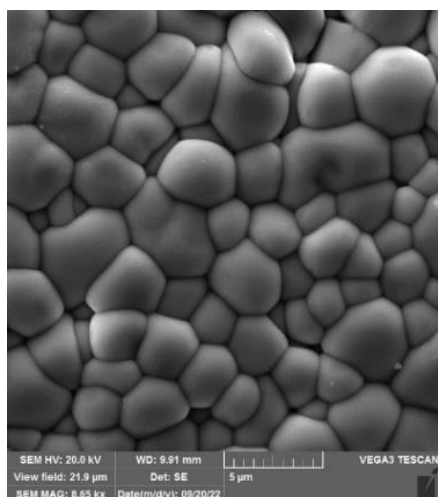
(۱)



(۲)



(۳)



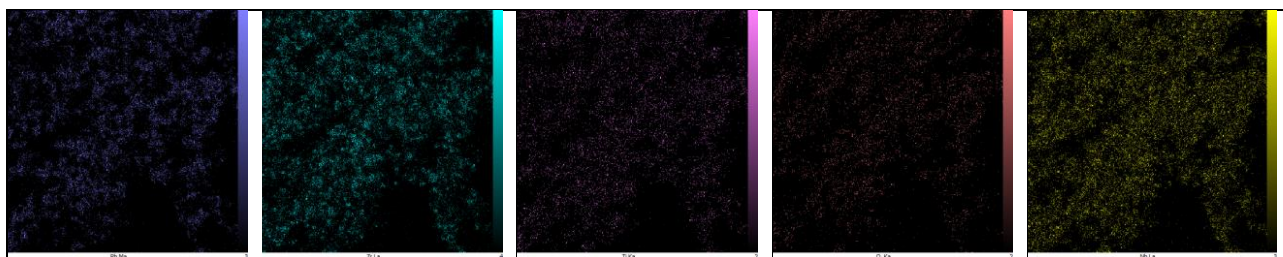
(و)

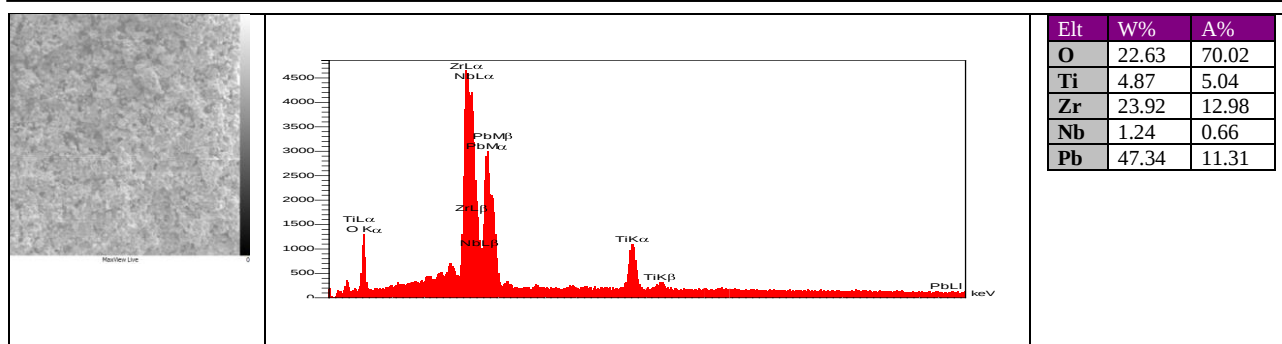
شکل ۹. تصاویر SEM مربوط به سطوح شکست (الف) الیاف خام و الیاف تف‌جوشی شده در دماهای (ب) ۱۲۲۰، (ج) ۱۲۵۰، (د) ۱۲۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲/۵ ساعت، (ه) ۱۲۲۰ به مدت ۴ ساعت و (و) نمونه بالک تف‌جوشی شده در دمای ۱۲۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲/۵ ساعت

شرکت AC، CN و SM به ترتیب ۳/۸، ۲/۱ و ۱/۸ μm بود. درصد تخل‌ها نیز در هر سه روش ذکر شده به ترتیب ۱۰/۱، ۳/۶ و ۲/۱٪ گزارش شد [۱۸]. درصد تخلخل‌ها و میانگین اندازه دانه‌های الیاف تف‌جوشی شده در دمای بهینه در این پژوهش با اعداد بدست آمده در الیاف تهیه شده با روش اکستروژن در شرکت CN هم خوانی دارد.

به منظور بررسی عناصر تشکیل دهنده الیاف، نمونه تف‌جوشی شده در دمای ۱۲۲۰ $^{\circ}\text{C}$ توسط آنالیز EDX و مپ مربوطه بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، مقادیر وزنی و اتمی عناصر اصلی سازنده ترکیب PZT و نایوبوم به عنوان آلاینده که در طیف EDX شناسایی شد، در جدول آورده شده است. به علاوه، توزیع عناصر نیز در مپ‌های EDX مشاهده می‌شود.

با مقایسه میانگین اندازه دانه در الیاف PZT تف‌جوشی شده در شرایط بهینه تف‌جوشی و نمونه بالک تف‌جوشی شده، مشاهده می‌شود که اندازه دانه در الیاف تف‌جوشی شده حدود نصف میانگین اندازه دانه در نمونه بالک می‌باشد. چانگ و همکاران با گزارش نتایج مشابه، این پدیده را به حضور تنش‌های سطحی شدیدتر در الیاف نسبت به نمونه بالک و در نتیجه تراگوناقلیته شدیدتر نسبت دادند که به کاهش اندازه دانه در مقایسه با نمونه بالک منجر می‌شود [۲۰]. هایبر و همکاران در سال ۲۰۰۸ مقایسه‌ای بین الیاف تهیه شده از سه شرکت تجاری سرامیک پیشرفته (AC، روش VSSP)، مواد هوشمند (SM، روش ALCERU) و سرائونا (CN، روش اکستروژن) انجام دادند. قطر متوسط این الیاف ۲۵۰ μm بود و درصد تخلخل و میانگین اندازه دانه‌ها در هر سه نوع الیاف محاسبه شد. طبق نتایج بدست آمده میانگین اندازه دانه‌ها در الیاف





شکل ۱۰. نتایج آنالیز EDX و مپ مربوط به سطح شکست الیاف تف جوشی شده در دمای ۱۲۲۰ °C

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، الیاف PZT با استفاده از روش اکستروژن تهیه شد. بدین منظور، خمیرهای PZT با استفاده از افزودنی‌های مناسب تهیه شدند. در میان ترکیب‌های مختلفی که مورد بررسی قرار گرفتند، خمیر حاوی ۸۵٪ جامد که با مقدار مناسب از محلول ۱۵٪ وزنی PVA و ۱٪ وزنی پلاستیسایزر گلاسرول در آسیای اتریشن آماده سازی شده بود، از بهترین رفتار رئولوژی برای تزریق برخوردار بود. الیاف خام به دست آمده از این خمیر با قطر متوسط $321 \mu\text{m}$ در دماها و زمان‌های مختلف تف جوشی پخت شدند و ریزساختار و فازهای موجود در آن‌ها توسط آنالیزهای SEM و XRD مطالعه گردید. چگالی الیاف خام و تف جوشی شده نیز توسط روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج به دست آمده خمیر تف جوشی شده در دمای 1220°C به مدت ۲/۵ ساعت با چگالی برابر با ۹۳٪ مقدار تئوری و قطر متوسط $321 \mu\text{m}$ که عاری از هرگونه ترک بود، به عنوان بهترین الیاف انتخاب شد.

۵- سپاسگزاری

نویسنده مسئول این مقاله از جناب آقای دکتر پایدار، استاد تمام گروه مهندسی مواد دانشگاه شیراز به خاطر در اختیار قرار دادن تجهیزات آزمایشگاه پیل سوختی در مدت اجرای این پژوهش قدردانی می‌نماید.

مراجع

- lead-free ceramics for actuator applications—status and perspective", *Journal of Electroceramics*, Vol. 29, (2012), 71-93. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3>
- Rödel, J., Webber, K. G., Dittmer, R., Jo, W., Kimura, M., Damjanovic, D., "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, (2015), 1659-1681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
- Uchino, K., *Advanced Piezoelectric Materials*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, (2010). <https://www.sciencedirect.com/book/9781845695347/advanced-piezoelectric-materials>
- Ozevin, D., "MEMS acoustic emission sensors", *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 24, (2020), 8966. <https://doi.org/10.3390/app10248966>
- Strock, H. B., Pascucci, M. R., Parish, M. V., Bent, A. A., Shrout, T. R., "Active PZT fibers, a commercial production process", *Proceedings of the SPIE Conference on Smart Materials Technologies*, Newport Beach, California, (1999). <https://doi.org/10.1117/12.352799>
- Qiu, J., Tani, J., Kobayashi, Y., Young Um, T., Takahashi, H., "Fabrication of piezoelectric ceramic fibers by extrusion of Pb (Zr, Ti)O₃ powder and Pb(Zr, Ti)O₃ sol mixture", *Smart Materials Structure*, Vol. 12, (2003), 331-337. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/12/3/303>
- Bink, O., Nass, R., "Synthesis and characterization of PZT fibers via sol-gel", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 13, (1998), 1023-1026. <https://doi.org/10.1023/A:1008616516686>
- Meyer Jr., R., Shrout, T., Yoshikawa, Sh., "Lead zirconate titanate fine fibers derived from alkoxide-based sol-gel technology", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 81, No. 4, (1998), 861-868. <https://doi.org/10.1111/j.11512916.1998.tb02420.x>
- Helbig, J., Glaubitt, W., Spaniol, H., Vierhaus, P., Lange, U., Hansch, R., Watzka, W., Sporn, D., "Development and technology of doped sol-gel derived lead zirconate titanate fibers", *Smart Materials Structure*, Vol. 12, (2003), 987-992. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/12/6/017>
- Cho, K. -H., Priya, Sh., "Synthesis of ferroelectric PZT fibers using sol-gel technique", *Materials Letters*, Vol. 65, (2011), 775-779. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.070>
- Bowen, C. R., Stevens, R., Nelson, L. J., Dent, A. C., Dolman, G., Su, B., Button, T. W., Cain, M. G., Stewart, M., "Manufacture and characterization of high activity piezoelectric fibres", *Smart Materials Structure*, Vol. 15, (2006), 295-301. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/2/008>
- Korrmann, X., Huber, C., "Microstructure, and mechanical properties of PZT fibres", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, (2004), 1987-1991. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00364-9)
- French, J. D., Weitz, G. E., Luke, J. E., Cass, R. B., Jadidian, B., Janas, V., Safari, A., "Production of continuous piezoelectric fibers for sensor/actuator applications", *IEEE*, (1996). <https://doi.org/10.1109/ISAF.1996.598163>
- Hossain, M., Kim, A., "The effect of acetic acid on morphology of PZT nanofibers fabricated by electrospinning", *Materials Letters*, Vol. 63, (2009), 7897-92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.005>
- Landau, D. P., Schuttler, H. B., Lewis, S., Bachmann, M., Bennett, J. W., "Discovery and design of functional materials: Integration of database searching and first principles calculations", *Physics Procedia*, Vol. 34, (2012), 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.05.003>
- Jo, W., Dittmer, R., Acosta, M., Zang, J., Groh, C., Sapper, E., Wang, K., Rödel, J., "Giant electric-field-induced strains in

19. "1-3 piezocomposite & transducers for ultrasound applications, 1-3 Composites Overview", Available at smart-material.com.
20. Chang, H. -Y., Yi, C. -H., Lin, C. -H., Cheng, S. -Y., "Surface-condensed piezoelectric fibers and composites", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 148, No. 3, (2014), 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.05.019>
21. Carazzone, J. R., Martin, Ch. L., Cordero, Z. C., "Crack initiation, propagation, and arrest in sintering powder aggregates", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 103, No. 9, (2020), 4754-4773. <https://doi.org/10.1111/jace.17170>
16. Cung-Hao, Y., Chia-Hsin, L., Yi-Hui Wang, W., Syh-Yuh, Ch., Horng-Yi, Ch., "Fabrication and characterization of flexible PZT fiber and composite", *Ferroelectrics*, Vol. 434, (2012), 91-99. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.732513>
17. Meister, F., Vorbach, D., Niemz, F., Schulze, T., Taeger, E., "High-tech-cellulose-funktionspolymere nach dem ALCERU-verfahren", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 34, (2003), 262-266. <https://doi.org/10.1002/mawe.200390056>
18. Heiber, J., Belloli, A., Ermanni, P., Clemens, F., "Ferroelectric characterization of single PZT fibers", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 20, No. 4, (2008), 379-385. <https://doi.org/10.1177/1045389X08094365>



Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis of Hydroxide Precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and Modeling the Effect of pH on the Rate of Nucleation of Particles

Solmaz Amirshakari ¹, Reza Riahifar ^{2*}, Babak Raissi Dehkordi ³, Maziar Sahba Yaghmaee ²¹ Ph. D. Student, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran² Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran³ Associate Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*Corresponding Author's Email: reza_rfr@yahoo.com (R. Riahifar)**Paper History:**

Received: 2022-07-20

Revised in revised form: 2022-09-12

Scientific Accepted: 2022-09-13

Keywords:Co-Precipitation,
NCM,
Single Crystal Cathode,
Computational Model,
Lithium-Ion Battery

Abstract Nickel-rich layered oxide cathode materials with the chemical formula of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) are increasingly utilized in the electric vehicle industry owing to their high energy density and high capacity. Although increasing the nickel concentration would enhance the chemical reaction between the surface layer and $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cationic mixing, the structural and thermal stability of the cathode material would be degraded. The single crystallization strategy of the particles can improve the structural stability and electrochemical performance of the cathode materials; however, their mechanism is not well understood yet. In this research, a computational model was proposed to show that by reducing the pH and controlling the amount of supersaturation, the nucleation rate of hydroxide particles and consequently the number of formed nuclei would decrease. Based on the results of this model, the numbers of hydroxide nuclei formed at the end of co-precipitation synthesis at pH 11.5, 11, and 10.5 were, respectively, 5.73, 4.3, and 2.27 times the number of nuclei formed in co-precipitation synthesis at pH 10. According to the observations, by reducing the pH during the synthesis process from 11.5 to 10, the fine particles produced in the system will be completely transformed into larger crystals, thus tending to become single crystals. As a result, the problems of the cathode/electrolyte intermediate layer will be minimized. The results of this model can justify the experimental results obtained by other researchers who synthesized single-crystal cathode materials.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238>URL: https://www.jamt.ir/article_156840.html

1. INTRODUCTION

Many parameters, such as pH, ammonia concentration, reaction temperature, inlet salt concentration, feed flow rate, stirring speed, reaction time, and reactor design, determine the morphology and chemical properties of the hydroxide precursors in the coprecipitation synthesis process [1-3]. Different morphology (shape, particle size, and tap density) as well as the structural stability of the hydroxide precursor cause differences in the electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ layered cathode material [4]. Ternary cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ are usually synthesized as polycrystalline particles. First, the primary hydroxide particles nucleate and grow and then, as the primary particles aggregate together, the secondary particles become spherical. The secondary spherical particles of these polycrystalline materials create a new impedance during the charging process due to the formation of Cathode/Electrolyte Interface (CEI) and cation mixing in the cracks, which damages the capacity of this polycrystalline ternary cathode material. The single crystallization strategy of the particles can improve the structural stability and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ternary cathode materials. Single-crystal cathode materials have an anisotropy structure that can effectively reduce the

micro-strain created during crystal lattice changes. The better mechanical strength of single crystal particles can prevent the expansion of microcracks during cycling, reduce the side reactions that occur between the active material and electrolyte in the cathode material, and finally create a single crystal ternary cathode material with excellent and stable cyclability [5].

pH is one of the most influential parameters in coprecipitation synthesis. It is possible to create hydroxide particles of different sizes and cathode materials with other electrochemical properties by controlling the pH. Li et al. [6] synthesized $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor with suitable particle size to prepare single crystal oxide cathode material by adjusting the pH in the co-precipitation process. Zhang et al. [5] reported that by lowering the pH during the synthesis, nickel-rich $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ single crystal cathode precursor would exhibit better cyclability and performance than its synthesized counterpart at constant pH.

In this research, a computational model was proposed to clarify the mechanism of the particle size variation upon decreasing pH during synthesis. According to the proposed computational model, reducing the pH and controlling the supersaturation ratio would decrease the nucleation rate of the hydroxide particles. Consequently,

Please cite this article as: Amirshakari, S., Riahifar, R., Raissi Dehkordi, B., Sahba Yaghmaee, M., "Synthesis of hydroxide precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and modeling the effect of pH on the rate of nucleation of particles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 75-90. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238>).



the number of formed nuclei is low as a result of which, the produced microparticles in the system can be completely transformed into larger crystals, hence their tendency to single-crystal formation.

To confirm the modeling results, two $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ hydroxide precursors were synthesized at two different pHs of 10 and 11.5. The results from the computational model and experiments showed that by reducing the pH during synthesis as well as controlling the supersaturation ratio and the number of formed nuclei, the hydroxide precursor formation with the desired particle size and tap density was made possible. According to the conducted experiments and computational model results, reducing the pH during synthesis leads to the formation of the hydroxide precursors with the desired morphology and tap density by controlling both the supersaturation ratio and the number of formed nuclei. On the contrary, the results of this model can justify the results obtained from recent research on the synthesis of single-crystal cathode materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Computational methodology

Once the equilibrium relations are combined with the mass balance ones, two sixth-order polynomial equations with two unknown $[\text{M}^{2+}]$ and $[\text{NH}_3]$ are obtained. Followed by solving the equations based on the Newton–Raphson nonlinear method, the values of

$[\text{M}^{2+}]$ and $[\text{NH}_3]$ are obtained. As a result, the concentration of the ammonia metal complex, nucleation rate, and number of synthesized hydroxide nuclei can be determined at any time of synthesis.

2.2. Experiments

In this study, practical experiments were carried out to evaluate the results of the computational model. The metal sulfate solution (MSO_4) with a concentration of 2 mol/L was pumped into the reactor, where M stands for the transition metal: Ni (0.8), Mn (0.1), and Co (0.1). The pH inside the reactor was maintained constant by injecting the required amount of sodium hydroxide solution (NaOH). Concomitantly, the NH_4OH solution was separately pumped into the reactor at a fixed rate. Ammonia acts as a chelating agent and prevents the formation of impure phases. To ensure satisfactory mixing of reactants and products, the reactor was constantly stirred at the speed of 1000 rpm. After synthesis, the precipitate was filtered and washed several times with distilled water to remove the residual ions. The precipitate was dried overnight at 100 °C to obtain a metal hydroxide precursor. The morphology and particle size of the synthesized powders were observed using a Field Emission Scanning Electron Microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (FESEM, TESCAN, Mira3-XMU). Figure 1 shows the schematic of the batch co-precipitation synthesis reactor.

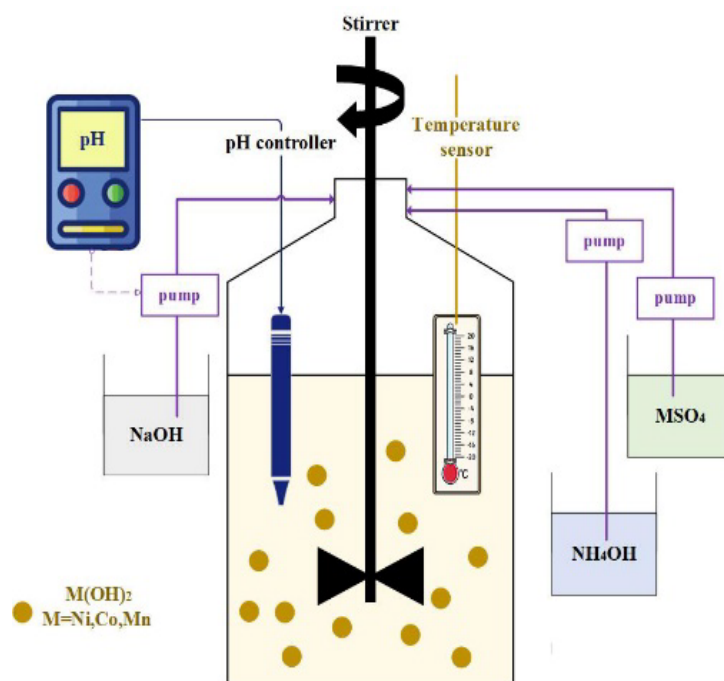


Figure 1. A schematic diagram of a batch co-precipitation synthesis reactor

3. RESULTS AND DISCUSSION

As the concentration of ammonia in the reactor increases, the amount of metal ammonia complex would also increase. In this condition, if there is a sufficient amount of OH^- in the reactor, the metal ammonia complex reacts with OH^- as a result of which, hydroxide nuclei will be formed. On the contrary, if OH^- is insufficient, the metal ammonia complex remains in the solution in the reactor and after the end of the synthesis,

it leaves the reactor in the form of blue effluent. Figure 2 shows the nucleation rate of hydroxide particles in the computational model. At the concentration of 0.5 mol/L ammonia, pH has a negligible effect on the nucleation rate. In the case of increasing the ammonia concentration, pH plays a key role in that with its increase from 10 up to 11.5, the nucleation rate and the number of nuclei formed contribute to a significant increase in the reactor.

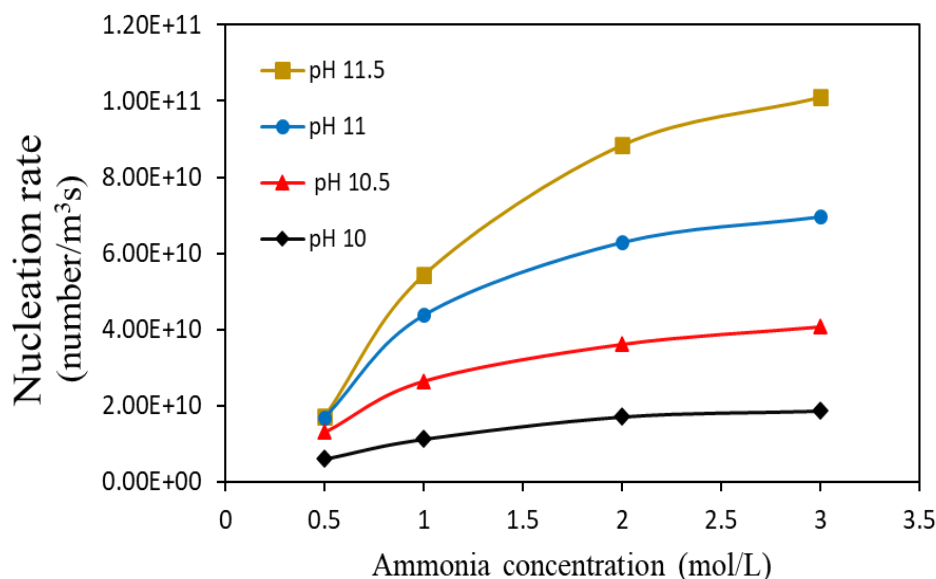


Figure 2. Nucleation rate of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor at different pH values and ammonia concentration

Figure 3 shows the number of hydroxide nuclei (calculated by the model) in co-precipitation synthesis at different pH values. Based on the results of this model, the numbers of hydroxide nuclei formed at the end of co-precipitation synthesis at pH 11.5, 11, and 10.5 are, respectively, 5.73, 4.3, and 2.27 times the number of nuclei formed in co-precipitation synthesis at pH 10. Therefore, it can be concluded that by reducing the pH value during the synthesis process from 11.5 to 10, the microparticles produced in the system will be completely transformed into larger crystals, thus tending to become single crystals. As a result, the problems of the cathode/electrolyte interface are minimized which can justify the experimental results from the study conducted by Zhang et al. [5] on improving the electrochemical performance of the synthesized cathode material when the pH is reduced from 11.5 to 10.5

during the synthesis. Therefore, based on the calculation model and synthesis results, it is suggested to start co-precipitation synthesis at pH 11.5 mainly because at this pH, as shown in Figure 3, the highest number of primary hydroxide nuclei are obtained, which, due to the high surface energy, aggregate together to form secondary particles. When the first packages of the secondary particles are created by lowering the pH of the reactor, the formation of new nuclei can be controlled so that the formed microparticles have enough time to grow. As the pH gradually decreases from 11.5 to 10, the secondary particles are formed that are composed of larger primary particles than in the synthesis at the constant pH of 11.5. In contrast, the size of the secondary particles does not increase. As a result, the tap density of the particles will not decrease, and Cathode/Electrolyte Interface (CEI) problems will be less.

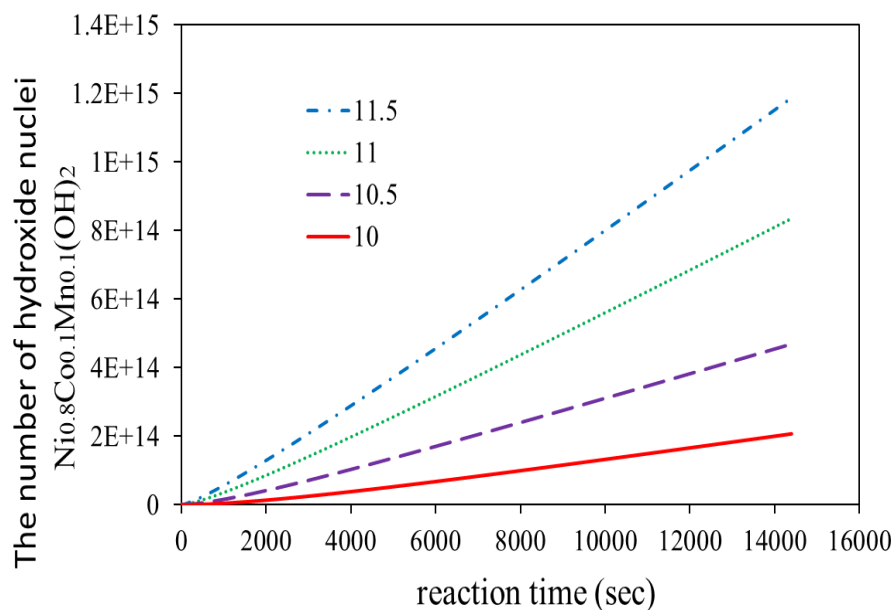


Figure 3. The number of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor nuclei during the synthesis process

4. CONCLUSION

The computational model presented in this research calculates the nucleation rate and number of formed nuclei by measuring the supersaturation ratio in the co-precipitation synthesis process. This model provides a better understanding of the mechanism of hydroxide particle size change and its tendency to single crystallization when the pH value decreases during synthesis. Based on the computational model and performed syntheses, in co-precipitation synthesis at pH 11.5, the highest number of primary hydroxide nuclei are formed, which aggregate, join together due to the high surface energy, and create spherical packages of secondary particles. In the case of the formation of the first packages of the secondary particles, the formation of new nuclei is controlled by gradually reducing the reactor pH; therefore, the formed microparticles will have enough time to grow. Thus, changing the pH during synthesis from 11.5 to 10 makes it possible to synthesize the secondary particles in which there are larger primary particles than those when the pH takes the constant value of 11.5. The tendency to single crystal in these particles is more, and they will have fewer problems of Cathode/Electrolyte Interface (CEI).

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the Materials and Energy Research Institute, for their support throughout this research.

REFERENCES

1. Sun, H. H., Choi, W., Lee, J. K., Oh, I. H., Jung, H. G., "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio", *Journal of Power Sources*, Vol. 275, (2015), 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.075>
2. Feng, Z., Barai, P., Gim, J., Yuan, K., Wu, Y. A., Xie, Y., Liu, Y., Srinivasan, V., "In situ monitoring of the growth of nickel, manganese, and cobalt hydroxide precursors during co-precipitation synthesis of Li-ion cathode materials", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 13, (2018), A3077-A3083. <https://doi.org/10.1149/2.0511813jes>
3. Shin, Y. H., Feridun, O. K., Krumdick, G. "Scaling up high-energy cathode materials for electric vehicles", (2019). Available at: <http://www.sigmaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/scaling-up-high-energy-cathode-materials.html> (Accessed: 03 Dec 2019).
4. Yang, Sh., Wang, X., Yang, X., Liu, Z., Bai, Y., Wang, Y., Shu, H., "Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 16, (2012), 2823-2836. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1712-9>
5. Zhang, H., Cen, T., Tian, Y., Zhang, X., "Synthesis of high-performance single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by controlling solution super-saturation", *Journal of Power Sources*, Vol. 532, (2022), 231037. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231037>
6. Li, H., Li, J., Ma, X., Dahn, J. R., "Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 5, (2018), A1038-A1045. <https://doi.org/10.1149/2.0951805jes>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ و مدل‌سازی اثر pH بر سرعت جوانه‌زنی ذرات

سولماز امیرشکاری^۱، رضا ریاحی‌فر^{۲*}، بابک رئیسی^۳، مازیار صهبا یغمایی^۴

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

^۲ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۲۹

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۲

کلیدواژه‌ها:

هم‌رسوبی،

NCM

کاتد تک‌کریستال،

مدل محاسباتی،

باتری لیتیم-یون

چکیده مواد کاتدی اکسیدی لایه‌ای غنی از نیکل $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) به دلیل چگالی انرژی و ظرفیت بالا به‌طور فزاینده‌ای در صنعت خودروهای الکتریکی مورد توجه قرار دارند. با وجود این، با افزایش مقدار نیکل، واکنش شیمیایی لایه سطحی و اختلاط کاتیونی $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ افزایش و پایداری ساختاری و حرارتی ماده کاتدی کاهش می‌یابد. راهبرد تک‌کریستالیزاسیون ذرات می‌تواند پایداری ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی مواد کاتدی را بهبود بخشد، ولی سازوکار آن کاملاً شناخته‌شده نیست. در این پژوهش، با ارائه مدلی محاسباتی، نشان می‌دهیم که سرعت جوانه‌زنی ذرات هیدروکسیدی با کاهش pH و کنترل نسبت فوق‌اشباع کاهش می‌یابد و در نتیجه تعداد جوانه‌های تشکیل‌شده کم می‌شود. براساس نتایج این مدل، تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی تشکیل‌شده در پایان سنتز هم‌رسوبی در pH برابر با ۱۱/۵، ۱۱ و ۱۰/۵ به ترتیب ۵/۷۳، ۴/۳ و ۲/۲۷ برابر تعداد جوانه‌های تشکیل‌شده در سنتز هم‌رسوبی در pH برابر با ۱۰ است. لذا، با کاهش مقدار pH در حین فرایند سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰، به ریزذرات تولید شده در سیستم اجازه داده می‌شود تا به‌طور کامل به کریستال‌های بزرگ‌تر تبدیل شوند و به سمت تک‌کریستال شدن تمایل یابند و مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت در آن‌ها کاهش یابد. نتایج حاصل از این مدل می‌تواند نتایج تجربی پژوهش‌هایی را که مواد کاتدی تک‌کریستال سنتز کرده‌اند توجیه کند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238> URL: https://www.jamt.ir/article_156840.html

۱- مقدمه

مواد کاتدی اکسید لایه‌ای $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) به دلیل سیکل‌پذیری و ظرفیت برگشت‌پذیر بالاتر، با پایداری حرارتی بهتر، نرخ‌پذیری خوب، هزینه پایین‌تر و سمیت کمتر جایگزین کاتدهای LiCoO_2 شده‌اند [۱-۳]. در این مواد کاتدی، نیکل دارای ظرفیت بالا اما پایداری حرارتی ضعیف است، منگنز دارای ظرفیت کم اما سیکل‌پذیری و ایمنی عالی است و کبالت نرخ‌پذیری و هدایت الکترونیکی را افزایش می‌دهد، اما سمی و

گران است [۱، ۴ و ۵]. با بهینه‌سازی نسبت نیکل، کبالت و منگنز می‌توان چگالی انرژی بالا، پایداری عالی و سیکل‌پذیری خوب را به دست آورد [۶]. عملکرد ماده کاتدی NCM در سل باتری به ویژگی‌های پیش‌ماده $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ مانند ساختار بلوری، ریخت‌شناسی، اندازه ذرات اولیه و ثانویه و چگالی ذرات ثانویه بستگی دارد [۷]. بهینه‌سازی ساختار و ریخت‌شناسی ذرات پیش‌ماده هیدروکسیدی، با اصلاح شرایط سنتز، عاملی حیاتی در دستیابی به کاتدهای باتری لیتیم-یون با عملکرد

*عهده دار مکاتبات: رضا ریاحی‌فر

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰

پیام‌نگار: reza_rfr@yahoo.com

بالاست. در فرایند سنتز هم‌رسوبی، پارامترهای بسیاری مانند pH، دمای واکنش، غلظت نمک ورودی، غلظت آمونیاک، نرخ ورودی واکنش‌دهنده‌ها، سرعت هم‌زدن و زمان فرایند وجود دارد که ریخت‌شناسی و خواص شیمیایی پیش‌ماده هیدروکسیدی را تعیین می‌کنند [۴، ۷ و ۸]. تفاوت در ریخت‌شناسی (شکل، اندازه ذرات و چگالی ضربه‌ای) و پایداری ساختاری ترکیب به تفاوت در خصوصیات الکتروشیمیایی ماده کاتدی اکسید لایه‌ای $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) منجر می‌شود [۹]. مواد کاتد سه‌تایی $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ معمولاً به صورت ذرات پلی‌کریستالی سنتز می‌شوند [۱۰]. ابتدا ذرات هیدروکسیدی اولیه جوانه می‌زنند، رشد می‌کنند و سپس، با توده‌ای شدن ذرات اولیه در کنار یکدیگر، ذرات ثانویه کروی شکل می‌گیرند [۱۱]. ذرات کروی ثانویه این مواد پلی‌کریستالی، به دلیل ایجاد فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI)^۱ و اختلاط کاتیونی در ترک‌ها، در طول فرایند شارژ، امیدانسی جدید ایجاد می‌کنند که به ظرفیت این ماده کاتد سه‌تایی پلی‌کریستالی آسیب می‌زند. راهبرد تک‌کریستالیزاسیون ذرات می‌تواند پایداری ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی مواد کاتد سه‌تایی $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ را بهبود بخشد. ذرات ماده کاتد تک‌کریستالی دارای ساختار ناهمسان‌گردی‌اند که می‌تواند به‌طور مؤثر ریزکرش ایجادشده در طول تغییرات شبکه کریستالی را کاهش دهد. استحکام مکانیکی بهتر ذرات تک‌کریستال می‌تواند به‌طور مؤثری از انبساط میکروترک‌ها در طول سیکل‌پذیری جلوگیری کند، واکنش‌های جانبی را که بین ماده فعال و الکترولیت در ماده کاتد رخ می‌دهد کاهش دهد و در نتیجه یک ماده کاتد سه‌تایی تک‌کریستال با سیکل‌پذیری عالی پایدار ایجاد کند [۱۰].

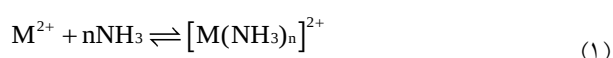
در سنتز هم‌رسوبی پیش‌ماده $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ، بیشتر مطالعات در خصوص سازوکار رشد ذرات و مانیتورینگ آن انجام شده است [۱۱-۱۳] و تعداد اندکی از پژوهش‌های انجام‌شده در خصوص شبیه‌سازی و مدل‌سازی فرایند است [۱۴ و ۱۵]. [۱۶]. در سال ۲۰۰۹، وان بومل^۲ و دان [۱۲]، با حل واکنش‌های شیمیایی تعادلی در سنتز هم‌رسوبی، سازوکار رشد ذرات

$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ رسوب‌شده را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که تجزیه و تحلیل تعادل‌های شیمیایی در حین واکنش هم‌رسوبی می‌تواند برای پیش‌بینی ویژگی‌های ماده هیدروکسیدی سنتز شده استفاده شود. در سال ۲۰۱۹، بارایی^۳ و همکارانش [۱۴] اولین مدل محاسباتی برای پیش‌بینی اندازه و توزیع ذرات پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ را ارائه کردند. آن‌ها، با در نظر گرفتن مراحل جوانه‌زنی، رشد و توده‌ای شدن ذرات، یک رویکرد محاسباتی چندمقیاسی پیچیده را اتخاذ کردند و مفروضات بسیاری را برای ساده‌کردن مدل پیشنهادی در راکتور در نظر گرفتند، ولی ارتباطی بین دینامیک سیالات و تکامل ذرات، در مدل آن‌ها، مطرح نشده است. در سال ۲۰۲۱، لیو^۴ و همکارانش [۱۵]، با تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)^۵، فرایند هم‌رسوبی ذرات هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ را در یک راکتور جریان تیلور - کوئت شبیه‌سازی کردند. آن‌ها هیدروکسیدهای ذرات و تأثیر نرخ برش آشفته موضعی بر تشکیل و رشد ذرات را بررسی کردند و مدل آن‌ها به واکنش‌های شیمیایی در حین سنتز و تأثیرشان بر تکامل ذرات نمی‌پردازد. در سال ۲۰۲۲، شی^۶ و همکارانش [۱۶] دینامیک سیالات محاسباتی-معادله موازنه جمعیت^۷ (CFD-PBE) را برای شبیه‌سازی رسوب هم‌زمان هیدروکسیدهای Ni-Mn-Co به‌منزله پیش‌ماده کاتدی باتری‌های لیتیم-یون پیشنهاد کردند که معادله تعادل جمعیت را با دینامیک سیالات محاسباتی ادغام می‌کند تا سیر تکاملی اندازه ذرات هیدروکسیدی را در فرایندهای هم‌رسوبی توصیف کند. با توجه به مدل پیشنهادی آن‌ها، اندازه ذرات خروجی با شرایط عملیاتی سنتز، مانند سرعت جریان و غلظت مواد ورودی، متفاوت است، ولی به نقش کلیدی pH در سنتز هم‌رسوبی در مدل آن‌ها پرداخته نشده است، در صورتی که pH یکی از مؤثرترین پارامترها در سنتز هم‌رسوبی است و با کنترل pH می‌توان ذرات هیدروکسیدی با اندازه‌های متفاوت و در نتیجه مواد کاتدی با خواص الکتروشیمیایی متفاوت ایجاد کرد [۱۷]. در برخی پژوهش‌های انجام‌شده، مدل محاسباتی ارائه‌نشده، اما نتایج تجربی پژوهش اثر کلیدی pH را در سنتز هم‌رسوبی ذرات

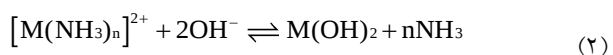
^۵ Computational Fluid Dynamics^۶ Shiea^۷ Population Balance Equation-Computational Fluid Dynamics^۱ Cathode/Electrolyte Interface^۲ Van Bommel & Dahn^۳ Barai^۴ Liu

ممکن است رسوب کنند و فازهای هیدروکسیدی Ni(OH)_2 ، Mn(OH)_2 یا Co(OH)_2 به صورت جداگانه به جای (NMC)(OH)_2 تشکیل شوند. به منظور جلوگیری از تشکیل رسوبات هیدروکسیدی جداگانه، آمونیاک به منزله عامل چلاتینگ به محلول اضافه می شود تا با تشکیل کمپلکس آمونیاک فلز، رسوب فازهای نامطلوب به حداقل برسد.

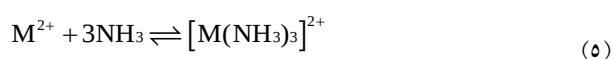
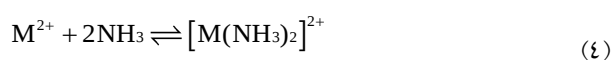
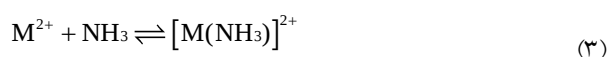
به دلیل حضور محلول آمونیاک در داخل راکتور، کاتیون های فلزی طبق واکنش زیر با آمونیاک تشکیل کمپلکس می دهند:



M^{2+} کاتیون های فلزی ($\text{M}=\text{Ni, Mn, Co}$) هستند که از محلول سولفاتی وارد راکتور می شوند و n می تواند از ۱ تا ۶ تغییر کند. از آنجاکه هم رسوبی در pH بالا اتفاق می افتد، همیشه مقدار آنیون های هیدروکسید اضافی در محلول وجود دارد که به آسانی با کمپلکس آمونیاک فلز واکنش می دهند و طبق واکنش ۲، هیدروکسید های فلزی تحت شرایط مطلوب رسوب می کنند.



در این موضوع که واکنش مذکور فرایندی آهسته است یا فرایندی سریع که در آن تعادلی بین رسوب و کمپلکس آمونیاک فلز حاصل می شود اختلاف نظر وجود دارد. با وجود این، به خوبی پذیرفته شده است که رسوب دهی هیدروکسید های فلزی از طریق واکنش بین کمپلکس آمونیاک فلز و آنیون های هیدروکسید اتفاق می افتد [۱۴]. واکنش های تعادلی احتمالی در راکتور سنتز هم رسوبی در زیر نمایش داده شده است. ثابت های تعادلی مرتبط نیز در جدول ۱ ارائه شده است.



هیدروکسیدی تک کریستال به خوبی نمایش می دهد. برای مثال، لی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۱۷]، با تنظیم pH در فرایند هم رسوبی، پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ را با اندازه ذرات مناسب به منظور تهیه ماده کاتدی اکسیدی تک کریستال سنتز کردند. ژانگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۱۰] نشان دادند کاهش pH، در حین سنتز پیش ماده کاتدی تک کریستالی غنی از نیکل $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ، سیکل پذیری و عملکرد بهتری از پیش ماده سنتز شده در pH ثابت دارد. در این پژوهش، با ارائه مدلی محاسباتی، سازوکار تغییرات اندازه ذرات را با کاهش pH در حین سنتز نشان می دهیم. مدل محاسباتی پیشنهادی ما نشان می دهد که، با کاهش pH و کنترل نسبت فوق اشباع^۳ S، سرعت جوانه زنی ذرات هیدروکسیدی کاهش می یابد. در نتیجه، تعداد جوانه های تشکیل شده کم و به ریز ذرات تولید شده در سیستم اجازه داده می شود تا به طور کامل به کریستال های بزرگ تر تبدیل شوند و به سمت تک کریستال شدن تمایل یابند. این مدل محاسباتی برای ۱۶ سنتز متفاوت در غلظت های آمونیاک (۰/۵، ۱، ۲ و ۳ مول بر لیتر) و pH های (۱۰، ۱۰/۵، ۱۱ و ۱۱/۵) اجرا شد. برای تأیید نتایج مدل سازی، دو پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در شرایط عملیاتی یکسان با دو pH متفاوت ۱۰ و ۱۱/۵ سنتز شدند. از یک سو، با تلفیق آزمایش های انجام شده و نتایج مدل محاسباتی می توان الگوی برای کاهش pH در حین سنتز به دست آورد که با کنترل نسبت فوق اشباع و تعداد جوانه های تشکیل شده، پیش ماده هیدروکسیدی با اندازه ذرات و چگالی ضربه ای دلخواه تولید شود و از سوی دیگر نتایج این مدل می تواند نتایج پژوهش های اخیر در خصوص سنتز مواد کاتدی تک کریستال را توجیه کند.

۲- روش تحقیق

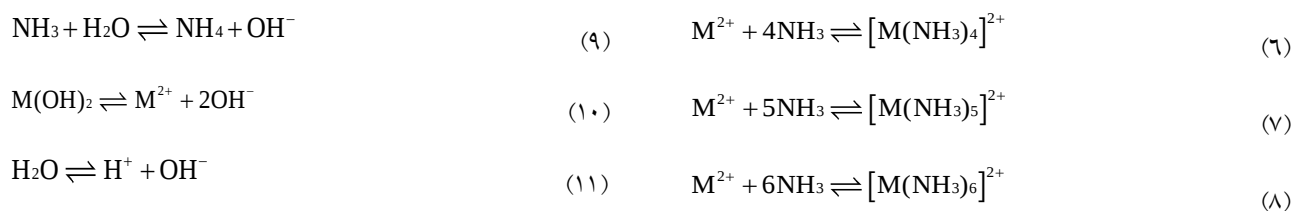
۲-۱- واکنش های شیمیایی و غلظت گونه ها

تشکیل هیدروکسید فلزی از محلول سولفات فلز شامل پدیده های فیزیکی - شیمیایی متعددی است. سولفات های فلزی به واسطه حلالیت بالا به راحتی در آب حل می شوند. اگر pH محلول با افزودن NaOH افزایش یابد، هیدروکسید های فلزی

³ Super-Saturation Ratio

¹ Li

² Zhang



جدول ۱. ثابت‌های تعادلی واکنش‌های احتمالی [۱۲]

Equilibrium reaction	K	log K		
		Ni	Mn	Co
$\text{M}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+}$	K ₁	2.81	1.00	2.10
$\text{M}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	K ₂	5.08	1.54	3.67
$\text{M}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	K ₃	6.85	1.70	4.78
$\text{M}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	K ₄	8.12	1.30	5.53
$\text{M}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	K ₅	8.93	-	5.75
$\text{M}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	K ₆	9.08	-	5.14
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	K _b	-4.8	-4.8	-4.8
$\text{M}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + 2\text{OH}^-$	K _{sp}	-15.22	-12.70	-14.89
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K _w	-14	-14	-14

$$S = \frac{C_{\text{MNH}_3} \cdot C_{\text{OH}}^2}{K_{\text{sp}}} \quad (14)$$

علاوه بر واکنش‌های تعادلی، معادلات موازنه جرم نیز به شرح زیر است:

با ساده‌سازی ۱۱ معادله تعادلی و موازنه جرم (معادلات ۳ تا ۱۳) به شرح زیر می‌توان غلظت گونه‌های کمپلکس آمونیاک فلز در داخل راکتور را محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} C_{\text{M}^{2+}} = & [\text{M}^{2+}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + [\text{M}(\text{NH}_3)^{2+}] + \\ & [\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + \\ & [\text{M}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \end{aligned} \quad (12)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+} = k_1 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3] \quad (15)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = k_2 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^2 \quad (16)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = k_3 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^3 \quad (17)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = k_4 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 \quad (18)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{2+} = k_5 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^5 \quad (19)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = k_6 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^6 \quad (20)$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (21)$$

$$K_{\text{sp}} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{M}(\text{OH})_2]} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3} = & [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{M}(\text{NH}_3)^{2+}] + \\ & 2[\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{M}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + \\ & 5[\text{M}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + 6[\text{M}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \end{aligned} \quad (13)$$

نسبت فوق‌اشباع S نقشی کلیدی در رسوب‌دهی هیدروکسیدهای فلزی در فرایند هم‌رسوبی دارند. مقدار دقیق این نسبت براساس معادله ۱۴ به غلظت کمپلکس آمونیاک فلز و غلظت یون هیدروکسیل وابسته است. در این رابطه، C_{MNH_3} غلظت کمپلکس آمونیاک فلز، C_{OH} غلظت آنیون‌های هیدروکسیل و K_{sp} حلالیت محصول^۱ اکسید فلزی است. در pH ثابت، غلظت یون هیدروکسیل ثابت فرض می‌شود، بااین‌حال، غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH_3}) با pH محلول و غلظت آمونیاک تغییر می‌کند [۱۴].

¹ Solubility Product

جوانه‌زنی هیدروکسیدهای فلزی در زمان t و $\Delta C_M^G(t)$ مقدار کاتیون‌های فلزی مصرف‌شده در فرایند رشد ذرات هیدروکسید فلزی در زمان t باشند، غلظت فلز در محلول داخل راکتور در زمان t از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C_M(t) = \frac{\left(c_m \cdot \dot{F}_m \cdot t \right) - \Delta C_M^N(t) - \Delta C_M^G(t)}{V(t)} \quad (28)$$

اگر غلظت اولیه آمونیاک در داخل راکتور $C_{NH3,i}$ و در محلول ورودی c_a باشد، غلظت آمونیاک در محلول داخل راکتور در زمان t از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$C_{NH3}(t) = \frac{(C_{NH3,i} \cdot V_i) + (c_a \cdot \dot{F}_a \cdot t)}{V(t)} \quad (29)$$

همچنین، حجم کلی محلول نیز در داخل راکتور با زمان تغییر می‌یابد. اگر نرخ ورودی آمونیاک، نمک فلزی و سود به داخل راکتور به ترتیب $\dot{F}_a$ ، $\dot{F}_m$ و $\dot{F}_n$ فرض شود و حجم اولیه داخل راکتور نیز V_i باشد، حجم کلی محلول داخل راکتور براساس زمان از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V(t) = V_i + (\dot{F}_a + \dot{F}_m + \dot{F}_n) \cdot t \quad (30)$$

به کمک زبان برنامه‌نویسی فرترن^۱، کدی در نرم‌افزار متلب نوشته شد که، در زمان معین t ، مقدار C_M^{2+} و C_{NH3} را محاسبه کرده، در معادلات ۲۶ و ۲۷ جای‌گذاری کرده و به روش حل معادلات غیرخطی نیوتن-رافسون^۲، دو معادله دو مجهولی درجه شش را حل می‌کند. با حل معادلات، مقادیر x و y و در نتیجه غلظت گونه‌های مختلف کمپلکس آمونیاک فلز مشخص می‌شود.

۲-۲- جوانه‌زنی

براساس تئوری جوانه‌زنی کلاسیک، رابطه زیر تخمین خوبی از نرخ جوانه‌زنی J ارائه می‌دهد:

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (23)$$

در معادله ۲۲، اگر مقدار $K_{sp} / [OH^-]^2$ را a فرض کنیم می‌توان نوشت:

$$[M(OH)_2] = a \cdot [M^{2+}] \quad (24)$$

از سوی دیگر، با تلفیق معادلات ۲۱ و ۲۳ و با فرض a' برابر با $K_b [H^+][OH^-]/K_w$ خواهیم داشت:

$$[NH_4^+][OH^-] = a' \cdot [NH_3] \quad (25)$$

اگر مقدار $[M^{2+}]$ را x و مقدار $[NH_3]$ را y در نظر بگیریم، با جایگذاری در معادلات موازنه جرم ۱۲ و ۱۳، دو معادله دو مجهول درجه ۶ به شرح زیر خواهیم داشت:

$$C_M^{2+} = x + a \cdot x + K_1 \cdot x \cdot y + K_2 \cdot x \cdot y^2 + K_3 \cdot x \cdot y^3 + K_4 \cdot x \cdot y^4 + K_5 \cdot x \cdot y^5 + K_6 \cdot x \cdot y^6 \quad (26)$$

$$C_{NH3} = y + a' \cdot y + K_1 \cdot x \cdot y + 2K_2 \cdot x \cdot y^2 + 3K_3 \cdot x \cdot y^3 + 4K_4 \cdot x \cdot y^4 + 5K_5 \cdot x \cdot y^5 + 6K_6 \cdot x \cdot y^6 \quad (27)$$

در معادلات مذکور، مقدار C_M^{2+} و C_{NH3} به‌وسیله نرخ ورودی محلول سولفات فلزی و محلول آمونیاک به راکتور تعیین می‌شود. در حین فرایند، سولفات فلزی و محلول آمونیاک به‌طور پیوسته داخل راکتور وارد می‌شوند و در نتیجه غلظت فلز $C_M^{2+}(t)$ و آمونیاک $C_{NH3}(t)$ در داخل راکتور با زمان t تغییر می‌کند. علی‌رغم ثابت‌بودن جریان ورودی محلول سولفات فلزی به راکتور، غلظت کاتیون‌های فلزی داخل راکتور با نرخ ثابت افزایش نمی‌یابد؛ زیرا بخشی از کاتیون‌های فلزی به دلیل جوانه‌زنی و رشد ذرات اولیه هیدروکسید فلزی مصرف می‌شود. اگر c_m غلظت نمک فلزی باشد که به داخل راکتور تزریق می‌شود، مقدار کاتیون‌های فلزی مصرف‌شده در فرایند

² Newton-Raphson Nonlinear Equations

¹ Fortran

۲-۳- سنتز هم‌رسوبی در داخل راکتور بسته

مدل محاسباتی شرح داده شده به منظور تعیین تعداد

جوانه‌های هیدروکسیدی داخل راکتور سنتز هم‌رسوبی استفاده شد. شکل ۱ شماتیک سنتز هم‌رسوبی در راکتوری بسته^۱ را نشان می‌دهد. محلول سولفات فلزی (MSO_4) با غلظت 2 mol/l به آرامی به داخل راکتور پمپ شد و M نماد فلز واسطه با نسبت‌های استوکیومتری مشخص، Co (۰/۱)، Mn (۰/۱) و Ni (۰/۸) است. در این پژوهش، از نمک‌های سولفاتی تجاری $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با خلوص ۹۹ درصد، $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ با خلوص ۹۸ درصد و $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با pH مقدار داخل راکتور با تزریق مقدار مورد نیاز محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) ثابت نگه داشته شد. هم‌زمان محلول (aq) NH_4OH نیز به‌طور جداگانه با سرعت ثابت به راکتور پمپ شد. آمونیاک به‌منزله عاملی کمپلکس‌ساز عمل می‌کند و از تشکیل فازهای ناخالصی جلوگیری می‌کند. برای جلوگیری از اکسیداسیون ناخواسته هیدروکسیدها و تشکیل اکسیدهای فلزی یا اکسی‌هیدروکسیدها در طول فرایند هم‌رسوبی، گاز نیتروژن خنثی دائماً به داخل راکتور دمیده شد تا اکسیژن محلول حذف شود. برای اطمینان از اختلاط خوب واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، راکتور در طول فرایند به‌طور مداوم با سرعت 1000 دور در دقیقه هم زده می‌شد. پس از سنتز، رسوب فیلتر شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا یون‌های باقی‌مانده (Na^+)، SO_4^{2-} یا یون‌های دیگر) حذف شوند. سپس، رسوب 12 ساعت در دمای 100 درجه سلسیوس خشک شد تا پیش‌ماده هیدروکسید فلزی $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ به دست آید.

ریزساختار پیش‌ماده هیدروکسید فلزی سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN Mira3-XMU) مورد مطالعه قرار گرفت. از نرم‌افزار دیجی‌مایزر^۲ برای اندازه‌گیری ذرات اولیه و ثانویه (میانگین 100 ذره) استفاده شد. برای شناسایی ساختار کریستالی و فازی پیش‌ماده هیدروکسیدی، از آزمون پراش پرتو ایکس (Panalytical X' Pert Pro, XRD) با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) استفاده شد.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 \bar{V}^2}{3k_B R_g^2 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (31)$$

J_0 ثابت جوانه‌زنی، k_B ثابت بولتزمن، γ انرژی سطحی هیدروکسید فلزی رسوب شده، $\bar{V}$ کسر مولی جزئی رسوب، R_g ثابت جهانی گازها، T دما و S نسبت فوق اشباع است.

ثابت جوانه‌زنی J_0 در رابطه ۳۱، نقش کلیدی در تعیین نرخ جوانه‌زنی کل (J) دارد و معمولاً بیانگر بالاترین نرخ تشکیل جوانه جدید است. بنابراین، باید به‌نوعی با تعداد مکان‌های مناسب جوانه‌زنی مرتبط باشد. در اینجا فرض شده است مقدار J_0 مستقیماً با $\ln(S)$ متناسب است و ضریب این تناسب (A) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$J_0 = A \cdot \ln(S) \quad (32)$$

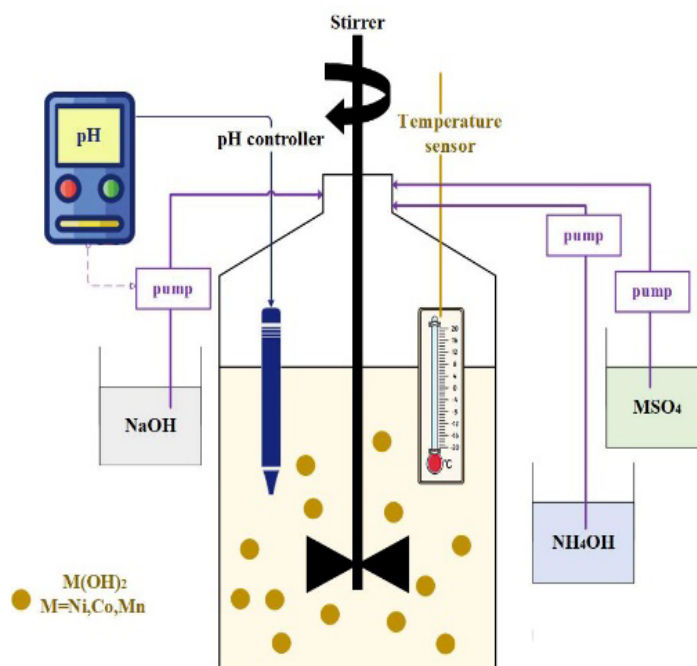
$$A = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \left(\frac{N_A R_g T}{\gamma}\right)^{0.5} \cdot D_{\text{MNH}_3} \cdot (K_{sp})^{1/3} \quad (33)$$

که در آن $\bar{V}$ حجم مولی جزئی گونه‌های در حال جوانه‌زنی، N_A عدد آووگادرو و D_{MNH_3} ضریب نفوذ کمپلکس آمونیاک فلز است که با جایگذاری پارامترها، مقدار ضریب تناسب A تقریبی $10^{10} \times 2$ است.

پس از محاسبه نرخ جوانه‌زنی از رابطه ۳۱، می‌توان تعداد جوانه‌ها را در زمان t از رابطه زیر به دست آورد [۱۹-۱۸]:

$$N_D(t + \Delta t) = N_D(t) + J \cdot \Delta t \quad (34)$$

در معادله فوق، Δt فاصله زمانی افزایش یافته را نشان می‌دهد. پس از تعیین تعداد جوانه‌های شکل گرفته در زمان مشخص t ، جوانه‌ها به‌صورت تصادفی داخل فضای حجمی محاسباتی توزیع می‌شوند، به‌نحوی که، اگر در یک مکان خاص جوانه‌ای وجود داشته باشد، هیچ جوانه دیگری در آن مکان نمی‌تواند قرار بگیرد و مکان دیگری به‌صورت تصادفی برای جوانه‌های جدید شکل گرفته انتخاب می‌شود.



شکل ۱. شماتیک فرایند سنتز هم‌رسوبی

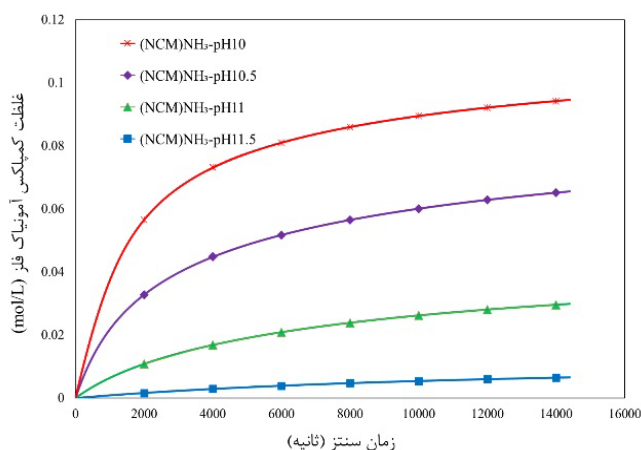
۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبه غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH3}) با مدل

محاسباتی

شکل ۲ تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH3}) را برحسب زمان در pH های متفاوت سنتز هم‌رسوبی نشان می‌دهد که با مدل محاسباتی پیشنهادی به دست آمده است. این شکل نشان می‌دهد نرخ تشکیل کمپلکس آمونیاک فلز در شروع فرایند سنتز بالا بوده (معادله ۱) و به تدریج، با گذشت زمان و مصرف کمپلکس، ذرات هیدروکسیدی تشکیل شده (معادله ۲) است. لذا، غلظت کمپلکس کاهش می‌یابد و تقریباً به مقدار ثابتی

می‌رسد. در پژوهش هوآ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۲۰] اشاره شده است که واکنش تشکیل کمپلکس به سرعت اتفاق می‌افتد، اما واکنش تشکیل رسوب از کمپلکس به آهستگی در طی زمان سنتز انجام می‌شود. شکل ۲، علاوه بر تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز با زمان، نشان می‌دهد غلظت کمپلکس آمونیاک فلز با افزایش pH راکتور کاهش می‌یابد. این کاهش در پژوهش وان بومل در سال ۲۰۰۹ [۱۲] در محدوده pH سنتز هم‌رسوبی (9-12) نیز نشان داده شده است. به نظر می‌رسد با افزایش pH و در نتیجه افزایش OH^- ، معادله ۲ به سمت راست پیشروی دارد و در نتیجه، با مصرف کمپلکس آمونیاک فلز، مقدار رسوب بیشتری تشکیل می‌شود.



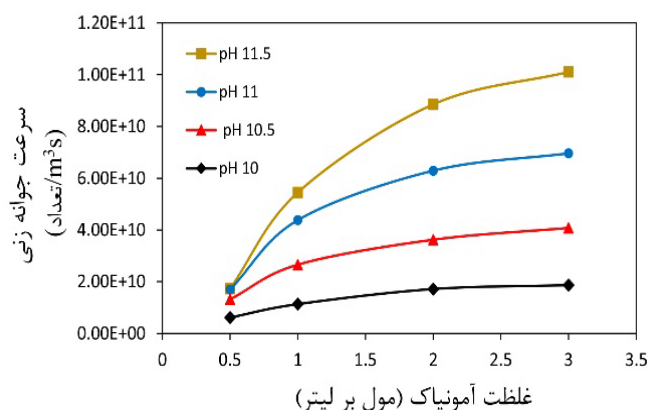
شکل ۲. تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز در طی زمان سنتز در pH های متفاوت و غلظت آمونیاک یک مول بر لیتر (به کمک مدل محاسباتی)

۲-۳- محاسبه تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی در سنتز هم‌رسوبی با مدل محاسباتی

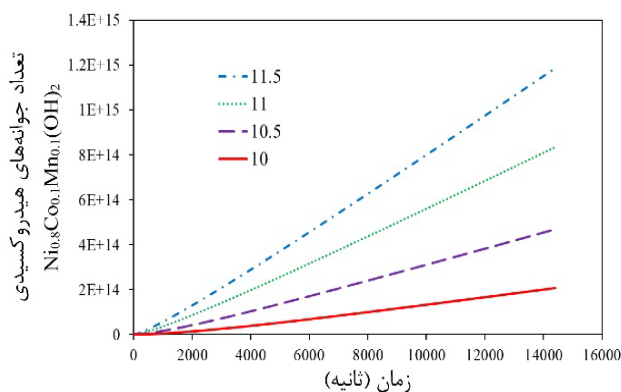
با افزایش غلظت آمونیاک راکتور، مقدار کمپلکس آمونیاک فلز افزایش می‌یابد. در این شرایط اگر OH^- به میزان کافی در راکتور وجود داشته باشد، کمپلکس آمونیاک فلز با OH^- واکنش می‌دهد و جوانه‌های هیدروکسیدی شکل می‌گیرند. در صورتی که OH^- ناکافی باشد، کمپلکس آمونیاک فلز به صورت محلول در راکتور باقی می‌ماند و پس از پایان سنتز به شکل پساب رنگی (آبی‌رنگ) از راکتور خارج می‌شود. شکل ۳ سرعت جوانه‌زنی ذرات هیدروکسیدی را در مدل محاسباتی نشان می‌دهد. براساس مدل محاسباتی در غلظت آمونیاک ۰/۵ مول بر لیتر، pH تأثیر اندکی بر سرعت جوانه‌زنی دارد، اما با افزایش غلظت آمونیاک، pH نقش کلیدی دارد به نحوی که، با افزایش آن از ۱۰ به ۱۱/۵، سرعت جوانه‌زنی و تعداد جوانه‌های تشکیل شده

در راکتور افزایش چشمگیری دارد.

شکل ۴ تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی (محاسبه‌شده با مدل) را در سنتز هم‌رسوبی در pH های متفاوت نشان می‌دهد. براساس نتایج این مدل، تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی تشکیل شده در پایان سنتز هم‌رسوبی در pH های ۱۱/۵، ۱۱ و ۱۰/۵ به ترتیب ۵/۷۳، ۴/۳ و ۲/۲۷ برابر تعداد جوانه‌های تشکیل شده در سنتز هم‌رسوبی با pH ۱۰ است. لذا، با کاهش مقدار pH در حین فرایند سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰ به ریزذرات تولیدشده در سیستم اجازه داده می‌شود تا به‌طور کامل به کریستال‌های بزرگ‌تر تبدیل شوند و به سمت تک‌کریستال شدن تمایل یابند و در نتیجه مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت در آن‌ها کاهش یابد. این موضوع می‌تواند نتایج تجربی پژوهش ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۱۰] را درخصوص بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی سنتز شده، در شرایطی که در حین سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰/۵ تقلیل یابد، توجیه کند.

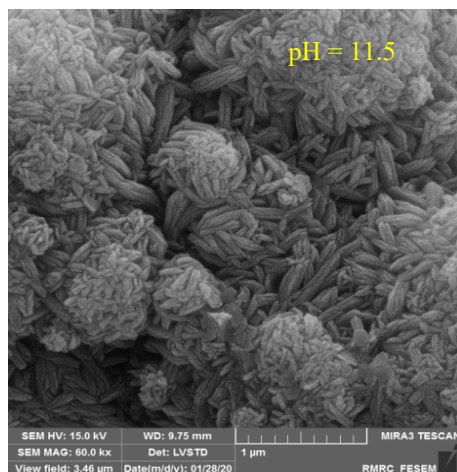


شکل ۳. سرعت جوانه‌زنی پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در غلظت آمونیاک و pH های متفاوت (به کمک مدل محاسباتی)



شکل ۴. تعداد جوانه‌های پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در طی زمان سنتز به کمک مدل محاسباتی (زمان سنتز ۴ ساعت، غلظت آمونیاک راکتور یک مولار)

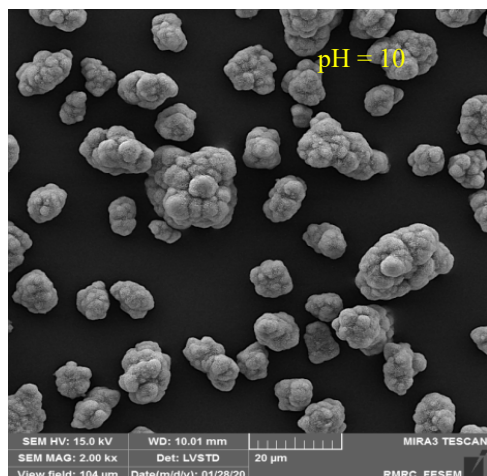
ضربه‌ای پیش‌ماده سنتز شده در pH ۱۱/۵ از چگالی ضربه‌ای پیش‌ماده سنتز شده در pH ۱۰ بالاتر است که دلیل آن می‌تواند ریزش ذرات و فشردگی ذرات اولیه در داخل بسته‌های ذرات ثانویه باشد.



شکل ۶. تصاویر FESEM ذرات (اولیه) هیدروکسیدی

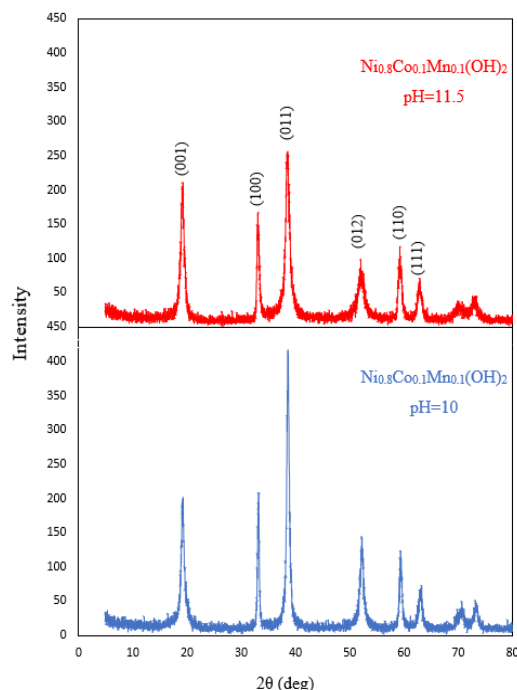
$\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در غلظت یک مولار آمونیاک و

pH ۱۰ و ۱۱/۵



۳-۳- سنتز هم‌رسوبی پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$

به‌منظور تأیید نتایج مدل محاسباتی پیشنهادی، دو پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در دو pH متفاوت ۱۱/۵ و ۱۰ سنتز شدند. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی سنتز شده در دو pH ۱۱/۵ و ۱۰ را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، پیک‌های مربوط به $\text{NCM}(\text{OH})_2$ دیده می‌شود و دو نمونه فقط در شدت نسبی برخی از پیک‌ها با هم اختلاف دارند.



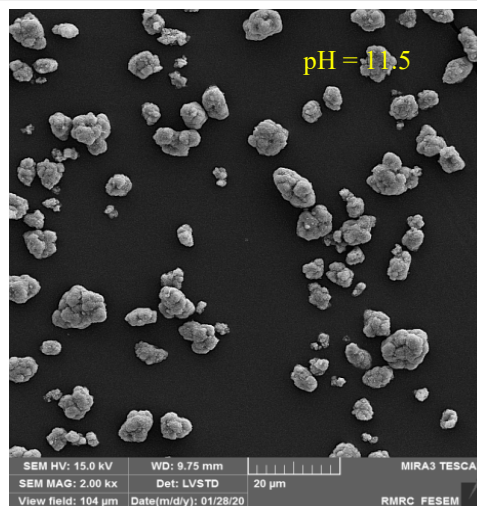
شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده

در غلظت آمونیاک یک مولار و pH ۱۰ و ۱۱/۵

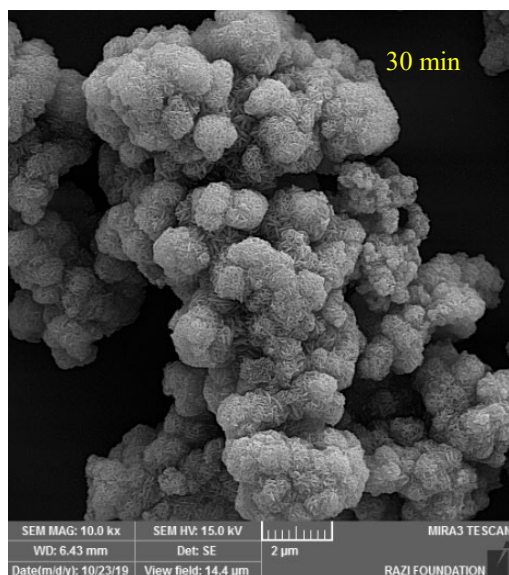
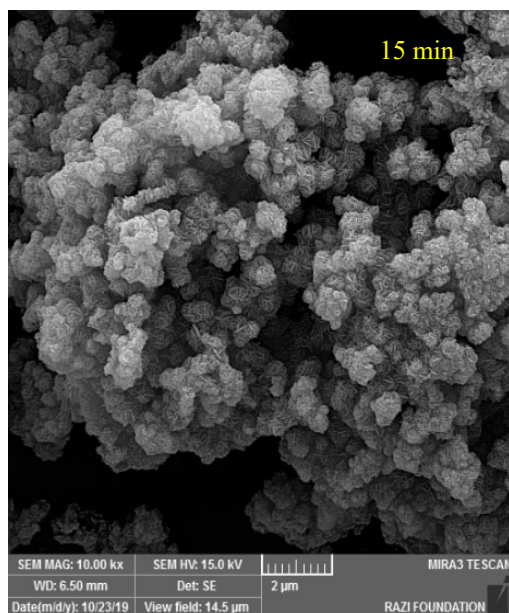
شکل‌های ۶ و ۷ تصاویر FESEM پیش‌ماده‌های

هیدروکسیدی سنتز شده را نشان می‌دهند. در این تصاویر با افزایش pH، هم اندازه ذرات اولیه (شکل ۶) و هم اندازه ذرات ثانویه (شکل ۷) کاهش می‌یابد. در هر دو نمونه، ذرات اولیه توده‌ای می‌شوند و بسته ذرات ثانویه را به وجود می‌آورند. ولی در نمونه سنتز شده در pH بالاتر، ذرات اولیه تشکیل شده زمان کافی برای رشد ندارند و به‌طور پیوسته ریز ذرات جوانه می‌زنند و روی یکدیگر قرار می‌گیرند. فشردگی ذرات اولیه در داخل بسته ذرات ثانویه، که در شکل ۶ نشان داده شده است، مؤید این مطلب است. جدول ۲ اندازه ذرات اولیه و ثانویه و چگالی ضربه‌ای پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی را نشان می‌دهد. چگالی

از شروع سنتز، بسته‌های ذرات ثانویه کروی، جدا از هم، شکل می‌گیرند. با این استدلال، زمانی که اولین بسته‌های ذرات ثانویه شکل گرفت، با کاهش pH راکتور، می‌توان تشکیل جوانه‌های جدید را کنترل کرد تا ریزذرات شکل گرفته، فرصت کافی برای رشد پیدا کنند. تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی، پس از گذشت یک ساعت از زمان شروع سنتز، در pH برابر با ۱۱/۵ حدود $10^4 \times 2/56$ جوانه است. با کاهش تدریجی pH از ۱۱/۵ به ۱۰، می‌توان ذرات ثانویه‌ای سنتز کرد که در داخل آن‌ها ذرات اولیه‌ای بزرگ‌تر از حالتی به وجود آید که pH مقدار ثابت ۱۱/۵ است، بدون آن‌که اندازه ذرات ثانویه افزایش یابد. در نتیجه، هم چگالی ضربه‌ای ذرات افت نمی‌کند و هم مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI) کمتری خواهند داشت.



شکل ۷. تصاویر FESEM ذرات (ثانویه) هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در غلظت یک مولار آمونیاک و pHهای ۱۰ و ۱۱/۵



جدول ۲. مشخصات پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی سنتز شده

پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$		
pH سنتز	۱۰	۱۱/۵
چگالی ضربه‌ای (gr/cm^3)	۱/۳۲	۱/۵۸
اندازه ذرات ثانویه (μm)	۱۲/۶۵	۷/۱۶
اندازه ذرات اولیه (nm)	۳۲/۱	۲۶/۳

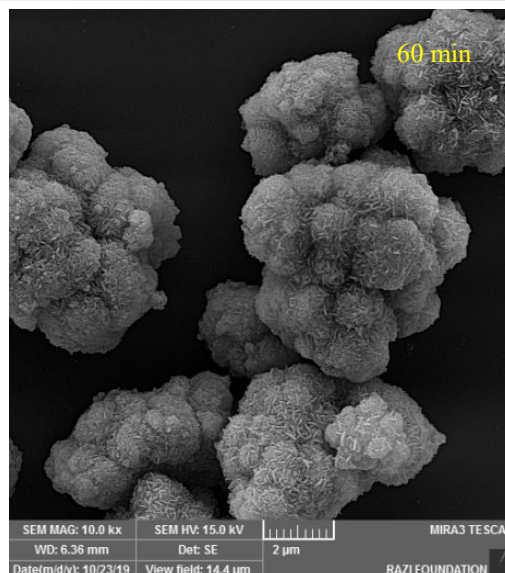
به‌منظور رسیدن به ماده کاتدی تک‌کریستال، سنتز پیش‌ماده هیدروکسیدی با اندازه ذرات اولیه بزرگ‌تر منطقی به نظر می‌رسد. با سنتز هم‌رسوبی پیش‌ماده هیدروکسیدی در pH ۱۰ می‌توان ذرات اولیه بزرگ‌تری ایجاد کرد. با این حال، نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد اندازه ذرات اولیه سنتز شده در دو pH ۱۰ و ۱۱/۵ تنها چند نانومتر تفاوت دارند که قابل اغماض است، اما فضاهای خالی بین ذرات اولیه سنتز شده در pH ۱۰ بیشتر است و موجب کاهش چگالی ضربه‌ای پودر هیدروکسیدی و در نتیجه کاهش ظرفیت ماده کاتدی در سل باتری می‌شود. بنابراین، براساس مدل محاسباتی و سنتزهای انجام شده، پیشنهاد می‌شود سنتز هم‌رسوبی در pH ۱۱/۵ آغاز شود؛ زیرا در این pH، مطابق شکل ۴، بالاترین تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی اولیه شکل می‌گیرد که به دلیل انرژی سطحی بالا، تمایل به توده‌ای شدن و پیوستن به یکدیگر را دارند. نتایج میکروسکوپی ذرات سنتز شده در pH ۱۱/۵ در شکل ۸ نشان می‌دهد، پس از گذشت یک ساعت

نویسندگان این مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی سپاس-

گزاری می‌کنند.

مراجع

- Wu, K., Wang, F., Gao, L., Li, M., -R., Xiao, L., Zhao, L., Hu, S., Wang, X., Xu, Z., Wu, Q., "Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ ", *Electrochimica Acta*, Vol. 75, (2012), 393-398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.035>
- Babrzade, A., Riahifar, R., Raissi, B., Ghorbanzade, M., "Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries and investigating the effect of calcination temperature on electrochemical performance of cathode", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 67-76. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.105770>
- Ghorbanzadeh, M., Hadavi, M., Riahifar, R., Mohammadi Rahvard, M., Badrmezhad, R., "Effect of calcination temperature and fuel to oxidant ratio for synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ cathode powder for Li-ion battery via solution combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, No. 2, (2017), 25-33. <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70360>
- Sun, H. H., Choi, W., Lee, J. K., Oh, I. H., Jung, H. G., "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio", *Journal of Power Sources*, Vol. 275, (2015), 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.075>
- He, K., Ruan, Z., Teng, X., Zhu, Y., "Facile synthesis and electrochemical properties of spherical $\text{LiNi}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x\text{O}_2$ with sodium aluminate via co-precipitation", *Materials Research Bulletin*, Vol. 90, (2017), 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.039>
- Batteries News, (2021). Available at: <https://batteriesnews.com/global-lithium-ion-battery-market-size-94-billion-2025>
- Feng, Z., Barai, P., Gim, J., Yuan, K., Wu, Y. A., Xie, Y., Liu, Y., Srinivasan, V., "In situ monitoring of the growth of nickel, manganese, and cobalt hydroxide precursors during coprecipitation synthesis of Li-ion cathode materials", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 13, (2018), A3077-A3083. <https://doi.org/10.1149/2.0511813jes>
- Shin, Y. H., Feridun, O. K., Krumdick, G. "Scaling up high-energy cathode materials for electric vehicles", (2019). <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/scaling-up-high-energy-cathode-materials.html> (Accessed 03/12/2019)
- Yang, Sh., Wang, X., Yang, X., Liu, Z., Bai, Y., Wang, Y., Shu, H., "Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 16, (2012), 2823-2836. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1712-9>
- Zhang, H., Cen, T., Tian, Y., Zhang, X., "Synthesis of high-performance single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by controlling solution super-saturation", *Journal of Power Sources*, Vol. 532, (2022), 231037. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231037>
- Zhang, S., Deng, C., Fu, B. L., Yang, S. Y., Ma, L., "Synthetic optimization of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by a carbonate co-precipitation method", *Powder Technology*, Vol. 198, No. 3, (2010), 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.12.002>
- Van Bommel, A., Dahn, J. R., "Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia", *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 8, (2009), 1500-1503. <https://doi.org/10.1021/cm803144d>
- Han, Y., Shan, X., Zhu, G., Wang, Y., Qu, Q., Zheng, H., "Hierarchically assembled $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ secondary particles with high exposure of {010} plane synthesized via co-precipitation method", *Electrochimica Acta*, Vol. 329, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135057>



شکل ۸. تصاویر FESEM ذرات هیدروکسیدی

$\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در زمان‌های متفاوت سنتز در

غلظت آمونیاک یک مولار و pH ۱۱/۵

۴- نتیجه‌گیری

مدل محاسباتی ارائه شده در این پژوهش، با اندازه‌گیری نسبت فوق‌اشباع در فرایند سنتز هم‌رسوبی، سرعت جوانه‌زنی و تعداد جوانه‌های تشکیل شده را محاسبه و سازوکار تغییر اندازه ذرات هیدروکسیدی و تمایل به سمت تک‌کریستال شدن را با کاهش مقدار pH در حین سنتز توجیه می‌کند. براساس مدل محاسباتی و سنتزهای انجام شده، در سنتز هم‌رسوبی در pH ۱۱/۵ بالاترین تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی اولیه شکل می‌گیرد که به دلیل انرژی سطحی بالا، توده‌ای می‌شوند و به یکدیگر می‌پیوندند و بسته‌های کروی شکل ذرات ثانویه را به وجود می‌آورند. زمانی که اولین بسته‌های ذرات ثانویه شکل می‌گیرد، با کاهش تدریجی pH راکتور، تشکیل جوانه‌های جدید کنترل می‌شوند و ریزذرات شکل گرفته فرصت کافی برای رشد پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، با تغییر pH در حین سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰ می‌توان ذرات ثانویه‌ای سنتز کرد که در داخل آن‌ها ذرات اولیه‌ای بزرگ‌تر از حالتی وجود دارد که pH مقدار ثابت ۱۱/۵ است. تمایل به تک‌کریستال شدن در این ذرات بیشتر است و مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI) کمتری خواهند داشت.

۵- سپاسگزاری

17. Li, H., Li, J., Ma, X., Dahn, J. R., "Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 5, (2018), A1038-A1045. <https://doi.org/10.1149/2.0951805jes>
18. Mullin, J. W., *Crystallization*, 4th Ed., edited by: Butterworth-Heinemann, Oxford, (2001). <https://doi.org/10.1021/op0101005>
19. Dubrovskii, V. G., *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, Springer, Berlin, (2014). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39660-1>
20. Hua, W., Liu, W., Chen, M., Indris, S., Zheng, Z., Guo, X., Bruns, M., Wu, T. H., Chen, Y., Zhong, B., Chou, S., Kang, Y. M., Ehrenberg, H., "Unravelling the growth mechanism of hierarchically structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and their application as precursors for high-power cathode materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 232, (2017), 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.105>
14. Barai, P., Feng, Z., Kondo, H., Srinivasan, V., "Multiscale computational model for particle size evolution during co-precipitation of Li-ion battery cathode precursors", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 123, No. 15, (2019), 3291-3303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12004>
15. Liu, L., Yang, X., Yang, J., Li, G., Guo, Y., Xue, C., "Modelling of turbulent shear controllable co-precipitation synthesis of lithium-ion battery cathode precursor micro-particles in a taylor-couette flow reactor with variable configurations of inner cylinder", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 411, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128571>
16. Shiea, M., Querio, A., Buffo, A., Boccardo, G., Marchisio, D., "CFD-PBE modeling of continuous Ni-Mn-Co hydroxide co-precipitation for Li-ion batteries", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 177, (2022), 461-472. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.008>

CONTENTS

The Effect of pH and Calcination on the Optical Transmittance of SPS Alumina Ceramics	1-11
Masoumeh Shahriari Kallemasihi, Mohammad Reza Loghman Estarki, Hojjatollah Mansouri, Hossein Jamali, Mehran Sardarian	
Design of a Polymer-grafted Graphene Oxide Based Drug Delivery System for Curcumin: Optimization using RSM and Cytotoxicity Study	13-28
Elham Daneshmoghlanlou, Mahsasadat Miralinaghi, Elham Moniri	
Investigation of the Effect of Different Parameters on the Separation of Lead, Arsenic, and Cadmium Ions from Wastewater using Aqueous Two-phase Systems	29-38
Mohammad Reza Rahimipoor, Afshin Hamta	
The Effect of Adding Different Percentages of γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilane Cross-linker on the Properties of Freeze-dried Gelatin/Chitosan Scaffolds upon Introducing an Optimum Condition to Cross-link the Chitosan/Gelatin Scaffolds in Bone Tissue Engineering	39-54
Fatemeh Banafatizadeh, Ali Zamanian	
Investigating the Effects of Sintering Variables on Microstructure and Density of PZT Fibers Fabricated via Extrusion Process	55-73
Raziye Hayati, Iman Fereydoonpoor, Reza Fadaee	
Synthesis of Hydroxide Precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and Modeling the Effect of pH on the Rate of Nucleation of Particles	75-90
Solmaz Amirshkari, Reza Riahifar, Babak Raissi Dehkordi, Maziar Sahba Yaghmaee	

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar

Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesaraki

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. Hesaraki, 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)

- The Effect of pH and Calcination on the Optical Transmittance of SPS Alumina Ceramics** 1-11
Masoumeh Shahriari Kallemasihi, Mohammad Reza Loghman Estarki, Hojjatollah Mansouri, Hossein Jamali, Mehran Sardarian
- Design of a Polymer-grafted Graphene Oxide Based Drug Delivery System for Curcumin: Optimization using RSM and Cytotoxicity Study** 13-28
Elham Daneshmoghanlou, Mahsasadat Miralinaghi, Elham Moniri
- Investigation of the Effect of Different Parameters on the Separation of Lead, Arsenic, and Cadmium Ions from Wastewater using Aqueous Two-phase Systems** 29-38
Mohammad Reza Rahimipoor, Afshin Hamta
- The Effect of Adding Different Percentages of γ -Glycidoxypyltrimethoxysilane Cross-linker on the Properties of Freeze-dried Gelatin/Chitosan Scaffolds upon Introducing an Optimum Condition to Cross-link the Chitosan/Gelatin Scaffolds in Bone Tissue Engineering** 39-54
Fateme Banafatizadeh, Ali Zamanian
- Investigating the Effects of Sintering Variables on Microstructure and Density of PZT Fibers Fabricated via Extrusion Process** 55-73
Raziye Hayati, Iman Fereydoonpoor, Reza Fadaee
- Synthesis of Hydroxide Precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and Modeling the Effect of pH on the Rate of Nucleation of Particles** 75-90
Solmaz Amirshakari, Reza RiahiFar, Babak Raissi Dehkordi, Maziar Sahba Yaghmaee