



# مواد و فناوری‌های پیشرفته

## مجله علمی پژوهشی

دوره ۱۳، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۳

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

بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی

۱-۹

زری بهنیاافر؛ ابوالفضل پوررجیبیان

۲۱-۱۰

رسوب نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات نانساختار بر روی فوم نیکل به عنوان الکتروود ابرخازنی

مهدی کزازی؛ اکرم گنجی قلیجی

۴۰-۲۲

سنتز، شاخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی نانومیله های ZnO/WO<sub>2</sub> با استفاده از عوامل جوانه‌زا و بررسی فرایند فوتوکاتالیستی به وسیله طراحی آزمایش به روش تاگوشی

حازم حامد عواد العمیسی؛ مهدی بروجردنیا

۵۲-۴۱

بررسی تأثیر نانولوله‌ی کربنی چنددیواره بر خواص داربست نانوکامپوزیتی حاوی کورکومین

پریسا زاده نجار؛ فاطمه اجل لوییان؛ بابک اکبری؛ سعید کرباسی

۶۲-۵۳

مطالعه‌ی خواص الکتریکی تک بلور InSb

شاهین آتشبار تهرانی؛ نادر مرشدیان

بررسی اثر چگالی انرژی بر میزان چگالی و ریزساختار فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تولیدشده به روش ساخت

۷۳-۶۳

افزایشی ذوبی - لیزری

محمد امین بختیاریان؛ البرز فتحی یونسی؛ حمید امیدوار

به نام خدا

## 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

محمدرضا اکبرپور آرباطان، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران	احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
علی اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران
محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه	مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	صاحبعلی منافی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	نادر نظافتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران	محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه...، تهران، ایران
پویان مکنوندی، دانشگاه ادینبرگ، انگلستان	عضو مشورتی هیئت تحریریه: فاطمه السادات ترک نیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

### کارشناس نشریه

مریم فولادیان

### صفحه آرا

محسن باهوش

### ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

### ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

### گروه اجرایی

مریم فولادیان، وحید حاج عبدالعلی بزاز، روح... چالویی

### رد مسؤلیت

مسئولیت صحت و سقم داده‌ها و نتیجه‌گیری‌های مقالات منتشر شده در نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است. نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر، مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

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

پایگاه وب: [www.jamt.ir](http://www.jamt.ir)، پست الکترونیکی: [office@jamt.ir](mailto:office@jamt.ir)

شماره تماس: ۰۹-۳۶۲۸۰۰۴۰ (۰۲۶) داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶(۰۲۶)۳۶۲۰۱۸۸

پژوهشگاه مواد و انرژی

## فهرست

بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی

۱-۹

زری بهنیافر؛ ابوالفضل پوررجبیلان

رسوب نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات نانوساختار بر روی فوم نیکل به‌عنوان الکتروود ابرخازنی

۲۱-۱۰

مهدی کزازی؛ اکرم گنجی قلیجی

سنتز، شاخصه‌یابی و بررسی خواص فیزیکی نانومیله های  $ZnO/WO_3$  با استفاده از عوامل جوانه‌زا و بررسی فرایند فوتوکاتالیستی به‌وسیله طراحی آزمایش به روش تاگوچی

۴۰-۲۲

حازم حامد عواد العمیثی؛ مهدی بروجدنیا

بررسی تأثیر نانولوله‌ی کربنی چنددیواره بر خواص داربست نانوکامپوزیتی حاوی کورکومین

۵۲-۴۱

پرینسا زاده نجار؛ فاطمه اجل لوییان؛ بابک اکبری؛ سعید کرباسی

مطالعه‌ی خواص الکتریکی تک‌بلور  $InSb$

۶۲-۵۳

شاهین آتشبار تهرانی؛ نادر مرشدیان

بررسی اثر چگالی انرژی بر میزان چگالی و ریزساختار فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تولیدشده به روش ساخت افزایشی ذوبی - لیزری

۷۳-۶۳

محمد امین بختیاریان؛ البرز فتحی یونسی؛ حمید امیدوار



# On the Role and Importance of Mineral Materials and Rare-Earth Elements in the Wind Energy Industry

Zari Behniafar <sup>1</sup>, Abolfazl Pourrajabian <sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Master, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

\*Corresponding Author's Email: [a.pourrajabian@merc.ac.ir](mailto:a.pourrajabian@merc.ac.ir) (Abolfazl Pourrajabian)

## Paper History:

Received: 2024-02-11  
Revised: 2024-04-18  
Accepted: 2024-06-23

## Keywords:

Wind Energy,  
Wind Turbine,  
Mineral Materials,  
Rare-earth Elements

**Abstract:** Wind energy plays an important role in the transition from fossil fuels to renewable energies. The study examines the role and importance of minerals and rare earth elements in the future of the wind energy industry. Following the investigation of the conducted studies and the literature survey, the required amount of minerals and also rare earth elements are predicted in the horizon of 2030 and 2040 using the two scenarios of the International Energy Agency (IEA). The investigation shows that the copper, zinc, manganese, chromium, nickel and molybdenum are the main materials required in the wind energy industry but the contribution of the zinc and copper is significant compared to other materials. In the field of rare earth elements, neodymium, praseodymium, dysprosium and terbium are of significant importance but the contribution of neodymium is higher with respect to other rare elements. In order to achieve the goals of the countries in the coming decades, the importance of research and development on new technologies with the aim of reducing the need for the mentioned materials and also their recycling is very important.



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.442670.1294>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_202318.html](https://www.jamt.ir/article_202318.html)

## 1. INTRODUCTION

Nowadays, addressing the crisis of climate change and also the global warming issue is the need of hour. Although these problems threaten the global community and spell trouble for coming years, they could be adequately mitigated by employing clean energy sources. In this regard, shifting the energy from fossil fuels to the renewable sources, including the solar and wind, is inevitable. Despite the undertaken efforts, conducted mainly by environmentalists throughout the world, it is argued that they are not enough and more specific steps are required to increase the share of clean energies. Also highlighted by researchers is the prompt actions that should be done by all stakeholders including the government agencies and regulators, environmental organizations, landholders, construction team, local businesses, and also local communities (IEA, 2020c; International Energy Agency, 2021).

Many countries set a specific target for years to come, increasing the share of renewable energy in their electricity sector. Such a pertinent example is India which aims to add 200 GW to its installed wind energy capacity by 2032 (Verma, 2022).

As a proven technology, wind energy has a pivotal role through the abovementioned transition as vast windy areas are available in the land, seas and also the oceans throughout the world wherein harnessing the wind energy is completely economic.

One of the main concerns that could increase the cost of the wind energy in the coming decades is the lack of mineral materials and also rare-earth elements required for different parts of wind energy systems including the generator, the inverter, the gearbox, the blade and also the tower (Pavel et al., 2017). The present research aims at investigating this issue by carrying out a review study to shed light on the status of these materials in the coming decades. The details of the study are provided in the following subsections including the method of the study, the results and findings, and also some suggestions for the future work.

## 2. METHODS

Two different scenarios including Sustainable Development Scenario (SDS) and Stated Policies Scenario (STEPS) proposed by International Energy Agency (IEA) were studied (IEA, 2020c; International Energy Agency, 2021). While the latter is an indication of where the energy is heading based on a sector-by-sector analysis of today's policies, the former implies what would be required to meet the Paris Agreement goals.

From the mineral materials and also rare-earth elements perspective, the generator is the main part of a wind turbine system. In this regard, the investigation was mainly based on the four different types of generators including the double-fed induction



generators (DFIG), the permanent-magnet synchronous generator (PMSG), the direct-drive permanent magnet synchronous generator (DD-PMSG) and finally the electrically excited synchronous generator (EESG).

### 3. FINDINGS AND ARGUMENT

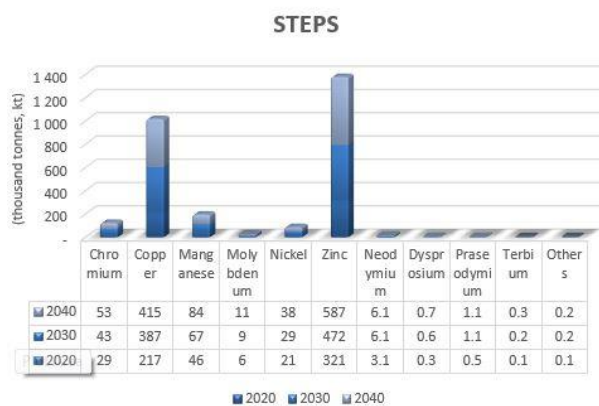
Results of the study highlight the importance of some specific materials. Of the considered mineral materials, copper, zinc, manganese, chromium, nickel and molybdenum are the main materials required in the wind energy industry but the contribution of the zinc and copper is significant compared to other materials. The investigation also reveals that the neodymium, praseodymium, dysprosium and terbium are of significant importance in the field of rare-earth elements but the contribution of neodymium is higher with respect to other elements. Quantitatively speaking, the assessment of mineral materials and also rare-earth elements required for the wind energy industry in the coming years for the STEPS and also the SDS scenario are depicted in detail in Fig. 1 and Fig. 2 respectively.

### 4. CONCLUSION AND SUGGESTIONS

In order to achieve the targets of the countries in the coming decades, set for the wind energy industry, the importance of research and development on new technologies with the aim of reducing the need for the mentioned materials is very important (Manberger and Stenqvist, 2018). Also would be very helpful is recycling the turbine components and bringing them back to the production process, implying the idea of circular economy.

### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the Materials and Energy Research Center (MERC) for providing the resources involved in the study.



**Figure 1.** STEPS scenario: the assessment of mineral materials and also rare-earth elements required for the wind energy industry in the coming years.



**Figure 2.** SDS scenario: the assessment of mineral materials and also rare-earth elements required for the wind energy industry in the coming years.

### REFERENCES

- IEA (2020c), World Energy Outlook (2020). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
- IRENA (International Renewable Energy Agency) (2019). Renewable Power Generation Costs in 2018, <https://www.irena.org/publications/2019/May/Renewable-power-generation-costs-in-2018>
- International Energy Agency.(2020). World Energy Outlook 2020. Retrieved from <https://www.iea.org/weo>.
- Manberger, A. and Stenqvist, B. (2018). Global Metal Flows in the Renewable Energy Transition: Exploring the Effects of Substitutes, Technological Mix and Development. *Energy Policy*, 119, 226-241 <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.04.056>
- Pavel, C.C., Lacial-Arántegui, R., Marmier, A., Schüler, D., Tzimas, E., Buchert, M., Jenseit, W. and Blagoeva, D. (2017). Substitution Strategies for Reducing the Use of Rare Earths in Wind Turbines. *Resources Policy*, 52, pp.349-357. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.04.010>
- Verma, S., Paul, A. R., & Haque, N. (2022). Assessment of Materials and Rare Earth Metals Demand for Sustainable Wind Energy Growth in India. *Minerals*, 12(5), 647; <https://doi.org/10.3390/min12050647>



مقاله کامل پژوهشی

## بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی

زری بهنیا<sup>۱</sup>، ابوالفضل پوررجیبان<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۱/۲۲

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۱/۳۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۴/۰۳

### کلیدواژه‌ها:

انرژی بادی،

توربین بادی،

مواد معدنی،

عناصر خاکی کمیاب

**چکیده** انرژی بادی در گذار انرژی از سوخت‌های فسیلی به انرژی‌های تجدیدپذیر سهم مهمی ایفا می‌کند. مطالعه حاضر به بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در آینده صنعت انرژی بادی می‌پردازد و اهمیت مواد کافی برای شتاب در گذار انرژی مورد اشاره بررسی خواهد شد. در این خصوص، ضمن بهره‌گیری از پژوهش‌های انجام‌شده، به کمک دو سناریوی آژانس بین‌المللی انرژی به پیش‌بینی مقدار مورد نیاز مواد معدنی و همچنین عناصر خاکی کمیاب در افق سال‌های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ پرداخته می‌شود. بررسی انجام‌شده نشان می‌دهد مواد معدنی مس، روی، منگنز، کروم، نیکل و مولیبدن از مواد اصلی مورد نیاز در صنعت انرژی بادی هستند، به گونه‌ای که سهم دو فلز روی و مس، در مقایسه با دیگر مواد، قابل توجه است. در زمینه عناصر خاکی کمیاب، مواد نئودیمیم، پرازئودیمیم، دیسپروزیوم و تربیوم اهمیت قابل توجهی دارند، به نحوی که سهم نئودیمیم در مقایسه با سایر عناصر کمیاب بیشتر است. به منظور تأمین ایمن مواد مورد اشاره و نیل به اهداف کشورها در دهه‌های آتی، اهمیت تحقیق و توسعه درباره فناوری‌های جدید با هدف کاهش نیاز به مواد مذکور و همچنین بازیافت آن‌ها بسیار مهم است.



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.442670.1294>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_202318.html](https://www.jamt.ir/article_202318.html)

### ۱- مقدمه

۲/۶ مگاوات در ۲۰۱۸ برای توربین‌های بادی فراساحلی افزایش یافته است (IRENA, 2019). در حال حاضر، توربین‌های جدیدی با ظرفیت نامی ۱۴-۱۰ مگاوات پیشنهاد شده است و شرکت‌های سازنده وعده ساخت توربین‌های ۲۰ مگاواتی را در آینده نزدیک می‌دهند. افزایش اندازه توربین عامل مهمی برای افزایش ضریب ظرفیت<sup>۱</sup> و کاهش مصرف مواد مورد استفاده است. در واقع، برج‌های بلندتر به همراه روتورهای بزرگ‌تر، به دلیل برخورداری از سرعت بالای باد در ارتفاعات و همچنین جذب بیشتر جریان باد، ضریب ظرفیت توربین‌ها را افزایش می‌دهند. انتظار می‌رود استفاده از انرژی بادی در دهه‌های آینده به لطف کاهش هزینه‌ها، سیاست‌گذاری‌های هدفمند و

انرژی بادی به عنوان یکی از انواع انرژی‌های تجدیدپذیر نقش مهمی در گذار انرژی از منابع مبتنی بر سوخت‌های فسیلی به انرژی‌های پاک ایفا می‌کند. ظرفیت نصب‌شده جهانی انرژی بادی، در دهه گذشته، به سبب کاهش هزینه‌ها (حدود ۴۰ درصد به طور متوسط در سطح جهانی) و همچنین سیاست‌های حمایتی بیش از ۱۳۰ کشور جهان، تقریباً چهار برابر شده است (IEA, 2020c). در این خصوص، ظرفیت توان توربین‌ها به میزان قابل توجهی افزایش یافته، به گونه‌ای که میانگین وزنی جهانی از ۱/۹ مگاوات در ۲۰۱۰ به مقدار جهانی

<sup>1</sup> Capacity factor

\*عهده‌دار مکاتبات: ابوالفضل پوررجیبان

نشانی: ایران، البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، تلفن: ۰۲۶۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: [a.pourrajaban@merc.ac.ir](mailto:a.pourrajaban@merc.ac.ir)

افزایش اعتماد سرمایه‌گذاران رو به افزایش باشد.

توربین‌های بادی می‌توانند در مناطق بادخیز موجود در خشکی و همچنین در دریاها و اقیانوس‌ها قرار گیرند و انرژی تولید کنند. سرعت زیاد باد و مداومت وزش آن از دلایل اصلی استفاده از مناطق فراساحلی برای نصب توربین‌ها هستند که سبب افزایش ضریب ظرفیت آن‌ها در مقایسه با توربین‌های ساحلی می‌شوند و همچنین در تسریع افزایش ظرفیت سالانه در دهه‌های آینده کمک شایانی می‌کنند. برای نمونه، به‌طور میانگین، ضریب ظرفیت از ۲۷ درصد در ۲۰۱۰ به ۳۴ درصد در ۲۰۱۸ برای توربین‌های بادی ساحلی افزایش یافته است (International Energy Agency, 2021). به‌لطف تجربیات به‌دست‌آمده از نصب این توربین‌ها در دریای شمال اروپا و همچنین کاهش هزینه‌ها، فرصت‌های بزرگی در نقاط گوناگون جهان فراهم آمده و سهم این توربین‌ها در صنعت انرژی بادی رشد چشمگیری کرده است.

در حال حاضر، تجهیزات انرژی بادی در کشورهای چین، اروپا و آمریکا متمرکز شده‌اند، اما انتظار می‌رود مناطق جنوب شرقی آسیا، هند، امریکای لاتین و خاورمیانه نیز در سالیان آتی شاهد رشد نصب تجهیزات این صنعت باشند. در این خصوص، نوآوری‌های بیشتری (مانند توربین‌های بادی شناور) در آینده وجود دارد.

با وجود چشم‌انداز روشن برای صنعت انرژی بادی در سالیان پیش‌رو، امکان تحقق نیافتن اهداف موردنظر کشورها به‌واسطه تأمین مواد معدنی در توربین‌های بادی وجود دارد و این امر یکی از چالش‌های اساسی این صنعت است (Kamran et al., 2023; Savidou & Johnsson, 2023; Wang et al., 2023). به‌طور کلی، یک توربین بادی از یک برج، ناسل (شامل ژنراتور، جعبه‌دنده، سیستم‌های کنترلی و قطعات دیگر) که در بالای توربین قرار می‌گیرد و همچنین روتور (مجموعه پره‌ها و هاب) تشکیل می‌شود. مواد متنوعی از جمله بتن، فولاد، آهن، فایبرگلاس، پلیمرها، آلومینیم، مس، روی و عناصر خاکی کمیاب در هر کدام از تجهیزات مورد اشاره استفاده می‌شود. پرسش اینجا است که آیا منابع تأمین مواد مورد اشاره امکان تحقق اهداف بلندپروازانه کشورها را دارند؟ آیا جهان در سالیان آتی با کمبود

تأمین این مواد روبه‌رو نمی‌شود؟ آیا این مسئله به منازعه‌ای بین‌المللی میان کشورهای حاوی مواد خام و سایر کشورها مانند اتحادیه اروپا، که تنها یک درصد از عناصر خاکی کمیاب را در اختیار دارند، (Bobba, 2020) در آینده تبدیل نمی‌شود؟ برای نمونه، در ۲۰۱۱، به‌واسطه تحریم‌های اعمال‌شده توسط کشور چین، قیمت عناصر خاکی کمیاب، که در ژنراتورهای توربین‌های بادی استفاده می‌شوند، جهش چشمگیری داشت (Pavel et al., 2017). اولین گام در پاسخ به این پرسش‌ها تخمین مواد مورد نیاز برای گذار انرژی (از منابع فسیلی به انرژی‌های پاک) در دهه‌های آتی است. در پژوهش حاضر، تلاش می‌شود پرسش‌های مذکور براساس دو سناریوی آژانس بین‌المللی انرژی<sup>۱</sup> (IEA) پاسخ داده شود و نقش و اهمیت تأمین مواد معدنی و همچنین عناصر خاکی کمیاب مورد نیاز در صنعت انرژی بادی (متشکل از توربین‌های بادی محور افقی و محور عمودی) به‌طورکامل بررسی شود. به این منظور، نتایج پژوهش‌های انجام‌شده در این حوزه بررسی شده و تلاش شده است که چشم‌انداز و افق آتی مرتبط با نیاز به مواد معدنی و همچنین عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی ترسیم شود. بر این اساس و به‌منظور تخمین مواد مورد نیاز در صنعت انرژی بادی، از چهار متغیر مهم (۱) روند استقرار انرژی بادی تحت سناریوهای مختلف (Pales & Bennett, 2020c; IEA, 2020c)؛ (۲) سهم زیرفناوری‌های مرتبط در صنعت انرژی بادی (Pales & Bennett, 2020; IEA, 2020c)؛ (۳) شدت<sup>۲</sup> مواد معدنی هر زیرفناوری (Manberger & Stenqvist, 2018) و (۴) همچنین ارتقا و بهبود شدت مواد معدنی (با هدف کاهش مقدار مصرف مواد معدنی) بهره‌گرفته شده است.

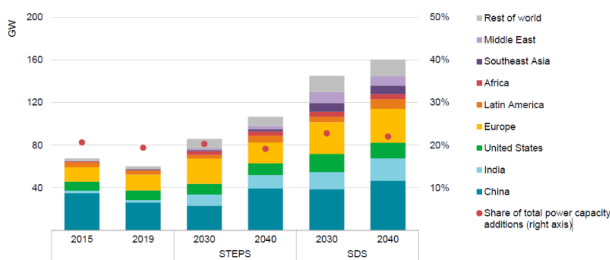
## ۲- معرفی سناریوهای موردبررسی

به‌منظور بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی از دو سناریوی آژانس بین‌المللی انرژی بهره‌گرفته شده است (International Energy Agency, 2021): سناریوی توسعه

<sup>۱</sup> International Energy Agency (IEA)

<sup>۲</sup> مقدار وزن ماده معدنی موردبررسی به‌ازای توان منبع تجدیدپذیر (برای نمونه، kg/MW)

توسط دولت‌ها از جمله عواملی هستند که سبب می‌شوند پیشرفت موردانتظار در سناریوی دوم (STEPS) از سناریوی اول (SDS) کمتر باشد. برای نمونه، شکل ۱ پیش‌بینی ظرفیت (GW) انرژی بادی در مناطق گوناگون جهان در سال‌های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ برای دو سناریوی مورد اشاره را نشان می‌دهد. در سناریوی SDS، انتظار می‌رود تا ۲۰۴۰ ظرفیت نصب سالانه انرژی بادی بیش از ۲ برابر شود و به ۱۶۰ گیگاوات برسد، درحالی‌که مقدار متناظر برای سناریوی STEPS کمتر است (شکل ۱).



شکل ۱. پیش‌بینی ظرفیت (GW) سالیانه انرژی بادی در مناطق جهان در سال‌های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ برحسب دو سناریوی مختلف (IEA, 2020c)

پیش‌بینی برای تقاضای مواد معدنی با عدم قطعیت همراه است و، نه تنها به سناریوهای موردنظر بستگی دارد، بلکه به پیشرفت‌های فناوری مورد مطالعه در طول زمان نیز وابسته است. بر این اساس، علاوه بر در نظر گرفتن «حالت مبنا»<sup>۳</sup> در هر دو سناریوی SDS و STEPS، حالت دیگری نیز در نظر گرفته خواهد شد که به پیشرفت و تکامل فناوری موردنظر وابسته است و، به کمک این پیشرفت، علاوه بر دو سناریوی مذکور، تقاضای مواد معدنی نیز پیش‌بینی، تعیین و تخمین زده می‌شود. در این خصوص، در سناریوی SDS از مقدار ۱۰ درصد و در سناریوی STEPS از مقدار کم در طول زمان (بازه زمانی مورد بررسی) بهره گرفته شده است (International Energy Agency, 2021). همچنین، به طور خاص، در مطالعه حاضر، روند پیشرفت فناوری با هدف کاهش استفاده از عناصر خاکی کمیاب نیز تخمین زده و با حالت مبنا مقایسه می‌شود.

پایدار<sup>۱</sup> (SDS) و سناریوی سیاست‌گذاری‌های دولتی<sup>۲</sup> (STEPS) (International Energy Agency, 2021). مبنای سناریوی اول (SDS) توافق کنفرانس آب‌وهوایی پاریس (COP21) است و مسیری را مشخص می‌کند که اهداف کنفرانس مذکور برآورده شود و، هم‌زمان با بهبود کیفیت هوا، امکان دسترسی به انرژی در سرتاسر جهان فراهم شود. گفتنی است که نگرانی‌ها در افزایش میانگین دمای کره زمین به زیر ۲ درجه سلسیوس (نسبت به دوران قبل از صنعتی شدن) هدف اصلی کنفرانس پاریس COP21 بود که در ۲۰۱۵ برگزار شد. در این خصوص، کشورها و شرکت‌های بزرگ اهدافی را برای گذار به دهه‌های آتی (عمدتاً تا ۲۰۵۰) در نظر گرفته‌اند. برای نمونه، کشور هند اضافه شدن ۲۰۰ گیگاوات ظرفیت نصب‌شده انرژی بادی را تا ۲۰۳۲ برنامه‌ریزی کرده است (Verma et al., 2022).

سناریوی SDS وابسته به عملکرد کشورها/ شرکت‌ها و برنامه‌های اعلامی آن‌ها است. به‌منظور نیل به برنامه‌های تدوین‌شده، منابع تجدیدپذیر (مانند انرژی خورشیدی، انرژی بادی و زیست‌توده) نقش بسیار مهمی دارند و حجم وسیعی از آن‌ها می‌بایست به کار گرفته شود.

برخلاف سناریوی اول، سناریوی دوم (STEPS) برمبنای سیاست‌ها و تصمیم‌گیری‌های فعلی و عملکرد دولت‌ها و روند کنونی پیشرفت آن‌ها است. در این سناریو، برنامه دولت‌ها و ارگان‌های مرتبط پایش می‌شود و، بر اساس آن، پیش‌بینی مربوط به هریک از صنایع‌های موردنظر (مانند انرژی بادی) در سالیان پیش‌رو انجام می‌پذیرد.

به زبانی ساده می‌توان گفت که پیش‌بینی‌های حاصل از هر دو سناریو تعیین می‌کند که وضعیت صنعت مورد بررسی در دهه‌های آتی چگونه است. همچنین، مقایسه نتایج حاصل از این دو سناریو نقش مهمی در تعیین احتمالات پیش‌رو دارد.

ضعف در تدوین مناسب برنامه، نبود ثبات سیاسی، منازعات بین‌المللی، عدم پایداری به سیاست‌های دولت‌های گذشته و همچنین محدودیت‌های مالی و تأمین بودجه لازم

<sup>1</sup> Sustainable Development Scenario (SDS)

<sup>2</sup> Stated Policies Scenario (STEPS)

<sup>3</sup> Base-case

### ۳- طبقه بندی توربین ها

رشد صنعت توربین های بادی فراساحلی در کنار توسعه توربین های بادی ساحلی (به پشتوانه بهبود فناوری و کاهش هزینه های مالی) سبب شده است که استفاده از انرژی بادی در هر دو سناریوی STEPS و SDS در مناطق گوناگون جهان روبه رشد باشد (شکل ۱). بر این اساس، تأمین مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب مورد نیاز صنعت انرژی بادی اهمیت بسزایی دارد. مقدار مواد معدنی مورد استفاده در توربین ها به اندازه و نوع توربین بستگی دارد.

توربین های بادی، براساس سیستم انتقال قدرت و همچنین نوع ژنراتور به کاررفته در آنها، در چهار گروه زیر قرار می گیرند، به گونه ای که دو گروه اول از سیستم انتقال قدرت (GB) بهره می برند، در حالی که دو گروه آخر فاقد این سیستم هستند و به صورت محرک مستقیم (DD) هستند. شایان ذکر است که، به کمک سیستم انتقال قدرت، سرعت دورانی محور ژنراتور بالا می رود و امکان تحریک ژنراتور به وجود می آید.

- ژنراتور القایی با تغذیه مضاعف با جعبه دنده (GB-DFIG)؛
- ژنراتور سنکرون مغناطیس دائم با جعبه دنده (GB-PMSG)؛
- ژنراتور سنکرون مغناطیس دائم محرک مستقیم (DD-PMSG)؛
- ژنراتور سنکرون تحریک الکتریکی محرک مستقیم (DD-EESG).

از آنجاکه توان خروجی با افزایش ارتفاع برج توربین و طول پرها افزایش می یابد، فناوری مبتنی بر ژنراتورهای سنکرون مغناطیس دائم (PMSG)، به دلیل پیکره بندی سبک تر و کارآمدتر، بیشتر مورد توجه و استقبال قرار می گیرد. انتظار می رود این فناوری (PMSG) حدود ۹۵ درصد از سهم بازار توربین های فراساحلی و ۴۰ درصد از سهم بازار توربین های ساحلی را در ۲۰۴۰ به خود اختصاص دهد (International Energy Agency, 2021).

در حال حاضر، بیش از ۷۰ درصد از سهم بازار جهانی به توربین های بادی ساحلی GB-DFIGs تعلق دارد، در حالی که توربین های DD-PMSG در پروژه های فراساحلی انتخاب اصلی هستند و حدود ۶۰ درصد از سهم بازار جهانی را به خود اختصاص داده اند. گفتنی است که سهم بازار توربین های بادی

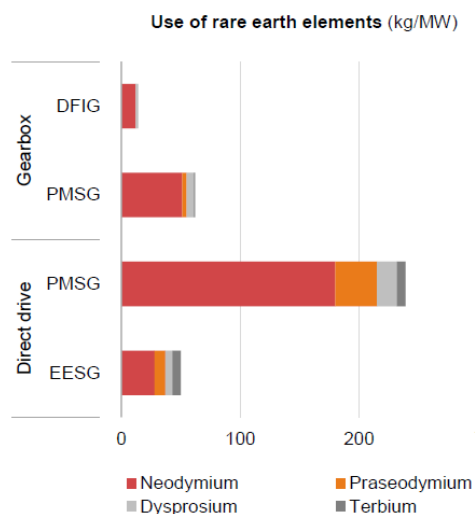
ساحلی DD-PMSGs از ۱۰ درصد در ۲۰۱۰ به ۲۰ درصد در ۲۰۲۰ افزایش یافته است (International Energy Agency, 2021). به منظور داشتن توربین های بزرگ تر و بلندتر در سایت های فراساحلی، توربین های DD-PMSG به دلیل سبک بودن و کارایی بالا و هزینه نگهداری پایین تر استفاده می شوند. در توربین ها با ژنراتور سنکرون مغناطیس دائم - محرک مستقیم (DD-PMSGs) در مقایسه با توربین های با ژنراتور سنکرون مغناطیس دائم - با جعبه دنده (GB-PMSGs)، علاوه بر کوچک و سبک بودن و کارایی بالا، از عناصر خاکی کمیاب بیشتری استفاده می شود. شایان ذکر است که افزایش اندازه توربین به کاهش مقدار مصرف مواد برای برخی از مواد مورد استفاده در انرژی بادی کمک می کند. برای مثال، به ازای هر کیلوگرم بر مگاوات، یک توربین بادی ۳/۵ مگاواتی حدوداً ۱۵ درصد بتن، ۵۰ درصد فایبرگلاس، ۵۰ درصد مس و ۶۰ درصد آلومینیم کمتر از یک توربین بادی با ظرفیت ۲ مگاوات دارد (Elia et al., 2020).

در ادامه، به بررسی مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب مورد استفاده در انواع ژنراتورها پرداخته می شود.

### ۴- بررسی اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی

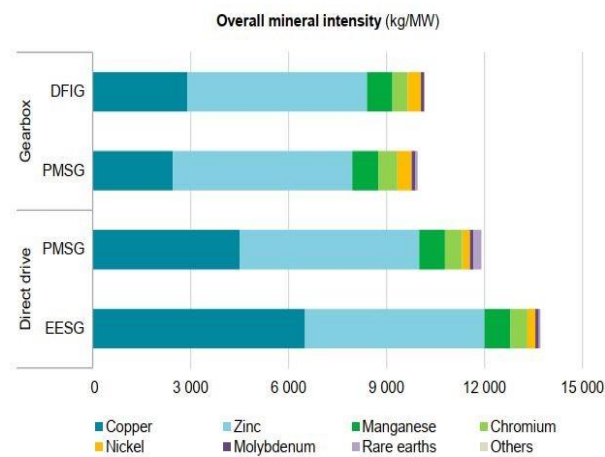
شکل ۲ مواد معدنی مورد نیاز در صنعت انرژی بادی شامل مس، روی، منگنز، کروم، نیکل و مولیبدن را نشان می دهد. مشاهده می شود که نیاز به مواد معدنی (مانند مس، روی و نیکل) مورد استفاده در انرژی بادی به نوع توربین بادی بستگی دارد. نکته قابل توجه سهم چشمگیر دو فلز روی و مس است. این دو فلز در کنار آهن و آلومینیم چهار فلز پرکاربرد دنیا هستند. از فلز روی به میزان یکسان در انواع توربین ها به عنوان پوشش محافظ در برابر خوردگی بهره گرفته می شود. همچنین، فلز مس در پروژه های توربین بادی فراساحلی دو برابر بیشتر از توربین بادی ساحلی استفاده می شود که دلیل آن استفاده از آن در کابل ها و کلکتورهای زیردریایی است.

داده شده است، در توربین‌هایی با ژنراتور سنکرون مغناطیس دائم (PMSGs)، مواد نئودیمیم و دیسپروزیوم استفاده می‌شوند.



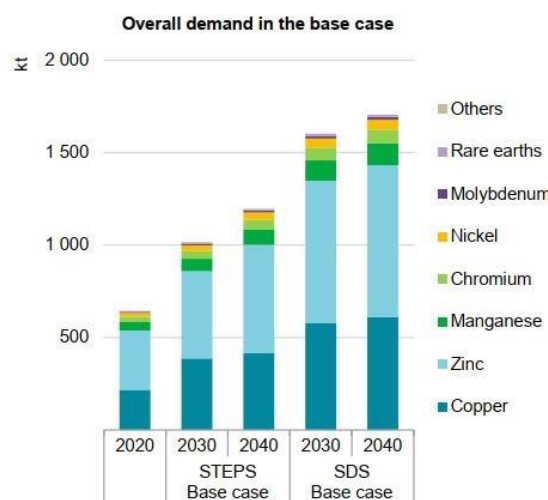
شکل ۳. میزان عناصر خاکی کمیاب مورد نیاز (kg/MW) برحسب نوع ژنراتور توربین (IEA, 2020c)

افزایش تقاضا برای عناصر خاکی کمیاب به‌منظور بهره‌گیری در صنعت انرژی بادی و همچنین دیگر فناوری‌های پاک (مانند خودروهای الکتریکی) همراه با نگرانی‌هایی درباره قیمت و رویدادهای ژئوپلیتیکی است. در واقع، گسترش بازار برای توربین‌ها با آهنربا (مغناطیس) دائم، به‌خصوص در پروژه‌های توربین فراساحلی، باعث افزایش تقاضا برای عناصر خاکی کمیاب در دهه‌های آینده خواهد شد. این موضوع پژوهشگران را ترغیب می‌کند که به‌سمت فناوری‌هایی با مصرف کمتر عناصر خاکی کمیاب (مانند فناوری‌های بدون آهنربا و پروژه‌های هیبریدی با جعبه‌دنده و مغناطیس کوچک‌تر) روی آورند. برای نمونه، در پروژه‌های ساحلی (خشکی) از توربین‌های DD-EESGs و در پروژه‌های فراساحلی (دریایی) از توربین‌های DD-PMSGs استفاده می‌شود. شایان ذکر است که تنها بخشی از سهم بازار به توربین‌های DD-EESGs، که از عناصر خاکی کمیاب کمتری استفاده می‌کنند، اختصاص می‌یابد. با این حال، با توجه به تناسب فنی توربین‌های DD (توربین‌های محرک مستقیم) در توربین‌های فراساحلی و تلاش‌های گسترده صنعت برای کاهش مصرف عناصر خاکی کمیاب در توربین‌های DD، تغییر چشمگیری در توربین‌های GB (توربین‌های با جعبه‌دنده) وجود نخواهد داشت.



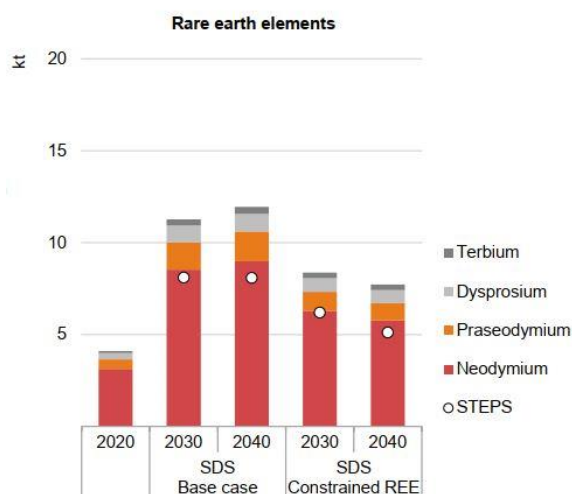
شکل ۱. مواد معدنی مورد نیاز (kg/MW) برحسب نوع توربین (IEA, 2020c)

شکل ۳ تقاضا برای مواد معدنی مورد اشاره را در «حالت مبنا» (که پیش‌تر اشاره شد) برای دو سناریوی معرفی شده (SDS و STEPS) در سال‌های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقادیر متناظر برای سناریوی SDS از سناریوی STEPS بیشتر است.



شکل ۲. تقاضا برای مواد معدنی مورد نیاز در صنعت انرژی بادی در سال‌های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ برای دو سناریوی SDS و STEPS (IEA, 2020c)

شکل ۴ عناصر خاکی کمیاب مورد نیاز در صنعت انرژی بادی شامل نئودیمیم، پرازئودیمیم، دیسپروزیوم و تربیوم را برحسب نوع توربین (معرفی شده در بخش ۲) نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که عنصر نئودیمیم سهم قابل توجهی در مقایسه با سایر عناصر معرفی شده دارد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان



شکل ۵. تقاضا برای عناصر کمیاب خاکی مورد نیاز در صنعت

انرژی بادی در سال های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ برای سناریوی SDS (IEA, 2020c)

### ۵- نتیجه گیری

انرژی بادی مسئولیت مهمی در گذار انرژی از منابع فسیلی به انرژی های تجدیدپذیر بر عهده دارد. مطالعه حاضر به بررسی نقش و اهمیت مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب در صنعت انرژی بادی پرداخت. به این منظور، از مطالعات انجام شده بهره گرفته شد و به کمک دو سناریوی تعریف شده توسط آژانس بین المللی انرژی به پیش بینی مقدار مواد مورد نیاز برای سال های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ پرداخته شد. توربین های بادی بر اساس سیستم انتقال قدرت و همچنین نوع ژنراتور به کاررفته در دو بخش مجهز به سیستم انتقال قدرت و همچنین به صورت محرک مستقیم تقسیم بندی می شوند. علاوه بر دو بخش مذکور، مقدار مواد مورد اشاره (مواد معدنی و عناصر خاکی کمیاب) به اندازه توربین بستگی دارد. بررسی انجام شده نشان می دهد مواد معدنی مس، روی، منگنز، کروم، نیکل و مولیبدن از مواد اصلی مورد نیاز در صنعت انرژی بادی هستند، به گونه ای که سهم دو فلز روی و مس در مقایسه با دیگر مواد قابل توجه است. در زمینه عناصر خاکی کمیاب، مواد نئودیمیم، پرازئودیمیم، دیسپروزیوم و تربیوم اهمیت چشمگیری دارند، به گونه ای که نقش نئودیمیم در مقایسه با سایر عناصر معرفی شده بیشتر است. به منظور تأمین ایمن مواد و جلوگیری از تنش های بین کشورها در سال های آتی، بازیافت مواد مورد اشاره بسیار حائز اهمیت است و انتظار

اهمیت این موضوع به میزانی است که باید حالت تأمین محدود عناصر خاکی کمیاب<sup>۱</sup> (با توجه به پیشرفت فناوری در سال های آینده) نیز در کنار دو سناریوی معرفی شده مطالعه شود. پیش بینی می شود با افزایش تقاضا برای انرژی های تجدیدپذیر به ویژه انرژی بادی مواد نئودیمیم و دیسپروزیوم نقشی حیاتی در صنعت انرژی بادی ایفا کنند (Elishkaki & Graedel, 2014; Van Nielen et al., 2023). در این خصوص، تغییر استراتژی با هدف کاهش مصرف این نوع مواد در گذار انرژی بسیار حائز اهمیت است و از اولویت های این صنعت به شمار می رود (Barteková, 2016; Pavel et al., 2017; Golroudbary et al., 2022). در شکل ۵، تقاضا برای عناصر کمیاب خاکی مورد نیاز در صنعت انرژی بادی در سال های ۲۰۳۰ و ۲۰۴۰ برای سناریوی SDS آورده شده است. بسته به نوع فناوری به کاررفته در توربین های بادی، تقاضا برای عناصر خاکی کمیاب، تا سال ۲۰۴۰، چهار برابر می شود. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در این حالت (Constrained REE)، تقاضا برای نئودیمیم در سناریوی توسعه پایدار (SDS) حدود ۴۰ درصد در سال ۲۰۴۰ در مقایسه با مورد پایه کاهش یافته است. همچنین، مقدار متناظر برای پرازئودیمیم و دیسپروزیوم به ترتیب ۱۵ و ۳۲ درصد در مقایسه با مورد پایه در سال ۲۰۴۰ کمتر شده است. گزینه دیگر، برای کاهش مصرف عناصر خاکی کمیاب در آهنربای دائم، استفاده از ابرسانا با دمای بالا (HTS) است. این کار باعث کاهش اساسی در اندازه و حجم می شود و به چگالی جریان زیادی دست می یابد. این فناوری در حال حاضر در مرحله تحقیق و توسعه است و چندین نمونه اولیه طراحی شده و تنها یک توربین در مقیاس صنعتی ۳ مگاوات توسعه یافته است. علی رغم نتایج امیدوارکننده، مزارع بادی با ابرساناهای دما بالا (HTS) در رقابت با فناوری های بادی موجود فاصله زیادی دارند و انتظار نمی رود که در دهه های آتی سهم مهمی داشته باشند (International Energy Agency, 2021).

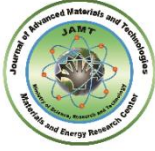
<sup>1</sup> Constrained REE Supply

15. Van Nielen, S. S., Sprecher, B., Verhagen, T. J., & Kleijn, R. (2023). Towards neodymium recycling: Analysis of the Availability and Recyclability of European Waste Flows. *Journal of Cleaner Production*, 394, 136252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136252>
16. Verma, S., Paul, A. R., & Haque, N. (2022). Assessment of Materials and Rare Earth Metals Demand for Sustainable Wind Energy Growth in India. *Minerals*, 12(5), 647. <https://doi.org/10.3390/min12050647>
17. Wang, S., Hausfather, Z., Davis, S., Lloyd, J., Olson, E. B., Liebermann, L., Núñez-Mujica, G. D., & McBride, J. (2023). Future Demand for Electricity Generation Materials Under Different Climate Mitigation Scenarios. *Joule*, 7(2), 309-332. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.01.001>

می‌رود صنعت بازیافت این مواد رشد قابل توجهی داشته باشد. به‌طور خاص، برگشت این مواد به ابتدای زنجیره تولید صنعت انرژی بادی نوید اقتصاد چرخشی را می‌دهد. علاوه بر این، تحقیق درباره موضوعات کلیدی مانند کاهش نیاز به مواد حیاتی مورد اشاره، ارتقای فناوری‌های مرتبط و همچنین کاهش هزینه‌های مربوط به استخراج و استحصال این مواد اهمیت بسیاری دارد.

## مراجع

1. Barteková, E. (2016). The role of rare earth supply risk in low-carbon technology innovation. In *Rare Earths Industry* (pp. 153-169). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00010-3>
2. Bobba, S. Carrara, S., Huisman, J., Mathieux, F., & Pavel, C. (2020). Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU. A Foresight Study. <https://iris.polito.it/handle/11583/2974405>
3. Carrara, S., Alves Dias, P., Plazzotta, B., & Pavel, C. (2020). Raw Materials Demand for Wind and Solar PV Technologies in the Transition Towards a Decarbonised Energy System. *Publications Office of the European Union, Luxembourg*. <https://doi.org/10.2760/160859>
4. Elia, A., Taylor, M., Gallachóir, B. Ó., & Rogan, F. (2020). Wind Turbine Cost Reduction: A Detailed Bottomup Analysis of Innovation Drivers. *Energy Policy*, 147, 111912. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111912>
5. Elshkaki, A., & Graedel, T. E. (2014). Dysprosium, the Balance Problem, and Wind Power Technology. *Applied Energy* 136, 548-559. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.064>
6. Golroudbary, S. R., Makarava, I., Kraslawski, A., & Repo, E. (2022). Global Environmental Cost of Using Rare Earth Elements in Green Energy Technologies. *Science of The Total Environment*, 832, 155022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155022>
7. IEA (2020c). World Energy Outlook 2020. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>
8. International Energy Agency (2021). The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions. Retrieved from <https://www.iea.org>
9. IRENA (International Renewable Energy Agency) (2019). Renewable Power Generation Costs in 2018. <https://www.irena.org/publications/2019/May/Renewable-power-generation-costs-in-2018>
10. Kamran, M., Raugei, M., & Hutchinson, A. (2023). Critical Elements for a Successful Energy Transition: A Systematic Review. *Renewable and Sustainable Energy Transition*, 100068. <https://doi.org/10.1016/j.rset.2023.100068>
11. Manberger, A., & Stenqvist, B. (2018). Global Metal Flows in the Renewable Energy Transition: Exploring the Effects of Substitutes, Technological Mix and Development. *Energy Policy*, 119, 226-241. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.04.056>
12. Pales, A. F., & Bennett, S. (2020). Energy technology perspectives 2020. Tech. Rep.). International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2020>
13. Pavel, C. C., Lacal-Arántegui, R., Marmier, A., Schüler, D., Tzimas, E., Buchert, M., Jenseit, W., & Blagoeva, D. (2017). Substitution Strategies for Reducing the Use of Rare Earths in Wind Turbines. *Resources Policy*, 52, 349-357. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.04.010>
14. Savvidou, G., & Johnsson, F. (2023). Material Requirements, Circularity Potential and Embodied Emissions Associated with Wind Energy. *Sustainable Production and Consumption*, 40, 471-487. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.012>



## Original Research Article - Extended Abstract

## Electrochemical Deposition of Nanostructured Nickel Molybdate on Nickel Foam as a Supercapacitor Electrode

Mahdi Kazazi <sup>1\*</sup>, Akram Ganji Ghelyji <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Malayer, Malayer, Hamedan, Iran.

<sup>2</sup> Master, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Malayer, Malayer, Hamedan, Iran.

\*Corresponding Author's Email: [m\\_kazazi@malayeru.ac.ir](mailto:m_kazazi@malayeru.ac.ir); [mahdi.kazazi@gmail.com](mailto:mahdi.kazazi@gmail.com) (Mahdi Kazazi)

### Paper History:

Received: 2024-03-06

Revised: 2024-04-27

Accepted: 2024-08-03

### Keywords:

Supercapacitor,  
Binder Free Electrode,  
Nickel Molybdate,  
Electrochemical Deposition

**Abstract:** Nanostructured nickel molybdate (NiMoO<sub>4</sub>), used as a supercapacitor electroactive material, was grown through a two-step process including cathodic galvanostatic electrochemical deposition on a nickel foam (NF) current collector followed by calcination heat treatment. The structure and surface morphology of the resulting nickel molybdate electrode were evaluated using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption and desorption measurements, and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Additionally, the supercapacitor performance of the nickel molybdate electrode was investigated using Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge (GCD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and cycle stability measurements. In summary, the prepared binder-free nickel molybdate electrode demonstrated good electrochemical performance, including a high specific capacitance of 676 F g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A g<sup>-1</sup>, high rate capability (45% capacity retention with a 10-fold increase in the discharge current rate), and excellent cyclic stability (89.1% capacity retention after 2000 cycles at 5 A g<sup>-1</sup>).



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_202384.html](https://www.jamt.ir/article_202384.html)

## 1. INTRODUCTION

Based on the energy storage mechanism, supercapacitors can be classified into two different categories: (1) Electrochemical Double Layer capacitors (EDCL) and (2) Pseudocapacitors. Hybrid systems that combine faradic and non-faradic processes for charge storage have been notably developed. In EDCLs, the electrostatic charge accumulation and release mechanisms are formed based on nanoscale charge separation at the interface between the electrode and electrolyte. Pseudo-capacitors, or redox supercapacitors, however, have a Faradaic charge storage mechanism based on fast and reversible electrochemical surface reactions (Faryabi & Kazazi, 2019).

While double layer supercapacitors use carbon materials with a high specific surface area as the active materials, pseudo-capacitors use conductive polymers such as polyaniline, polypyrrole, polythiophene or metal oxides such as NiO, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, etc. as the electroactive materials (Jiang et al., 2018).

According to the reports, binary metal oxides exhibited better electrochemical performance than single metal oxides due to the synergistic effect and combined capacitance contribution of their individual components. Among the binary metal oxides, nanostructured nickel molybdate (NiMoO<sub>4</sub>) has attracted extensive research attention during the last decade for its wide applications in the fields of energy storage, energy conversion, and catalysis (Peng et al.,

## 2015).

In the current research, an efficient method was employed to produce binder-free nickel molybdate electrode that incorporates the electrochemical deposition of active materials on the surface of the nickel foam current collector, followed by subsequent heat treatment. The obtained electrode was meticulously evaluated in terms of its structure, morphology, and energy storage properties.

## 2. MATERIALS AND METHODS

The galvanostatic cathodic electrochemical deposition in two-electrode cell was used to prepare nickel molybdate electrode. The electrolyte composition was an aqueous solution with the concentration of 0.1 M ammonium acetate, 0.1 M ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), 0.1 M sodium molybdate, and 0.1 M nickel nitrate at 80 °C. The initial pH of the prepared solution was about 4.5, which increased to 8 by adding some ammonia solution. After preparing the electrolyte, the galvanostatic deposition process was employed using acid-washed nickel foam as the cathode (negative electrode) and a sheet with a high area of 316L stainless steel as the anode (positive electrode). The used current density was measured as 20 mA/cm<sup>2</sup>. Finally, the prepared electrode was calcined at 450 °C for 3 hours to obtain the NiMoO<sub>4</sub> electrode.

The structural and chemical characterization of the prepared electrode was conducted using XRD and FTIR,

Please cite this article as: Kazazi, M. & Ganji Ghelyji, A. (2024) Electrochemical deposition of nanostructured nickel molybdate on nickel foam as a supercapacitor electrode, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 13, No. 2, 10-21. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>.

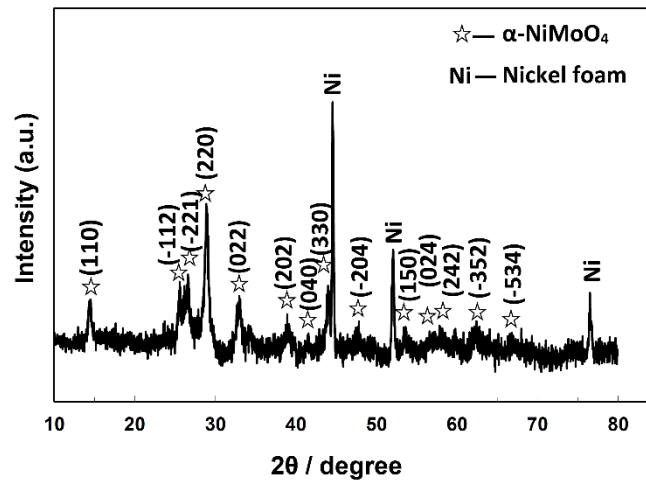
2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

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



respectively. The specific surface area and total pore volume of the electrode material were measured using nitrogen adsorption/desorption based on Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The surface morphology of the as-prepared electrode was evaluated by FESEM. Further, the supercapacitive performance of the prepared electrode was evaluated in a three-electrode cell containing 2M KOH aqueous electrolyte using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, and cycle stability measurements.

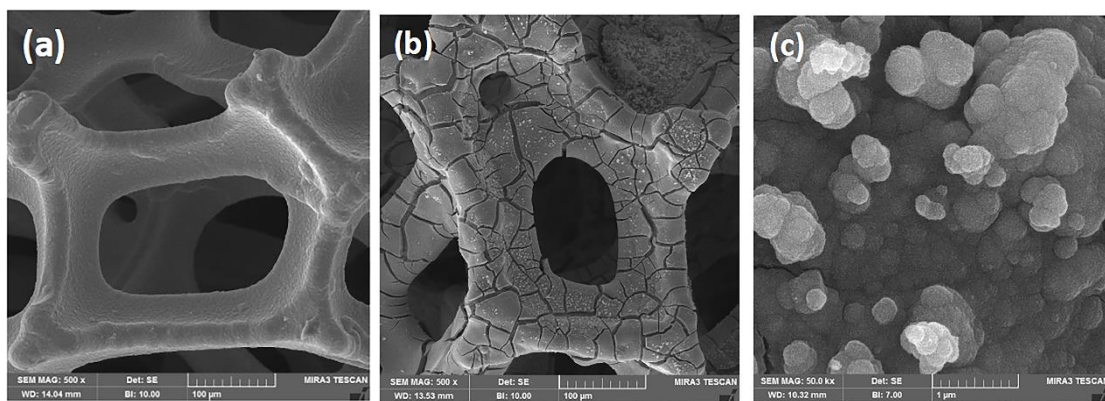
### 3. RESULTS AND DISCUSSION



**Figure 1.** XRD patterns of the bare nickel foam and nickel molybdate electrode.

FESEM images of pure nickel foam and nickel molybdate electrode at different magnifications are shown in Figure 2. The nickel foam is characterized by a regular porous structure, facilitating the easy penetration of electrolyte ions into the electrode structure. The low magnification FESEM image of the prepared electrode reveals a uniform coating of nickel

molybdate has been obtained. At higher magnifications, the pure nickel molybdate coating consists of spheres composed of very small nano-particles. These tiny particles provide a high specific surface area, facilitating electrochemical reactions.



**Figure 2.** FESEM images of the (a) bare nickel foam and (b,c) NiMoO<sub>4</sub> electrode.

### 3.2. Electrochemical performance of nickel hydroxide electrode

Fig. 3(a) shows the Cyclic Voltammetry (CV) curve of the nickel molybdate electrode at a different scanning rate of 10 mV s<sup>-1</sup>. As observed, the CV curve displays oxidation and reduction peaks attributed to faradic oxidation-reduction (redox) reactions, indicating a pseudocapacitive mechanism. These strong redox peaks

are attributed to the reversible faradic reaction of Ni(II)/Ni(III) conversion. The faradic reactions of the nickel molybdate active material in alkaline electrolytes are as follows [\(Wu et al., 2015\)](#):

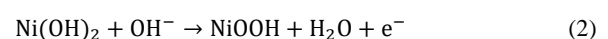
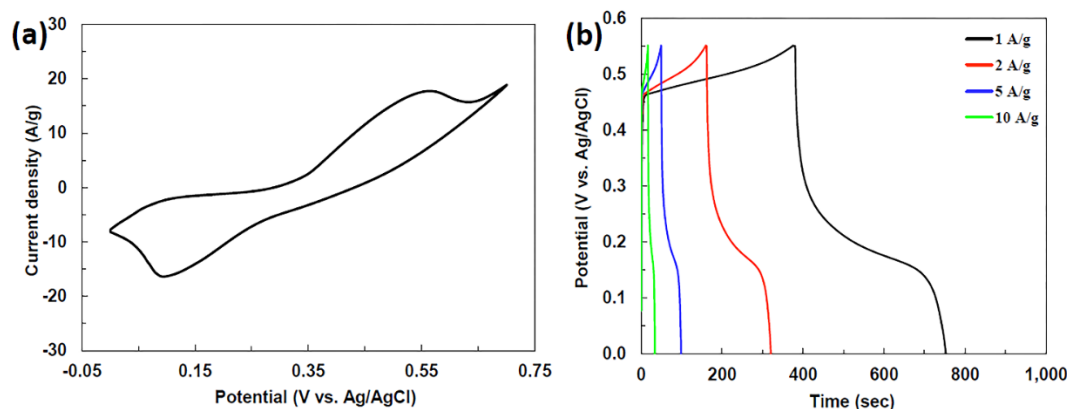


Fig. 3(b) shows the Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) curves of NiMoO<sub>4</sub> electrode at different current densities ranging from 1 to 10 A g<sup>-1</sup>. The curves exhibit a stable voltage plateau in both charging and discharging processes, corresponding to Ni(II)/Ni(III) faradic conversion. These stable voltage regions in the charge-discharge curves are characteristics of the pseudo-

capacitive behavior of the electrodes. Based on the obtained results, the prepared nickel molybdate electrode has a capacitance of 676 F g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A g<sup>-1</sup>. Additionally, an acceptable capacity retention of 45% was achieved with a 10-fold increase in the current density.



**Figure 3.** (a) CV curve of the NiMoO<sub>4</sub> electrode at 10 mV s<sup>-1</sup>; (b) GCD curves of the NiMoO<sub>4</sub> electrode at various current rates.

#### 4. CONCLUSION

In the present study, the binder-free nickel molybdate electrode was prepared with a relatively simple and efficient two-step process, which included electrochemical deposition of nickel molybdate nanoparticles and subsequent calcination heat treatment. The electrode was then evaluated in terms of its structure, morphology, and supercapacitance. The results indicated the successful deposition of nickel molybdate with nanometer-sized and high specific surface area, making it suitable for supercapacitor applications. The prepared electrode was characterized by a high specific capacity of 676 F g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A g<sup>-1</sup>, high rate capability (45% capacitance retention with a 10-fold increase in the discharge current), and excellent cyclic stability (89.1% capacitance retention after 2000 cycles at 5 A g<sup>-1</sup>).

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully appreciate Mr. Seyyed Mostafa Mirshahvalad at the central laboratory of Malayer University.

#### REFERENCES

- Faryabi, M., Kazazi, M., (2019). Electrochemical Deposition of Manganese Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Graphite Substrate for Supercapacitor Application, *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, 13-20 (In Persian). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>.
- Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeb, M., Gogotsi, Y., Alshareef, H.N., (2018). All pseudocapacitive MXene-RuO<sub>2</sub> asymmetric supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, 1703043. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703043>.
- Peng, S., Li, L., Wu, H.B., Madhavi, S., Lou, X.W. (2015). Controlled growth of NiMoO<sub>4</sub> nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, 1401172. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>.
- Jothi, T.R., Shanthi, K. (2015). Synthesis and Characterization of α-NiMoO<sub>4</sub> Nanorods for Supercapacitor Application”, *Chemistry – A European Journal*, Vol. 2015, 3694-3699. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500410>.
- Wu, M.S., Lyu, L.J., Syu, J.H. (2015). Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, Vol. 297, (2015), 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>.



مقاله کامل پژوهشی

## رسوب نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات نانوساختار بر روی فوم نیکل به عنوان الکتروُد ابرخازنی

مهدی کزازی<sup>۱\*</sup>، اکرم گنجی قلیجی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

<sup>۲</sup>کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۲/۱۶

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۰۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۵/۱۳

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

الکتروُد بدون چسب،

نیکل مولیبدات،

رسوب نشانی الکتروشیمیایی

**چکیده** نیکل مولیبدات نانوساختار به عنوان یک ماده الکتروفعال ابرخازنی با استفاده از فرایندی دومرحله‌ای شامل رسوب نشانی الکتروشیمیایی جریان ثابت کاتدی و عملیات حرارتی کلسیناسیون بر روی جمع کننده‌ی جریان فوم نیکل رشد داده شد. ساختار و ریخت شناسی سطحی الکتروُد تهیه شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ارزیابی شد. همچنین، عملکرد ابرخازنی الکتروُد تهیه شده با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، شارژ - تخلیه جریان ثابت (GCD)، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و چرخه پذیری بررسی شد. به طور خلاصه، الکتروُد نیکل مولیبدات بدون چسب تهیه شده عملکرد الکتروشیمیایی خوبی را نشان داد که شامل ظرفیت ویژه بالای  $676 \text{ F g}^{-1}$  در چگالی جریان  $1 \text{ A g}^{-1}$ ، قابلیت جریان دهی بالا (۴۵ درصد ابقای ظرفیت با افزایش ۱۰ برابری در جریان تخلیه) و پایداری چرخه‌ای عالی (۸۹/۱ درصد حفظ ظرفیت خازنی پس از ۲۰۰۰ چرخه در  $5 \text{ A g}^{-1}$ ) است.



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_202384.html](https://www.jamt.ir/article_202384.html)

### ۱- مقدمه

تقاضای انرژی و نیرو به دلیل توسعه سریع جهان سال به سال در حال افزایش است. یکی از چالش‌های اصلی این قرن ذخیره انرژی است. بنابراین، مهم است که سیستم‌های جدید ذخیره سازی انرژی سازگار با محیط زیست و کم هزینه در پاسخ به نگرانی‌های بوم شناختی جامعه مدرن پدید آیند. فناوری ذخیره سازی انرژی را می توان در دو دسته ذخیره سازی فیزیکی و ذخیره سازی شیمیایی طبقه بندی کرد. روش های اصلی ذخیره سازی فیزیکی ذخیره سازی پمپی، ذخیره سازی انرژی هوای فشرده و ذخیره سازی انرژی چرخ طیار است. ذخیره سازی انرژی شیمیایی عمدتاً به باتری هایی مانند باتری های اسیدی سرب و باتری های لیتیوم یونی اشاره دارد. علاوه بر باتری های سنتی، خازن های الکتروشیمیایی و پیل های سوختی نیز به دلیل

مزایایی مانند قابلیت شارژ سریع، عمر چرخه ی طولانی، عملکرد توان بالا و هزینه های نگهداری پایین کاربردی گسترده دارند (Kazazi, 2017; Zhao et al., 2021; Simon & Gogotsi, 2008; Faryabi & Kazazi, 2019).

بر اساس سازوکار ذخیره سازی انرژی، ابرخازن ها را می توان به دو دسته ی مختلف طبقه بندی کرد: (۱) خازن های لایه ی دوگانه ی الکتروشیمیایی (EDCL) و (۲) شبه خازن ها. علاوه بر این، سیستم های هیبریدی توسعه یافته اند تا فرایند فرادایک و غیر فرادایک را برای ذخیره ی بار ترکیب کنند. در EDCL ها، سازوکار تجمع و رهاسازی بار الکترواستاتیک بر اساس جداسازی بار در مقیاس نانو در فصل مشترک الکتروشیمیایی بین الکتروُد و الکترولیت شکل می گیرد. با توجه به اینکه سازوکار ذخیره سازی بار در EDCL ها فرایندی

اکسوانیون مولیبدن در بالاترین حالت اکسیداسیون آن، ۶، باشد، به‌عنوان مولیبدات شناخته می‌شود. از نظر صنعتی، ترکیبات مولیبدات به‌عنوان کاتالیزور، بازدارنده‌ی خوردگی، داروی تشعشعی، ابرخازن و بسیاری دیگر از مواد شیمیایی مهم در کاربردهای تخصصی مانند تثبیت نیتروژن و کالریمتری مشهور هستند (Nti et al., 2018; Li et al., 2019).

ظرفیت تئوری ویژه‌ی  $\text{NiMoO}_4$  خالص  $2500 \text{ F g}^{-1}$  است. با این حال، ظرفیت عملی  $\text{NiMoO}_4$  خالص، که از طریق آزمایش‌های الکتروشیمیایی به دست می‌آید، اغلب بسیار کمتر از مقدار نظری آن است و تا حد زیادی تابعی از ریزساختار مواد سنتز شده است (Chen et al., 2016).

$\text{NiMoO}_4$  عمدتاً در چهار شکل بلوری وجود دارد: در دمای پایین (کوچک‌تر از  $600^\circ\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس)،  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  (مونوکلینیک با ثابت‌های شبکه‌ی  $a = 0.005 \pm 10.469$ ،  $b = 0.005 \pm 9.516$ ،  $c = 0.005 \pm 7.143$  و گروه فضایی  $C2/m$ ؛ اتم‌های مولیبدن در مکان‌های هشت‌وجهی قرار گرفته‌اند) پایدار است. در دماهای بالاتر (بیش از  $600^\circ\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس)،  $\beta\text{-NiMoO}_4$  (ایزومورف با  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ ، اما اتم‌های مولیبدن در یک موقعیت شبکه‌ی چهاروجهی قرار دارند) به دست می‌آید.  $\text{NiMoO}_4\text{(II)}$  نوعی فشار بالا از ساختار نیکل مولیبدات با شبکه‌ی مونوکلینیک است. ثابت‌های شبکه‌ی این ساختار به صورت  $a = 0.005 \pm 4.65591$ ،  $b = 0.005 \pm 5.6808$ ،  $c = 4.91126 \pm 0.005 \text{ \AA}$  و گروه فضایی  $P2/c$  هستند. در برخی منابع، به نوعی نیکل مولیبدات به صورت  $\omega\text{-NiMoO}_4$  اشاره شده است. همچنین، شکلی هیدراته از ترکیب نیکل مولیبدات به صورت  $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  وجود دارد (ساختار تری‌کلینیک با ثابت‌های شبکه‌ی  $a = 6.7791 \pm 0.005$ ،  $b = 6.8900 \pm 0.005$ ،  $c = 9.2486 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ) (Peng et al., 2015).

نیکل مولیبدات به روش‌های بسیار متنوعی از جمله هیدروترمال، سل ژل، میکروویو، الکتروریسی و رسوب شیمیایی یا فیزیکی از فاز بخار تهیه شده است. با این حال، سنتز الکتروشیمیایی این ماده‌ی فعال به‌ندرت در دسترس است. گفتنی است که در روش‌های سنتزی که در نهایت پودر ماده‌ی فعال حاصل می‌شود پودر به‌دست‌آمده باید با یک چسب مانند پلی‌وینیل‌دن فلوراید (PVDF) ترکیب و بر روی جمع‌کننده‌ی جریان چسبانده شود. چسب‌های مورد استفاده اغلب عایق

غیرفارادایک است، هیچ واکنش شیمیایی / الکتروشیمیایی رخ نمی‌دهد و، در نتیجه‌ی اجرای چنین فرایندی، تورم مواد فعال، که در باتری‌های معمولی در هنگام شارژ و تخلیه ایجاد می‌شود، از بین می‌رود. این در حالی است که شبه‌خازن‌ها یا ابرخازن‌های اکسایش / احیا دارای سازوکار ذخیره‌ی بار فارادایی بر اساس واکنش‌های سطحی سریع و برگشت‌پذیر الکتروشیمیایی هستند. در مقایسه با ظرفیت EDLC‌ها، ظرفیت شبه‌خازن‌ها  $10$  تا  $100$  برابر بیشتر است؛ زیرا یون‌های الکتروولیت، به‌جای تشکیل لایه‌ای دوگانه روی سطح الکتروود، در ماده‌ی الکتروود نفوذ می‌کنند. از سوی دیگر، عملکرد توان شبه‌خازن‌ها معمولاً کمتر از EDCL‌ها است؛ زیرا شامل فرایندهای فارادایی کندتر است (Jeanmairet et al., 2022; Xu et al., 2022; Shao et al., 2020).

درحالی‌که مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه‌ی دوگانه شامل انواع مواد کربنی با مساحت سطح ویژه‌ی بالا هستند، شبه‌خازن‌ها از پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن یا اکسیدهای فلزی نظیر  $\text{NiO}$ ،  $\text{MnO}_2$ ،  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و  $\text{MoO}_3$  به‌عنوان ماده‌ی الکتروفعال بهره می‌برند. برای اینکه اکسیدهای فلزی حداکثر عملکرد را به‌عنوان الکتروودهای ابرخازن ارائه دهند، باید الزامات خاصی داشته باشند که شامل موارد زیر است (Yin et al., 2019; Xiong et al., 2015; Jiang et al., 2018):

۱. هدایت بالا؛

۲. حالت‌های اکسیداسیون متغیر در پنجره‌ی پتانسیل انتخابی؛

۳. ساختار متخلخل برای نفوذ راحت‌تر یون‌های الکتروولیت.

در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزی دوتایی مانند  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ،  $\text{MnMoO}_4$ ،  $\text{CoMoO}_4$ ،  $\text{NiMoO}_4$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  و  $\text{FeMoO}_4$  و  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$  به‌عنوان مواد الکتروودی برای ابرخازن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. گزارش شده است که اکسیدهای فلزی دوتایی می‌توانند عملکرد الکتروشیمیایی بهتری از اکسیدهای فلزی واحد به‌دلیل اثر هم‌افزایی و سهم خازنی ترکیبی اجزای جداگانه‌شان از خود نشان دهند. از بین اکسیدهای فلزی دوتایی، نیکل مولیبدات نانو ساختار ( $\text{NiMoO}_4$ ) در طول دهه‌ی گذشته توجه تحقیقاتی گسترده‌ای را برای استفاده در عرصه‌ی ذخیره‌ی انرژی، تبدیل انرژی و کاتالیزور به خود جلب کرده است.  $\text{Ni}^{2+}$  کاتیون موجود در ترکیب یونی  $\text{NiMoO}_4$  و یون مولیبدات ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) آنیون است. هر ماده‌ای که دارای

درجه‌ی سلسیوس انجام شد. چگالی جریان پوشش‌دهی نهایی مورد استفاده  $20 \text{ mA/cm}^2$  بود. فاصله‌ی آند و کاتد در کلیه‌ی آزمایش‌های ثابت نگه داشته شدند که حدود ۳ سانتی‌متر بود. همچنین، در حین فرایند پوشش‌دهی، حمام الکترولیت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد که این کار برای یکنواخت باقی ماندن دما و غلظت حمام در سطح الکترودها و حذف پلاریزاسیون غلظتی انجام می‌شد. پس از اتمام مرحله‌ی پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، الکترودها فوم نیکل از درون محلول خارج و آب مقطر شست‌وشو داده شد و سپس در درون آن خشک شد. در نهایت، الکترودها تهیه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد تا الکترودها  $\text{NiMoO}_4$  حاصل شود.

## ۲-۲- مشخصه‌یابی الکترودهای نیکل مولیبدات

بررسی ساختار بلوری و تعیین فاز پوشش به دست آمده با استفاده از پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRD)، مدل Unisantis XMD-300) و با زاویه‌ی روبشی  $2\theta$  از  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه انجام شد. ساختار شیمیایی ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۴</sup> (FTIR) ساخت شرکت BRUKER بررسی شد. برای به دست آوردن مساحت سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل‌ها در ماده‌ی فعال پوشش داده شده، از آزمون جذب/وا جذب نیتروژن در دمای  $196^\circ\text{C}$  - درجه‌ی سلسیوس استفاده شد. همچنین، ریخت‌شناسی سطحی الکترودها تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۵</sup> (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU ارزیابی شد. از آنالیز عنصری (EDS) و نقشه‌ی آنالیز عنصری نیز برای بررسی عناصر موجود در ماده‌ی فعال و بررسی توزیع آن‌ها استفاده شد.

## ۲-۳- بررسی الکتروشیمیایی الکترودها

به منظور بررسی‌های الکتروشیمیایی و خواص ابرخازنی الکترودها تهیه شده از سیستم سه‌الکترودی و دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Autolab استفاده شد. آزمون‌های انجام شده شامل ولتامتری چرخه‌ای<sup>۶</sup> و شارژ - تخلیه<sup>۷</sup> جریان ثابت، طیف‌نگاری اмпدانس الکتروشیمیایی و آزمون

الکتروشیمیایی هستند و سبب افزایش مقاومت داخلی الکترودها می‌شوند (Peng et al., 2015; Borhani et al., 2016).

در تحقیق حاضر، از روشی کارآمد برای ساخت الکترودهای بدون چسب نیکل مولیبدات استفاده شده است که شامل رسوب الکتروشیمیایی ماده‌ی فعال بر سطح جمع‌کننده‌ی جریان فوم نیکل و عملیات حرارتی آن است. الکترودها به دست آمده از حیث ساختار، ریخت‌شناسی و خواص ذخیره‌سازی انرژی با دقت ارزیابی شد.

## ۲- روش تحقیق

همه‌ی مواد اولیه‌ی مورد استفاده دارای درجه‌ی آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان خریداری شده‌اند. همچنین، از آب دی‌سولفات به عنوان حلال در تمام مراحل آزمایش استفاده شده است.

## ۲-۱- رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات

قبل از فرایند لایه‌نشانی، جمع‌کننده‌ی جریان فوم نیکل، به منظور زدودن آلودگی‌ها و لایه‌ی اکسیدی، اسیدشویی شد. بدین منظور، فوم نیکل به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۶ مولار  $\text{HCl}$  غوطه‌ور شد و سپس با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد. در نهایت، زیرلایه‌ی مورد نظر در خشک‌کن<sup>۲</sup> خشک شد.

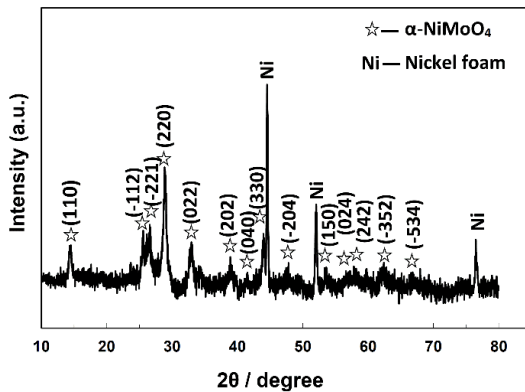
در این تحقیق، از روش رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی جریان ثابت کاتدی در سل دو الکترودی برای تهیه‌ی الکترودهای نیکل مولیبدات استفاده شده است. ترکیب الکترولیت نهایی مورد استفاده شامل محلول آبی با غلظت  $0.1$  مولار آمونیوم استات،  $0.1$  مولار اتیلن دی‌آمین تتراسیتیک اسید (EDTA)،  $0.1$  مولار مولیبدات سدیم و  $0.1$  مولار نیترات نیکل بود که این نمک‌ها به ترتیب در حجم  $100$  میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شدند. pH اولیه‌ی محلول تهیه شده حدود  $4/5$  بود که با افزودن مقداری آمونیوم به حدود ۸ افزایش یافت. پس از تهیه‌ی الکترولیت، فرایند لایه‌نشانی جریان ثابت با استفاده از فوم نیکل اسیدشویی شده به عنوان کاتد (قطب منفی) و یک ورق با مساحت بالا از فولاد زنگ‌نزن گرید ۳۱۶L به عنوان آند (قطب مثبت) با استفاده از محلول تهیه شده به عنوان الکترولیت در دمای  $80^\circ\text{C}$

1. Merck  
2. Oven  
3 X-ray diffraction  
4. Fourier-transform infrared spectroscopy  
5. Field emission scanning electron microscopy  
6. Cyclic voltammetry  
7. Galvanostatic charge/discharge

کوچک بلورک‌های نانوذرات نیکل مولیبدات است. شایان توجه است که، مطابق الگوی به‌دست‌آمده، پوشش حاصله مربوط به تک‌فاز  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  است که نشان می‌دهد ماده‌ی فعال سنتز شده در واقع فاز آلفای نیکل مولیبدات است (Jothi & Shanthi, 2015). به‌علاوه، اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی فعال سنتز شده با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شد (Parvizi & Kazazi, 2018):

$$d = (0.9 \times \lambda) / (w \times \cos \theta) \quad (2)$$

در این رابطه،  $d$  میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها است،  $\lambda$  طول موج  $\text{Cu K}\alpha$  از پرتو ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است،  $\theta$  زاویه‌ی پراش براگ و  $w$  پهنای پیک در نصف شدت پیک به رادیان است. طبق محاسبات، با استفاده از پیک مربوط به صفحه‌ی (۲۲۰)، اندازه‌ی بلورک‌های نانوذرات نیکل مولیبدات برابر ۱۷/۸ نانومتر به دست آمد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس الکتروکاتالیزور نیکل مولیبدات

به‌منظور بررسی دقیق‌تر و اطمینان از صحت تشکیل فاز نیکل مولیبدات با فاز آلفا، پوشش ایجاد شده بر سطح الکتروکاتالیزور، پس از عملیات کلسیناسیون، تراشیده شد و آزمون FTIR از پودرهای حاصله انجام شد. شکل ۲ طیف FTIR پودرهای تراشیده شده از الکتروکاتالیزور نیکل مولیبدات را نشان می‌دهد. نوارهای موجود در حدود  $963\text{ cm}^{-1}$  و  $879\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{Mo-O}$  هستند. همچنین، می‌توان ارتعاش‌های پیچشی گروه  $\text{Mo-O-Mo}$  را در حدود  $605\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد. نوار تشکیل شده در حدود  $716\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش  $\text{Mo-O-Ni}$  است. در نهایت، نوارهای تشکیل شده در حدود  $3585\text{ cm}^{-1}$  و  $1628\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی گروه  $\text{O-H}$  مربوط می‌شوند. گفتنی است که نوارهای تشکیل شده در این زوایا نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز  $\text{NiMoO}_4$  است (Moreno et al., 2010).

چرخه‌پذیری بود. در سیستم سه‌الکترودی مورد استفاده از الکتروکاتالیزور استاندارد نقره/ نقره کلرید ( $\text{Ag/AgCl}$ ) و پلاتین به‌ترتیب به‌عنوان الکتروکاتالیزور مرجع و کمکی بهره گرفته شد. همچنین، الکتروکاتالیزور تهیه شده به‌عنوان الکتروکاتالیزور کاری استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده محلول آبی ۲ مولار هیدروکسید پتاسیم در دمای اتاق بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای در نرخ‌های روبش پتانسیل ۱۰ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه‌ی پتانسیل ۰ تا ۰/۷ ولت در مقایسه با الکتروکاتالیزور مرجع  $\text{Ag/AgCl}$  انجام شدند. آزمون‌های شارژ - تخلیه در چگالی جریان‌های ثابت مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم اندازه‌گیری شدند. ظرفیت ویژه الکتروکاتالیزور ابرخازنی تهیه شده با استفاده از زمان تخلیه ( $\Delta t$ ) (مطابق منحنی‌های تخلیه در آزمون شارژ - تخلیه) الکتروشیمیایی مطابق معادله‌ی ۱ به دست آمد.

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

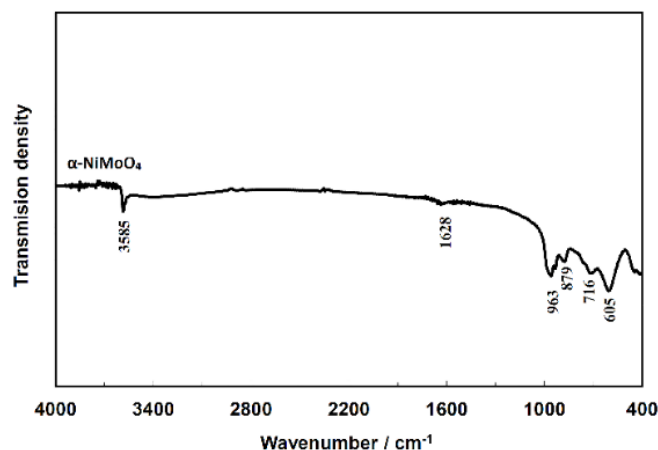
در این رابطه،  $C$  (ظرفیت ویژه خازن بر حسب فاراد بر گرم،  $i$ ) جریان تخلیه بر حسب آمپر،  $m$  وزن ماده‌ی فعال بر حسب میلی‌گرم و  $\Delta V$  بازه‌ی پتانسیل بر حسب ولت است (Jothi & Shanthi, 2015).

اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی در بازه‌ی فرکانس  $100\text{ kHz}$  تا  $100\text{ mHz}$  با دامنه‌ی پتانسیل  $\pm 10\text{ mV}$  در سیستم سه‌الکترودی انجام شدند. داده‌های به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از نرم‌افزار تحلیل داده‌های امپدانس ZSim ارزیابی و تحلیل شدند. آزمون چرخه‌پذیری برای ۲۰۰۰ چرخه و در چگالی جریان  $5\text{ A g}^{-1}$  انجام شد.

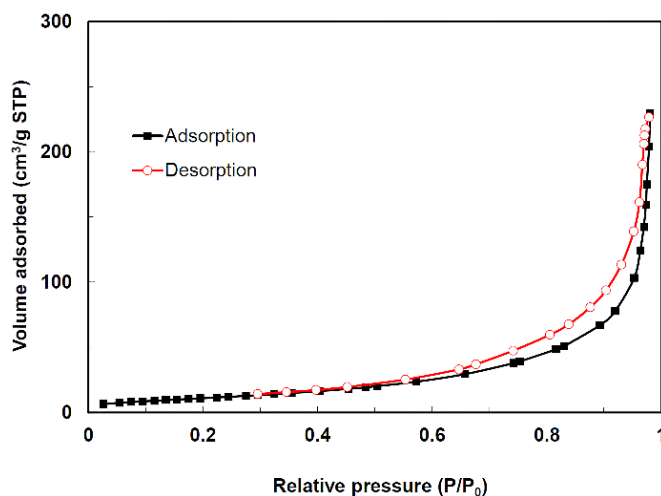
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی الکتروکاتالیزور هیدروکسید نیکل

ساختار فازی لایه‌ی نازک پوشش داده شده بر سطح فوم نیکل با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از سطح الکتروکاتالیزور  $\text{NiMoO}_4$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، صرف‌نظر از پیک‌های مربوط به نیکل خالص، سایر پیک‌های نشان‌داده شده به ساختار مونوکلینیک  $\text{NiMoO}_4$  با گروه فضایی  $\text{C2/m}$  (شماره کارت ۰۳۶۱-۸۶) نسبت داده می‌شوند. پیک‌های نسبتاً پهن به‌دست‌آمده نشان‌دهنده‌ی بلورینگی نسبتاً ضعیف و اندازه‌ی



شکل ۲. طیف FTIR ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات

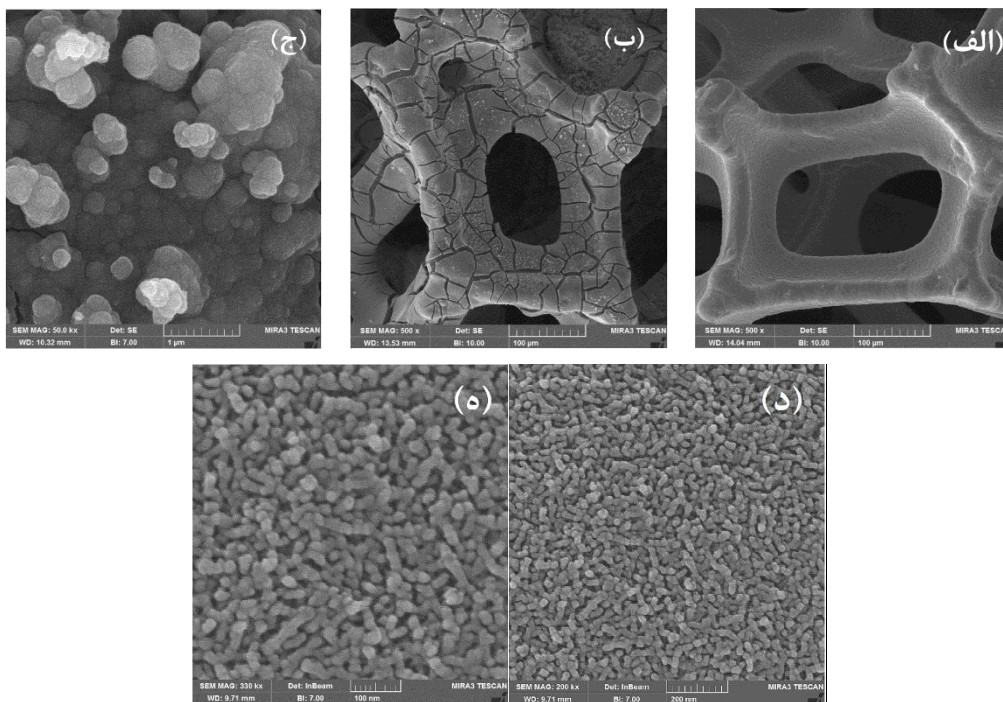


شکل ۳. منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن برای ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات

بهبود نرخ جریان‌دهی و افزایش توان تحویل انرژی در الکترود نیکل مولیبدات شود.

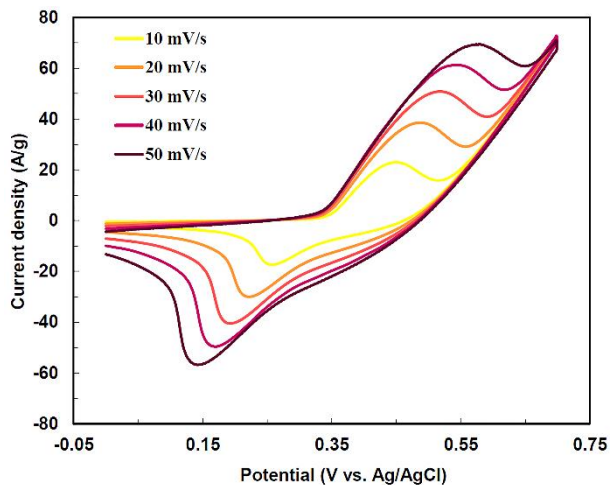
به‌منظور بررسی ریزساختاری الکترود نیکل مولیبدات تهیه‌شده، بررسی‌های میکروسکوپی انجام شد. تصاویر FESEM از فوم نیکل خالص و الکترود نیکل مولیبدات در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که فوم نیکل دارای ساختاری متخلخل و منظم است که زمینه را برای ورود و خروج یون‌های الکترولیت به بستر الکترود مهیا می‌سازد. همچنین، در بزرگ‌نمایی پایین در الکترود تهیه‌شده مشاهده می‌شود که یک پوشش یکنواخت از نیکل مولیبدات ایجاد شده است. در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر مشاهده می‌شود که پوشش نیکل مولیبدات خالص از کره‌هایی تشکیل شده است که هرکدام از کره‌ها از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده است. این ذرات ریز سطح ویژه بالایی را برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی تسلیم می‌کند که در تطابق با نتایج آزمون BET است.

با توجه به اینکه مساحت سطح ویژه در دسترس و میزان تخلخل‌ها ارتباط مستقیمی با سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی انرژی دارد که این مهم بر پارامتر نرخ جریان‌دهی الکترودهای تهیه‌شده تأثیر بسزایی دارد، مساحت سطح ویژه و همچنین حجم ویژه کلی حفرات مواد فعال پوشش‌داده‌شده بر سطح الکترود نیکل مولیبدات به روش BET اندازه‌گیری شد. شکل ۳ منحنی‌های همدمای جذب و واجذب نیتروژن را برای ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن دارای ایزوترم نوع IV با حلقه هیستریزس نوع H1 هستند که مشخصه مواد مزوپور است ([Kazazi et al., 2017](#)). مساحت سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل‌ها با استفاده از منحنی‌های همدمای جذب و واجذب نیتروژن و بر اساس روش BET محاسبه شدند و به ترتیب  $0.28 \text{ cm}^3/\text{gr}$  و  $\text{m}^2/\text{gr}$  ۷۱/۲ هستند که اعداد بزرگی برای یک پوشش سرامیکی به شمار می‌آیند. سطح بالای نانوذرات نیکل مولیبدات می‌تواند سبب



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) فوم نیکل خالص و (ب- ه) الکترود نیکل مولیبدات در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

می‌شود. با این حال، این جابه‌جایی در الکترودهای شبه‌خازنی مرسوم و برای این الکترود قابل قبول است.



شکل ۵. منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترود نیکل مولیبدات در نرخ‌های روبش مختلف

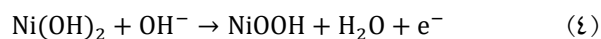
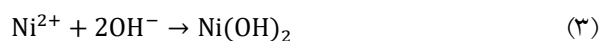
ظرفیت‌های ویژه الکترود بر اساس منحنی‌های CV در نرخ روبش‌های مختلف با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{mv(E_2 - E_1)} \quad (5)$$

در این رابطه،  $m$  جرم ماده‌ی فعال در الکترود،  $v$  نرخ روبش پتانسیل و  $(E_2 - E_1)$  پنجره‌ی پتانسیل مورد استفاده در آزمون ولتامتری چرخه‌ای است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ظرفیت ویژه‌ی با افزایش نرخ روبش کاهش می‌یابد که

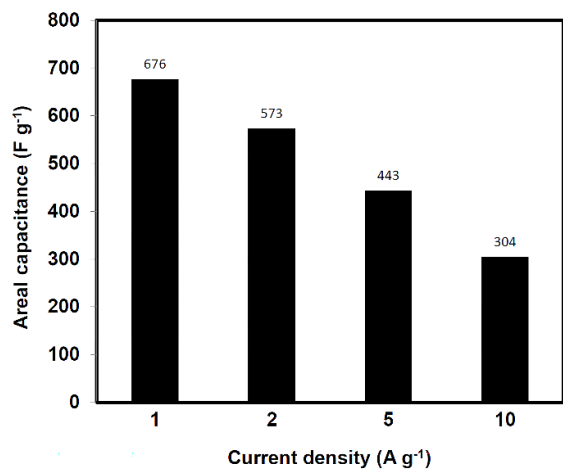
### ۳-۲- بررسی عملکرد ابرخازنی الکترود نیکل مولیبدات

از آزمون ولتامتری چرخه‌ای می‌توان برای ارزیابی میزان برگشت‌پذیری فرایندهای الکتروشیمیایی و سازوکار انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی استفاده کرد. شکل ۵ منحنی CV الکترود نیکل مولیبدات را در نرخ‌های روبش مختلف از ۱۰ تا  $50 \text{ mVs}^{-1}$  نشان می‌دهد. همان‌طور که به‌وضوح دیده می‌شود، منحنی CV دارای پیک‌های اکسایشی و کاهش‌ی است که این پیک‌ها به واکنش‌های فارادیک اکسایش - کاهش (ردوکس) نسبت داده می‌شوند و گواه این موضوع هستند که سازوکار ذخیره‌سازی بار الکترود از نوع شبه‌خازنی است. این پیک‌های اکسایش - کاهش قوی به واکنش فارادیک برگشت‌پذیر تبدیل  $\text{Ni(II)/Ni(III)}$  نسبت داده می‌شوند. به‌خوبی پذیرفته شده است که واکنش‌های فارادیک ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات در الکترولیت‌های قلیایی مطابق زیر هستند (Wu et al., 2015).



همچنین، مشاهده می‌شود، با افزایش نرخ روبش پتانسیل، پیک‌های آندی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر و پیک‌های کاتدی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابه‌جا می‌شوند که این امر به محدودیت در نرخ نفوذ یون به داخل ساختار الکترود مربوط

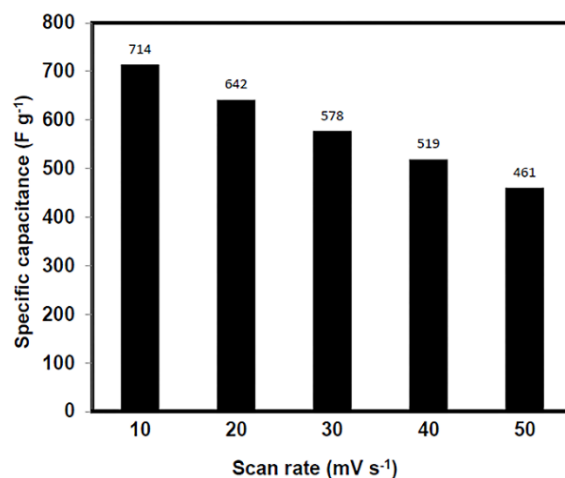
به دلیل محدودیت زمانی در فرایند نفوذ یون ها به داخل ساختار الکتروود اتفاق می افتد. با این حال، ابقای ظرفیت ۶۵ درصد با افزایش پنج برابری نرخ رویش پتانسیل دیده می شود که قابل قبول است.



شکل ۸. روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در چگالی جریان های مختلف

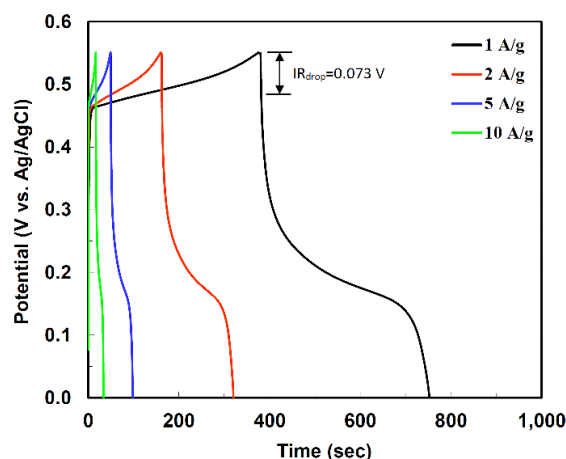
طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تکنیکی قدرتمند برای بررسی دقیق ویژگی های سینتیکی الکتروودها از جمله انتقال بار و رفتار نفوذ در فصل مشترک الکتروود/الکترولیت است. شکل ۹ نمودار نایکوئیست را برای الکتروودهای NiMoO<sub>4</sub> نشان می دهد که در پتانسیل مدار باز تعادلی در الکترولیت آبی ۲ مولار هیدروکسید پتاسیم اندازه گیری شده است. همان طور که نشان داده شده است، نمودارهای EIS از یک نیم دایره و یک خط مستقیم شیب دار به ترتیب در محدوده فرکانس های بالا تا متوسط و محدوده فرکانس های پایین تشکیل شده است. محل تقاطع طیف نایکوئیست در محور مقاومت حقیقی در فرکانس های بالا ترکیبی از مقاومت اهمی محلول و مقاومت داخلی الکتروود (R<sub>s</sub>) است. نیم دایره ی مربوط به واکنش فارادیک ناشی از فرایند انتقال بار است و قطر آن به مقاومت انتقال بار (R<sub>ct</sub>) الکتروود نسبت داده می شود. خط مستقیم مربوط به نفوذ یون هیدروکسید الکترولیت به داخل الکتروود و ناشی از امپدانس واربروگ (W) است (Zou et al., 2016). مدار معادل مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل نمودارهای نایکوئیست با استفاده از برنامه ZSim در داخل شکل نشان داده شده است. مقادیر R<sub>s</sub> و R<sub>ct</sub> برای الکتروود به ترتیب برابر ۰/۵۱ و ۵/۱۴ اهم اندازه گیری شدند که

افزایش پنج برابری نرخ رویش پتانسیل دیده می شود که قابل قبول است.



شکل ۶. روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در مقایسه با نرخ رویش پتانسیل

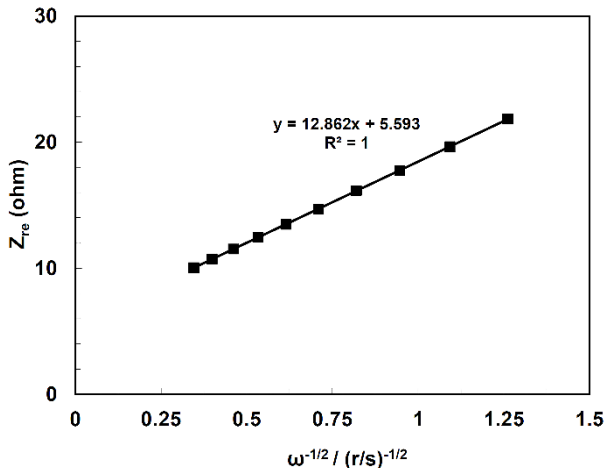
آزمون شارژ - تخلیه ی جریان ثابت (GCD) برای ارزیابی بیشتر عملکرد شبه خازنی الکتروود تهیه شده انجام شد. شکل ۷ منحنی های GCD الکتروود NiMoO<sub>4</sub> را در چگالی جریان های مختلف از ۱ تا ۱۰ A g<sup>-1</sup> نشان می دهد. مشاهده می شود که منحنی ها دارای یک ناحیه ی ولتاژ پایا در طول هر دو فرایند شارژ و تخلیه هستند که مربوط به تبدیل فارادیک Ni(II)/Ni(III) است. وجود این نواحی ولتاژ پایا در منحنی های شارژ - تخلیه مشخص رفتار شبه خازنی الکتروودها است.



شکل ۷. نمودارهای شارژ - تخلیه در جریان های ثابت مختلف

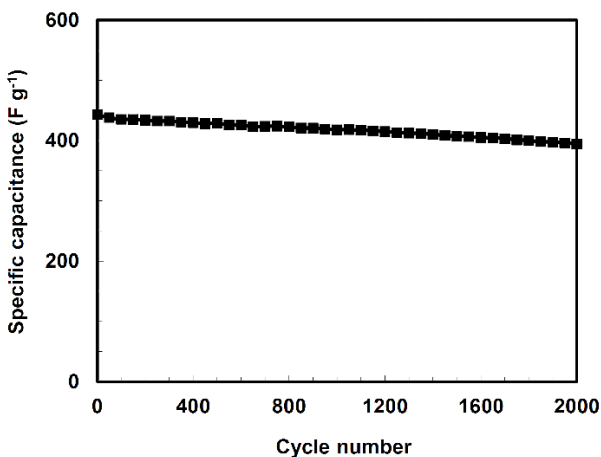
ظرفیت های ویژه الکتروود با استفاده از رابطه ی ۱ محاسبه شد و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، الکتروود بدون چسب نیکل مولیبدات دارای ظرفیت

زاویه‌ای ( $\omega^{-1/2}$ ) در ناحیه‌ی فرکانس پایین برای هر دو الکتروود در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ضریب نفوذ یون هیدروکسید در داخل الکتروود از شیب خط فیت شده ( $\sigma-w$ ) در شکل ۱۰ و بر اساس رابطه‌ی (۶) برابر  $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  محاسبه شد.



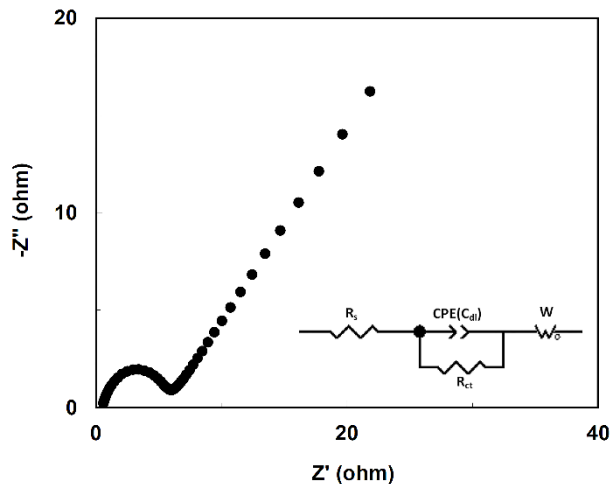
شکل ۱۰. رابطه‌ی بین  $Z_{re}$  و  $\omega^{-1/2}$  در فرکانس‌های پایین برای الکتروود نیکل مولیبدات

پایداری چرخه‌ای طولانی‌مدت معیاری اساسی برای کاربردهای عملی الکتروود ابرخازنی است. به این منظور، عملکرد چرخه‌ای الکتروود  $\text{NiMoO}_4$  از طریق اندازه‌گیری‌های متوالی آزمون شارژ - تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان  $5 \text{ A g}^{-1}$  برای ۲۰۰۰ چرخه ارزیابی شد که نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الکتروود نیکل مولیبدات، پس از ۲۰۰۰ چرخه، ۸۹/۱ درصد ظرفیت چرخه‌ای اول را حفظ کرده است که نشان‌دهنده‌ی پایداری چرخه‌ای بسیار خوب الکتروود هیبریدی است.



شکل ۱۱. نمودار پایداری چرخه‌ای الکتروود نیکل مولیبدات در چگالی جریان  $5 \text{ A g}^{-1}$

مقادیر پایینی است و نشان می‌دهد روش پیشنهادی در این تحقیق الکتروودی با مقاومت داخلی پایین و عملکرد مناسب را ایجاد می‌کند.



شکل ۹. طیف نایکوئیست الکتروود نیکل مولیبدات و مدار معادل مربوط مورد استفاده در تحلیل منحنی‌ها

به‌وضوح مشخص شده است که محدودیت در نرخ نفوذ یون‌های الکتروولیت به داخل ساختار الکتروود عامل محدودکننده‌ی عملکرد آن در توان‌ها و چگالی جریان‌های بالا محسوب می‌شود. از این‌رو، نرخ انتشار یون‌های الکتروولیت در درون ساختار الکتروود عاملی کلیدی در عملکرد توان بالای آن به شمار می‌رود. از نظر کمی، ضریب انتشار یون  $\text{OH}^-$  ( $\text{DOH}^-$ ) در داخل ساختار الکتروود نیکل مولیبدات را می‌توان از خط واربرگ نفوذی متناظر آن با توجه به معادله‌ی زیر محاسبه کرد (Kazazi et al., 2014):

$$D_{\text{OH}^-} = 0.5 \left( \frac{RT}{An^2F^2\sigma_w C} \right)^2 \quad (6)$$

در این رابطه،  $R$  ثابت گازها است ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )،  $T$  دما (در این کار  $298 \text{ K}$ )،  $A$  مساحت سطح در معرض الکتروود،  $n$  تعداد الکترون‌ها در هر مولکول در حین فرایند جاسازی (در این کار برابر ۱)،  $F$  ثابت فارادی است ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )،  $C$  غلظت یون‌های هیدروکسید در الکتروولیت و  $\sigma_w$  فاکتور واربرگ است که با قسمت حقیقی امپدانس ( $Z_{re}$ ) در ناحیه‌ی خط واربرگ دارای رابطه‌ی زیر است:

$$Z_{re} = R_D + R_L + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (7)$$

نمودارهای خطی بین  $Z_{re}$  و ریشه‌ی مربع فرکانس‌های

## ۴- نتیجه‌گیری

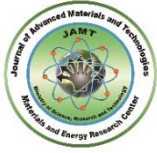
در تحقیق حاضر، الکتروکود نیکل مولیبدات بدون استفاده از چسب و با یک فرایند دومرحله‌ای نسبتاً ساده و کارآمد شامل رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نانوذرات نیکل مولیبدات و عملیات حرارتی کلسیناسیون تهیه و از نظر ساختاری، ریخت‌شناختی و ابرخازنی ارزیابی شد. نتایج نشان‌دهنده‌ی رسوب موفقیت‌آمیز نیکل مولیبدات با اندازه‌ی نانومتری و مساحت سطح ویژه‌ی بالای آن است که برای کاربرد الکتروکود ابرخازنی مفید است. الکتروکود تهیه‌شده، با ظرفیت ویژه‌ی بالای  $676 \text{ F g}^{-1}$  در چگالی جریان  $1 \text{ A g}^{-1}$ ، قابلیت جریان‌دهی بالا ( $45$  درصد ابقای ظرفیت با افزایش ده‌برابری در جریان تخلیه) و پایداری چرخه‌ای عالی ( $89/1$  درصد حفظ ظرفیت خازنی پس از  $2000$  چرخه در  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) را ارائه کرد.

## ۵- سپاسگزاری

از آقای مهندس سیدمصطفی میرشاه‌ولد در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه ملایر سپاسگزاری می‌شود.

## منابع

- Kazazi, M., Abdollahi, P., & Mirzaei-Moghadam, M. (2017). High surface area TiO<sub>2</sub> nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 300, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.028>
- Li, P., Ruan, C., Xu, J., & Xie, Y. (2019). A high-performance asymmetric supercapacitor electrode based on a three-dimensional ZnMoO<sub>4</sub>/CoO nanohybrid on nickel foam. *Nanoscale*, 11(28), 13639–13649. <https://doi.org/10.1039/C9NR03784E>
- Moreno, B., Chinarro, E., Colomer, M. T., & Jurado, J. R. (2010). Combustion synthesis and electrical behavior of nanometric  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4251–4257. <https://doi.org/10.1021/jp907870a>
- Nti, F., Anang, D. A., & Han, J. I. (2018). Facilely synthesized NiMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> nanorods as electrode material for high performance supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.289>
- Parvizi, P., & Kazazi, M. (2018). Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries. *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, 4(2), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
- Peng, S., Li, L., Wu, H. B., Madhavi, S., & Lou, X. W. (2015). Controlled growth of NiMoO<sub>4</sub> nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 5(2), 1401172. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>
- Shao, H., Wu, Y. C., Lin, Z., Taberna, P. L., & Simon, P. (2020). Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews journal*, 49(10), 3005–3039. <https://doi.org/10.1039/DOCS00059K>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Xiong, X., Ding, D., Chen, D., Waller, G., Bu, Y., Wang, Z., & Liu, M. (2015). Three-dimensional ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 11, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.029>
- Xu, T., Li, Z., Wang, D., Zhang, M., Ai, L., Chen, Z., Zhang, J., Zhang, X., & Shen, L. (2022). A fast proton-induced pseudocapacitive supercapacitor with high energy and power density. *Advanced Functional Materials*, 32(5), 2107720. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107720>
- Wu, M. S., Lyu, L. J., & Syu, J. H. (2015). Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 297, 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>
- Yin, X., Zhi, C., Sun, W., Lv, L. P., & Wang, Y. (2019). Multilayer NiO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene quantum dots hollow spheres for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 7800–7814. <https://doi.org/10.1039/C8TA11982A>
- Zhao, X., Pachfule, P., & Thomas, A. (2021). Covalent organic frameworks (COFs) for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews journal*, 50(12), 6871–6913. <https://doi.org/10.1039/DOCS01569E>
- Zou, Y., Wang, Q., Xiang, C., She, Z., Chu, H., Qiu, S., Xu, F., Liu, S., Tang, C., & Sun, L. (2016). One-pot synthesis of ternary polypyrrole Prussian-blue graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 188, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.123>
- Borhani, S., Moradi Alborzi, M., & Kiani, M. A. (2016). Deposition of Graphene Oxide Using Electrophoretic Method and Heat Treatment Temperature Effect on the Character of the Supercapacitor. *Journal of Advanced Materials and Technologiesn (JAMT)*, 5(3), 41-50. <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70339> [In Persian]
- Chen, H., Chen, S., Zhu, Y., Li, C., Fan, M., Chen, D., Tian, G., & Shu, K. (2016). Synergistic effect of Ni and co ions on molybdates for superior electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 190, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.212>
- Faryabi, M., & Kazazi, M. (2019). Electrochemical Deposition of Manganese Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Graphite Substrate for Supercapacitor Application. *Journal of Advanced Materials and Technologiesn (JAMT)*, 8(3), 13-20. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225> [In Persian]
- Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeib, M., Gogotsi, Y., & Alshareef, H. N. (2018). All pseudocapacitive MXene-RuO<sub>2</sub> asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 8(13), 1703043. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703043>
- Jeanmairat, G., Rotenberg, B., & Salanne, M. (2022). Microscopic simulations of electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Reviews*, 122(12), 10860–10898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00925>
- Jothi, T. R., & Shanthi, K. (2015). Synthesis and Characterization of  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> Nanorods for Supercapacitor Application. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(22), 3694-3699. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500410>
- Kazazi, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Enhanced rate performance of polypyrrole-coated sulfur/MWCNT cathode material: a kinetic study by electrochemical impedance spectroscopy. *Ionic*, 20, 635-643. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1044-5>
- Kazazi, M. (2017). Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Current Applied Physics*, 17(2), 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.028>



Original Research Article - Extended Abstract

# Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO<sub>3</sub> Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design

Hazim Hamid Awwad<sup>1</sup>, Mehdi Boroujerdnia<sup>2</sup><sup>1</sup> Master Student, Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.\*Corresponding Author's Email: [m.boroujerdnia@gmail.com](mailto:m.boroujerdnia@gmail.com) (Mehdi Boroujerdnia)**Paper History:**Received: 2024-02-14  
Revised: 2024-06-11  
Accepted: 2024-09-07**Keywords:**Nanorods,  
Core/Shell,  
ZnO/WO<sub>3</sub>,  
Seed Layer,  
Hydrothermal,  
Taguchi

**Abstract:** In this study, zinc oxide (ZnO) nanorods were grown on substrates with and without a seed layer using a hydrothermal process. WO<sub>3</sub> nanoparticles were then coated onto the ZnO nanorods using the spin coating method. Techniques such as XRD, SEM, EDX, and UV-Vis DRS were employed to analyze the phase, microstructure, and photocatalytic properties. The results showed that the morphology of ZnO nanoparticles and nanorods, whether with or without a seed layer, significantly affected their photocatalytic properties. Additionally, the band gap size in the presence of WO<sub>3</sub> influenced the performance of the ZnO/WO<sub>3</sub> core-shell structure. ZnO nanorods with a seed layer exhibited a more uniform and orderly morphology compared to those without. The ZnO/WO<sub>3</sub> nanocomposite also improved dye photodegradation efficiency by enhancing electron-hole separation and reducing recombination. The experiments were designed and analyzed using the Taguchi method, which determined the number of experiments and assessed the effects of pH, time, initial methylene green concentration, and stirring speed on the photocatalytic degradation of methylene green by ZnO nanoparticles, nanorods, and the ZnO/WO<sub>3</sub> catalyst using ANOVA. The findings revealed that the initial methylene green concentration and pH had the most significant impact on the photocatalytic process, with removal rates reaching 70.2% for ZnO nanorods with a seed layer and 82.3% for the ZnO/WO<sub>3</sub> composite.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_204747.html](https://www.jamt.ir/article_204747.html)**1. INTRODUCTION**

Among semiconductor materials used as photocatalysts for eliminating environmental pollutants, ZnO has garnered significant attention ([Samadi et al., 2016](#); [Ebrahimi et al., 2017](#)). Research has highlighted the importance of designing one-dimensional ZnO nanomaterials ([Huang et al., 2001](#)). Various chemical, electrochemical, and physical deposition methods have been reported to achieve oriented structures of ZnO nanorods and nanowires. In the hydrothermal method, primary salts are placed in an autoclave where, under controlled high temperature and pressure, the desired nanostructure grows. By varying the concentration and type of raw materials, temperature, pressure, and process time, a wide range of nanostructures can be obtained ([Kurudirek et al., 2017](#); [Ghasaban et al., 2017](#)). The present research produced ZnO nanorods using the hydrothermal method, which is environmentally friendly, highly efficient, low-cost, and economically significant. Among transition metal oxides, tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) is

notable as a semiconductor with a wide energy gap, useful in detecting various gases such as NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>, and possessing electrochromic properties for various applications ([Zhao et al., 2000](#); [Koltypin et al., 2002](#)). ZnO with one-dimensional nanostructures, such as nanowires and nanorods, exhibits unique optoelectronic and electronic properties ([Wang, 2007](#); [Li et al., 2009](#)). ZnO's nanostructures surface, when combined with other conductors, holds potential applications in ultraviolet optoelectronics ([Li et al., 2009](#)). The Taguchi method is a valuable tool for solving complex problems with few variables and minimal tests across various fields. It involves designing an experimental procedure using orthogonal arrays, allowing independent evaluation of factors through a small number of experiments ([Naghibi et al., 2014](#); [Abdul-Rani & Mahamat, 2013](#)).

**2. MATERIALS AND METHODS**

Initially, ZnO nanoparticles were synthesized. Subsequently, a ZnO nucleator was prepared to facilitate

Please cite this article as: Awwad, H. H. & Boroujerdnia, M. (2024) Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO<sub>3</sub> Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 13, No. 2, 22-40. <https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>

2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

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

germination. Following this, a solution of ZnO nanorods (NRs) was prepared and allowed to grow. This process was followed by the synthesis of WO<sub>3</sub>, which was then applied to the substrate where the ZnO NRs had been grown. This was achieved through a method involving periodic coverage addressed in layers.

**Table 1.** List of synthesized samples

Samples	Description	Code samples
1	Lam + ZnO (seed layer)	ZnO(NP)
2	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> (NP)
3	Lam + ZnO (seed layer) + ZnO(NRs)	ZnO(NR) along with the germinator
4	Lam + ZnO(NRs)	No germinating ZnO(NR)
5	Lam + ZnO(NRs) + WO <sub>3</sub>	ZnO(NR) / WO <sub>3</sub> No germinating
6	Lam + ZnO (seed layer) + ZnO(NRs) + WO <sub>3</sub>	ZnO(NR)/WO <sub>3</sub> Along with the germinator

## 2.2. Optimization of effective parameters

The software Design Expert was used to design an experiment considering the following intervals: pH (3, 5, 7, 9, 11), time (15, 30, 45, 60, 90 minutes), temperature (25, 30, 35, 40, 50°C), initial concentration of methylene green (10, 20, 30, 40, 50 mg/L), and mixing speed (200, 400, 600, 800, 1000 rpm). The experiment was designed using the Taguchi method and included 25 stages.

## 2.3. Taguchi method experiment design for catalyst ZnO NPs & NRs particle

At the optimal conditions of pH3, a reaction time of 15 minutes, a catalyst amount of 0.1 g, an initial concentration of methylene green at 10 ppm, and a stirring speed of 200rpm, the final concentration of methylene green in the aqueous solution was reduced to 2.98 mg/L. This corresponds to a 70.20% removal from the initial solution. The effects of different parameters on the removal process of methylene green using the catalytic converter follow this sequence: initial concentration > pH < reaction time > temperature > mixing speed. A ratio greater than 4 is considered desirable. Our observed ratio of 42.792 indicates a sufficient signal. This model can be used to inform design decisions.

**Table 2.** Test accuracy rate

Std. Dev.	0.8745	R <sup>2</sup>	0.9987
Mean	17.52	Adjusted R <sup>2</sup>	0.9925
CV %	4.99	Predicted R <sup>2</sup>	0.9511
		Adeq Precision	42.7917

## 2.4. Taguchi test design table for catalyst ZnO/WO<sub>3</sub>

The optimal conditions were found to be a pH of 3, a reaction time of 15 minutes, 0.1 g of catalyst, an initial concentration of methylene green at 10 mg/L, and a stirring speed of 200 rpm. Under these conditions, the final concentration of methylene green in the aqueous solution was reduced to 1.77 mg/L, achieving an 82.30% removal from the initial solution.

The effect of different parameters on the removal process of methyl green by the catalytic converter follows this sequence:

Initial concentration > pH > reaction time > temperature > mixing speed.

A signal-to-noise ratio greater than 4 is considered desirable. Our ratio of 55.052 indicates a sufficient signal, suggesting that this model can be effectively used to navigate the design space.

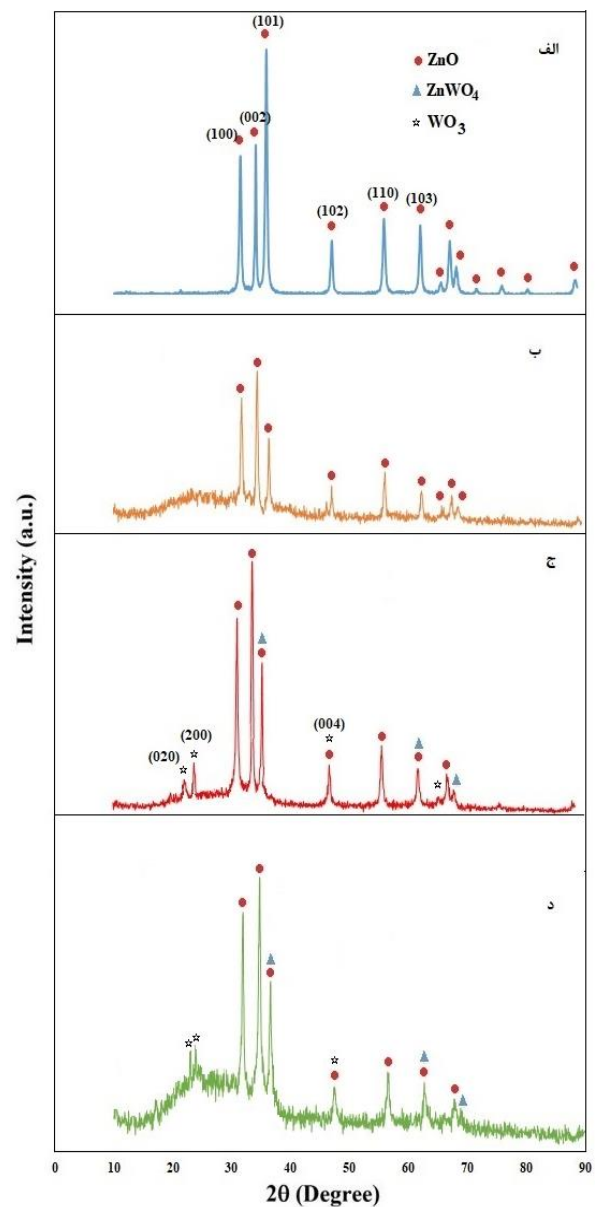
**Table 3.** Table of test accuracy

Std. Dev.	0.6619	R <sup>2</sup>	0.9992
Mean	16.03	Adjusted R <sup>2</sup>	0.9953
CV %	4.13	Predicted R <sup>2</sup>	0.9693
		Adeq Precision	55.0523

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Review of Fuzzy Analysis of XRD Samples

All the peaks in the diffraction spectrum are indicative of the quartzite structure of zinc oxide, with no diffraction peaks attributable to impurities in the diffraction spectrum X (Figure 1).



**Figure 1.** X-ray diffraction pattern (XRD) a) ZnO(NP), b) ZnO(NR), c) ZnO(NR)/WO<sub>3</sub> with nucleator, d) ZnO(NR)/WO<sub>3</sub> without nucleator

**3.2. Examination of the microstructure of the samples using SEM analysis and elemental analysis EDX**

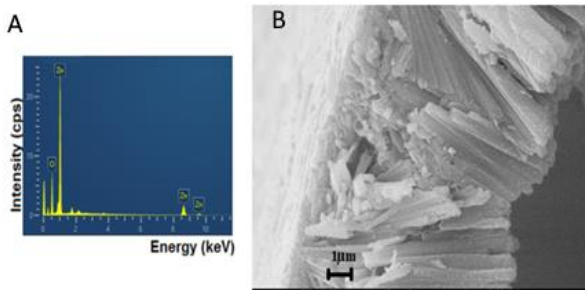


Figure 2. SEM image of ZnONRs coated on nucleator

**3.3. Examination of the microstructure of the samples: ZnO(NR) on germinating and non-germinating substrates, sample WO<sub>3</sub>, and sample ZnO/WO<sub>3</sub>.**

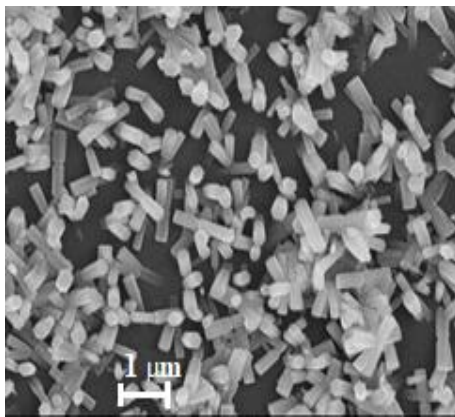


Figure 3. ZnO(NR) without nucleator

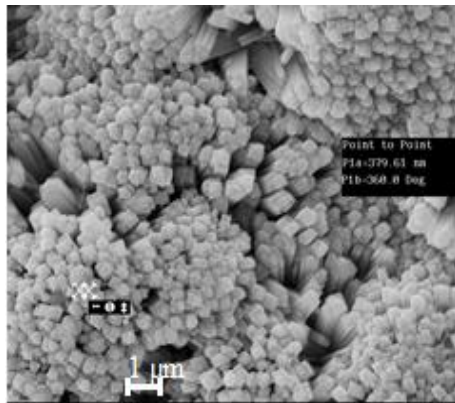


Figure 4. ZnO(NR) with nucleator

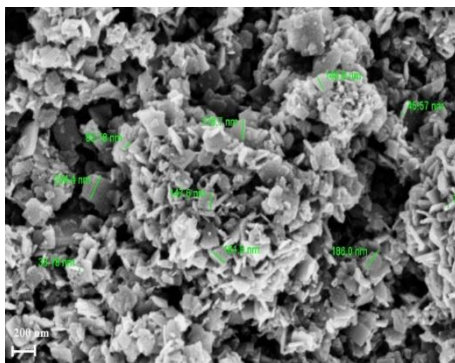


Figure 5. WO<sub>3</sub>

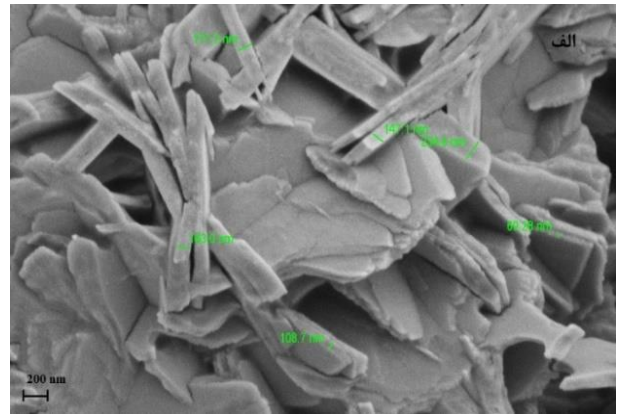


Figure 6. ZnO/WO<sub>3</sub>

**3.4. Evaluation of the effects of parameters (pH, time, temperature, and initial concentration) on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs, and ZnO/WO<sub>3</sub>**

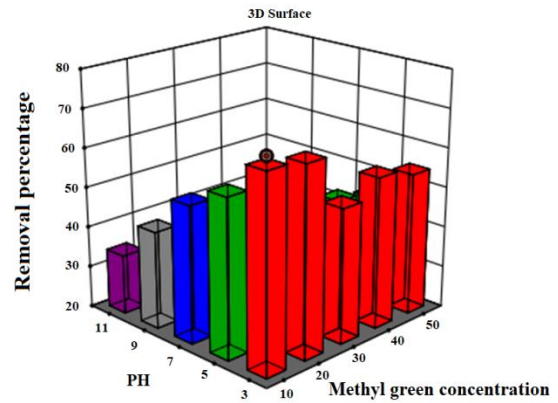


Figure 7. Simultaneous effects of pH and methylene green concentration on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs

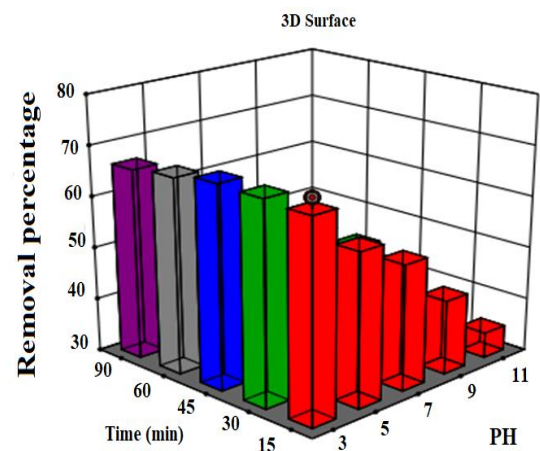
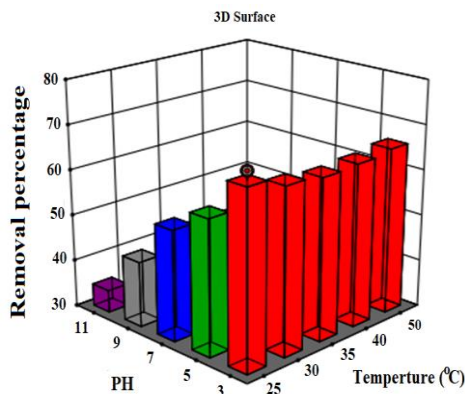
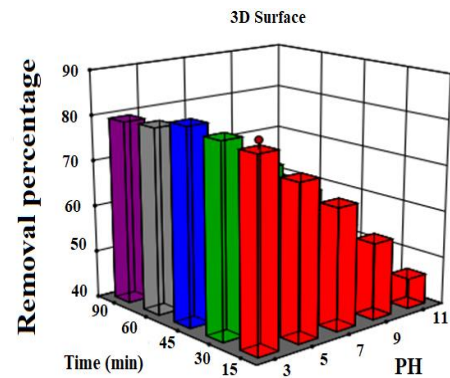


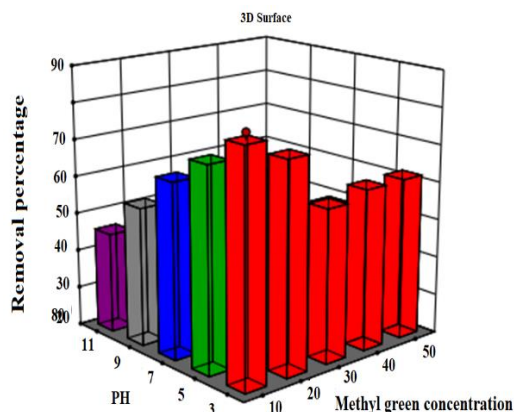
Figure 8. Simultaneous effects of pH and time on the photocatalytic removal of methylene green by ZnO NPs & NRs



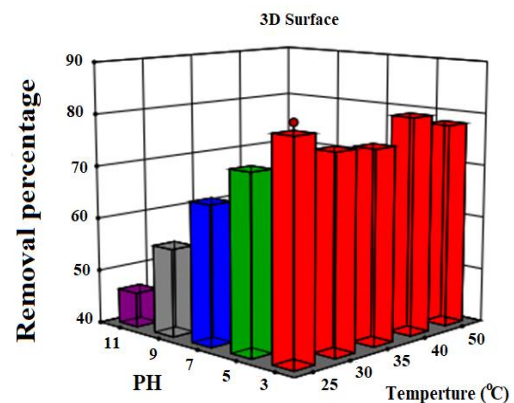
**Figure 9.** The simultaneous effect of pH and temperature on the removal of methylene green through the photocatalytic process by ZnO NPs & NRs



**Figure 11.** Simultaneous effect of pH and time on the removal of methylene green through the photocatalytic process with ZnO/WO<sub>3</sub> catalyst



**Figure 10.** Simultaneous effect of pH and methylene green concentration on methylene green removal by photocatalytic process with ZnO/WO<sub>3</sub> catalyst



**Figure 12.** Simultaneous effect of pH and temperature on the removal of methylene green via the photocatalytic process with ZnO/WO<sub>3</sub> catalyst

#### 4. CONCLUSION

The results indicate that both the morphology of ZnO nanoparticles (NPs) and nanorods (NRs), whether with or without a nucleating agent, significantly influence photocatalytic properties. Furthermore, the band gap of the ZnO/WO<sub>3</sub> core/shell sample is also affected by the presence of WO<sub>3</sub>. ZnO NRs with nucleators exhibit a more uniform and orderly morphology compared to those without nucleators. Additionally, the ZnO/WO<sub>3</sub> nanocomposite enhances the separation and reduction of electron-hole recombination, thereby increasing the photocatalyst's efficiency in photodegradation. Specifically, the removal percentage in the photocatalytic process reaches 70.20% with ZnO NRs and nucleators, but improves to 82.30% with ZnO/WO<sub>3</sub>. Analysis using Design Expert software reveals that for photocatalytic removal with ZnO NRs and nucleators, key parameters include pH, time, and the initial concentration of methylene green. In contrast, with the ZnO/WO<sub>3</sub> catalyst, the significant parameters are pH, time, temperature, and initial concentration of methylene green. The initial concentration of methylene green solution and pH has the greatest impact on the photocatalytic process.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

I am very grateful to Mr. Taheri and Mr. Alizadeh, who did not hesitate to help me complete my research.

#### REFERENCES

- Abdul-Rani, A. M., & Mahamat, A. T. Z. (2013). Analysis on Cu-WC-Si as electrode for advancement in electro-discharge machining. *International Journal of Materials and Product Technology*, 15, 47(1-4): 241-257. <https://doi.org/10.1504/IJMP.2013.058969>
- Ebrahimi, M., Samadi, M., Yousefzadeh, S., Soltani, M., Rahimi, A., Chou, T.-c., Chen, L.-C., Chen, K.-H., & Moshfegh, A.Z. (2017). Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-Scheme mechanism, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 367-375. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01738>
- Ghasaban, S., Atai, M., & Imani, M., (2017). Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis, *Materials Research Express*, 4, 035010. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5dcc>
- Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., & Yang, P., (2001). Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292 (5523), 1897-1899. <https://doi.org/10.1126/science.1060367>
- Koltypin, Y., Nikitenko, SI, & Gedanken, A., (2002). The Sonochemical Preparation of Tungsten Oxide Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (4), 1107-1110. <https://doi.org/10.1039/B106036H>
- Kurudirek, S.V., Pradel, K.C., & Summers, C.J., (2017). Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 700-709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.273>
- Li, F., Jiang, Y., Hu, L., Liu, L., Li, Z., & Huang, X., (2009). Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanorods and ZnO/ZnS Nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*. 474, 1 531-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.149>

8. Naghibi, S., FaghihiSani, M.A., & Madaah Hosseini, H.R., (2014). Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceramics International*, 40, 4193-4201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077>
9. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizadeh, E., & Moshfegh, A.Z., (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605, 2-19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
10. Wang, Z.L., (2007). Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators, *Mrs Bulletin*, 32 (2), 109-116. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.42>
11. Zhao, Y., Feng, Z.C., & Liang, Y., (2000). Pulsed laser deposition of WO<sub>3</sub>-base film for NO<sub>2</sub> gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 171-173. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00326-9)



مقاله کامل پژوهشی

## سنتر، شاخصه‌یابی و بررسی خواص فیزیکی نانومیله‌های ZnO/WO<sub>3</sub> با استفاده از عوامل جوانه‌زا و بررسی فرایند فوتوکاتالیستی به‌وسیله طراحی آزمایش به روش تاگوچی

حازم حامد عواد العمیسی<sup>۱</sup>، مهدی بروجردنیا<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

## تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۱/۲۵

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۳/۲۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۶/۱۷

## کلید واژه‌ها:

نانومیله،

هسته / پوسته،

ZnO/WO<sub>3</sub>

جوانه‌زا،

هیدروترمال،

تاگوچی

**چکیده** در این پژوهش، نانومیله‌های اکسید روی با حضور جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا توسط فرایند هیدروترمال بر روی زیرلایه رشد داده شدند. سپس نانوذرات WO<sub>3</sub> بر روی نانومیله‌های ZnO پوشانده شده بر روی زیرلایه با استفاده از روش پوشش‌دهی دورانی لایه‌نشانی شدند. برای شناسایی از آنالیزهای فازی، ریزساختاری و خواص فوتوکاتالیستی از روش‌های XRD، SEM، EDX، DRS-UV استفاده شد. نتایج تحقیقات حاضر نشان داد که نه تنها ریخت‌شناسی نانوذرات و نانومیله‌های ZnO به‌همراه جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا بر خواص فوتوکاتالیستی مؤثر هستند، بلکه میزان انرژی ناحیه ممنوعه حاصله در حضور WO<sub>3</sub> بر روی نمونه هسته/پوسته ZnO/WO<sub>3</sub> تأثیرگذار است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نانومیله‌های ZnO در حضور جوانه‌زاها دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و مرتب‌تری از نانومیله‌های بدون جوانه‌زا هستند. همچنین، نانوکامپوزیت ZnO/WO<sub>3</sub> با بهبود جداسازی و کاهش بازترکیب الکترو-حفره به افزایش راندمان فوتوتخریب رنگ توسط فوتوکاتالیست منجر شد. آزمایش‌ها، بر اساس طرح تاگوچی، طراحی، آنالیز و بررسی شد. تعداد آزمایش‌ها با استفاده از روش تاگوچی تعیین و ارتباط متغیرهای pH، زمان، غلظت اولیه متیلن‌گرین و سرعت اختلاط به‌منظور حذف متیلن‌گرین به‌وسیله فرایند فوتوکاتالیستی توسط نانوذره، نانومیله ZnO و کاتالیست ZnO/WO<sub>3</sub> با انجام آنالیز ANOVA بررسی شد. نتایج نشان داد غلظت اولیه محلول متیلن‌گرین و pH بیشترین تأثیر را در فرایند فوتوکاتالیستی داشته‌اند و همچنین فرایند فوتوکاتالیستی به‌وسیله جوانه‌زا و نانومیله ZnO درصد حذف ۷۰/۲۰ درصد است، ولی به‌وسیله ZnO/WO<sub>3</sub> به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.436338.1293>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_204747.html](https://www.jamt.ir/article_204747.html)

## ۱- مقدمه

نیمه‌رساناها از پرکاربردترین مواد در فناوری نانو هستند. در این میان، اکسید روی نیمه‌رسانای ترکیبی گروه II-IV، به‌دلیل گاف انرژی پهن (۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق) انرژی تهییج بالا (۶۰ meV) و گذردهی نور مناسب (۸۰ درصد) و ساختارهای متنوع و منحصر به فرد، کاربردهایی متنوع و وسیع از جمله در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی، پیزوالکتریکی، گسیلنده‌های نور فرابنفش و لیزرهای با طول موج کوتاه دارد.

البته، ZnO ماده‌ای تازه کشف شده نیست، تحقیق بر روی ZnO دهه‌ها با توجه و اهمیت افزایش‌دهنده‌ای ادامه یافته است (Ozgar et al., 2005).

از جمله نانومیله‌های هم‌راستای ZnO می‌توان به سلول‌های خورشیدی، ابزار پیزوالکتریکی، نانوحسگرها، کاتالیست‌ها، پوشش‌های زیست‌سازگار و سطوح ابر آب‌گریز اشاره کرد. برای ساخت نانومیله‌های هم‌راستای ZnO تاکنون روش‌های متفاوتی

عهده‌دار مکاتبات: مهدی بروجردنیا

نشانی: ایران، خوزستان، اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، صندوق پستی ۱۵۱۹

پیام نگار: [m.boroujerdnia@gmail.com](mailto:m.boroujerdnia@gmail.com)

تکنوری و گاز کرومیک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این خواص به استفاده از این اکسید فلزی در مصارف گوناگون مثل صفحه‌های تخت نمایشگرها، شیشه‌های تزئینی یا سنسورهای گازی منجر شده است (Kolytyn et al., 2002; Zhao et al., 2000). در میان اشکال گوناگون نانوساختارهای ZnO، نانوساختارهای تک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها، به دلیل خواص اپتوالکترونیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان، در حوزه‌هایی چون اپتیک، الکترونیک، پیزوالکتریسته و خواص فوتوکاتالیستی به شدت کاربرد دارند (Wang, 2007; Li et al., 2009). اصلاح سطح نانوساختار ZnO با پوشش سطحی از نیمه‌رسانای دیگر به دلیل کاربردهای بالقوه در اپتوالکترونیک فرابنفش بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Li et al., 2009). روش تاگوچی ابزار بسیار مفیدی برای حل مسائل پیچیده و گیج‌کننده با کمترین متغیرها و تست‌های کمتر در بسیاری از زمینه‌ها است. این روش شامل طراحی فرایندی آزمایشی با استفاده از آرایه‌های متعامد است که امکان ارزیابی مستقل عوامل را از طریق اجزایی اندک فراهم می‌کند (Abdul-Rani & Naghibi et al., 2014; Mehmat, 2013).

## ۲- روش تحقیق

در جدول ۱، مشخصه‌های مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر آورده شده است.

جدول ۱. مشخصه‌های مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

نام ترکیب	شرکت سازنده	نام
استات روی ۲آبه	MERCK	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
سدیم هیدروکسید	MERCK	NaOH
نترات روی ۴آبه	MERCK	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
هگزامتیل تترآمین	MERCK	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
سدیم تنگستات	MERCK	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
اسیدسیتریک ۲آبه	MERCK	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>

در تحقیق حاضر، برای اندازه‌گیری جذب رنگ متیلن‌گرین از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی UV-Vis ساخت پریکین

از جمله رشد بخار-مایع-جامد<sup>۱</sup> (VLS)، رسوب شیمیایی بخار<sup>۲</sup> (CVD)، رسوب الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> (ED)، رسوب لیزری پالسی<sup>۴</sup> (PLD) فرایند سل-ژل و هیدروترمال استفاده شده است. در مقایسه با سایر روش‌ها، روش هیدروترمال با تجهیزات اندک و دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس قابل اجرا است. از آنجایی که در این روش عمدتاً از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود، این روش جایگاه ویژه‌ای در علم و فناوری مدرن دارد (Cao, 2010). فوتوکاتالیست‌ها در حالت کلی به نیمه‌هادی‌هایی اشاره دارند که با تابش نور با انرژی  $h\nu \geq E_g$  (که  $E_g$  انرژی گاف نیمه‌رسانا است)، خاصیت کاتالیستی پیدا می‌کنند (Fujishima & Zhang, 2006). در میان مواد نیمه‌رسانا که به عنوان فوتوکاتالیست برای از بین بردن آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده می‌شوند و بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند، اکسید روی (ZnO) است (Samadi et al., 2016; Ebrahimi et al., 2017). به تازگی، گزارش‌هایی از نانومیل‌های جهت‌دار ZnO در لیزر منتشر شده است که اهمیت طراحی نانو مواد تک‌بعدی ZnO را به صورت کاملاً جهت‌دار نشان می‌دهد (Huang et al., 2001). روش‌های گوناگون شیمیایی، الکتروشیمیایی و رسوب فیزیکی برای دستیابی به ساختار جهت‌دار نانومیل‌ها و نانوسیم‌های ZnO گزارش شده است. روش هیدروترمال، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر سهولت استفاده، مزایای بسیار بیشتری از دیگر روش‌ها دارد. در این روش، نمک‌های اولیه مورد نیاز در یک اتوکلاو قرار می‌گیرند و تحت دما و فشار بالا و البته به شکل کنترل‌شده، نانوساختار مورد نظر رشد می‌کند. با تغییر دادن غلظت و نوع مواد اولیه، دما و فشار و همچنین زمان فرایند می‌توان گستره متنوعی از نانوساختارها را به دست آورد (Kurudirek et al., 2017; Ghasaban et al., 2017). در تحقیق حاضر، نانومیل‌های اکسید روی به روش هیدروترمال سازگار با محیط زیست، با راندمان بالا، هزینه بسیار کم و با صرفه اقتصادی بسیار قابل توجه تولید شدند. در میان اکسیدهای فلزات واسطه، اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) به عنوان نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی عریض در تشخیص گازهای گوناگون از قبیل H<sub>2</sub>S، H<sub>2</sub>، NOx و NH<sub>3</sub> و همچنین به دلیل داشتن خواص الکتروکرومیک،

<sup>1</sup> Vapor-Liquid-Solid

<sup>2</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>3</sup> Electrochemical Deposition

<sup>4</sup> Pulsed Laser Deposition

به منظور ساخت محلول برای رشد نانومیله‌های ZnO، ابتدا ۲/۹۷ گرم نیترات روی در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل و نیم ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۱/۴ گرم هگزا متیل تترا آمین به محلول اضافه شد و ۱۵ دقیقه هم زده شد. در این مرحله، محلول برای رشد نانومیله‌ها آماده است. محلول نانومیله‌های ZnO آماده شده داخل محفظه اتوکلاو ریخته شد و در ادامه زیر لایه مورد نظر با زاویه ۴۵ درجه درون محفظه طی ۲ ساعت در دمای ۹۶ درجه قرار داده شد. سپس، نمونه از دستگاه خارج شد و با مقدار بسیار کمی آب دو بار تقطیر شسته شد تا ذرات واکنش نکرده اضافی شسته شوند.

جدول ۲. لیست نمونه‌های سنتز شده

نمونه	توضیحات	کد نمونه‌ها
۱	Lam+ZnO (seed layer)	ZnO(NP)
۲	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> (NP)
۳	Lam+ZnO (seed layer)+ZnO(nanoroud)	ZnO(NR) به همراه جوانه‌زا
۴	Lam+ZnO(nanoroud)	بدون جوانه‌زا ZnO(NR)
۵	Lam+ZnO(nanoroud)+WO <sub>3</sub>	ZnO(NR)/WO <sub>3</sub> بدون جوانه‌زا
۶	Lam+ZnO (seed layer)+ZnO(nanoroud)+WO <sub>3</sub>	ZnO(NR)/WO <sub>3</sub> به همراه جوانه‌زا

#### ۲-۴- سنتز WO<sub>3</sub>

به منظور سنتز WO<sub>3</sub>، از سدیم تنگستات دی‌هیدراته به عنوان منبع تشکیل‌دهنده WO<sub>3</sub> و همچنین از اسید سیتریک و HCl و آب دو بار تقطیر استفاده و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد و در ادامه بر روی زیر لایه‌ای که نانومیله ZnO رشد داده بود به وسیله پوشش دهی دورانی لایه نشانی شد.

#### ۲-۵- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر

برای بررسی فرایند فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز، آزمایشی را طراحی کردیم تا میزان تأثیر و برهم‌کنش پارامترهای گوناگون را با یکدیگر مقایسه شد و بهترین شرایط بهینه را به دست آمد. برای این منظور، از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد که با در نظر گرفتن بازه‌های (۱۱-۹-۷-۵-۳) pH، زمان (۱۵-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰)، دما (۲۵-۳۰-۳۵-۴۰-۵۰)، غلظت اولیه متیلن گرین (۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰) و سرعت اختلاط (۲۰۰-۴۰۰-

المر<sup>۱</sup> مدل لامبدا ۲۵ استفاده شده است. به منظور شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های پوشش داده شده از روش تفرق پرتو ایکس (XRD) و دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت شرکت ASEWARE مدل AW-XDM300 استفاده شد. پرتو ایکس با طول موج ۱/۵۴۱۸۴ با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر در گستره پراش زاویه‌ای ۱۰-۹۰ درجه اعمال شد و پرتوهای انعکاس یافته توسط شمارنده دریافت شد. الگوهای به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار xpert تحلیل شدند. با استفاده از این آزمایش، ساختار بلوریفازهای موجود و میزان کرنش شبکه‌ای تعیین شدند. همچنین، اندازه بلورک‌ها مطابق با فرمول شرر با استفاده از پهنای پیک پیشینه در نصف ارتفاع (FWHM) محاسبه شد (Monshi & Soltan Attar, 2008). برای بررسی ریزساختار نمونه‌های پوشش داده شده، با استفاده از دستگاه MIRA3 FEG-SEM, TSCAN، که به آشکارساز EDX ساخت کشور چک مجهز است، آزمون FESEM و EDX انجام شد.

#### ۲-۱- سنتز نانوذرات اکسید روی ZnO

برای سنتز نانوذرات در مرحله اول باید به صورت مجزا، در یک بشر، ۵/۲ گرم سدیم هیدروکساید را در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول حل کرد و سپس در بشری دیگر ۱۴/۷۵ گرم استات روی ۲ آبه را در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول حل کرد و به صورت مجزا به مدت یک ساعت در التراسونیک قرار داد. سپس، این دو محلول باید با هم مخلوط شوند و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه هم زده شوند. پس از آن، محلول به دست آمده باید ساتریفیوژ شود و با آب و اتانول شسته و تحت خلأ در دمای ۴۰ درجه خشک شود (Tian et al., 2014).

#### ۲-۲- تهیه جوانه‌زای اکسید روی

برای سنتز جوانه‌زا (بذر لایه ZnO) با غلظت ۰/۰۲ مولار، ۰/۴۴ گرم زینک استات دی‌هیدرات در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول حل و به مدت نیم ساعت تحت التراسونیک توزیع شد و بعد از پوشش دهی با روش پوشش دهی دورانی<sup>۳</sup>، یک ساعت و نیم در دمای ۳۵۰ درجه قرار گرفت.

#### ۲-۳- تهیه محلول نانومیله‌های اکسید روی و رشد آن‌ها

<sup>1</sup>. Perkin Elmer

<sup>2</sup>. Lambda 25

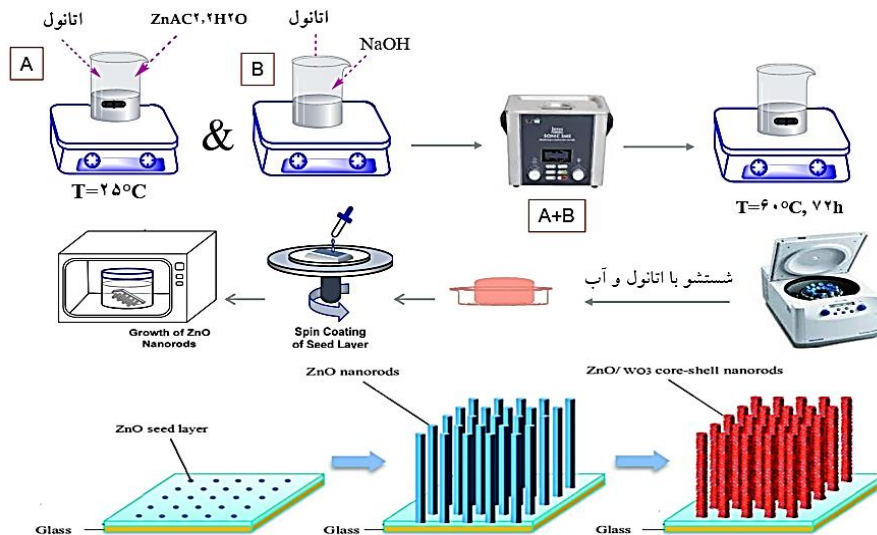
<sup>3</sup>. Spin coating

کاتالیست ۰/۱ گرم و مقدار غلظت اولیه متیلن گرین ۱۰ میلی گرم در لیتر (ppm) و سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) که غلظت نهایی در محلول آبی به ۲/۹۸ میلی گرم در لیتر رسیده که به میزان ۷۰/۲۰ درصد حذف از محلول اولیه انجام شده است.

۶۰۰-۸۰۰-۱۰۰۰)، آزمایشی به روش تاگوچی طراحی شد که این آزمایش شامل ۲۵ مرحله است.

### ۶-۲- طراحی آزمایش به روش تاگوچی

با توجه به طراحی آزمایش و نتایج حاصل شده از انجام آزمایش‌ها (جدول ۲)، نقطه بهینه pH=3، زمان ۱۵ دقیقه، مقدار



شکل ۱. شماتیک سنتز نانوذرات ZnO/WO<sub>3</sub>

### ۶-۲-۱- انتخاب مدل فاکتور F

با توجه به نتایج به دست آمده، فرایند فوتوکاتالیستی فوق از معادله درجه دوم پیروی می کند و تأثیر پارامترهای گوناگون بر روی فرایند حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی از توالی زیر پیروی می کند.

غلظت اولیه < PH < زمان واکنش < دما < سرعت اختلاط

همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود، R<sup>2</sup> پیش بینی شده ۰/۹۵۱۱ با R<sup>2</sup> تعدیل شده ۰/۹۹۲۵ مطابقت معقولی دارد؛ یعنی تفاوت کمتر از ۰/۲ است. کفایت دقت<sup>۱</sup> نسبت سیگنال به نویز را اندازه گیری می کند. نسبت بزرگ تر از ۴ مطلوب است. نسبت ۴۲/۷۹۲ نشان دهنده سیگنال کافی است. از این مدل می توان برای حرکت در طراحی استفاده کرد.

جدول ۳. میزان صحت آزمایش

Std. Dev.	۰/۸۷۴۵	R <sup>2</sup>	۰/۹۹۸۷
Mean	۱۷/۵۲	Adjusted R <sup>2</sup>	۰/۹۹۲۵
C.V. %	۴/۹۹	Predicted R <sup>2</sup>	۱۱/۹۵
		Adeq Precision	۴۲/۷۹۱۷

یکی از نمودارهای مهم در طراحی آزمایش نمودار Predicted ACUAL است که بیانگر فاصله بین نمودار پیش بینی نرم افزار با اعداد استخراج شده از تست های آزمایشگاهی است. در شکل ۱، محور X (ACUAL) مقدار واقعی و محور Y (Predicted) مقدار پیش بینی شده است که هرچه این نقاط به یکدیگر نزدیک تر باشند بیانگر صحت مدل انتخابی است. در شکل ۲، به خوبی مشهود است بسیاری از نتایج منطبق یا نزدیک نقاط پیش بینی نرم افزار است.

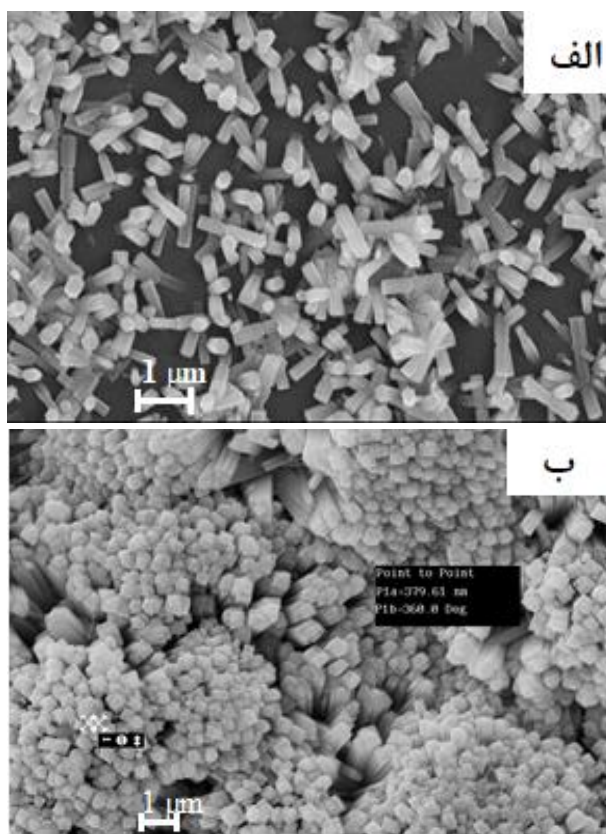
### ۶-۲-۲- جدول طراحی آزمایش به روش تاگوچی

با توجه به طراحی آزمایش و نتایج حاصل شده از انجام آزمایش‌ها (جدول ۳)، نقطه بهینه pH=3، زمان ۱۵ دقیقه، مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم و مقدار غلظت اولیه متیلن گرین ۱۰ میلی گرم در لیتر و سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه است که غلظت نهایی در محلول آبی به ۱/۷۷ میلی گرم در لیتر رسیده و به میزان ۸۲/۳۰ درصد حذف از محلول اولیه انجام شده است.

<sup>1</sup> Adeq Precision



می‌شود، در تحقیق حاضر این مسئله مد نظر قرار گرفت و نانومیله‌ها به‌همراه جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا سنتز شدند و خواص آن‌ها به‌عنوان فوتوکاتالیست بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ الف قابل مشاهده است، نانومیله‌های ZnO(NR) با ساختار هگزاگونال بر روی زیرلایه به‌خوبی رشد کرده‌اند. نمونه‌های بدون جوانه‌زا با رشد نانومیله‌ها هم‌راستا نبودند و بی‌نظمی در این نمونه دیده می‌شود و در نمونه‌های همراه با جوانه‌زا (شکل ۶ ب) دارای چگالی سطحی و نظم بیشتری است. در شکل ۷ نمودار EDX به‌همراه تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانومیله‌های ZnO پوشش داده شده بر روی جوانه‌زا آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانومیله‌های ZnO(NR) به‌صورت یکنواخت و هم‌راستا رشد کرده‌اند و تصویر EDX حضور عناصر Zn و O را نشان می‌دهد و ناخالصی دیگری وجود ندارد. جدول ۵ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه ZnO مستخرج از طیف EDX را نشان می‌دهند.

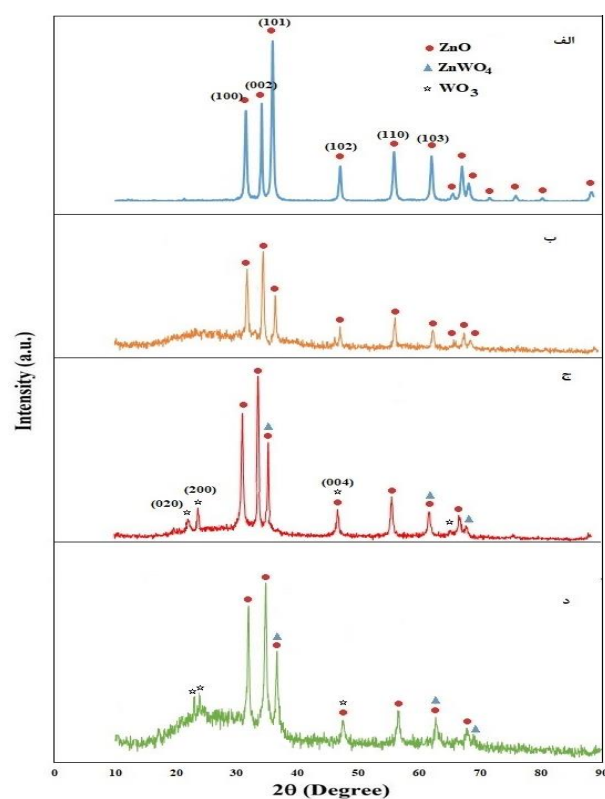


شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانومیله‌های

ZnO(NR) پوشش داده‌شده بر روی لام الف) بدون جوانه‌زا، ب)

به‌همراه جوانه‌زا

شکل ۵ الف نمونه نانوذرات ZnO(NR) فازهای بلوری اکسید روی خالص مطابق با ساختار ورتزیت شش‌ضلعی را نشان می‌دهد. شکل ۵ ب نمونه نانومیله ZnO(NR) را که بر روی لام رشد داده شده است نشان می‌دهد. نانومیله‌های ZnO در امتداد جهت [002] با محور C پیک‌های بسیار جهت‌دار را نشان می‌دهد. اندازه میانگین بلور ZnO با استفاده از معادله شرر محاسبه شد. در امتداد صفحه [002] تقریباً ۲۸/۳ نانومتر یافت شد. شکل ۵ ج و ۵ د مربوط به نمونه ZnO(NR)/WO<sub>3</sub> با جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا است که حضور فازهای ZnO و WO<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. شاخص میلر نیز برای هر پیک روی شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. الگوی پراش پرتو X (XRD) الف) ZnO(NP)، ب)

ZnO(NR) ج) ZnO(NR)/WO<sub>3</sub> به‌همراه جوانه‌زا، د)

ZnO(NR)/WO<sub>3</sub> بدون جوانه‌زا

۳-۲- بررسی ریزساختار نمونه‌ها توسط آنالیز میکروسکوپ

الکترونی روبشی به‌همراه آنالیز عنصری EDX

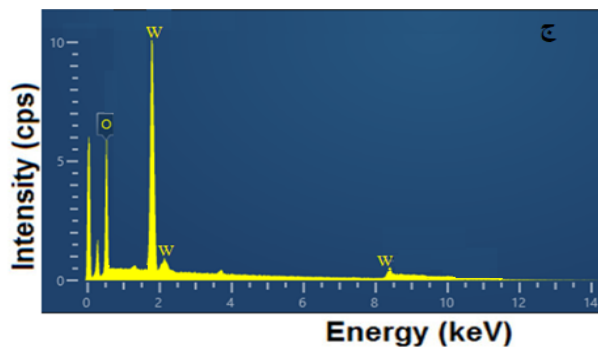
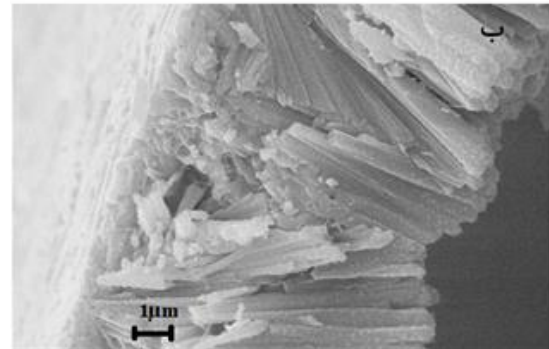
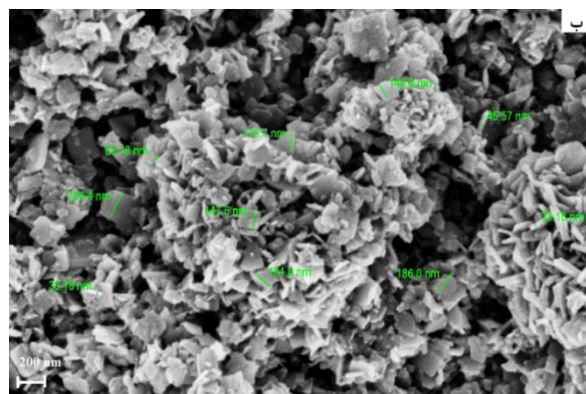
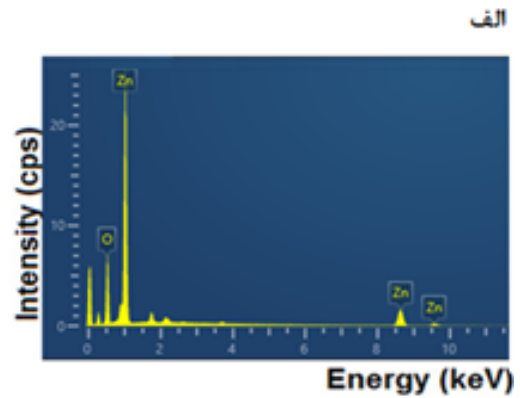
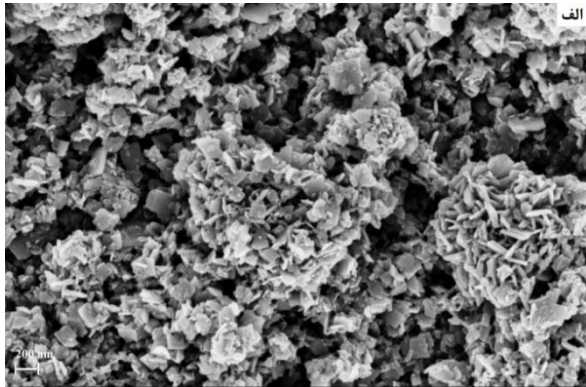
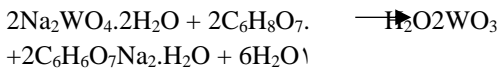
۳-۲-۱- بررسی ریزساختار نمونه نانومیله ZnO(NR) بر

روی جوانه‌زا و بدون جوانه‌زا

با توجه به اینکه رشد نانومیله‌های ZnO(NR) هم بر روی

بذر لایه<sup>۱</sup> (جوانه‌زا) (هم‌جنس با خودش) و بدون جوانه‌زا انجام

<sup>1</sup> Seed Layer



شکل ۷. الف) نمودار EDX، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی نانومپله های ZnO پوشش داده شده بر روی جوانه زرا جدول ۵. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده شده در نمونه

ZnO

	Weight %	Atomic %
O	۲۷/۳۲	۶۰/۹۹
Zn	۷۲/۳۲	۳۹/۰۱

### ۳-۲-۲- بررسی ریزساختار نمونه WO<sub>3</sub>

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه WO<sub>3</sub> به همراه آنالیز عنصری را نشان می دهد. جدول ۶ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه WO<sub>3</sub> مستخرج از طیف EDX را نشان می دهد. در مرحله سنتز، WO<sub>3</sub> به دست آمده از سدیم تنگستات دی هیدرات با اسید سیتریک واکنش می دهد و مولکول های WO<sub>3</sub> را به وجود می آورد که این اتفاق شروع مرحله شکل گیری هسته ها است و در نهایت به شکل نانوصفحه های WO<sub>3</sub> رشد می کند. در ابتدا، نانوصفحه ها بی نظم هستند، اما با افزایش مدت زمانی که در اتوکلاو هستند این نانوصفحه ها منظم تر می شوند و شکل مستطیلی به خود می گیرند که در شکل ۸ نشان داده شده است. گفتنی است که نانوصفحه ها در اندازه های متفاوت شکل می گیرند که اندازه آن ها توسط زمان، آهنگ رشد و سایر عوامل محیطی قابل کنترل است.

شکل ۸. تصاویر SEM نمونه WO<sub>3</sub> در بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر به همراه آنالیز عنصری

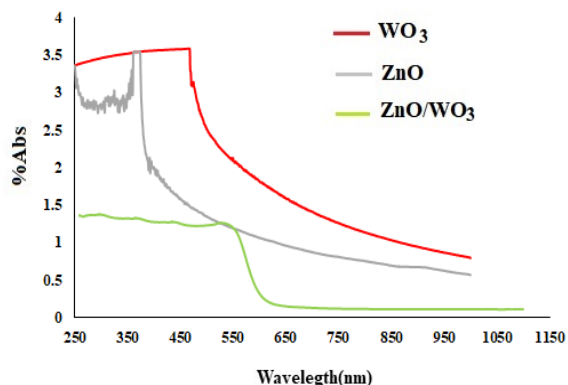
جدول ۶. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده شده در نمونه WO<sub>3</sub>

	Weight %	Atomic %
O	۴۷/۷۸	۷۸/۹۰
W	۵۲/۲۲	۲۱/۱۰

### ۳-۲-۳- بررسی ریزساختار نمونه ZnO/WO<sub>3</sub>

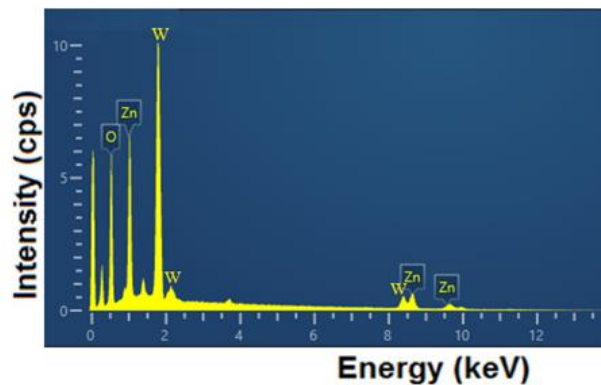
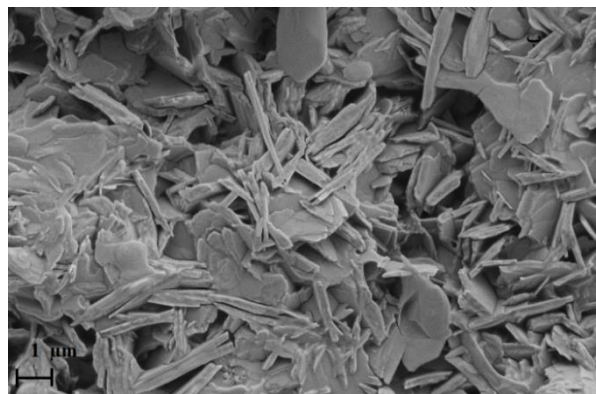
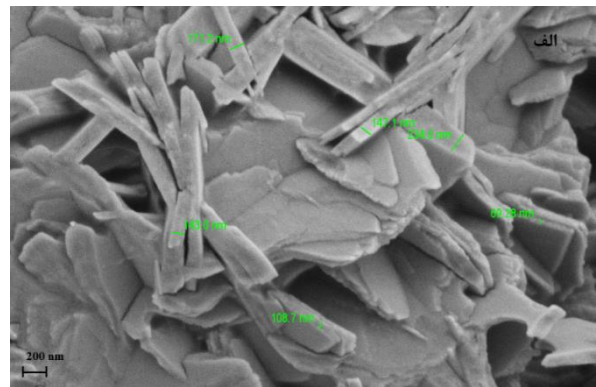
شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه WO<sub>3</sub> به همراه آنالیز عنصری را نشان می دهد. جدول ۷ درصد اتمی و وزنی عناصر موجود در نمونه ZnO/WO<sub>3</sub> مستخرج از طیف EDX را نشان می دهد.

شکاف باند نوری نمونه‌ها را نشان می‌دهند. همان‌گونه که طیف‌های جذبی نشان می‌دهند، لبه جذب برای نمونه در  $WO_3$  و  $ZnO$  به ترتیب ناحیه تقریبی ۵۰۰ نانومتر و ۴۰۰ نانومتر واقع شده است. لبه جذب نمونه نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$  افزایش یافته است. نمودار  $Tauc$  (برگرفته از نتایج  $DRS^1$ ) برای محاسبه فاصله باند فوتوکاتالیست سنتز شده استفاده شد. مقادیر انرژی شکاف نوری که با برون‌یابی قسمت خطی  $(\alpha hv)^2$  در مقابل  $(hv)$  برای نمونه‌های نانوذرات  $ZnO$ ،  $WO_3$ ، نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$  (شکل ۱۱ و جدول ۸) تقریباً در محدوده ۳/۳ تا ۲/۶ eV به دست آمد. این نتایج با انرژی ناحیه ممنوعه نمونه‌های سنتز شده در تحقیق‌های دیگران مشابه است (Guerrero-Contreras & Caballero-Briones, 2015; Patila et al., 2000). در این روش، مقدار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  رسم می‌شود. سپس، در نقطه‌ای که جهت تقعر منحنی عوض می‌شود، خط مماسی منطبق می‌شود. محل برخورد این خط مماس، به شرطی که حتماً محور عمودی از سمت پایین به مقدار صفر محدود شده باشد، می‌تواند تخمین مناسبی از میزان انرژی شکاف باند نوری باشد (Zamani et al., 2023). همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، حضور  $WO_3$  بر روی سطح  $ZnO$  باعث شده نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$  انرژی ناحیه ممنوعه کاهش یابد؛ به این دلیل که افزودن  $WO_3$  باعث کاهش سرعت بازترکیب الکترون و حفره می‌شود و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان بحث‌های مربوط به فعالیت‌های فوتوکاتالیستی در محدوده نور مرئی را پیگیری کرد.



شکل ۱۰. طیف جذبی نمونه‌های نانوذرات  $ZnO$ ،  $WO_3$ ،

نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$  برای تخمین انرژی شکاف باند نوری نمونه‌ها



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه  $ZnO/WO_3$  (الف) بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر، (ب) بزرگ‌نمایی یک میکرومتر به همراه آنالیز عنصری EDX

جدول ۷. نتایج درصد اتمی و وزنی عناصر مشاهده‌شده در نمونه

$ZnO/WO_3$

	Weight %	Atomic %
O	۳۶/۶۸	۷۲/۰۵
W	۴۹/۲۲	۱۸/۱۰
Zn	۱۵/۱۰	۹/۸۵

۳-۳- مقایسه طیف جذبی و انرژی ناحیه ممنوعه نمونه‌های

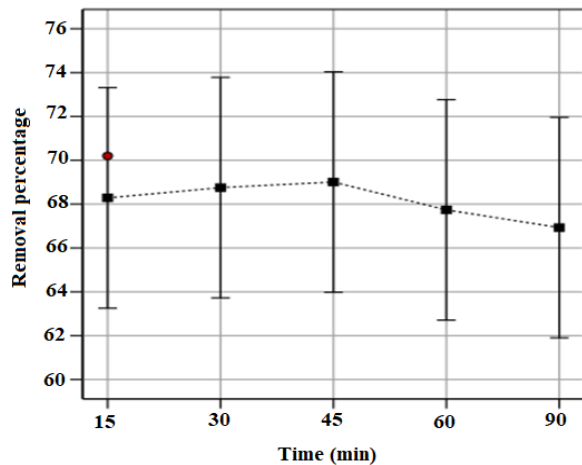
نانوذرات  $ZnO$ ،  $WO_3$ ، نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مقایسه طیف جذبی نمونه‌ها در محدوده فرابنفش و مرئی و همچنین نمودار تاک برای تخمین انرژی

<sup>1</sup>. Diffuse Reflectance Spectroscopy

**۳-۵- بررسی اثر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO**

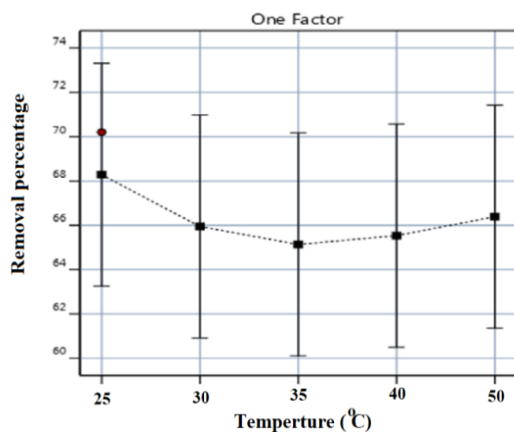
همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس، از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، میزان حذف فوتوکاتالیستی افزایش چشمگیری نمی‌یابد.



شکل ۱۳. نمودار تأثیر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

**۳-۶- بررسی اثر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO**

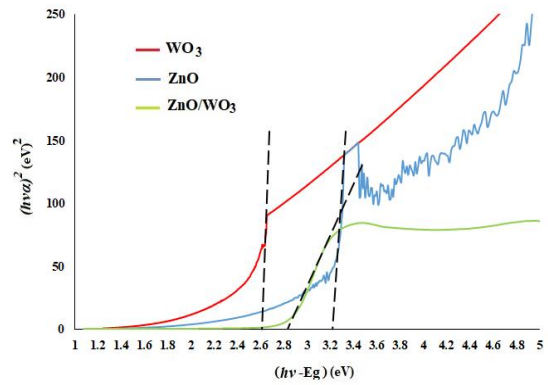
با توجه به شکل ۱۴ تأثیر دمایی در محدوده ۲۵-۵۰ درجه سلسیوس در انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته است؛ یعنی دما به‌تنهایی در انجام فرایند هیچ‌گونه تأثیری ندارد.



شکل ۱۴. نمودار تأثیر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO

**۳-۷- بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO**

با توجه به شکل ۱۵، با افزایش میزان غلظت اولیه ماده رنگی متیلن گرین، میزان درصد حذف کاهش یافته است.



شکل ۱۱. نمودار تاک نمونه‌های نانوذرات ZnO, WO3، نانوکامپوزیت ZnO/WO3 برای تخمین انرژی شکاف باند نوری نمونه‌ها

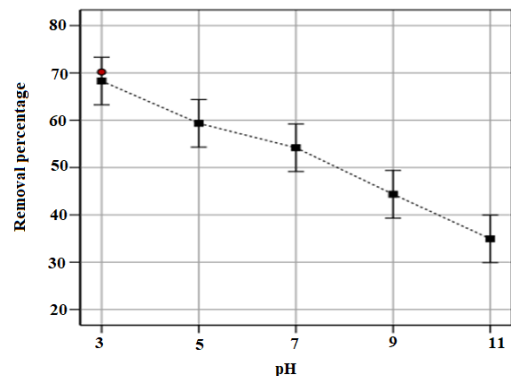
جدول ۸. مقایسه انرژی ناحیه ممنوعه نمونه‌های نانوذرات ZnO, WO3، نانوکامپوزیت ZnO/WO3

نمونه‌ها	ZnO	WO3	ZnO/WO3
Eg(eV)	۳/۲	۲/۶	۲/۸

با توجه به شکل‌های ۱۲ تا ۱۶ نتایج به‌دست‌آمده و تحلیل قسمت ANOVA نرم‌افزار به بررسی تأثیر pH، زمان، دما، سرعت اختلاط و مقدار کاتالیست پرداخته می‌شود.

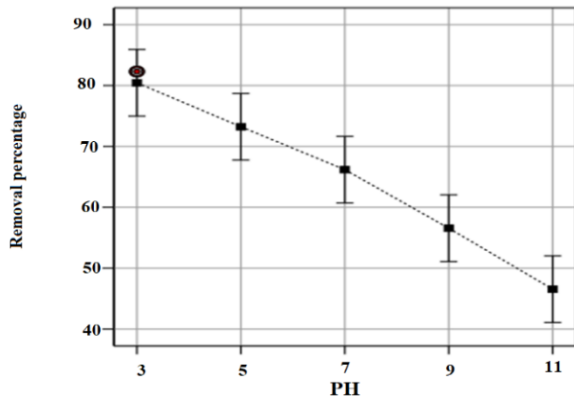
**۳-۴- بررسی اثر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO**

با توجه به شکل ۱۲، حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به‌وسیله نانوذره و نانومیله ZnO از محیط آبی کاملاً بستگی به pH محلول دارد؛ زیرا pH بر روی شارژ الکتریکی سطح کاتالیست اثر می‌گذارد و درجه یونیزاسیون را تغییر می‌دهد. نتایج اثر pH فرایند جذب در نمودار آمده است. در این مطالعه، pH بهینه بایشتترین راندمان حذف معادل ۳ است که دارای راندمان ۷۰/۲۰ است و با افزایش میزان pH درصد حذف کاهش یافته است.



شکل ۱۲. نمودار تأثیر pH بر حذف متیلن گرین به‌وسیله فرایند فوتوکاتالیستی توسط نانوذره و نانومیله ZnO

در نمودارهای زیر آمده است. در این مطالعه، pH بهینه بایشتین راندمان حذف معادل ۳ به دست آمده است و با افزایش میزان pH درصد حذف کاهش یافته است.

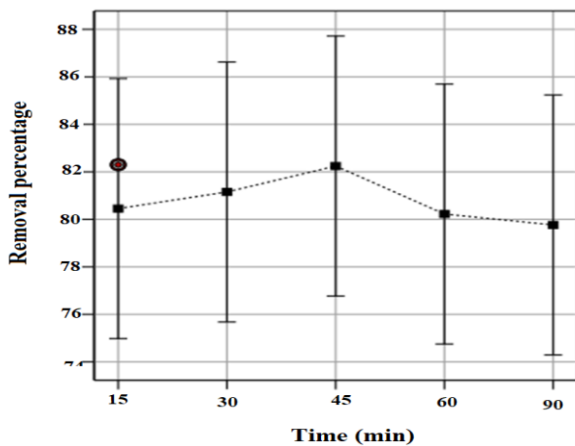


شکل ۱۷. نمودار تأثیر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله  $ZnO/WO_3$

### ۳-۱۰- بررسی اثر زمان بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن

#### گرین به وسیله نانوذره و نانومیله $ZnO/WO_3$

همان‌طور که از شکل ۱۸ پیدا است، با افزایش زمان تماس، از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، میزان حذف فوتوکاتالیستی افزایش چشمگیری نمی‌یابد.



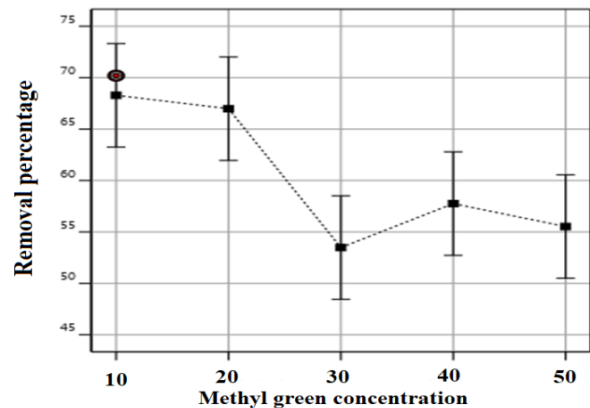
شکل ۱۸. بررسی اثر زمان در انجام فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست  $ZnO/WO_3$

### ۳-۱۱- بررسی اثر دما بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین

#### به وسیله $ZnO/WO_3$

با توجه به شکل ۱۹، تأثیر دمایی در محدوده ۲۵-۵۰ درجه سلسیوس در انجام فرایند حذف فوتوکاتالیستی تأثیر چندانی نداشته است؛ یعنی دما به تنهایی در انجام فرایند هیچ‌گونه تأثیری ندارد.

به طوری که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن گرین درصد حذف آن از محلول به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

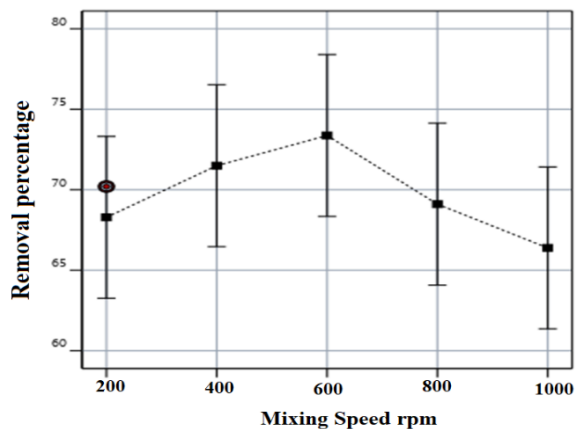


شکل ۱۵. بررسی اثر غلظت محلول متیلن گرین

### ۳-۸- بررسی سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن

#### گرین به وسیله نانوذره و نانومیله $ZnO$

با توجه به شکل ۱۶، سرعت اختلاط از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تأثیر چندانی در فرایند حذف فوتوکاتالیستی ندارد.



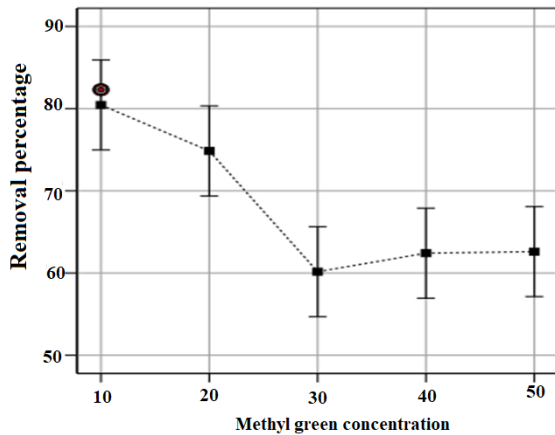
شکل ۱۶. بررسی اثر سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله نانوذره و نانومیله  $ZnO$

با توجه به شکل‌های ۱۷ تا ۲۱ و نتایج به دست آمده و تحلیل قسمت ANOVA نرم‌افزار به بررسی تأثیر pH، زمان، دما، سرعت اختلاط و مقدار کاتالیست پرداخته شده است.

### ۳-۹- بررسی اثر pH بر حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین

#### به وسیله نانوذره و نانومیله $ZnO/WO_3$

با توجه به شکل ۱۷، حذف فوتوکاتالیستی متیلن گرین به وسیله  $ZnO/WO_3$  از محیط آبی کاملاً بستگی به pH محلول دارد؛ زیرا pH بر شارژ الکتریکی سطح کاتالیست اثر می‌گذارد و درجه یونیزاسیون را تغییر می‌دهد. نتایج اثر pH فرایند جذب

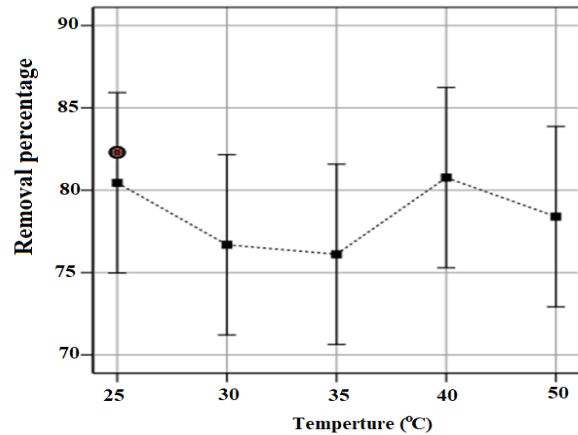


شکل ۲۰. بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست  $ZnO/WO_3$

بر خواص فوتوکاتالیستی مؤثر هستند، بلکه میزان انرژی ناحیه ممنوعه حاصله در حضور  $WO_3$  بر نمونه هسته/ پوسته  $ZnO/WO_3$  تأثیرگذار است. با توجه به نتایج به دست آمده، نانومیله های  $ZnO$  در حضور جوانه‌ها دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و مرتب‌تری از نانومیله‌های بدون جوانه‌ها هستند. همچنین، نانوکامپوزیت  $ZnO/WO_3$  با بهبود جداسازی و کاهش باز ترکیب الکترون - حفره به افزایش راندمان فوتوتخریب رنگ توسط فوتوکاتالیست منجر شدند. درصد حذف فرایند فوتوکاتالیستی به وسیله جوانه‌ها و نانومیله  $ZnO$  ۷۰/۲۰ درصد است، اما درصد آن به وسیله  $ZnO/WO_3$  به ۸۲/۳۰ رسیده است که شرایط بهینه به دست آمده در فرایند فوتوکاتالیستی  $pH=3$ ، زمان ۱۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و مقدار کاتالیست ۰/۱ گرم است. با توجه به تحلیل نتایج به وسیله نرم‌افزار Design Expert پارامترهای مهم، در حذف فوتوکاتالیستی به وسیله جوانه‌ها و نانومیله،  $pH$ ، زمان و غلظت اولیه متیلن گرین هستند، اما با کاتالیست  $ZnO/WO_3$ ،  $pH$ ، زمان، دما و غلظت اولیه متیلن گرین هستند. غلظت اولیه محلول متیلن گرین و  $pH$  بیشترین تأثیر را در فرایند فوتوکاتالیستی داشتند.

### سپاسگزاری

از آقایان طاهری و علیزاده، که در تکمیل پژوهش اینجانب از هیچ کمکی دریغ نکردند، کمال تشکر و امتنان را دارم.



شکل ۱۹. بررسی اثر دما در انجام فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست  $ZnO/WO_3$

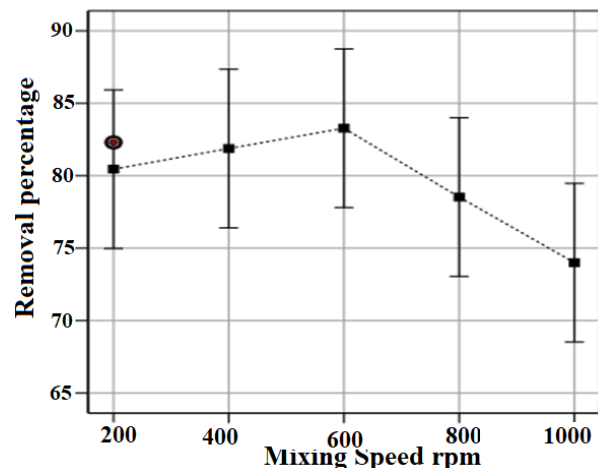
### ۱۲-۳- بررسی اثر غلظت اولیه محلول متیلن گرین بر حذف

#### فوتوکاتالیستی متیل گرین به وسیله $ZnO/WO_3$

با توجه به شکل ۲۰، با افزایش میزان غلظت اولیه ماده رنگی متیلن گرین، میزان درصد حذف کاهش یافته است. به طوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از متیلن گرین درصد حذف آن از محلول به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی به ۸۲/۳۰ درصد رسیده است.

### ۱۳-۳- بررسی سرعت اختلاط بر حذف فوتوکاتالیستی

#### متیلن گرین به وسیله $ZnO/WO_3$



شکل ۲۱. بررسی اثر سرعت اختلاط بر حذف متیلن گرین به وسیله فرایند فوتوکاتالیستی با کاتالیست  $ZnO/WO_3$

### ۵. نتیجه گیری

نتایج تحقیقات حاضر نشان داد که نه تنها ریخت‌شناسی نانوذرات و نانومیله های  $ZnO$  به همراه جوانه‌ها و بدون جوانه‌ها

## مراجعه

18. Zamani, M., Jamali-Sheini, F., & Cheraghizade, M. (2023). Space-charge-limited current passivation of the self-powered and ultraviolet-to-visible range bilayer p-Si/n-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction photodetector by Ag coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 933, 167665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167665>.
19. Zhao, Y., Feng, Z.C., & Liang, Y., (2000). Pulsed laser deposition of WO<sub>3</sub>-base film for NO<sub>2</sub> gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 171-173. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00326-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00326-9)
1. Abdul-Rani, A. M., & Mahamat, A. T. Z. (2013). Analysis on Cu-WC-Si as electrode for advancement in electro-discharge machining. *International Journal of Materials and Product Technology* 15, 47(1-4): 241-257. <https://doi.org/10.1504/IJMP.2013.058969>
2. Cao, L. (2010). Superhydrophobic surface: Design, Fabrication, and Application, Department of Chemical and petroleum Engineering, Swanson School of Engineering. <https://search.proquest.com/openview/355103a22f419f10affd2349e55ea019/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750>
3. Ebrahimi, M., Samadi, M., Yousefzadeh, S., Soltani, M., Rahimi, A., Chou, T.-c, Chen, L.-C., Chen, K.-H., & Moshfegh, A.Z. (2017). Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-Scheme mechanism, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 367-375. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01738>
4. Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *ComptesRendus Chimie*, 9 (5-6), 750-760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
5. Ghasaban, S., Atai, M., & Imani, M., (2017). Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis, *Materials Research Express*, 4, 035010. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5dcc>
6. Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variation of the Hummers method. *Materials chemistry and physics*, 153, 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>
7. Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., & Yang, P., (2001). Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 292 (5523), 1897-1899. <https://doi.org/10.1126/science.1060367>
8. Kolytyn, Y., Nikitenko, SI, & Gedanken, A., (2002). The Sonochemical Preparation of Tungston Oxide Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (4), 1107-1110. <https://doi.org/10.1039/B106036H>
9. Kurudirek, S.V., Pradel, K.C., & Summers, C.J., (2017). Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 700-709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.273>
10. Li, F., Jiang, Y., Hu, L., Liu, L., Li, Z., & Huang, X., (2009). Structural and Luminescent Properties of ZnO Nanorods and ZnO/ZnS Nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*. 474, 1 531-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.149>
11. Monshi, A., & Soltan Attar, S. (2008). Applying a new method in the measurement of nanoparticles using Scherer's relation and X-ray diffraction. *Journal of Advanced Processes in Materials Engineering*, 2 (6), 9-19. <https://sanad.iau.ir/Journal/ma/Article/1090042>
12. Naghibi, S., FaghihiSani, M.A., & Madaah Hosseini, H.R., (2014). Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceramics International*. 40, 4193-4201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077>
13. Ozgar, U., Alivov, Ya.I, Liu, C., & Teke, A. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 041301-1. DOI:10.1063/1.1992666
14. Patila, P. S., Patilb, P. R., & Ennaoui, E. A. (2000). Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films*, 370 (1-2), 38-44. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00745-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00745-8)
15. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizadeh, E., & Moshfegh, A.Z., (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605, 2-19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>
16. Tian, H., Fan, H., Guo, H., & Song, N. (2014). Solution- based synthesis of ZnO/carbon nanostructure by chemical coupling for high performance gas sensors. *Sensor and Actuator B*, 195, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.016>
17. Wang, Z.L., (2007). Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators, *Mrs Bulletin*. 32 (2), 109-116. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.42>

## پیوست

جدول ۱. طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای کاتالیست نانوذره و نانومیله ZnO

File Version		12.0.3.0							
Study Type		Factorial				Subtype		Randomized	
Design Type		Taguchi OA				Runs		25	
Design Model		Main Effects				Blocks		No Blocks	
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Response 1	Response 2	
Run	A:ph	B: time	C: temperture	D: غلظت اولیه متیل گرین	E: سرعت اختلاط	F: کاتالیست	غلظتنهایی	درصد حذف	
		min	c	ppm	Rpm	gr	ppm	%	
1	3	15	25	10	200	0.1	2.98	70.2	
2	11	15	50	40	600	0.1	29.91	25.22	
3	3	45	35	30	600	0.1	12.11	59.63	
4	5	15	30	30	800	0.1	17.45	41.83	
5	3	90	50	50	1000	0.1	25.41	49.18	
6	9	60	30	50	600	0.1	32.14	35.72	
7	5	30	35	40	1000	0.1	21.54	46.15	
8	11	60	35	20	200	0.1	14.25	28.75	
9	5	60	50	10	400	0.1	3.64	63.6	
10	7	90	30	40	200	0.1	22.62	43.45	
11	7	45	50	20	800	0.1	9.11	54.45	
12	5	90	25	20	600	0.1	8.01	59.95	
13	7	60	25	30	1000	0.1	19.63	34.56	
14	11	90	40	30	400	0.1	23.65	21.16	
15	5	45	40	50	200	0.1	28.91	42.18	
16	3	60	40	40	800	0.1	18.62	53.45	
17	9	15	40	20	1000	0.1	11.62	41.9	
18	9	30	50	30	200	0.1	22.11	26.30	
19	3	30	30	20	400	0.1	6.81	65.95	
20	11	30	25	50	800	0.1	36.52	26.96	
21	11	45	30	10	1000	0.1	7.04	29.60	
22	9	90	35	10	800	0.1	6.17	38.30	
23	7	15	35	50	400	0.1	30.17	39.66	
24	9	45	25	40	400	0.1	25.37	36.57	
25	7	30	40	10	600	0.1	4.42	55.80	

جدول ۲. تحلیل واریانس ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2440.44	20	122.02	159.57	< 0.0001	significant
A-ph	239.50	4	59.88	78.30	0.0005	
B-time	21.66	4	5.41	7.08	0.0421	
C-temperture	7.81	4	1.95	2.55	0.1930	
D- غلظت اولیه متیل گرین	2166.62	4	541.66	708.33	< 0.0001	
E- سرعت اختلاط	4.84	4	1.21	1.58	0.3336	
Residual	3.06	4	0.7647			
Cor Total	2443.50	24				

جدول ۳. طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای کاتالیست ZnO/WO<sub>3</sub>

Run	Factor 1 A:ph	Factor 2 B: time min	Factor 3 C: temperture c	Factor 4 D: غلظت اولیه ۰ متیل گرین ppm	Factor 5 E: سرعت اختلاط rpm	Factor 6 F: کاتالیست gr	Response 1 غلظت نهایی ppm	Response 2 درصد حذف %
1	3	15	25	10	200	0.1	1.77	82.30
2	11	15	50	40	600	0.1	28.41	28.97
3	3	45	35	30	600	0.1	10.81	63.96
4	5	15	30	30	800	0.1	16.25	45.83
5	3	90	50	50	1000	0.1	24.01	51.98
6	9	60	30	50	600	0.1	30.30	39.40
7	5	30	35	40	1000	0.1	21.22	46.95
8	11	60	35	20	200	0.1	13.01	34.95
9	5	60	50	10	400	0.1	2.41	75.90
10	7	90	30	40	200	0.1	21.11	47.22
11	7	45	50	20	800	0.1	7.95	60.25
12	5	90	25	20	600	0.1	6.77	66.15
13	7	60	25	30	1000	0.1	18.33	38.90
14	11	90	40	30	400	0.1	21.25	29.16
15	5	45	40	50	200	0.1	21.41	57.18
16	3	60	40	40	800	0.1	17.22	56.95
17	9	15	40	20	1000	0.1	10.33	48.35
18	9	30	50	30	200	0.1	20.61	31.30
19	3	30	30	20	400	0.1	5.42	72.90
20	11	30	25	50	800	0.1	34.50	31.00
21	11	45	30	10	1000	0.1	6.55	34.50
22	9	90	35	10	800	0.1	5.07	49.30
23	7	15	35	50	400	0.1	29.10	41.80
24	9	45	25	40	400	0.1	23.87	40.32
25	7	30	40	10	600	0.1	3.14	68.60

جدول ۴. ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2226.38	20	111.32	254.10	< 0.0001	significant
A-ph	248.05	4	62.01	141.55	0.0001	
B-time	30.30	4	7.57	17.29	0.0086	
C-temperture	16.76	4	4.19	9.56	0.0252	
D- غلظت اولیه متیل گرین	1929.29	4	482.32	1100.98	< 0.0001	
E- سرعت اختلاط	1.99	4	0.4967	1.13	0.4530	
Residual	1.75	4	0.4381			
Cor Total	2228.14	24				



# Investigating the Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Properties of Nanocomposite Scaffold Containing Curcumin

Parisa Zadehnajar<sup>1,2</sup>, Fatemeh Ajalloueiian<sup>3</sup>, Babak Akbari<sup>4\*</sup>, Saeed Karbasi<sup>5</sup>

<sup>1</sup> PhD Student, Department of Life Science Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> PhD Student, Department of Health Technology, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark.

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Health Technology, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark.

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Life Science Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

<sup>5</sup> Professor, Department of Biomaterials and Tissue Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

\*Corresponding Author's Email: [babakbari@ut.ac.ir](mailto:babakbari@ut.ac.ir) (Babak Akbari)

## Paper History:

Received: 2024-05-15

Revised: 2024-07-02

Accepted: 2024-09-10

## Keywords:

Drug-Carrying Nanocomposite, Scaffolds, Decellularized Wharton's Jelly Matrix, Multi-Walled Carbon Nanotubes, Curcumin

**Abstract** Use of drug-carrying scaffolds in regenerative medicine induces simultaneous tissue regeneration and drug release at the injury site. In this research, nanofibrous scaffolds based on poly-caprolactone/decellularized Wharton's jelly matrix (PCL/DWJM) with a weight ratio of 20:80 containing curcumin were prepared through electrospinning method. Nanofibrous scaffolds were then compared in terms of morphology, physicochemical properties, and drug release in the presence and absence of MWCNTs-COOH. The morphology of the fibers, observed using a Scanning Electron Microscope (SEM), shows that the presence of curcumin and MWCNT increases the conductivity of the solution and charge density as well, thereby reducing the diameter of nanofibers and facilitating the electrospinning process. Infrared Spectroscopy (FTIR) indicated the interaction between the functional groups in curcumin, DWJM, and MWCNT, hence an improvement in the tensile strength of the scaffold. Addition of MWCNT-COOH increased the tensile strength of the scaffold by about two times that of the scaffold without ceramics. Curcumin, as a lipophilic substance in the PCL/DWJM structure, prevents the reduction of the contact angle while addition of MWCNT-COOH decreases the contact angle of water. The drug release evaluation revealed that compared to the polymer scaffold without ceramics, the amount of curcumin released from the scaffold containing MWCNT-COOH enhanced due to the increased repulsion of the negative charges between the oxygen anion and carboxylate anion.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.457730.1300>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_204859.html](https://www.jamt.ir/article_204859.html)

## 1. INTRODUCTION

Tissue engineering is a combination of material science and cell technology that provides bio-imitation of natural tissue by designing and manufacturing a scaffold. The main purpose of fabricating tissue engineering scaffolds is to restore the damaged tissues; therefore, the selection of materials, manufacturing method, simulation of the properties, and biological function of the scaffold are of high important in tissue engineering science (Lavik & Langer, 2004). The preparation and use of a biodegradable scaffold with the ability to release drugs to regenerate long-term tissues, such as articular cartilage, is regarded as a new solution to improving damages to this type of tissue. Polymer-based scaffolds play an important role in tissue engineering. Scaffolds with a nanofibrous structure similar to the ECM structure can create suitable biomimicry for ablated tissue (Zadehnajar, Akbari, et al., 2019). Electrospinning is one of the conventional methods for producing nanofiber scaffolds (Ghasemi-Mobarakeh et al., 2008; Zadehnajar, Akbari, et al., 2019). The combination of PCL with natural polymers, while increasing the hydrophilic properties, will also reduce the mechanical strength of the scaffolds. Studies have shown that the application of decellularized ECM (dECM) as a natural polymer can

increase the similarity of the function and nature of the scaffold to the target tissue (Jeon et al., 2016). A few studies employed dECM as a natural polymer in the construction of scaffolds (Lin et al., 2020). Wharton's jelly found in the umbilical cord is similar to articular cartilage ECM in terms of some compounds such as hyaluronic acid, glycosaminoglycan, and collagen type 2, making it a promising material in the regenerative medicine of this type of tissue (Lin et al., 2020; Xu et al., 2020). Carbon-based nanotechnology is rapidly advancing due to its wide applications in regenerative medicine. Nowadays, multi-wall carbon nanotubes functionalized with a carboxyl group (MWCNT-COOH) are widely used to increase the strength and improve the biological properties of composites. In the present study, curcumin was used as a plant compound with hydrophobic, negatively charged, and anti-inflammatory properties in the construction of polymer-ceramic scaffolds. In the current research, simultaneous electrospinning of curcumin was carried out along with PCL-DWJM/MWCNT combination. Further, the morphology, physical and chemical properties, and curcumin release in the presence and absence of MWCNT-COOH were evaluated and compared.

Please cite this article as: Zadehnajar, P., Ajalloueiian, F., Akbari, B. & Karbasi, S. (2024) Investigating the effect of multi-walled carbon nanotubes on the properties of nanocomposite scaffold containing curcumin, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 13, No. 2, 41-52. <https://doi.org/10.30501/jamt.2024.457730.1300>.

2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

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



## 2. MATERIALS AND METHODS

In the present study, PCL (molecular weight = 80,000), curcumin ( $\text{HOOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCO})_2\text{CH}_2$ ,  $M_w = 368.38$  g/mol) and sodium dodecyl sulfate (SDS,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$ , density = 1.1 g/cm<sup>3</sup>,  $M_w = 288.38$  g/mol, purity  $\geq 98.5\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Multi-walled carbon nanotubes functionalized with carboxyl (diameter = 5-25 nm, length = 0.5-2 micrometers, conductivity s/m 107-105 and purity  $> 95\%$ ) were also purchased from Pispaman Nano Materials Company of Iran. Trifluoroethanol (TFE,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$ , density = 1.38 g/cm<sup>3</sup>,  $M_w = 100.04$  g/mol, purity  $\geq 99\%$ ) and trifluoroacetic acid (TFA,  $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ , density = 1.49 g/cm<sup>3</sup>,  $M_w = 169.87$  g/mol) solvents, purity  $\geq 99\%$ ) were purchased from Merck, Germany. To prepare DWJM, 20 blood-free human fetal umbilical cords were cut into pieces. The Wharton's jelly contained in them was collected and stirred for 5h under 0.1 wt.% SDS solution at ambient temperature. The remaining bodies were thoroughly washed using Phosphate Buffer Solution (PBS) and then centrifuged at 8000 rpm at 4°C to separate the bodies. The collected objects were kept in a freezer at -80 °C for 12 hours and finally placed in a freeze dryer for 24 hours to remove moisture.

A solution of 12 wt.% PCL/DWJM with a ratio of 20:80 was prepared. First, a certain amount of PCL was stirred in TFE solvent for 1 hour at ambient temperature. Then, a certain amount of DWJM was stirred in TFA for 30 minutes at room temperature and then added to the PCL solution. Next, 5 wt.% curcumin was added to the PCL/DWJM polymer mixture and homogenized with the polymer solution for 10 minutes.

Subsequently, 1 wt.% MWCNT-COOH was added to the polymer solution containing the drug and dispersed in the solution for 8 minutes using sonicator. The obtained solution was electrospun at the voltage of 18 kV, distance of 20 cm, rate of 0.25 ml/h (ml/h), and room temperature of 25 °C. In this research, two types of samples, i.e., PCL-DWJM-Cur (control sample) and PCL-DWJM-Cur/MWCNT (considered sample), were prepared. In this research, the PCL-DWJM-Cur scaffold with the abbreviation PDC and PCL-DWJM-Cur/MWCNT scaffold are introduced as PDCW in the text.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The presence of MWCNT increases the conductivity of the polymer solution and enhances the elongation of the polymer jet in the electric field during the electrospinning process. Studies have shown that the processability of DWJM is more challenging than natural polymers due to its collagen structure; therefore, it is expected not to exhibit the same morphology and distribution of fiber diameter. Curcumin, as a negatively charged drug, can enhance the charge density in the polymer solution, thereby increasing the conductivity of the solution. According to the results obtained from the morphology and average diameter of the fibers, the presence of MWCNT with high intrinsic conductivity, along with curcumin, reduced the diameter of the fibers and improved their morphology. Additionally, due to the tubular structure, MWCNTs align with the nanofibers, which increases the elongation of the jet in the electric field.

The presence of DWJM as a polypeptide with functional groups  $\text{NH}_3$  and  $\text{COOH}$ , alongside the hydrophobic polymer PCL, improved the water contact angle in the two scaffolds. It should be noted that curcumin is a lipophilic substance that does not tend to interact with polar water molecules. The contact angles of PDC and PDCW scaffolds were measured as  $71.16^\circ \pm 7.54$  and  $66.85^\circ \pm 3.09$ , respectively. The scaffold without MWCNT had a tensile strength of  $1.87 \pm 0.48$  MPa; however, the presence of MWCNT-COOH in the PDCW scaffold significantly increased the tensile strength up to  $3.98 \pm 2.69$  MPa. MWCNT with its high tensile strength can increase the tensile strength while improving the morphology of nanofibers. Based on the obtained results, the presence of MWCNT-COOH triggered more release of curcumin during the test period.  $\text{COOH}$  groups present in MWCNT and DWJM, after being placed in an aqueous environment with  $\text{pH} = 7.4$ , are converted into  $\text{COO}^-$  negative charge anion and release  $\text{H}^+$  cation in the environment.

Curcumin is stable in acidic environments with little tendency to dissolve; however, after exposure to an alkaline environment ( $\text{pH} < 7$ ),  $\text{OH}$  groups are ionized and become  $\text{O}^-$  anions by releasing  $\text{H}^+$ , thus accelerating the process of hydrolysis of the polymer matrix. The scaffold induces more curcumin release during the test and finally, after 18 hours, it reaches the maximum release. An increase in the negative charge created by  $\text{COOH}$  groups due to the presence of MWCNT and formation of  $\text{O}^-$  anion caused by curcumin creates a repulsive force in the structure, hence more curcumin release by the PDCW scaffold. Due to the smaller amount of  $\text{COOH}$  groups in the structure of PDC scaffold, the repulsive forces between  $\text{O}^-$  and  $\text{COO}^-$  anions are lower than those in the PDCW scaffold, thus resulting in longer drug retention in the nanocomposite.

## 4. CONCLUSION

The results from hydrophilicity and tensile strength confirmed that an increase in the carboxyl functional groups due to the presence of MWCNT, as well as the high strength of this material, reduced the water contact angle and increased the tensile strength of the PDCW scaffold. Infrared spectroscopy also revealed the physicochemical interactions in the structure of nanocomposites. According to the findings of drug release evaluation indicated that the formation of  $\text{COO}^-$  and  $\text{O}^-$  anions due to the interaction of  $\text{COOH}$  and  $\text{OH}$  present in MWCNT, DWJM, and curcumin with water caused repulsion within the structure of the scaffolds and accelerated the drug release process. Of note, the release of  $\text{H}^+$  cation due to the formation of anions is one of the important factors involved in the dissolution of polymer chains. The repulsive forces and hydrolysis process in the nanocomposite scaffold containing MWCNT-COOH, compared to the PDC, led to more efficient drug release.

## 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude for the financial support and services provided by the University of Tehran, Student Affairs Organization (Department of Scholarships and Student Dispatch), and Technical University of Denmark (Faculty of Health Technology), hoping that this research has succeeded in

making an effective incentive for future studies in drug-carrying scaffolds field and their applications in regenerative medicine.

## REFERENCES

1. Ghasemi-Mobarakeh, L., Prabhakaran, M. P., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M.-H., & Ramakrishna, S. (2008). Electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, 29(34), 4532-4539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.007>
2. Jeon, H., Lee, J., Lee, H., & Kim, G. H. (2016). Nanostructured surface of electrospun PCL/dECM fibres treated with oxygen plasma for tissue engineering. *RSC Advances*, 6(39), 32887-32896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C6RA03840A>
3. Lavik, E., & Langer, R. (2004). Tissue engineering: current state and perspectives. *Applied microbiology and biotechnology*, 65(1), 1-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00253-004-1580-z>
4. Lin, L., Xu, Y., Li, Y., Gong, X., Wei, M., Zhang, W., . . . Xu, Y. (2020). Nanofibrous Wharton's jelly scaffold in combination with adipose-derived stem cells for cartilage engineering. *Materials & Design*, 186, 108216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108216>
5. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., & Mirmusavi, M. H. (2019). Evaluation of physical and mechanical properties of electrospinning nanocomposite scaffolds poly  $\epsilon$ -caprolactone-gelatin/multi walled carbon nanotube. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 7(4), 93-100. [https://www.jamt.ir/article\\_84403\\_d445076d45c40c3372faffe8e079e9cb.pdf](https://www.jamt.ir/article_84403_d445076d45c40c3372faffe8e079e9cb.pdf)
6. Xu, Y., Duan, L., Li, Y., She, Y., Zhu, J., Zhou, G., . . . Yang, Y. (2020). Nanofibrillar decellularized wharton's jelly matrix for segmental tracheal repair. *Advanced Functional Materials*, 30(14), 1910067. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201910067>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر نانولوله‌ی کربنی چنددیواره بر خواص داربست نانوکامپوزیتی حاوی کورکومین

پریسا زاده نجار<sup>۱،۲</sup>، فاطمه اجل لوییان<sup>۳</sup>، بابک اکبری<sup>۴\*</sup>، سعید کرباسی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده‌گان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشجوی دکتری، گروه سنجش و تحویل دارو، دانشکده‌ی فناوری سلامت، دانشگاه صنعتی دامنارک، کپنهاگن، دانمارک

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه سنجش و تحویل دارو، دانشکده‌ی فناوری سلامت، دانشگاه صنعتی دامنارک، کپنهاگن، دانمارک

<sup>۴</sup> دانشیار، گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده‌گان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۵</sup> استاد، گروه بیومواد و مهندسی بافت، دانشکده‌ی فناوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی، اصفهان، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۲/۲۶

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۴/۱۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۶/۱۸

کلیدواژه‌ها:

داربست نانوکامپوزیتی حامل دارو،

ماتریس فاقد سلول ژل وارنون،

نانولوله‌ی کربنی چنددیواره‌ی حامل دارو،

کورکومین

**چکیده** به‌کارگیری داربست‌ها با قابلیت حمل دارو در پزشکی بازساختی موجب القای هم‌زمان بازسازی بافت و رهایش دارو در موضع آسیب می‌شود. در این پژوهش، داربست‌های نانوالیافی بر پایه‌ی پلی‌کاپرولاکتون/ ماتریس فاقد سلول ژل وارنون (PCL/DWJM) با نسبت وزنی ۲۰:۸۰ و حاوی کورکومین به روش الکتروسیسی تهیه شده‌اند. داربست‌های نانوالیافی از نظر ریخت‌شناسی، خواص فیزیکوشیمیایی و رهایش دارو در حضور و عدم‌حضور MWCNTs-COOH با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بررسی ریخت‌شناسی الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که حضور کورکومین و MWCNT با افزایش رسانایی محلول و همچنین افزایش چگالی بار موجب کاهش قطر نانوالیاف و تسهیل فرایند الکتروسیسی می‌شوند. طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برهم‌کش میان گروه‌های عاملی موجود در کورکومین، DWJM و MWCNT را نشان داد که می‌تواند در بهبود استحکام کششی داربست مؤثر باشد. افزودن MWCNT-COOH استحکام کششی داربست را حدود دو برابر بیشتر از داربست فاقد سرامیک افزایش داد. کورکومین به‌عنوان ماده‌ای چربی‌دوست در ساختار PCL/DWJM از کاهش زاویه‌ی تماس جلوگیری می‌کند، درحالی‌که زاویه‌ی تماس آب با افزودن MWCNT-COOH کاهش یافته است. ارزیابی رهایش دارو نشان داد که مقدار انتشار کورکومین از داربست حاوی MWCNT-COOH به دلیل افزایش دافعه‌ی بارهای منفی میان آنیون اکسیژن و آنیون کربوکسیلات در مقایسه با داربست پلیمری فاقد سرامیک افزایش می‌یابد.

doi <https://doi.org/10.30501/jamt.2024.457730.1300>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_204859.html](https://www.jamt.ir/article_204859.html)

۱- مقدمه

با قابلیت رهایش دارو به‌منظور بازسازی بافت‌های دیرترمیم همانند غضروف مفصلی می‌تواند راهکاری نوین در بهبود آسیب‌های این نوع بافت به شمار آید. پایداری فیزیولوژیکی و پشتیبانی مکانیکی داربست در مهندسی بافت دیرترمیم از جمله موارد مهم در میزان موفقیت یک داربست به شمار می‌رود. پلیمرها به دلیل زنجیره‌های هیدروکربنی خطی یا حلقوی به زنجیره‌های پروتئینی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی ماتریس خارج سلولی طبیعی (Extra Cellular Matrix (ECM)) شباهت دارند

مهندسی بافت تلفیقی از علم مواد و فناوری سلولی است که با طراحی و ساخت یک داربست، زیست‌تقلیدی بافت طبیعی را فراهم می‌کند. هدف از ساخت داربست‌های مهندسی بافت بازسازی و ترمیم بافت آسیب‌دیده است. بنابراین، انتخاب مواد، روش ساخت، شبیه‌سازی خواص و عملکرد زیستی داربست از موارد مهم در علم مهندسی بافت محسوب می‌شوند (Lavik & Langer, 2004). تهیه و به‌کارگیری داربست زیست‌تخریب‌پذیر

عهده‌دار مکاتبات: بابک اکبری

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، دانشکده‌گان علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، گروه مهندسی علوم زیستی.

پیام‌نگار: [babakbari@ut.ac.ir](mailto:babakbari@ut.ac.ir)

خواص بافت هدف را درون داربست القا کند و نتایج زیست‌سازگاری مطلوبی ارائه دهد (Setayeshmehr et al., 2019).

استفاده از خون بند ناف انسان، در دهه‌ی اخیر، به دلیل وجود انواع سلول‌های بنیادی مورد توجه محققان قرار گرفته است، اما تعداد اندکی از مطالعات از dECM آن به عنوان پلیمر طبیعی در ساخت داربست استفاده کرده‌اند (Xiao et al., 2017; Xu et al., 2020). ژل وارتن (wharton's jelly) موجود در بند ناف از نظر ترکیبات همچون هیالورونیک اسید، گلیکوزآمینوگلیکان و کلاژن نوع ۲ مشابه ECM غضروف مفصلی است که می‌تواند به عنوان ماده‌ای امیدبخش در پزشکی بازساختی این نوع بافت شناخته شود (Lin et al., 2020; Xiao et al., 2017; Xu et al., 2020). استحکام کامپوزیت‌ها متأثر از مواد تشکیل‌دهنده‌ی ماتریس و مواد تقویت‌کننده است. تحقیقات بسیاری درباره‌ی تقویت‌کننده‌های سرامیکی نانومتری به عنوان فاز ثانویه انجام شده است (Zhu et al., 2014). فناوری نانو بر پایه‌ی کربن به دلیل فراوانی کاربرد در پزشکی بازساختی به سرعت در حال پیشرفت است. امروزه نانولوله‌های کربنی چنددیواره‌ی عامل‌دارشده با گروه کربوکسیل (Multi-wall carbon nanotubes (MWCNT-COOH))، به منظور افزایش استحکام و بهبود خواص بیولوژیکی کامپوزیت‌ها، کاربرد گسترده‌ای دارد (Sahithi et al., 2010; Zadehnajar, Karbasi, Akbari, & Mirmusavi, 2019). حضور MWCNT در کنار ترکیب پلیمری PCL-DWJM می‌تواند موجب خواص آب‌دوستی و افزایش استحکام داربست شود. داربست‌های حامل دارو می‌توانند ضمن بازسازی بافت هدف با رهایش دارو موجب کاهش علائم بیماری و تسریع در بهبودی آسیب شوند. در مطالعه‌ی پیش‌رو، از کورکومین به عنوان ترکیبی گیاهی با خاصیت آب‌گریزی، بار منفی و ضدالتهابی در ساخت داربست پلیمر-سرامیکی استفاده شده است. به کارگیری داروهای ضدالتهابی به منظور بهبود التهاب بافت‌های دیرترمیم موجب کاهش درد در طول بازسازی بافت می‌شود. استفاده از نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان ساختار اصلی داربست و همچنین حامل دارو می‌تواند گامی مؤثر در پیشبرد پزشکی بازساختی و رهایش هدفمند دارو به شمار آید. در این پژوهش، الکتروریسی هم‌زمان کورکومین در کنار ترکیب PCL-DWJM/MWCNT انجام شده است و ریخت‌شناسی،

(Mirmusavi et al., 2022; Zadehnajar, Akbari, et al., 2019; Zadehnajar, Karbasi, Akbari, & Ghasemi, 2019). تنوع خواص و استحکام این مواد موجب گسترده شدن کاربرد آن‌ها در پزشکی بازساختی و سامانه‌های رهایش دارو شده است. داربست‌های پایه‌ی پلیمری نقش مهمی در مهندسی بافت ایفا می‌کنند. برای مثال، می‌توان یک پلیمر آب‌دوست با نرخ تخریب بالا را با یک پلیمر مصنوعی آب‌گریز ترکیب کرد. مواد گوناگونی در ساخت داربست‌های کامپوزیتی بافت غضروف استفاده شده است. داربست‌های کامپوزیتی تهیه‌شده بر پایه‌ی پلیمرها همانند داربست نانوکامپوزیتی پلیمر-پلیمر، پلیمر-فلز و پلیمر-سرامیک با استفاده از روش‌های گوناگون توسعه یافته‌اند (De Boer et al., 2008). داربست‌هایی که دارای ساختار نانوالیافی همانند ساختار ECM هستند می‌توانند زیست‌تقلیدی مناسبی را برای بافت هدف ایجاد کنند (Semnani et al., 2017; Zadehnajar, 2019; Karbasi, Akbari, & Mirmusavi, 2019). داربست‌های نانوفیبری به دلیل خواصی مانند تخلخل بالا، توزیع اندازه‌ی حفرات، نسبت سطح به حجم بالا و شباهت به الیاف کلاژن طبیعی موجب بهبود واکنش میان سلول و ماتریس می‌شوند و آینده‌ای امیدبخش را تضمین می‌کنند (Li & Tuan, 2009). الکتروریسی یکی از روش‌های مرسوم است که برای ساخت داربست‌های نانوالیافی استفاده می‌شود (Ghasemi-Mobarakeh et al., 2008). در این مطالعه، از روش الکتروریسی به منظور تهیه‌ی داربست استفاده شده است.

پلی‌کاپرولاکتون (poly-ε-caprolactone (PCL)) به عنوان پلی‌استر زیست‌تخریب‌پذیر، آب‌گریز و غیرسمی با درجه‌ی بلورینگی بالا در ساخت انواع داربست‌های مهندسی بافت استفاده شده است (Mirmusavi et al., 2022; Zadehnajar, 2019; Akbari, et al., 2019; Zadehnajar, Karbasi, Akbari, & Ghasemi, 2019). ترکیب PCL با پلیمرهای طبیعی ضمن افزایش خواص آب‌دوستی موجب کاهش استحکام مکانیکی داربست‌ها نیز خواهد شد. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از ECM سلول‌زدایی‌شده (decellularized ECM (dECM)) به عنوان پلیمری طبیعی می‌تواند موجب افزایش شباهت عملکرد و ماهیت داربست به بافت هدف شود (Jadalannagari et al., 2016; Jeon et al., 2017). استفاده از dECM مربوط به بافت‌های گوناگون همچون غضروف و استخوان توانسته است

پلیمری همگن شد. MWCNT-COOH به مقدار ۱ wt.% به محلول پلیمری حاوی دارو افزوده شد و به مدت ۸ دقیقه توسط سونیکاتور در محلول پراکنده شد. محلول به دست آمده تحت ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله ۲۰ سانتی متر و نرخ ۰/۲۵ میلی لیتر بر ساعت (ml/h) و در دمای اتاق (۲۵ درجه ی سلسیوس) الکترورسی شد. در این پژوهش، دو نوع نمونه ی PCL-DWJM-Cur/MWCNT (نمونه ی کنترل) و PCL-DWJM-Cur (نمونه ی مدنظر) تهیه شدند. داربست PCL-DWJM-Cur با نوشتار اختصاری PDC و داربست PCL-DWJM-Cur/MWCNT به صورت PDCW در متن، معرفی می شوند.

### ۲-۳- ریخت شناسی داربست ها

بررسی ریخت شناسی سطح داربست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Scanning Electron Microscope, AIS 2300C, SEJ; Japan) انجام شد. میانگین و توزیع قطر الیاف به وسیله ی اندازه گیری قطر ۱۰۰ قسمت الیاف در تصاویر ریزنگار SEM با استفاده از نرم افزار پردازش تصویر (ImageJ; National Institute of USA) تعیین شد.

### ۲-۴- زاویه ی تماس آب

زاویه ی تماس آب بر روی سطح داربست های نانوالیافی با استفاده از دوربین ویدئویی زاویه ی تماس (شرکت فناوران ازدیاد برداشت فارسی، CA-ES10) اندازه گیری شد. به منظور خروج حلال از نمونه ها، این نمونه ها به مدت ۱۲ ساعت در آن خلأ قرار گرفتند و سپس برای اجرای آزمون زاویه ی تماس جمع آوری شدند. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM-D7334 انجام شد. قطره ی آب به حجم ۵ میکرولیتر بر روی سطح داربست ها چکانده شد و زاویه ی تماس آن در ثانیه ی دهم اندازه گیری شد (تکرار=۳).

### ۲-۵- استحکام کششی

بررسی استحکام کششی داربست های نانوالیافی با استفاده از آزمون کشش تک محوره توسط دستگاه کشش (Zwick Roell material testing system, model 1M/H; Germany) انجام شد. داربست ها به ابعاد ۰/۵\*۳ سانتی متر مربع (cm<sup>2</sup>) بریده شدند و بر روی قالب کاغذی تثبیت شدند. داربست ها با نیروی ۲۰ نیوتن (N) با نرخ ۱ میلی متر بر دقیقه (mm/min) کشیده شدند (تکرار=۳).

خواص فیزیکوشیمیایی و همچنین بررسی رهایش کورکومین در حضور و عدم حضور MWCNT-COOH ارزیابی و مقایسه شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

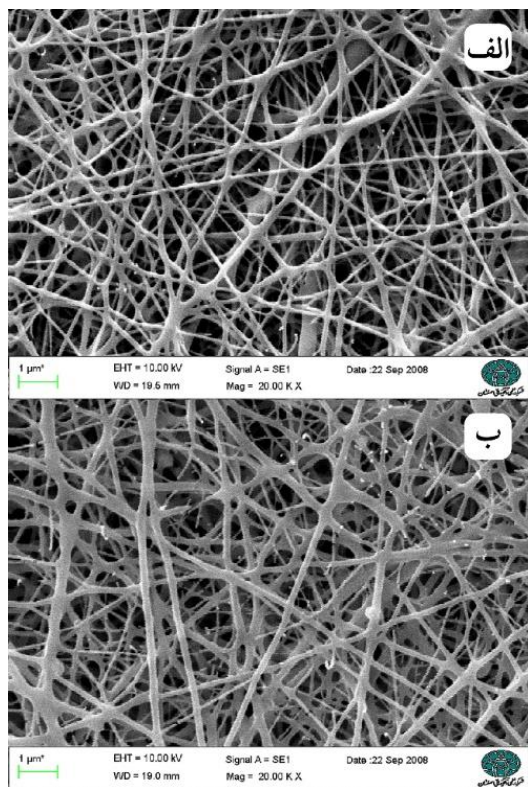
### ۲-۱- مواد

PCL (وزن مولکولی = ۸۰۰۰۰)، کورکومین (Curcumin, (HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) CH=CHCO)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>, Mw= 368.38 g/mol) و سدیم دو سدیل سولفات (SDS, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaSO<sub>4</sub>, density = 1.1 g/cm<sup>3</sup>, Mw = 288.38 g/mol, purity ≥ 98.5% از شرکت سیگما آلدریچ امریکا (Sigma-Aldrich; USA) خریداری شد. نانولوله ی کربنی چنددیواره ی عامل دار شده با کربوکسیل (قطر = ۲۵-۵ نانومتر، طول = ۲-۰/۵ میکرومتر، رسانایی ۱۰<sup>۵</sup>-۱۰<sup>۷</sup> s/m و خلوص < ۹۵ درصد) از شرکت پیشگامان نانومواد ایران خریداری شد. حلال های تری فلورواتانول (TFE, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>O, density = 1.38 g/cm<sup>3</sup>, Mw = 100.04 g/mol, purity ≥ 99% از شرکت سیگما آلدریچ امریکا (Sigma-Aldrich; USA) خریداری شد. تری فلورواستیک اسید (TFA, C<sub>2</sub>HF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, density = 1.49 g/cm<sup>3</sup>, Mw = 169.87 g/mol, purity ≥ 99% از شرکت مرک آلمان (Merck; Germany) خریداری شدند. به منظور تهیه ی DWJM، ۲۰ عدد بند ناف جنین انسان عاری از خون تهیه و تکه تکه شد. ژل وارزون موجود در آن ها جمع آوری شد و به مدت ۵ ساعت در محلول ۰/۱ wt.% SDS در دمای محیط هم زده شد. اجرام باقی مانده با استفاده از محلول فسفات بافر (PBS) کاملاً شسته شد و سپس با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) در دمای ۴ درجه ی سلسیوس به منظور جداسازی اجرام سانتریفیوژ شدند. اجرام جمع آوری شده به مدت ۱۲ ساعت در فریزر ۸۰- درجه ی سلسیوس نگهداری شدند و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک کن انجمادی (freeze dryer) برای حذف رطوبت قرار گرفتند.

### ۲-۲- ساخت داربست ها

محلول ۱۲ wt.% PCL/DWJM با نسبت ۲۰:۸۰ تهیه شد. به این منظور، ابتدا مقدار معین PCL در حلال TFE به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد. مقدار معین DWJM درون TFA به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم زده و سپس به محلول PCL اضافه شد. ۵ wt.% کورکومین به ترکیب پلیمری PCL/DWJM اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه به خوبی با محلول

بنابراین، این موضوع قابل پیش بینی است که ریخت شناسی و توزیعی یکسان از قطر الیاف را ارائه ندهد. کورکومین به عنوان دارویی با بار منفی می تواند موجب افزایش چگالی بار در محلول پلیمری شود و از این طریق رسانایی محلول را افزایش دهد ([Awan et al., 2021](#)). بر اساس نتایج به دست آمده از ریخت شناسی و میانگین قطر الیاف، حضور MWCNT با رسانایی ذاتی بالا در کنار کورکومین موجب کاهش قطر الیاف و بهبود ریخت شناسی آن ها شده است. از طرف دیگر، MWCNT به دلیل ساختار لوله ای در راستای نانوالیاف قرار می گیرند که موجب افزایش کشیدگی جت در میدان الکتریکی می شوند ([Zarei & Karbasi, 2018](#)).



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف داربست های

نانوکامپوزیتی (الف) PDC و (ب) PDCW

انتخاب حلال مناسب به منظور تهیه محلول همگن با قطبیت بالا در ریخت شناسی و اندازه ی قطر الیاف نیز مؤثر است. گروه های آمین ( $NH_3$ ) موجود در ساختار DWJM و برهم کنش آن ها با مولکول های حلال TFA طی فرایند ساخت محلول موجب تشکیل نمک های آلی خواهند شد که می تواند چگالی بار و قطبیت محلول را افزایش دهند و از این طریق بر قطر الیاف و ریخت شناسی آن ها تأثیر بگذارند. پراکنده سازی MWCNT درون محلول پلیمری، از طریق فرایند سونیکیت، از دیگر موارد

## ۲-۶- طیف سنجی مادون قرمز

به منظور بررسی ساختار شیمیایی و برهم کنش های فیزیکوشیمیایی در اجزای داربست ها، طیف سنجی مادون قرمز (JASCO، ژاپن) بر روی مواد خام تشکیل دهنده ی داربست ها و همچنین داربست های نانوالیافی، در حالت عبوری و انعکاسی در گستره ی عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  انجام شد.

## ۲-۷- ارزیابی رهایش دارو

نمونه ها در ابعاد یکسان بریده شدند و درون PBS حاوی  $0.1\% \text{ SDS}$  در  $pH=7.4$  به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $37^\circ\text{C}$  درجه ی سلسیوس قرار گرفتند. به منظور بررسی و خوانش مقدار داروی رها شده، مقدار ۲ میلی لیتر (ml) از محلول از روی نمونه ها برداشته شد و محلول جدید جایگزین شد. طیف جذب UV محلول حاوی دارو با استفاده از دستگاه UV-Vis (V670; Japan) در گستره ی عدد موج  $300-600$  نانومتر اندازه گیری شد. این آزمون سه بار تکرار شد و، در هر بار تکرار، هر نمونه سه تکرار داشت.

## ۲-۸- آنالیز آماری

آزمون ها توسط نرم افزار آنالیز آماری (SPSS Statistical package for social science) با استفاده از واریانس یک طرفه (One-way ANOVA) انجام شد. داده های به دست آمده از آزمون های کمی به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار گزارش داده می شود. همچنین، معنادار بودن داده ها به صورت  $p \leq 0.05$  ارائه می شود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ریخت شناسی داربست ها

تصاویر SEM داربست های نانوالیافی در شکل ۱ نمایش داده شده است. داربست های PDC و PDCW به ترتیب دارای میانگین قطر الیاف  $321.01 \pm 29.78$  و  $386.96 \pm 27.2$  نانومتر هستند ( $p \geq 0.05$ ). حضور MWCNT موجب افزایش رسانایی محلول پلیمری و افزایش کشیدگی جت پلیمری در میدان الکتریکی فرایند الکترورسی شده است ([Mirmusavi et al., 2022](#)). مطالعات نشان داده اند ([Mohammadalizadeh et al., 2019](#)). فرایند پذیری DWJM به دلیل ساختار کلاژنی از پلیمرهای طبیعی دشوارتر است ([Lin et al., 2020](#); [Xu et al., 2020](#)).

۳-۳- استحکام کششی

جدول ۱ نتایج استحکام کششی داربست های PDC و PDCW را نشان می دهد. داربست فاقد MWCNT دارای استحکام کششی  $1/87 \pm 0/48$  مگاپاسکال (MPa) است، درحالی که حضور MWCNT-COOH در داربست PDCW موجب افزایش چشمگیر استحکام کششی تا  $3/0 \pm 98/69$  MPa شده است. MWCNT با استحکام کششی ذاتی بالا می تواند ضمن بهبود ریخت شناسی نانوالیاف موجب افزایش استحکام کششی شود. مطالعات نشان داده اند که مقدار بهینه ی MWCNT-COOH موجب بهبود خواص مکانیکی در داربست های الکتروریسی می شود (Mirmusavi et al., 2022; Mohammadalizadeh et al., 2019; Zadehnajar, Karbasi, Akbari, & Mirmusavi, 2019).

جدول ۱. استحکام مکانیکی داربست های نانوکامپوزیتی

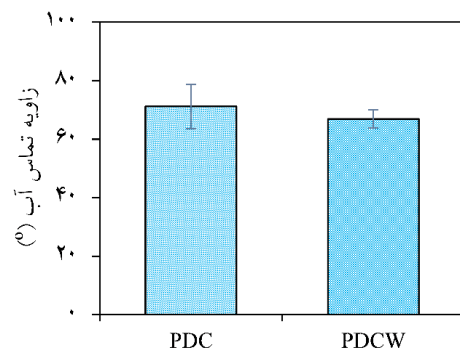
داربست	استحکام کششی (MPa)	کرنش شکست (%)
PDC	$1/0 \pm 87/48$	$22/3 \pm 13/30$
PDCW	$3/0 \pm 98/69$	$33/2 \pm 85/94$
*** $p \leq 0/05$		

وجود برهم کنش ها میان  $COO^-$  ناشی از کربوکسیل موجود در MWCNT و  $NH_2$  موجود در DWJM موجب انتقال تنش از ماتریس پلیمری به MWCNT می شود و استحکام نانوکامپوزیت را افزایش می دهد. از طرف دیگر، کورکومین دارای تعداد محدودی از گروه های OH است که قابلیت ایجاد برهم کنش با گروه های عاملی زنجیره های پلیمری و سرامیک را دارد. پراکندگی مطلوب MWCNT بر اثر فرایند سونیکیت از دیگر عوامل مؤثر در بهبود خواص مکانیکی است. اگر نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس پلیمری PCL/DWJM پراکنده نشوند، با یکدیگر برهم کنش های الکترواستاتیک برقرار می کنند و درون ماتریس به شکل کلوخه ای درمی آیند؛ این مناطق به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل می کنند و افت استحکام نانوکامپوزیت را تسریع می کنند. کرنش شکست مربوط به داربست PDCW نیز در مقایسه با داربست فاقد MWCNT افزایش یافته است؛ این موضوع می تواند به دلیل نحوه ی قرارگیری MWCNT در راستای نانوالیاف باشد که توانسته است استحکام و کشش نانوالیاف را تحت تأثیر قرار دهد (Zarei & Karbasi, 2018). به عبارت دیگر، حضور MWCNT علاوه بر افزایش استحکام کششی موجب

تأثیرگذار در ریخت شناسی و اندازه ی قطر الیاف است. این فرایند موجب پراکندگی نانوذرات در میان زنجیره های پلیمری می شود و می تواند، از طریق ایجاد برهم کنش های هیدروژنی با گروه های عاملی پلیمرها، در تسهیل فرایند الکتروریسی مؤثر باشد.

۳-۲- آب دوستی

نتایج آزمون زاویه ی تماس آب در شکل ۲ نمایش داده شده است. برهم کنش مولکول های آب با گروه های آزاد قطبی نانوالیاف از عوامل تأثیرگذار بر میزان زاویه ی تماس است. حضور DWJM به عنوان پلی پیتیدی با گروه های عاملی  $NH_3$  و COOH در کنار پلیمر آب گریز PCL موجب بهبود زاویه ی تماس آب در دو داربست شده است. از طرف دیگر، کورکومین ماده ای چربی دوست است که تمایلی به برهم کنش با مولکول های قطبی آب را ندارد. داربست های PDC و PDCW به ترتیب دارای زاویه ی تماس  $71/16 \pm 7/54$  و  $66/85 \pm 3/09$  هستند ( $p > 0/05$ ). انتظار می رود حضور DWJM در کنار PCL ( $20:80$ ) موجب بهبود بیشتر در میزان زاویه ی تماس شود. گزارش شده است که سهم بیشتر DWJM در کنار PCL می تواند زاویه ی تماس آب را تا محدوده ی ۲۰ درجه کاهش دهد (Xu et al., 2020). در این پژوهش، به دلیل حضور کورکومین به عنوان ماده ای چربی دوست و آب گریز، زاویه ی تماس آب در محدوده ۶۵-۷۱ درجه قرار گرفته است. انتظار می رود زاویه ی تماس آب تأثیر قابل توجهی بر میزان رهایش دارو در محیط آبی داشته باشد. کورکومین دارای گروه های متیل ( $CH_3$ ) در ساختار شیمیایی خود است. این گروه ها با ایجاد ممانعت های فضایی مانع از دسترسی راحت مولکول های آب با گروه های عاملی هیدروکسیل (OH) موجود در کورکومین می شوند و در نهایت موجب کاهش خاصیت آب دوستی داربست خواهند شد.



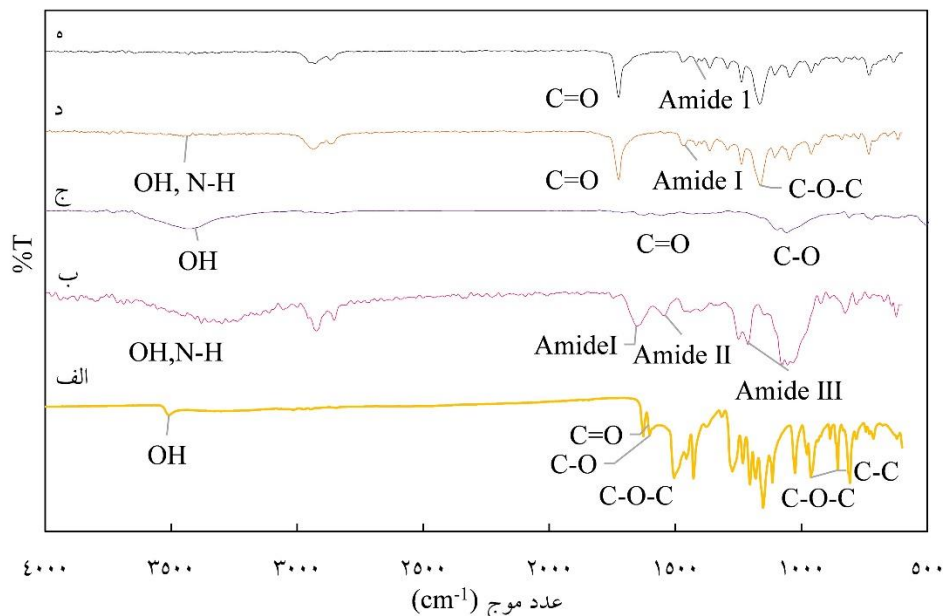
شکل ۲. نمودار زاویه ی تماس آب داربست های نانوکامپوزیتی

۱۶۳۴ است که به ترتیب مربوط به پیوندهای C=C، حلقه‌های بنزنی، حلقه‌های آروماتیک C-O و C=O است (RS et al., 2020). پیک موجود در  $3431\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی OH موجود در کورکومین است (RS et al., 2020). پیک‌های ضعیف در نواحی  $2849\text{ cm}^{-1}$  و  $2924\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  در ساختار کورکومین است (Lian et al., 2014). در طیف مربوط به DWJM، حضور آمید (ارتعاشات کششی C=O)، آمید ۲ و آمید ۳ به ترتیب در اعداد موج  $1647\text{ cm}^{-1}$ ،  $1622\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات خمشی H-O-H) و  $1203\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات متقارن C-N) نمایان است (Li et al., 2002).

بهبود تغییرات طول داربست نیز شده است. مطالعات نشان داده‌اند که حضور DWJM به عنوان پلیمری طبیعی به دلیل ساختار هلیکس زنجیره‌های پپتیدی موجب کاهش استحکام کششی داربست می‌شود (Lin et al., 2020; Xu et al., 2020). افزودن یک سرامیک به عنوان تقویت‌کننده با پراکندگی مطلوب در ماتریس پلیمری PCL/DWJM توانسته است به طور چشمگیری استحکام زنجیره‌ها را بهبود ببخشد.

### ۳-۴- طیف‌سنجی مادون قرمز

شکل ۳ طیف‌سنجی مادون قرمز مواد، داربست‌های PDC و PDCW را نشان می‌دهد. کورکومین دارای پیک‌های شاخص در  $1647\text{ cm}^{-1}$ ،  $1511\text{ cm}^{-1}$ ،  $1450\text{ cm}^{-1}$  و  $1606\text{ cm}^{-1}$



شکل ۳. طیف‌سنجی مادون قرمز (الف) کورکومین، (ب) DWJM، (ج) MWCNT-COOH، (د) داربست PDC، (ه) داربست PDCW

پیک پهن در ناحیه  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای OH و NH است. حضور پیک قوی در  $1078\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی گروه‌های ساکاریدی گلیکوزآمینوگلیکان (GAG) است. حلقه‌های قندی پروتئوگلیکان‌های موجود در ECM دسلولار شده‌ی ژل وارتون همانند ECM دسلولار شده‌ی غضروف دارای زنجیره‌های جانبی GAG هستند که در محدوده‌ی اعداد موج  $1624\text{ cm}^{-1}$  و  $825\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. به علاوه، در این محدوده، ارتعاشات متقارن پیوند CO-O-C مشاهده می‌شود (Li et al., 2003). در طیف مربوط به

پیک پهن در ناحیه  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای OH و NH است. حضور پیک قوی در  $1078\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی گروه‌های ساکاریدی گلیکوزآمینوگلیکان (GAG) است. حلقه‌های قندی پروتئوگلیکان‌های موجود در ECM دسلولار شده‌ی ژل وارتون همانند ECM دسلولار شده‌ی غضروف دارای زنجیره‌های جانبی GAG هستند که در محدوده‌ی اعداد موج  $1624\text{ cm}^{-1}$  و  $825\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. به علاوه، در این محدوده، ارتعاشات متقارن پیوند CO-O-C مشاهده می‌شود (Li et al., 2003). در طیف مربوط به

نشانه‌دهنده‌ی حضور کورکومین و DWJM است. این پیک در

غوطه‌وری داربست‌ها در محلول PBS، داربست PDCW به‌طور میانگین مقدار  $3/24 \pm 3/26$  درصد از کورکومین را آزاد کرده است که به‌طور چشمگیری بیشتر از مقدار کورکومین ره‌اشده از داربست PDC ( $1/90 \pm 1/04$ ) است ( $p \leq 0/05$ ). بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، حضور MWCNT-COOH موجب ره‌ایش بیشتر کورکومین در زمان آزمون شده است. گروه‌های COOH موجود در MWCNT و DWJM پس از قرار گرفتن در محیط آبی با  $pH=7/4$  به آنیون بار منفی کربوکسیلات ( $COO^-$ ) تبدیل می‌شوند و کاتیون  $H^+$  را در محیط رها می‌کنند ([Zadehnajar](#)). این فرایند مشابه آنچه در فرایند تخریب داربست‌ها اتفاق می‌افتد عمل می‌کند و موجب افزایش احتمال تخریب زنجیره‌های پلیمری PCL/DWJM خواهد شد. کورکومین در محیط‌های اسیدی پایدار است و تمایل کمی به انحلال دارد ([Zheng & McClements, 2020](#))، درحالی‌که پس از قرار گرفتن در معرض محیط بازی ( $pH > 7$ )، گروه‌های OH یونیزه شده و با آزادسازی  $H^+$  به آنیون  $O^-$  تبدیل می‌شوند که در تسریع فرایند هیدرولیز ماتریس پلیمری مؤثر است ([Argaiz](#)، [et al., 2021](#); [Zheng & McClements, 2020](#)). از طرف دیگر، آنیون‌های  $COO^-$  و  $O^-$  به‌دلیل الکترون‌های آزاد تمایل دارند با مولکول‌های آب برهم‌کنش هیدروژنی برقرار کنند که این برهم‌کنش موجب تسریع در نفوذ مولکول‌های آب به درون ساختار نانوکامپوزیت می‌شود. افزایش بار منفی ایجادشده توسط گروه‌های COOH ناشی از حضور MWCNT و همچنین تشکیل آنیون  $O^-$  ناشی از کورکومین موجب نیروی دافعه در ساختار می‌شود و از این طریق مقدار بیشتری از کورکومین توسط داربست PDCW آزادسازی خواهد شد. در داربست PDC، به‌دلیل مقدار کمتر گروه‌های COOH در ساختار داربست، نیروهای دافعه میان آنیون‌های  $O^-$  و  $COO^-$  کمتر از داربست PDCW است و موجب ماندگاری بیشتر دارو در نانوکامپوزیت می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند تشکیل آنیون در ساختار کورکومین و زنجیره‌ی پلیمری پس از قرار گرفتن در PBS از عوامل افزایش ره‌ایش دارو است ([Argaiz et al., 2021](#)). بر اساس نمودار، هر دو داربست PDC و PDCW پس از گذشت ۹ ساعت بیشترین مقدار دارو را رها کرده و وارد مرحله ره‌ایش انفجاری شده‌اند که نشان‌دهنده‌ی نقطه‌ی اوج ایجاد آنیون‌ها و نیروهای دافعه در ساختار است. DWJM به‌عنوان پلیمری طبیعی

طیف داربست PDCW بسیار ضعیف است که ناشی از کاهش پیوندهای قطبی آزاد در ساختار داربست به‌دلیل ایجاد برهم‌کنش میان گروه‌ها است ([Mirmusavi et al., 2022](#)). پیک مربوط به پیوند C-C و  $CH_2$  زنجیره‌ی PCL در عدد موج  $732 \text{ cm}^{-1}$  و در محدوده‌ی عدد موج  $962-958 \text{ cm}^{-1}$  در طیف هر دو داربست نمایان است. ارتعاشات متقارن و غیرمتقارن کششی  $CH_3$  و  $CH_2$  به‌صورت دو پیک شانه‌ای در  $2864 \text{ cm}^{-1}$  و  $2935 \text{ cm}^{-1}$  در هر دو طیف داربست‌ها مشهود است. این دو پیک به‌ترتیب در طیف‌های داربست‌ها و DWJM وجود دارند. افزایش عدد موج مربوط به گروه‌های کربونیل در داربست PDCW در مقایسه با داربست PDC می‌تواند ناشی از حضور گروه‌های COOH موجود در نانولوله‌ی کربنی باشد. کاهش شدت پیک‌ها و افزایش عدد موج در داربست حاوی MWCNT-COOH در مقایسه با داربست PDC مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی افزایش برهم‌کنش میان گروه‌های عاملی مواد تشکیل‌دهنده‌ی داربست‌ها است. به عبارت دیگر، افزایش گروه‌های COOH (ناشی از حضور MWCNT) موجب افزایش احتمال برهم‌کنش یونی و یا هیدروژنی با گروه‌های آمین موجود در DWJM،  $C=O$  موجود در PCL و OH موجود در کورکومین می‌شود. این برهم‌کنش‌ها گروه‌های قطبی آزاد را در پیوندها درگیر می‌کنند و موجب کاهش شدت پیک‌ها می‌شوند. از طرف دیگر، تشکیل پیوندهای یونی یا هیدروژنی میان گروه‌های عاملی موجب افزایش استحکام پیوند میان ماتریس و تقویت‌کننده در ساختار داربست‌های نانوکامپوزیتی خواهد شد و درنهایت اعداد موج را به‌طرف اعداد بالاتر هدایت می‌کند.

### ۳-۵- ره‌ایش کورکومین

نمودار ره‌ایش کورکومین و طیف UV-Vis داربست‌های نانوالیافی PDC و PDCW در شکل ۴ ارائه شده است. شکل ۴-ب طیف UV-Vis در طول موج ۴۱۵ نانومتر حضور کورکومین را در داربست‌ها و به‌صورت آزاد نشان می‌دهد. خواص شیمیایی داروها و مواد تشکیل‌دهنده‌ی حامل از جمله پارامترهای تأثیرگذار در بررسی ره‌ایش دارو هستند. ره‌ایش کورکومین از داربست PDC با سپری کردن ۲۱ ساعت کاملاً انجام شد، درحالی‌که داربست PDCW پس از ۱۸ ساعت به ره‌ایش کامل دارو رسید. همچنین، نتایج نشان می‌دهند که پس از ۷ ساعت

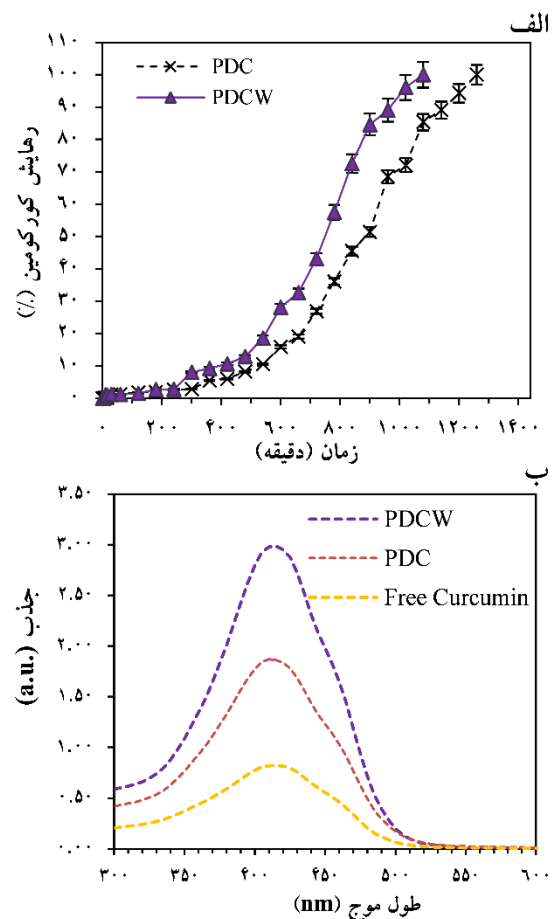
#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، داربست‌های نانوالیافی PCL-DWJM- Curcumin (PDC) و PCL-DWJM-Curcumin/MWCNT (PDCW) به روش الکتروروسی تهیه می‌شوند. هدف از این مطالعه بررسی خواص فیزیکوشیمیایی داربست‌ها و ارزیابی رهایش دارو در حضور و عدم‌حضور MWCNT است. ریخت‌شناسی داربست‌ها نشان می‌دهد که حضور MWCNT و کورکومین موجب افزایش رسانایی، افزایش چگالی بار محلول و بهبود ریخت‌شناسی و کاهش اندازه‌ی قطر الیاف می‌شود. نتایج آب‌دوستی و استحکام کششی تأیید می‌کنند که افزایش گروه‌های عاملی کربوکسیل ناشی از حضور MWCNT و همچنین استحکام بالای این ماده موجب کاهش زاویه‌ی تماس آب و افزایش استحکام کششی داربست PDCW می‌شود. طیف‌سنجی مادون قرمز نیز برهم‌کنش‌های فیزیکوشیمیایی را در ساختار نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد. نتایج ارزیابی رهایش دارو نشان می‌دهد که تشکیل آنیون‌های  $\text{COO}^-$  و  $\text{O}^-$  بر اثر برهم‌کنش با  $\text{OH}$  و  $\text{COOH}$  موجود در DWJM، MWCNT و کورکومین با آب موجب دافعه درون ساختار داربست‌ها می‌شود و فرایند انتشار دارو را تسریع می‌کند. از طرف دیگر، رهاسازی کاتیون  $\text{H}^+$  بر اثر تشکیل آنیون‌ها از عوامل انحلال زنجیره‌های پلیمری است. نیروهای دافعه و فرایند هیدرولیز در داربست نانوکامپوزیتی حاوی MWCNT-COOH در مقایسه با داربست PDC موجب انتشار بیشتر کورکومین در طول آزمون می‌شود و در نهایت، پس از گذشت ۱۸ ساعت، به حداکثر رهاسازی می‌رسد.

#### ۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله تشکر و قدردانی خود را بابت حمایت‌های مالی و خدمات ارائه‌شده توسط دانشگاه تهران، سازمان امور دانشجویان (اداره‌ی کل بورس و اعزام دانشجویان) و دانشگاه صنعتی دامنارک (دانشکده‌ی تکنولوژی سلامت) اعلام می‌دارند. به امید اینکه این پژوهش گامی مؤثر در مطالعات آینده مربوط به داربست‌های حامل دارو به‌منظور کاربرد در پزشکی بازساختی برداشته باشد.

با گروه‌های قطبی آمین و کربوکسیل پس از قرارگیری در معرض محیط آبی وارد فرایند هیدرولیز خواهد شد و برهم‌کنش خود را با دارو از دست می‌دهد. نانوالیاف الکتروروسی شده، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، نقاط در دسترس قابل‌توجهی را برای ایجاد برهم‌کنش با محیط آبی دارند. از طرفی، بیشتر بودن مقدار DWJM در مقایسه با PCL موجب کاهش بلورینگی ترکیب پلیمری شده است و تمایل مولکول‌های آب را به درون ساختار تسریع می‌کند. رهایش دارو از نانوالیاف از طریق فرایندهای انحلال و انتشار انجام می‌شود (Tungprapa et al., 2007). در این فرایند، زنجیره‌های مستعد به هیدرولیز با مولکول‌های آب برهم‌کنش برقرار می‌کنند و پیوندهای درون‌ساختاری خود را در هم می‌شکنند. در نهایت، با ایجاد نیروهای دافعه میان  $\text{COO}^-$  و  $\text{O}^-$  موجب انتشار کورکومین به محلول می‌شوند.



شکل ۴. مطالعه‌ی رهایش کورکومین به مدت ۲۴ ساعت (الف) نمودار رهایش کورکومین از داربست‌های نانوکامپوزیتی (ب) طیف‌سنجی UV-Vis کورکومین منتشرشده از داربست‌ها

15. RS, P., Bomb, K., Srivastava, R., & Bandyopadhyaya, R. (2020). Dual drug delivery of curcumin and niclosamide using PLGA nanoparticles for improved therapeutic effect on breast cancer cells. *Journal of Polymer Research*, 27, 1-13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10965-020-02092-7>
16. Sahithi, K., Swetha, M., Ramasamy, K., Srinivasan, N., & Selvamurugan, N. (2010). Polymeric composites containing carbon nanotubes for bone tissue engineering. *International journal of biological macromolecules*, 46(3), 281-283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2010.01.006>
17. Semnani, D., Naghashzargar, E., Hadjianfar, M., Dehghan Manshadi, F., Mohammadi, S., Karbasi, S., & Effaty, F. (2017). Evaluation of PCL/chitosan electrospun nanofibers for liver tissue engineering. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 66(3), 149-157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190931>
18. Setayeshmehr, M., Esfandiari, E., Rafieinia, M., Hashemibeni, B., Taheri-Kafrani, A., Samadikuchaksaraei, A., . . . Joghataei, M. T. (2019). Hybrid and composite scaffolds based on extracellular matrices for cartilage tissue engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 25(3), 202-224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1089/ten.teb.2018.0245>
19. Tungprapa, S., Jangchud, I., & Supaphol, P. (2007). Release characteristics of four model drugs from drug-loaded electrospun cellulose acetate fiber mats. *Polymer*, 48(17), 5030-5041. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.061>
20. Xiao, T., Guo, W., Chen, M., Hao, C., Gao, S., Huang, J., . . . Li, P. (2017). Fabrication and in vitro study of tissue-engineered cartilage scaffold derived from Wharton's jelly extracellular matrix. *BioMed research international*, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2017/5839071>
21. Xu, Y., Duan, L., Li, Y., She, Y., Zhu, J., Zhou, G., . . . Yang, Y. (2020). Nanofibrillar decellularized wharton's jelly matrix for segmental tracheal repair. *Advanced Functional Materials*, 30(14), 1910067. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201910067>
22. Zadehnajar, P., Akbari, B., Karbasi, S., & Mirmusavi, M. H. (2019). Preparation and characterization of poly ε-caprolactone-gelatin/multi-walled carbon nanotubes electrospun scaffolds for cartilage tissue engineering applications. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 1-12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1563088>
23. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., & Ghasemi, L. (2019). Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into electrospun PCL/gelatin scaffold: the influence on the physical, chemical and thermal properties and cell response for tissue engineering. *Materials Technology*, 1-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1651539>
24. Zadehnajar, P., Karbasi, S., Akbari, B., & Mirmusavi, M. H. (2019). Evaluation of physical and mechanical properties of electrospinning nanocomposite scaffolds poly ε-caprolactone-gelatin/multi walled carbon nanotube. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 7(4), 93-100. [https://www.jamt.ir/article\\_84403\\_d445076d45c40c3372faffe8e079e9cb.pdf](https://www.jamt.ir/article_84403_d445076d45c40c3372faffe8e079e9cb.pdf)
25. Zarei, M., & Karbasi, S. (2018). Evaluation of the effects of multiwalled carbon nanotubes on electrospun poly (3-hydroxybutyrate) scaffold for tissue engineering applications. *Journal of Porous Materials*, 25(1), 259-272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10934-017-0439-5>
26. Zheng, B., & McClements, D. J. (2020). Formulation of more efficacious curcumin delivery systems using colloid science: enhanced solubility, stability, and bioavailability. *Molecules*, 25(12), 2791. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/molecules25122791>
27. Zhu, Y., Wu, H., Sun, S., Zhou, T., Wu, J., & Wan, Y. (2014). Designed composites for mimicking compressive mechanical properties of articular cartilage matrix. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 36, 32-46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmbmm.2014.04.003>
1. Argai, M., Ruipérez, F., Aguirre, M., & Tomovska, R. (2021). Ionic inter-particle complexation effect on the performance of waterborne coatings. *Polymers*, 13(18), 3098. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym13183098>
2. Awan, J. A., Rehman, S. U., Bangash, M. K., Ali, U., Asad, M., Hussain, F., & Jaubert, J.-N. (2021). Development and characterization of electrospun curcumin-loaded antimicrobial nanofibrous membranes. *Textile Research Journal*, 91(13-14), 1478-1485. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/0040517520925514>
3. De Boer, J., Van Blitterswijk, C., Thomsen, P., Hubbell, J., Cancedda, R., de Bruijn, J. D., . . . Williams, D. F. (2008). *Tissue Engineering*. Elsevier Science. <https://books.google.com/books?id=AN9s2p9ZzgoC>
4. Ghasemi-Mobarakeh, L., Prabhakaran, M. P., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M.-H., & Ramakrishna, S. (2008). Electrospun poly (ε-caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, 29(34), 4532-4539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.007>
5. Jadalannagari, S., Converse, G., McFall, C., Buse, E., Filla, M., Villar, M. T., . . . Detamore, M. S. (2017). Decellularized Wharton's Jelly from human umbilical cord as a novel 3D scaffolding material for tissue engineering applications. *PLoS one*, 12(2), e0172098. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.007>
6. Jeon, H., Lee, J., Lee, H., & Kim, G. H. (2016). Nanostructured surface of electrospun PCL/dECM fibres treated with oxygen plasma for tissue engineering. *RSC Advances*, 6(39), 32887-32896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C6RA03840A>
7. Lavik, E., & Langer, R. (2004). Tissue engineering: current state and perspectives. *Applied microbiology and biotechnology*, 65(1), 1-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00253-004-1580-z>
8. Li, W. J., Danielson, K. G., Alexander, P. G., & Tuan, R. S. (2003). Biological response of chondrocytes cultured in three-dimensional nanofibrous poly (ε-caprolactone) scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 67(4), 1105-1114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.a.10101>
9. Li, W. J., Laurencin, C. T., Catterson, E. J., Tuan, R. S., & Ko, F. K. (2002). Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 60(4), 613-621. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jbm.10167>
10. Li, W. J., & Tuan, R. S. (2009). Fabrication and application of nanofibrous scaffolds in tissue engineering. *Current protocols in cell biology*, 25.22, 21-25.22. 12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471143030.cb2502s42>
11. Lian, Y., Zhan, J.-C., Zhang, K.-H., & Mo, X.-M. (2014). Fabrication and characterization of curcumin-loaded silk fibroin/P (LLA-CL) nanofibrous scaffold. *Frontiers of Materials Science*, 8, 354-362. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11706-014-0270-8>
12. Lin, L., Xu, Y., Li, Y., Gong, X., Wei, M., Zhang, W., . . . Xu, Y. (2020). Nanofibrous Wharton's jelly scaffold in combination with adipose-derived stem cells for cartilage engineering. *Materials & Design*, 186, 108216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108216>
13. Mirmusavi, M. H., Ahmadian, M., & Karbasi, S. (2022). Polycaprolactone-chitosan/multi-walled carbon nanotube: A highly strengthened electrospun nanocomposite scaffold for cartilage tissue engineering. *International journal of biological macromolecules*, 209, 1801-1814. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2022.04.152>
14. Mohammadalizadeh, Z., Karbasi, S., & Arasteh, S. (2019). Physical, mechanical and biological evaluation of poly (3-hydroxybutyrate)-chitosan/MWNTs as a novel electrospun scaffold for cartilage tissue engineering applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1-13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647244>



## Original Research Article - Extended Abstract

## Study of Electrical Property of Single Crystal InSb

Shahin Atashbar Tehrani<sup>1</sup>, Nader Morshedian<sup>2</sup><sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Nano and Bio Science and Technology, Persian Gulf University, P.O. Box: 75169 Bushehr, Iran.<sup>2</sup> Assistant Professor, Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.\*Corresponding Author's Email: [atashbar@ipm.ir](mailto:atashbar@ipm.ir) (Shahin Atashbar Tehrani)**Paper History:**

Received: 2024-03-10

Revised: 2024-07-18

Accepted: 2024-09-11

**Keywords:**Scattering Mechanism,  
Hall Effect,  
Conductivity Electrical,  
Mobility

**Abstract** The present study aims to determine the scattering mechanism in two types of n- and p-type InSb single crystal semiconductors. For this purpose, the changes in the Hall constant, electrical conductivity, dynamics coefficient in the temperature range of 77K to 360K, and Hall effect with an intensity of 7900 Gauss were simultaneously measured and compared with the theoretical results. Additionally, Debye temperature and dispersion mechanism were determined from the curve of changes in the mobility coefficient with respect to temperature. Further, the energy of the forbidden band and overlapping temperature were calculated from the curve of changes in the electrical conductivity, and the density of the charged particles as well as the type of charge carriers were determined from the changes in the Hall constant with respect to temperature. From the change curve of the dynamic's coefficient with respect to temperature, the dispersion mechanism was defined. In this experiment, for the n-type sample, the scattering mechanism was carried out by the optical mode at high temperatures and by impurity at low temperatures. In the p-type sample, scattering was done by the acoustic mode. Finally, in both samples, the dynamics coefficient was theoretically calculated that showed good agreement with the experimental values.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.447841.1298>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_205226.html](https://www.jamt.ir/article_205226.html)**1. INTRODUCTION**

The electrical properties of the InSb semiconductor were studied in detail ([Morisaki, 1970](#); [Sugiyama & Kataoka, 1985](#); [Alberga et al., 1982](#); [Tukioka, 1991](#); [Tanenbaum & Maita, 1953](#); [Hrostowski et al., 1955](#); [Biernat & Kriechbaum, 1976](#)). Determining the scattering mechanism in semiconductors enables us to examine the behavior of electrical conductivity and mobility of charge carriers.

In the current research, the Hall effect behavior in different temperature ranges as well as variations in the mobility of charge carriers and electrical conductivity were studied based on the energy scattering mechanism. Basically, scattering of the charge carriers occurs in five cases, i.e., acoustic scattering mode, optical scattering mode, percentage of impurity, charge carriers, and crystal defects. The effects of all of the above-mentioned specifications are observable in a certain temperature range which is divided into two regions called high- and low-temperature region. At low temperatures, the range of atom vibrations in the position of the crystal lattice is quite low; therefore, it can be ignored. In this region, the changes result from the ionized impurity atoms and crystal defects. On the contrary, at high temperatures, the

atoms in the lattice sites move significantly from their equilibrium position due to thermal vibrations. The modes increase and as a result, thermal scattering by phonons prevails.

**2. RESULTS AND DISCUSSION**

The current study was carried out on two samples, i.e., p- and n-type samples. The temperature range of the analysis was from 77K to 360K, and the intensity of the magnetic field applied on the sample was 7900 Gauss. The amount of impurity in the two samples was measured as  $[N_d]=9.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  and  $[N_a]=9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , respectively.

In the sample with the impurity of  $[N_d] = 9.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , the mobility increased from 180° up to 300° and decreased from 300K to 360K. From 180K to 300K, the relation of mobility with respect to temperature was  $\mu \sim T^{1.652}$ , and from 300° to 360K, it was  $\mu \sim T^{-1/2}$ . The maximum mobility of 65000  $\text{cm}^2/\text{v sec}$  was measured at 300K. The obtained results were compared with the theoretical models, the results of which showed good agreement.



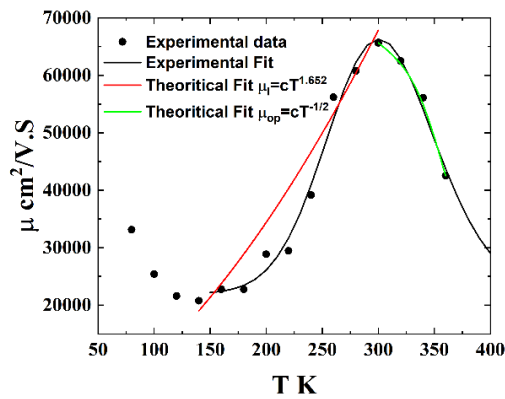


Figure 1. Mobility for sample n

In the sample with the impurity of  $[N_a] = 9.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , the mobility decreased from 80K to 360K, and its dependence on temperature was calculated as  $\mu \sim T^{-1.6}$ , indicating that the Fermi level is degenerate.

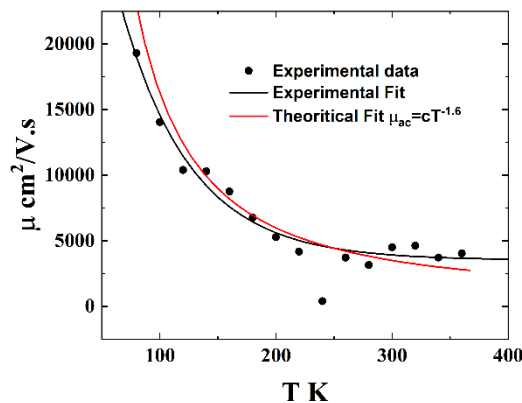


Figure.2. Mobility for sample p

In the first sample, an increase in the mobility is defined by the ionized atom scattering mechanism. Its decrease is also specified by the optical phonon scattering mechanism and interaction among the charge carriers. In the second example, both acoustic phonons scattering mechanism and interaction among the charge carriers play a significant role due to the lattice vibrations.

### 3. ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by Semiconductor Research Center of Materials and Energy Research Institute. The authors are grateful to all dear colleagues and their assistance throughout the research procedure and to all respected library staff of the Energy Materials Research Institute and their help in updating this manuscript as well.

### REFERENCES

- Alberga, G. E., Van Welzenis, R. G., & De Zeeuw, W. C. (1982). High electric-field hall effect measurements on n-type InSb at 77 K. *Applied Physics A*, 27, 107-120. <https://doi.org/10.1007/BF00615813>
- Biernat, H., & Kriechbaum, M. (1976). Anomalous Hall effect of n-InSb at high magnetic fields. *Physica status solidi (b)*, 78(2), 653-665. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220780225>
- Hrostowski, H. J., Morin, F. J., Geballe, T. H., & Wheatley, G. H. (1955). Hall effect and conductivity of InSb. *Physical Review*, 100(6), 1672. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.1672>
- Morisaki, H. (1970). Measurement of Hall effect in InSb by self-magnetic field. *Solid-State Electronics*, 13(7), 911-918. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(70\)90087-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90087-0)
- Sugiyama, Y., & Kataoka, S. (1985). S/N study of micro-Hall sensors made of single crystal InSb and GaAs. *Sensors and Actuators*, 8(1), 29-38. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(85\)80022-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(85)80022-6)
- Tukioka, K. T. K. (1991). The determination of the deformation potential constant of the conduction band in InSb by the electron mobility in the intrinsic range. *Japanese journal of applied physics*, 30(2R), 212. <https://iopscience.iop.org/issue/1347-4065/30/2R>
- Tanenbaum, M., & Maita, J. P. (1953). Hall effect and conductivity of InSb single crystals. *Physical Review*, 91(4), 1009. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.1009>



مقاله کامل پژوهشی

## مطالعه‌ی خواص الکتریکی تک‌بلور InSb

شاهین آتشبار تهرانی<sup>۱\*</sup>، نادر مرشدیان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>استادیار، گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم و فناوری نانو و زیست، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

<sup>۲</sup>استادیار، پژوهشکده‌ی پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

### تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۲/۲۰

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۴/۲۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱

### کلیدواژه‌ها:

سازگار پراکندگی،

اثر هال،

هدایت الکتریکی،

تحرك

**چکیده** این پژوهش تعیین سازوکار پراکندگی در دو نوع نیمه‌رسانای تک‌بلور بلوری InSb از نوع n و p است. برای این منظور، هم‌زمان تغییرات ثابت هال، هدایت الکتریکی و ضریب پویایی‌پذیری در گستره‌ی دمایی ۷۷ K تا ۳۶۰ K و اثر هال با شدت میدان مغناطیسی ۷۹۰۰ گوس اندازه‌گیری و با نتایج تئوری مقایسه شده است. همچنین، دمای دمای و سازوکار پراکندگی از روی منحنی تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما، تعیین انرژی نوار ممنوعه و دمای هم‌پوشانی از روی منحنی تغییرات هدایت الکتریکی، تعیین چگالی ذرات باردار و با مشخص کردن نوع حامل‌های بار از روی تغییرات ثابت هال از نظر دما تعیین شده است. از روی منحنی تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما، سازوکار پراکندگی مشخص شده است. در این آزمایش، برای نمونه‌ی n پراکندگی به‌وسیله‌ی مد اپتیکی در دماهای بالا و ناخالصی در دماهای پایین انجام شده است. در نمونه‌ی p، پراکندگی از طریق مد آکوستیکی انجام شده و در هر دو نمونه ضریب پویایی‌پذیری به‌صورت نظری محاسبه شده که با مقادیر تجربی توافق خوبی داشته است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.447841.1298>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_205226.html](https://www.jamt.ir/article_205226.html)

### ۱- مقدمه

هرکدام از موارد فوق، در گستره‌ی دمایی خاصی اثر خود را نشان می‌دهد. این گستره‌ی دمایی به دو منطقه‌ی دماهای بالا و دماهای پایین تقسیم می‌شود.

در دمای پایین، پراکندگی ناشی از اتم‌های ناخالصی یونیده و نقص‌های بلوری است. در این حالت، دامنه‌ی ارتعاشات اتم در جایگاه شبکه‌ی بلوری بسیار کم است و می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. دمای پایین بسته به نوع نیمه‌هادی تعریف می‌شود و برای هر نیمه‌هادی دمای پایین متفاوت است. مثلاً، دمای پایین برای بلور InSb زیر ۳۰۰ K برای ناخالصی کم تعریف می‌شود. از طرف دیگر، در دماهای بالا و نوسان گرمایی بیشتر، اتم‌های موجود در نقاط شبکه جابه‌جایی زیادی از مکان تعادل در شبکه‌ی بلوری داشته‌اند و مدهای ارتعاشی افزایش یافته‌اند و در نتیجه پراکندگی گرمایی ناشی از فونون‌ها غالب شده است. در بخش‌های بعدی به بررسی سازوکارهای پراکندگی و روابط

درباره‌ی خواص الکتریکی نیمه‌هادی InSb، ایندیم از گروه سوم و آنتیموان از گروه پنجم جدول تناوبی، مطالعات زیادی شده است (Morisaki, 1970; Sugiyama & Kataoka, 1985; Alberga et al., 1982; Tukioka, 1991; Tanenbaum & Maita, 1953; Hrostowski et al., 1955; Biernat & Kriechbaum, 1976). تعیین سازوکار پراکندگی در نیمه‌رساناها نقش بسزایی در تعیین رفتار هدایت الکتریکی و ضریب پویایی‌پذیری حامل‌های بار دارد. برای این منظور، شناخت سازوکار پراکندگی با استفاده از آزمایش اثر هال در گستره‌ی دمایی متفاوت انجام شده و ضریب پویایی‌پذیری حامل‌های بار نیز در دماهای گوناگون محاسبه شده است. پراکندگی حامل‌های بار به پنج صورت اتفاق می‌افتد که عبارت هستند از پراکندگی توسط مد آکوستیکی، مد اپتیکی، ناخالصی، پراکندگی توسط سایر حامل‌های بار و نقص‌های شبکه‌ی بلور.

\*عهده‌دار مکاتبات شاهین آتشبار تهرانی

نشانی: ایران، تهران پژوهشگاه دانش‌های بنیادی (IPM) پژوهشکده‌ی ذرات و شتابگرها، صندوق پستی 19395-5746، تلفن: 98 (21) 22 80 9 50+.

دورنگار: 98 (21) 22 80 91 48+

پیام‌نگار: [atashbar@ipm.ir](mailto:atashbar@ipm.ir)

نظری ارائه شده می‌پردازیم. و  $E_{cl} = 33\text{eV}$  است. جرم مؤثر محاسبه شده در فرمول به دما و انرژی ممنوعه‌ی بلور وابسته است و از رابطه‌ی ۲ پیروی می‌کند (Molodyan et al., 1966):

$$E_g(T) = (0.2357 - 9.6 \times 10^{-5} T) \text{eV}$$

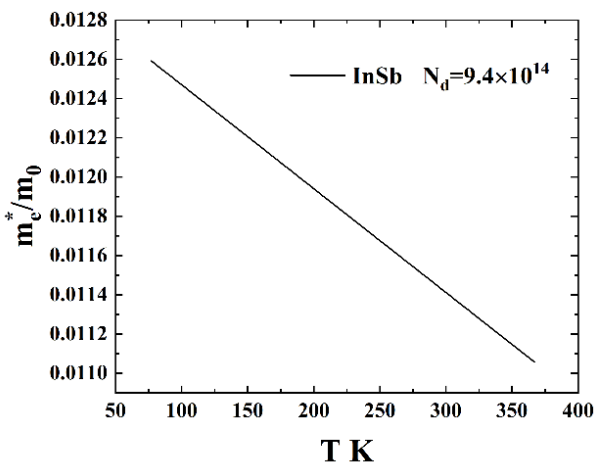
$$m_h(T) = m_h^* \frac{E_g(T)}{E_g(0)}$$

$$m_h^*(T) = m_h(T) \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{(\hbar 2\pi)^2 N_a}{E_g(T) m_h(T)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

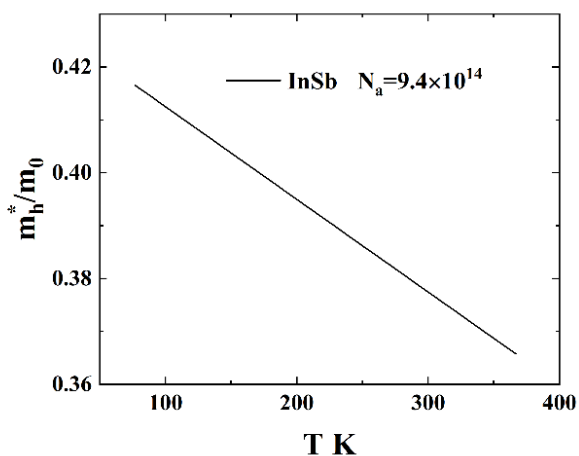
$$m_e(T) = m_e^* \frac{E_g(T)}{E_g(0)}$$

$$m_e^*(T) = m_e(T) \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{(\hbar 2\pi)^2 N_d}{E_g(T) m_e(T)} \right)^{1/2}$$

مقدار جرم مؤثر الکترون در بلور InSb برابر با  $m_h^* = 0.43m_0$  و جرم مؤثر حفره برابر با  $m_e^* = 0.014m_0$  است (Sladek, 1957). از آنجایی که جرم مؤثر الکترون بسیار کوچک است، ضریب پویایی پذیری بالایی دارد.



شکل ۱. وابستگی جرم مؤثر الکترون به دما برای بلور InSb



شکل ۲. وابستگی جرم مؤثر حفره به دما برای بلور InSb

## ۲- پراکندگی مد آکوستیکی

نوار انرژی نوسان‌های شبکه‌ی بلوری گسسته یا کوانتومی است. مشابه با فوتون برای موج الکترومغناطیس، کوانتم انرژی شبکه‌ی بلوری شبه‌ذره‌ی فونون نامیده می‌شود. نوسان‌های گرمایی بلورها به شکل امواج کشسان یا فونون‌هایی هستند که بر اثر گرما برانگیخته شده‌اند.

نوسان‌های گرمایی اتم‌ها در شبکه ممکن است به صورت امواج آکوستیک یا امواج اپتیکی ظاهر شود. این گونه امواج به دو صورت طولی و عرضی یا هر دو در شبکه ایجاد می‌شوند و با سرعتی مشخص در طول شبکه انتشار می‌یابند. امواج عرضی پتانسیل تناوب شبکه را تغییر می‌دهند و یک مرکز پراکندگی برای الکترون ایجاد می‌کنند. این نوسان‌ها سبب تغییر شکل در ساختار نواری انرژی در باند هدایت می‌شود. امواج طولی در شبکه نیز سبب اضافه شدن پتانسیل تناوب شبکه می‌شود (در هر دو مدار ظرفیت و هدایت). این پدیده را «تغییر شکل شبکه» می‌گویند که یک مرکز پراکندگی برای الکترون ایجاد می‌کند. این پراکندگی در گستره‌ی دماهای بالا ناشی از برهم‌کنش بین فونون آکوستیکی و ذرات باردار است. با افزایش دامنه‌ی نوسان اتم‌ها در جایگاه شبکه‌ی بلوری، پراکندگی ناشی از آن شدیدتر می‌شود و طول پویا آزاد حامل‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه ضریب پویایی پذیری حامل‌ها کاهش خواهد یافت. کاهش ضریب پویایی پذیری با افزایش درجه‌ی حرارت به شکل  $T^{-3/2}$  در مد آکوستیکی متناسب است (Shockley & Bardeen, 1950).

رابطه‌ی ضریب پویایی پذیری با دما از رابطه‌ی ۱ به دست می‌آید (Shockley & Bardeen, 1950):

$$\mu_{ac} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{3} \frac{q\hbar\rho c_l^2}{m_h^{*5/2} E_{cl}^2} (k_b T)^{-3/2} \quad (1)$$

در رابطه‌ی ۱ داریم:

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$$

$$\hbar = 1.05361 \times 10^{-34} \text{Js}$$

$$\rho = 5.77 \times 10^3 \text{Kgm}^{-3}$$

$$k_b = 1.38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$$

همچنین،  $c_l = (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) / 3$  است که در آن

(Slutsky & Garland, 1959):

$$c_{11} = 6.67 \times 10^{11} \text{dyn.cm}^{-2}$$

$$c_{12} = 3.65 \times 10^{11} \text{dyn.cm}^{-2}$$

$$c_{44} = 3.02 \times 10^{11} \text{dyn.cm}^{-2}$$

درخواست، برای خواننده ی مقاله فرستاده خواهد شد.

در حالت کلی، ضریب پویایی پذیری در این پراکندگی با رابطه ی ۳ داده می شود (Kobaidze et al., 2018; Howarth & Sondheimer, 1953):

$$\mu_{op} = \frac{16a^3 M \omega (k_b T) (e^z - 1) G(\xi, z)}{3e^3 h^2 n} \quad (3)$$

در رابطه ی بالا n به شکل:

$$n = \frac{4\pi (2m^* k_b T)^{3/2} F_{1/2}(\xi)}{h^3} \quad (4)$$

و  $F_{1/2}(\xi)$  از رابطه ی انتگرالی ۵ به دست می آید:

$$F_k(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^k dx}{e^{x-\xi} + 1} \quad (k > -1) \quad (5)$$

و همچنین  $\xi$  با رابطه ی ۶ داده می شود:

$$\xi = -E_d / (2k_b T) - \frac{1}{2} \ln \{ 4(2\pi m_c^* k_b T)^{3/2} / (n_i h^3) \} \quad (6)$$

که در رابطه ی بالا چگالی ذاتی به وسیله ی رابطه ی ۷ تعریف می شود:

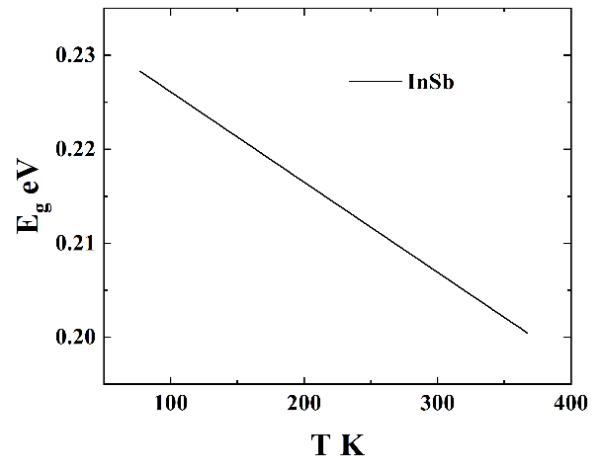
$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_c^* k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \quad N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7)$$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \text{Exp}[-E_g / (2k_b T)]$$

در دمای  $T = 300 \text{ K}$ ، چگالی مؤثر حالت ها در نوار رسانش برای بلور InSb برابر با  $N_c = 9.91233 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  و چگالی مؤثر حالت ها در نوار والانس برابر با  $N_v = 6.58327 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  و همچنین چگالی ذاتی برابر با  $n_i = 8.58279 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  است.

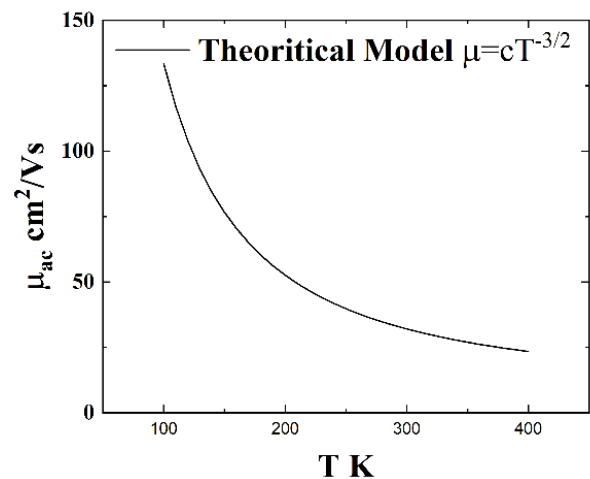
همچنین، در رابطه ی ۳،  $G(\xi, z)$  به شکل زیر نمایش داده می شود:

$$\begin{aligned} G(\xi, z) &= (25F_{3/2}^2(\xi)D_{00}(\xi, z) + 9F_{1/2}^2(\xi) \\ &D_{11}(\xi, z) - 30F_{1/2}(\xi)F_{3/2}(\xi)D_{01}(\xi, z)) / \\ &(4(D_{01}(\xi, z)D_{11}(\xi, z) - D_{01}(\xi, z)^2)) \\ D_{00} &= \int_0^\infty \frac{\sqrt{y(y+z)} dy}{(e^{-y+\xi} + 1)(e^{y-\xi} + e^{-z})} \\ D_{01} &= \int_0^\infty z^2 \sinh^{-1}(\sqrt{y/z}) + (2y+z) \\ &\frac{dy}{\sqrt{y(y+z)}(e^{-y+\xi} + 1)(e^{y-\xi} + e^{-z})} \\ D_{11} &= 2 \int_0^\infty z^2 (2y+z) \sinh^{-1}(\sqrt{y/z}) + y^{3/2} \\ &\frac{dy}{(y+z)^{3/2}(e^{-y+\xi} + 1)(e^{y-\xi} + e^{-z})} \end{aligned} \quad (8)$$



شکل ۳. انرژی قدغن بلور InSb بر حسب به دما

در شکل ۱ و ۲ و ۳، جرم مؤثر و انرژی ممنوعه ی بلور InSb با توجه به رابطه ی ۲ رسم شده اند.



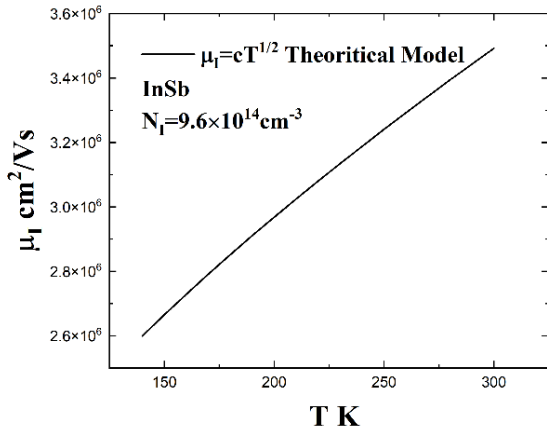
شکل ۴. وابستگی ضریب پویایی پذیری به دما در مدل نظری برای پراکندگی آکوستیک

در شکل ۴، وابستگی ضریب پویایی پذیری به دما برای پراکندگی آکوستیک نشان داده شده است، با در نظر گرفتن این نکته که جرم مؤثر به دما وابسته و با مقدار ناخالصی  $9.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  رسم شده است.

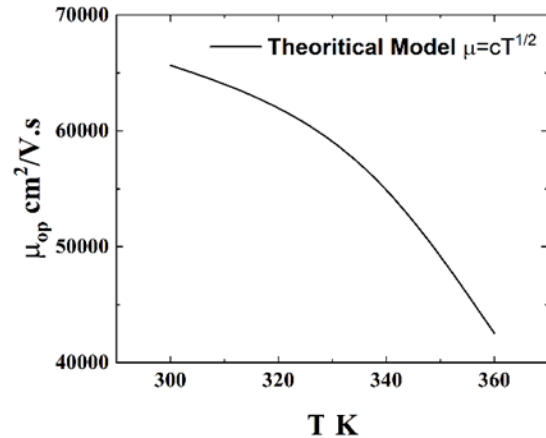
### ۳- پراکندگی مد اپتیکی

یکی دیگر از مدهای بسیار مهم، که در شبکه ی بلوری تشدید می شود، مد اپتیکی است. این مد پس از گذشتن از دمای دمای ایجاد شده و ضریب پویایی پذیری از نظر دما به صورت نمایی رشد می کند. در درجه ی حرارت بالا می توان این ضریب را بسط داد و وابستگی به دما را به صورت  $T^{-1/2}$  به دست آورد (Kobaidze et al., 2018; Howarth & Sondheimer, 1953).

تحلیل این پراکندگی با شبیه سازی با برنامه ی متلب، در صورت



شکل ۶. تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما به صورت نظری برای بلور InSb از نظر ناخالصی



شکل ۵. تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما به صورت نظری برای بلور InSb در مد اپتیکی

از پدیده‌ی استتار توصیف کرد. در پراکندگی ناشی از الکترون-الکترون ویژگی حیرت‌انگیزی وجود دارد که در آن‌ها الکترون‌های رسانش، با اینکه فاصله‌شان  $2A^\circ$  است، می‌توانند در برخورد‌ها با یکدیگر فواصل طولانی را طی کنند. طول پویا آزاد برای برخورد الکترون-الکترون در دمای اتاق،  $10^4 A^\circ$  و در دمای ۱K از ۱۰ سانتی‌متر بیشتر است. دو عامل سبب افزایش طول پویا آزاد می‌شوند. مهم‌ترین عامل اصل طرد پائولی و عامل بعدی استتار برهم‌کنش کولنی بین دو الکترون است. پراکندگی الکترون-حفره زمانی رخ می‌دهد که جرم مؤثر حفره از جرم مؤثر الکترون بیشتر باشد. به‌ویژه در InSb این شرط برقرار است (Erginsoy, 1950).

### ۶- خواص الکتریکی در تک‌بلور InSb

به‌طورکلی، هدایت الکتریکی نیمه‌رساناهای آلاینده با ناخالصی در سه ناحیه‌ی متفاوت از گستره‌ی دمایی بررسی می‌شود.

در ناحیه‌ی اول که دما خیلی پایین است، الکترون‌های تراز بخشنده وارد نوار هدایت می‌شوند و این عمل با افزایش دما ادامه می‌یابد تا زمانی که نوار بخشنده از الکترون خالی شود. این عمل تا دمای معینی به نام دمای تهی‌سازی  $T_s$  ادامه می‌یابد و با افزایش هدایت الکتریکی ناشی از جمعیت الکترون در نوار هدایت همراه است. هم‌زمان، ثابت هال کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد جمعیت الکترون‌های ناشی از باند بخشنده در تراز هدایت افزایش یافته است. این گستره را به نام «گستره‌ی یونش انجمادی» Freezing range می‌شناسند.

در شکل ۵، تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما به صورت نظری در رسم شده است.

### ۴- پراکندگی ناخالصی

در نیمه‌رسانای ناخالص، حتی در دمای بسیار پایین، اکثر اتم‌های ناخالصی نیمه‌رسانا یونیده‌اند. این امر کاملاً طبیعی است؛ زیرا رسانندگی این نیمه‌رسانا عمدتاً از یون‌های ناخالصی است. در نتیجه، پراکندگی حاصل از یون‌های ناخالص بسیار شدیدتر از پراکندگی اتم‌های خنثی است. در پراکندگی حاصل از اتم‌های یونیده، فقط لازم است حامل بار به داخل میدان الکتریکی یون وارد شود، درحالی‌که در پراکندگی حاصل از اتم خنثی به برخورد مستقیم نیاز دارد. ضریب پویایی‌پذیری با دما به شکل  $T^{1/2}$  متناسب است (Brooks, 1955).

رابطه‌ی پراکندگی و ضریب پویایی‌پذیری در رابطه‌ی (۹) مشخص می‌شود (Brooks, 1955):

$$\mu_H = \frac{64\sqrt{\pi}\epsilon_0^2 e_s^2 (2k_b T)^{1/2}}{N_A e^3 m_e^{*1/2} \ln[1 + (12\pi\epsilon_0\epsilon_s k_b T / e^2 N_A^{1/3})^{1/2}]} \quad (9)$$

در رابطه‌ی ۹، مقادیر ثابت عبارت هستند [۱۵]:

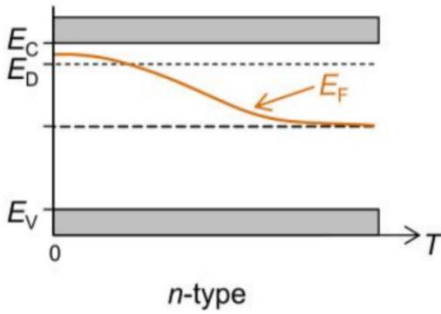
$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

$$\epsilon_s = 16.8$$

شکل تغییرات ضریب پویایی‌پذیری از نظر دما در شکل ۶ برای بلور InSb از نظر ناخالصی رسم شده است

### ۵- پراکندگی حامل‌های بار

پراکندگی توسط حامل‌های بار را می‌توان بر اساس پراکندگی الکترون-الکترون و الکترون-حفره و پراکندگی ناشی



شکل ۸ نمایش تغییرات سطح فرمی در نیمه‌های نوع n بر حسب تغییرات درجه‌ی حرارت

۷- آماده‌سازی نمونه‌ی تجربی و نحوه‌ی آزمایش

برای بالا بردن دقت اندازه‌گیری اثر هال، انتخاب ابعاد نمونه نقش مؤثری دارد. تجربه نشان می‌دهد که نمونه‌های مکعب مستطیل با ضخامت کم b و طول L با نسبت  $L/b=3$  دارای دقت اندازه‌گیری بین ۲ تا ۵ درصد هستند ([Rowe & Bunce, 1971](#)).

قبل از اتصال‌گذاری، نمونه با پردازش سطح و تمیزسازی آماده می‌شود. سپس، این نمونه با اسید آغشته با آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود و برای اتصال‌گذاری آماده می‌شود.  $\text{InSb}$  را با اسیدهایی مانند  $\text{HF}$ ،  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ،  $\text{NO}_3\text{H}$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  با نسبت ۱، ۱، ۲، ۴ و مدت ۴۵ ثانیه شست‌وشو می‌دهند.

۸- اتصال‌گذاری

در انتخاب اتصال باید به چند مورد توجه خاص داشت که عبارت هستند از ([Baca et al., 1997](#)):

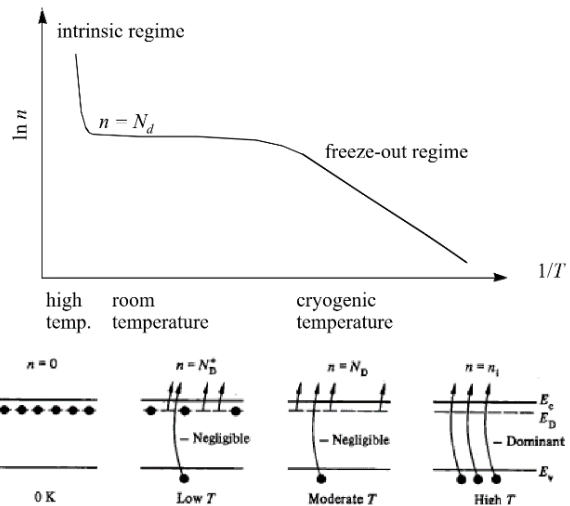
الف) در اتصال مقاومتی، حالت یکسوکندگی (دایود) ایجاد نشود و مقاومت بین نمونه و اتصال از مقاومت خود نمونه بیشتر نباشد؛ ب) ابعاد اتصالی طوری انتخاب شود که وابستگی خطی پتانسیل هال به میدان مغناطیسی ضعیف از بین نرود؛ ج) اتصالیها دقیقاً روبه‌روی هم قرار گیرند، یعنی در یک سطح پتانسیل برابر قرار داشته باشند؛ د) اتصالیها در تمامی گستره‌ی دمایی به‌صورت مقاومتی عمل کنند.

برای اینکه بتوان بین فلز و نیمه‌رساناها اتصال مقاومتی ایجاد کرد باید به تابع کار فلز و نیمه‌رساناها توجه داشت. اتصال انتخابی برای سه نمونه‌ی آزمایشی عبارت هستند از:

- کنتاکت نوع p:  $\text{In}$  ۹۵ درصد و  $\text{Sb}$  ۵ درصد
- کنتاکت نوع n:  $\text{Sn}$  ۹۹ درصد و  $\text{Te}$  ۱ درصد

در ناحیه‌ی دوم، یعنی  $T > T_s$ ، پس از گذشت دمای تهی‌سازی برای تراز بخشنده، تعداد الکترون‌های نوار هدایت ثابت می‌ماند و هنوز نوسان‌های گرمایی شبکه به‌حدی نرسیده که تراز ظرفیت را برانگیزد و سبب ازدیاد جمعیت الکترون در باند هدایت شود. این گستره را به نام «گستره‌ی غیرذاتی» Freeze ionzation می‌شناسند. در این گستره، تراکم حامل‌های آزاد را می‌توان با رابطه‌ی  $n \sim N_d$  تعیین کرد. در این مرحله، ثابت هال تقریباً ثابت می‌ماند.

در ناحیه‌ی سوم، با افزایش بیشتر دما، گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش پیوسته شدیدتر می‌شود. این عمل در دمای معین  $T_i$  اتفاق می‌افتد و به آن «دمای هم‌پوشی» Overlap temperature می‌گویند. بعد از گذر از این دما، تعداد الکترون‌ها آنقدر زیاد می‌شود که تراکم الکترون‌های ذاتی (یعنی الکترون‌هایی که از نوار ظرفیت آمده‌اند) با تراکم الکترون‌های ناخالصی مقایسه می‌شوند و در نتیجه رسانندگی هم بیشتر می‌شود. همان‌گونه که قبلاً گفته شد، به این گستره «گستره‌ی ذاتی» Inherent range می‌گویند و هم‌زمان ثابت هال در این گستره از دما کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش جمعیت الکترون در باند هدایت است.

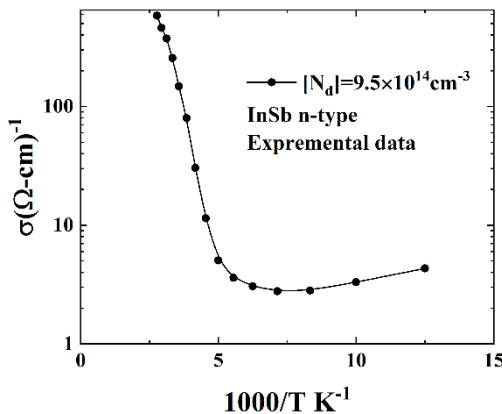


شکل ۷. توزیع چگالی حامل‌های بار بر حسب دما در ناحیه‌های متفاوت اثرات دمایی

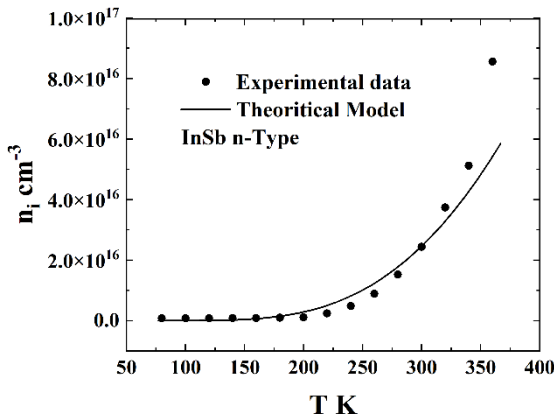
باید گفت که تراز فرمی برای حالتی که دما بسیار پایین است، در نوار بخشنده (در حال تهی‌سازی) قرار می‌گیرد. با افزایش دما و با وارد شدن در دمای ذاتی سطح فرمی در وسط شکاف یا گاف نوار ممنوعه قرار می‌گیرد که در شکل ۸ نشان داده شده است:

### ۹- بحث و نتیجه‌گیری

آزمایش روی دو نمونه انجام شده و اثر هال اندازه‌گیری شده است. یک نمونه از نوع p و یک نمونه از نوع n در گستره‌ی دمایی از ۷۷K تا ۳۶۰K و شدت میدان مغناطیسی مشخص شده بر روی نمونه‌ی ۷۹۰۰ گوس انتخاب شده است. مقدار ناخالصی در نمونه‌ها عبارت است از  $[N_d]=9.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  و  $[N_a]=9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

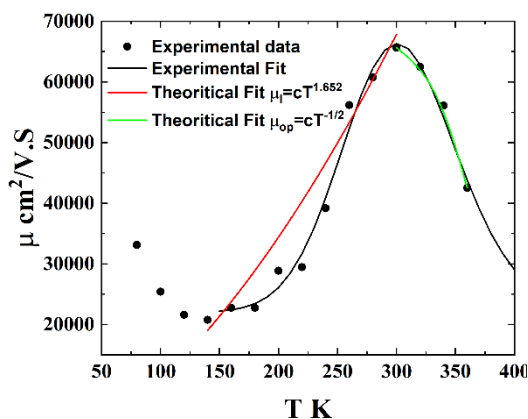


شکل ۱۰. هدایت الکتریکی برای نمونه‌ی n

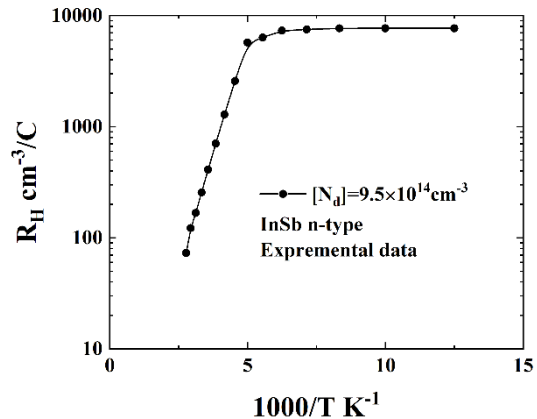


شکل ۱۱. مقایسه‌ی بین مدل نظری و اندازه‌گیری تجربی برای حامل‌های ذاتی در بلور InSb از نوع n

برای نمونه‌ای با ناخالصی  $[p]=9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ، ثابت هال سیر کاهش‌ی بسیار کمی را نشان می‌دهد و بعد از آن ثابت می‌ماند و وارد گستره‌ی ذاتی نمی‌شود و علامت ثابت هال مثبت است. برای نمونه‌ای با ناخالصی  $[p]=9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ، رسانش الکتریکی کم می‌شود که تبهگنی تراز انرژی و هم‌پوشی بین دو تراز فرمی و رسانش را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲. تغییرات ضریب پویایی بر حسب دما برای نمونه‌ی n



شکل ۹. تغییرات ثابت هال بر حسب عکس دما برای نمونه‌ی n

نمودار شکل ۹ تغییرات ثابت هال را از نظر دما برای نمونه‌ی نوع n نشان می‌دهد. برای نمونه‌ی با ناخالصی  $[N_d]=9.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  از دمای ۲۰۰K ثابت هال کاهش پیدا می‌کند و وارد گستره‌ی ذاتی می‌شود. این دما را دمای هم‌پوشی در نظر می‌گیریم. بعد از این دما بر اثر تغییر سطح فرمی از حالت هم‌پوشی درمی‌آید و علامت ثابت هال در این حالت منفی است. در شکل ۱۰، هدایت الکتریکی برای نمونه‌ی n در گستره‌ی دمایی از ۷۰K تا ۱۶۰K به صورت نزولی عمل می‌کند که نشان‌دهنده‌ی بالا رفتن سطح فرمی در نوار رسانش است و بعد از ۱۶۰K هدایت الکتریکی به صورت افزایشی عمل می‌کند که در حقیقت وارد رسانش ذاتی خواهد شد و سطح فرمی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش قرار خواهد گرفت.

با محاسبه‌ی شیب خط انرژی، نوار ممنوعه برابر با ۰/۲۱eV به دست می‌آید که با روش اپتیکی کمی تفاوت دارد. در روش اپتیکی، در دمای صفر کلونین، مقدار انرژی نوار ممنوعه ۰/۲۶eV و در دمای اتاق ۰/۱۶eV است. در شکل ۹، حامل‌های ذاتی در تک‌بلور InSb اندازه‌گیری می‌شوند. در دماهای گوناگون می‌توان رسانش نمونه را از روی اثر هال به دست آورد و با مدل نظری در رابطه‌ی ۷ مقایسه کرد. نتایج محاسبه با مقادیر

در شکل ۱۳، ثابت هال و، در شکل ۱۴، هدایت الکتریکی در نمونه‌ای با ناخالصی  $[Na]=9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ، مقدار آن ثابت است و مقدار پویایی پذیری در شکل ۱۵ از دمای ۸۰ کلون تا ۳۶۰ کلون کاهش می‌یابد و وابستگی آن به دما به صورت  $\mu \sim T^{-1.6}$  نمایش داده می‌شود که نشان‌دهنده تبهگنی تراز فرمی در باند ظرفیت است. در نمونه‌ی اول، افزایش پویایی پذیری ناشی از سازوکار پراکندگی از اتم‌های یونیزه است و کاهش آن با سازوکار پراکندگی به وسیله‌ی فونون اپتیکی و برهم‌کنش بین حامل‌های بار توصیف می‌شود. در نمونه‌ی دوم، سازوکار پراکندگی ناشی از فونون‌های آکوستیکی و برهم‌کنش حامل‌های بار با فونون ناشی از نوسان‌های شبکه بوده است.

در آخر، لازم است به این نکته اشاره شود که یکی از کاربردهای مهم بلور InSb استفاده از خاصیت مگنتوآپتیکی آن است. اخیراً مطالعات جدیدی درباره‌ی این خاصیت روی این بلور انجام شده است (Peard et al., 2021). مطالعه‌ی دیگری (Wang et al., 2008). همچنین، مطالعاتی درباره‌ی بلورهای ناهم‌ساختار مثل InSb/InSe و خواص الکتریکی آن انجام شده است (Wang et al., 2020).

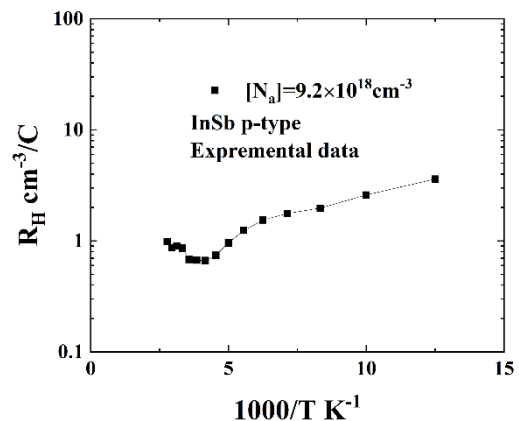
## ۱۰- سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت پژوهشکده‌ی نیمه‌هادی پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است که پیشاپیش از همگی همکاران عزیز که در این پژوهش مرا یاری کرده‌اند بی‌نهایت سپاسگزارم. همچنین، از همگی کارکنان محترم کتابخانه‌ی پژوهشگاه مواد انرژی که در به‌روزرسانی این مقاله مرا یاری کردند بسیار سپاسگزارم.

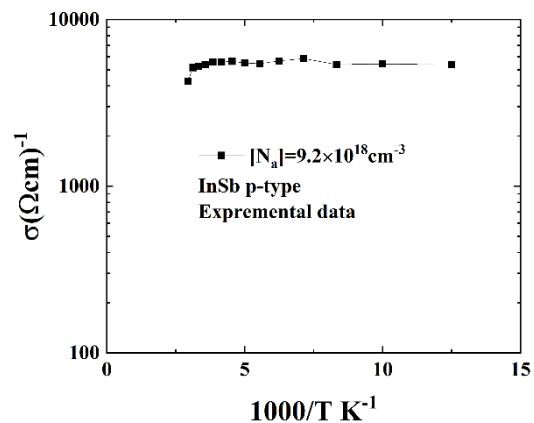
## مراجع

- Alberga, G. E., Van Welzenis, R. G., & De Zeeuw, W. C. (1982). High electric-field hall effect measurements on n-type InSb at 77 K. *Applied Physics A*, 27, 107-120. <https://doi.org/10.1007/BF00615813>
- Baca, A. G., Ren, F., Zolper, J. C., Briggs, R. D., & Pearton, S. J. (1997). A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 308, 599-606. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00439-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00439-2)
- Biernat, H., & Kriechbaum, M. (1976). Anomalous Hall effect of n-InSb at high magnetic fields. *Physica status solidi (b)*, 78(2), 653-665. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220780225>
- Brooks, H. (1955). Theory of the electrical properties of germanium and silicon. In *Advances in electronics and electron physics* (Vol. 7, pp. 85-182). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60957-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60957-9)

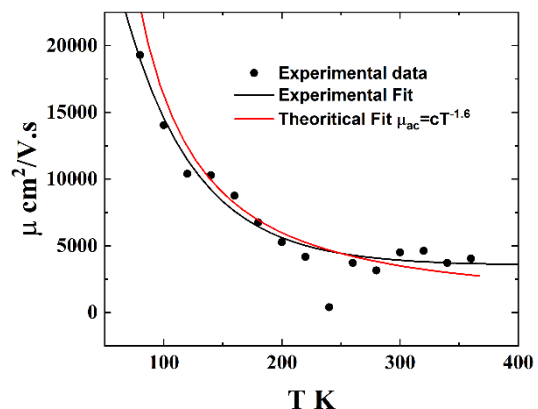
همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، در نمونه‌ای با ناخالصی  $[Na]=9.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  و گستره‌ی دمای ۱۸۰ K تا ۳۰۰K، ضریب پویایی پذیری افزایشی و از ۳۰۰K تا ۳۶۰K کاهش می‌یابد. از ۱۸۰K تا ۳۰۰K پویایی پذیری با دما به شکل  $\mu \sim T^{1.652}$  متناسب و از ۳۰۰K تا ۳۶۰K ضریب پویایی پذیری به صورت  $\mu \sim T^{-1/2}$  متناسب است. بیشینه‌ی ضریب پویایی پذیری  $65000 \text{cm}^2/\text{v sec}$  در دمای ۳۰۰K اندازه‌گیری شده است. این نتایج با مدل‌های نظری مقایسه شدند و سازگاری خوبی را نشان می‌دهند.



شکل ۱۳. تغییرات ثابت هال بر حسب عکس دما برای نمونه‌ی p

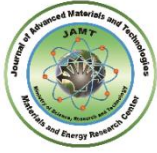


شکل ۱۴. تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب عکس دما برای نمونه‌ی p



شکل ۱۵. تغییرات پویایی از نظر دما در نمونه‌ی p

5. Erginsoy, C. (1950). Neutral impurity scattering in semiconductors. *Physical Review*, 79(6), 1013. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.79.1013>
6. Howarth, D. J., & Sondheimer, E. H. (1953). The theory of electronic conduction in polar semi-conductors. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 219(1136), 53-74. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1953.0130>
7. Hrostowski, H. J., Morin, F. J., Geballe, T. H., & Wheatley, G. H. (1955). Hall effect and conductivity of InSb. *Physical Review*, 100(6), 1672. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.1672>
8. InSb Basic parameter in 300K <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InSb/basic.html>
9. Kobaidze, R., Khutsishvili, E., & Kekelidze, N. (2018). Numerical computation of charge carriers optical phonon scattering mobility in III-V semiconductor compounds. *Transactions of A. Razmadze Mathematical Institute*, 172(3), 404-408. <https://doi.org/10.1016/j.trmi.2018.06.002>
10. Molodyan, I. P., Nasledov, D. N., Radautsan, S. I., & Sidorov, V. G. (1966). The effective mass of electrons in (InSb)<sub>x</sub>(InTe)<sub>1-x</sub> crystals. *Physica Status Solid (b)*, 18(2), 677-682. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660180219>
11. Morisaki, H. (1970). Measurement of Hall effect in InSb by self-magnetic field. *Solid-State Electronics*, 13(7), 911-918. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(70\)90087-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90087-0)
12. Peard, N., Callahan, D., Perkinson, J. C., Du, Q., Patel, N. S., Fakhrol, T., ... & Wang, C. Y. (2021). Magneto-optical properties of InSb for infrared spectral filtering. *Journal of Applied Physics*, 129(20). <https://doi.org/10.1063/5.0048836>
13. Rowe, D. M., & Bunce, R. W. (1971). Apparatus for measuring resistivity and Hall coefficient of heavily doped semiconductors at high temperatures. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 4(11), 902. <http://doi.org/10.1088/0022-3735/4/11/027>
14. Shockley, W., & Bardeen, J. (1950). Energy bands and mobilities in monatomic semiconductors. *Physical Review*, 77(3), 407. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.77.407>
15. Sladek, R. J. (1957). Effective masses of electrons in indium arsenide and indium antimonide. *Physical Review*, 105(2), 460. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.460>
16. Slutsky, L. J., & Garland, C. W. (1959). Elastic constants of indium antimonide from 4.2 K to 300 K. *Physical Review*, 113(1), 167. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.167>
17. Sugiyama, Y., & Kataoka, S. (1985). S/N study of micro-Hall sensors made of single crystal InSb and GaAs. *Sensors and Actuators*, 8(1), 29-38. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(85\)80022-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(85)80022-6)
18. Tanenbaum, M., & Maita, J. P. (1953). Hall effect and conductivity of InSb single crystals. *Physical Review*, 91(4), 1009. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.1009>
19. Tukioka, K. T. K. (1991). The determination of the deformation potential constant of the conduction band in InSb by the electron mobility in the intrinsic range. *Japanese journal of applied physics*, 30(2R), 212. <https://iopscience.iop.org/issue/1347-4065/30/2R>
20. Wang, Y., Zhang, D. H., & Liu, W. (2008). The temperature dependence of electrical properties in N-doped InSb. In *2008 IEEE Photonics Global@ Singapore* (pp. 1-3). <https://doi.org/10.1109/IPGC.2008.4781374>
21. Wang, Z., Sun, F., Liu, J., Tian, Y., Zhang, Z., Zhang, Y., ... & Duan, L. (2020). Electric field and uniaxial strain tunable electronic properties of the InSb/InSe heterostructure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(36), 20712-20720. <https://doi.org/10.1039/D0CP02721A>



# The Effects of Energy Density on the Density and Microstructure of 316L Stainless Steel Produced by Selective Melting Laser

Mohammadamin Bakhtiarian<sup>1</sup>, Alborz Fathi Younesi<sup>2</sup>, Hamid Omidvar<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>MSc, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, P. O. Box: 1599637111, Iran.

<sup>2</sup>Master of Material Science and Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

<sup>3</sup>Associate Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, P. O. Box: 1599637111, Iran.

<sup>4</sup>Center for International Scientific Studies and Collaborations (CISSC) of Iran, Tehran, Iran.

\*Corresponding Author's Email: [Omidvar@aut.ac.ir](mailto:Omidvar@aut.ac.ir) (Hamid Omidvar)

## Paper History:

Received: 2024-04-14  
Revised: 2024-05-08  
Accepted: 2024-09-16

## Keywords:

Stainless Steel 316L,  
Selective Laser Melting,  
Energy Density,  
Relative Density,  
Microstructure

**Abstract** The selective laser melting process is one of the additive manufacturing processes of metals in which a laser beam melts selected areas on a powder bed and creates the parts in layers. One of the important challenges of this method is to make a part without any defects and reaching 100% density. The material selected for this study is stainless steel 316L powder and the NOURA M100P machine was used to make the samples. In this

research, six samples with different energy densities were made from 160 j/mm<sup>3</sup> to 260 j/mm<sup>3</sup>. After making the samples, their density was measured by the Archimedes method. A sample made with an energy density of 220 j/mm<sup>3</sup> has the highest relative density of 97.93. By examining the microstructure of the printed samples, it was determined that the samples have grain boundary cracks and incomplete fusion cavities and keyhole phenomenon.

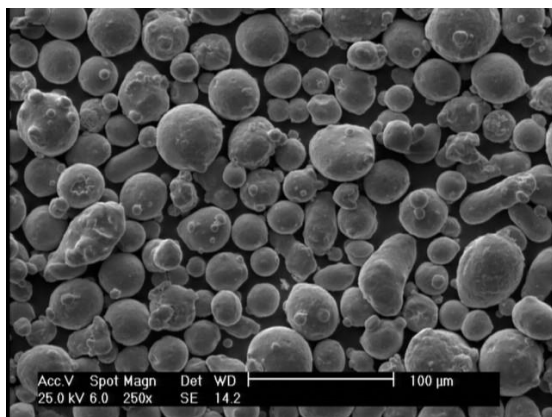


<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.451706.1299>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_205941.html](https://www.jamt.ir/article_205941.html)

## 1. INTRODUCTION

This study investigates the influence of energy density on the density and microstructural features of 316 L stainless steel fabricated using SLM, a pioneering technique in the field of additive manufacturing of metals. SLM allows the layer-by-layer production of metal parts, relying on the selective melting of metal powders by a high-power laser (Bakhtiarian et al., 2024). Full density and reduction of defects, including porosity, cracks, and keyhole formation, remain some of the important challenges in this process (Pilehrood et al., 2021). This study aims to investigate the influence of different energy densities on the component quality fabricated by SLM, with an emphasis on the optimization of parameters that will enable defect-free production.

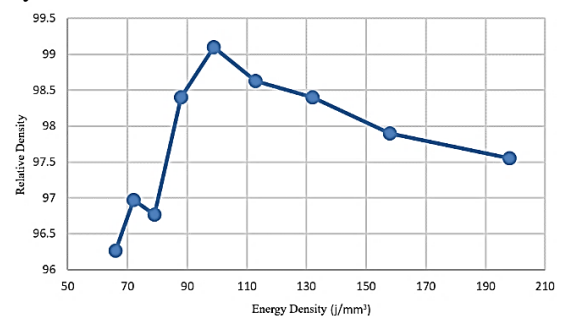


**Figure 1:** SEM image of the stainless steel 316L powder used in this study.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

In this study, 316 L of stainless-steel powder was employed, and six samples were fabricated using a NOURA M100P machine with energy densities ranging between 160 and 260 J/mm<sup>3</sup>. At figure 1, the morphology of the stainless-steel powder indicates spherical shapes, which provide good flowability and uniformity within the powder layer during the SLM process.

As illustrated at figure 2, the evolution of sample density with energy input. Insufficient energy densities resulted in incomplete fusion, whereas higher energy densities (> 240 J/mm<sup>3</sup>) resulted in the formation of keyhole defects.



**Figure 2:** The relationship between energy density and relative density of the printed samples

Further evidence regarding the effects of energy density on defect formation was obtained from the microstructural examination. Figure 3(a) shows that the specimens produced at lower energy densities



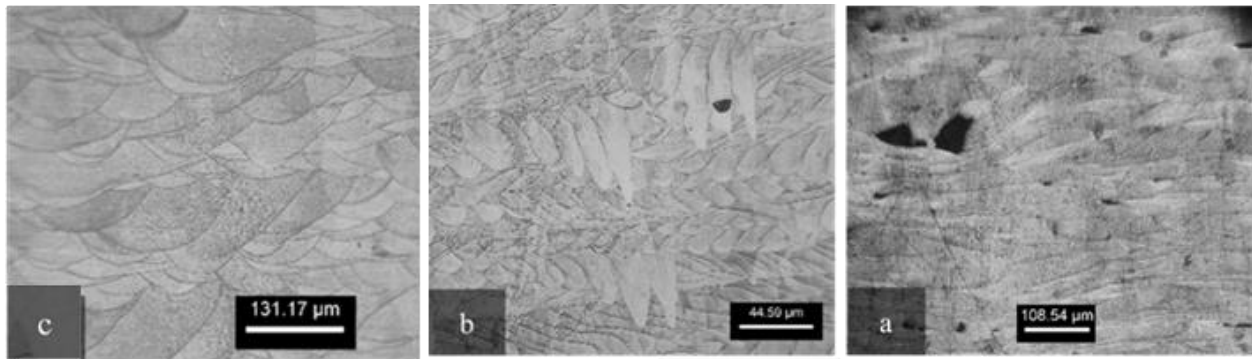
demonstrated incomplete fusion and large spherical pores, while the specimens built with higher energy densities demonstrated keyhole defects owing to excessive energy input.

The localized thermal stress led to melt pool instability (Qu et al., 2022), which in turn created keyhole defects, as shown in Figure 3(b). These types of defects can significantly reduce the mechanical properties of a material and lead to premature failure during structural use (Liverani et al., 2017).

Significantly, the specimen manufactured at an energy density of 220 J/mm<sup>3</sup> displayed the fewest

defects, as shown in Figure 3(c) the microstructure of this specimen was almost devoid of porosity, suggesting that this energy density approached the ideal level for the fabrication of high-density defect-free components.

No keyholes were present in this sample, and the fusion was incomplete. This indicates that 220 J/mm<sup>3</sup> is sufficient energy to melt the powder without overheating or making the melt pool unstable (Wang et al., 2023). These results emphasize the importance of optimizing energy density in the SLM process.



**Figure 3.** (a) Optical micrographs of microstructure, (b) showing the defects (keyhole and incomplete fusion) at different energy densities, (c) Microstructure of the sample fabricated at 220 J/mm<sup>3</sup>, showing minimal defects and nearly no porosity.

**Table 1.** The hardness test's results.

Sample	Energy Density) j/mm <sup>3</sup> (	Scanning Speed (mm/s)	Vickers hardness (HV)
D-1	198	800	200
D-2	158	1000	201
D-3	132	1200	213
D-4	113	1400	210
D-5	99	1600	219
D-6	88	1800	209
D-7	79	2000	195
D-8	72	2200	193
D-9	66	2400	185

In addition to density and microstructural analysis, the hardness of the samples was also measured using the Vickers hardness test. The results, summarized in Table 1, show that hardness increased with energy density up to a point, reaching a maximum hardness of 219 HV at 220 J/mm<sup>3</sup>, which corresponds to the sample with the highest density. As energy densities continued to rise beyond this point, the formation of keyhole defects and excessive grain growth led to a decrease in hardness values (Tucho et al., 2018).

The hardness results match the microstructural results, which can be seen in Figure 3. The highest hardness was found at 220 J/mm<sup>3</sup>, which means there were the fewest holes and the best grain structure. Conversely, at higher energy densities, excessive heat caused grain coarsening and defect formation, reducing the material's hardness.

A low energy density leads to poor melting and low bonding between the layers. When the energy density was too high, keyhole defects, grain boundary cracks, and increased porosity occurred (Brennan et al., 2021). In this case, the identification of an ideal energy density of 220 J/mm<sup>3</sup> allows a high density of the part with minimal microstructural defects, as shown in Figure 3.c,

where a sample shows minimal development of a keyhole or voids in the structure.

This work contributes to the literature of additive manufacturing by explaining the relationship between the energy density and quality of manufactured parts. By optimizing the process parameters, particularly the energy density, manufacturers can improve the mechanical properties and structural strength of 316 L stainless steel components. Further optimization of the scanning speed, laser power, and post-processing techniques could be performed in future research work to enhance the mechanical performance and reduce defects in SLM-manufactured parts. This work may be used in space, automotive, and biomedical engineering industries owing to the demand for high-performance, defect-free components.

## REFERENCES

- Bakhtiarian, M., Omidvar, H., Mashhuriazar, A., Sajuri, Z., & Gur, C. H. (2024). The effects of SLM process parameters on the relative density and hardness of austenitic stainless steel 316L. *Journal of Materials Research and Technology*, 29, 1616–1629. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.237>
- Brennan, M. C., Keist, J. S., & Palmer, T. A. (2021). *Defects in metal additive manufacturing processes*. Springer. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v24.a0006557>

3. Liverani, E., Toschi, S., Ceschini, L., & Fortunato, A. (2017). Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 249, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.042>
4. Pilehrood, A. E., Mashhuriazar, A., Baghdadi, A. H., Sajuri, Z., & Omidvar, H. (2021). Effect of Laser Metal Deposition Parameters on the Characteristics of Stellite 6 Deposited Layers on Precipitation-Hardened Stainless Steel. *Materials*, 14(19). <https://doi.org/10.3390/ma14195662>
5. Qu, M., Guo, Q., Escano, L. I., Nabaa, A., Hojjatzadeh, S. M. H., Young, Z. A., & Chen, L. (2022). Controlling process instability for defect lean metal additive manufacturing. *Nature Communications*, 13(1), 1079. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29295-4>
6. Tucho, W. M., Lysne, V. H., Austbø, H., Sjolyst-Kverneland, A., & Hansen, V. (2018). Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L. *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 910–925. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.098>
7. Wang, J., Zhu, R., Liu, Y., & Zhang, L. (2023). Understanding melt pool characteristics in laser powder bed fusion: An overview of single-and multi-track melt pools for process optimization. *Advanced Powder Materials*, 2(4), 100137. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100137>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی اثر چگالی انرژی بر میزان چگالی و ریزساختار فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تولیدشده به روش ساخت افزایشی ذوبی - لیزری

محمدامین بختیاریان<sup>۱</sup>، البرز فتحی یونسی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی جوشکاری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی جوشکاری، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ایران

مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم و تحقیقات و فناوری

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۱/۲۶

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۱۹

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۶/۲۶

کلیدواژه‌ها:

فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، فرایند ذوبی انتخابی لیزری، چگالی انرژی، چگالی نسبی، ریزساختار

**چکیده** طی دهه گذشته، ساخت افزایشی فلزات از نظر توسعه و صلاحیت نوعی تکنیک تولید بالغ شده است که دارای پتانسیل بالایی است. فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر یکی از فرایندهای ساخت افزایشی فلزات است که در آن پرتو لیزر مناطق انتخاب‌شده را روی یک بستر پودر ذوب می‌کند و قطعات را به صورت لایه‌لایه ایجاد می‌کند. یکی از چالش‌های مهم این روش ساخت قطعه بدون حفره و چگالی ۱۰۰ درصد است. ماده انتخاب‌شده برای این مطالعه پودر آلیاژ فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن است و از دستگاه NOURA M100P برای ساخت نمونه‌ها استفاده شده است. در این پژوهش، شش نمونه با چگالی انرژی‌های مختلف از میزان ۱۶۰ تا ۲۶۰ ژول بر میلی‌متر مکعب ساخته شد. سپس، چگالی آن‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. نمونه ساخته‌شده با چگالی انرژی ۲۲۰ ژول بر میلی‌متر مکعب بالاترین چگالی نسبی با مقداری برابر با ۹۷/۹۳ را دارد. با بررسی ریزساختار نمونه‌های پرینت‌شده مشخص شد که نمونه‌ها حاوی ترک‌های مرزدانه‌ای و حفره‌های ذوب ناقص و پدیده سوراخ کلید هستند که اثر چگالی انرژی بر این موضوع نیز بررسی شده است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2024.451706.1299>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_205941.html](https://www.jamt.ir/article_205941.html)

۱- مقدمه

به‌راحتی فراهم می‌آید (García-Domínguez et al., 2020; )

(Bakhtiarian et al., 2024).

روش ذوب انتخابی توسط لیزر یکی از پیشرفته‌ترین و مؤثرترین فرایندهای ساخت افزایشی فلزات است که در دهه‌های اخیر به‌ویژه با پیشرفت‌های تکنولوژیک به‌عنوان یکی از فناوری‌های کلیدی در صنعت فلزات شناخته شده است. در این فرایند، از پرتو لیزر به‌عنوان منبع انرژی استفاده می‌شود که، به‌وسیله آن، پودر فلزی را در نقاط دقیق مورد نظر ذوب می‌کند و به تدریج قطعات فلزی را به صورت لایه‌هایی می‌سازد و شکل می‌دهد. فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر، به‌عنوان یکی از روش‌های ساخت افزایشی فلزات، امکان ساخت قطعات با

در دهه‌های اخیر، فناوری‌های ساخت افزایشی فلزات به‌عنوان یکی از مهم‌ترین نوآوری‌ها در زمینه صنایع فلزی مطرح شده‌اند. این روش‌ها با استفاده از فرایندهای پیشرفته‌ای مانند فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر قادر هستند قطعات فلزی را بدون نیاز به قالب‌های سنتی به صورت لایه‌لایه و به شکل سه‌بعدی ایجاد کنند. ساخت افزایشی فلزات امکانات فراوانی برای صنایع گوناگون از جمله صنایع هوافضا، خودروسازی، پزشکی و ابزارهای دقیق فراهم می‌کند. با توجه به اینکه این فرایند به دستگاه‌های کامپیوتری کنترل‌شده متصل شده است، امکان ساخت قطعات با هندسه‌های پیچیده و ساختارهای دقیق

عهده‌دار مکاتبات: حمید امیدوار

نشانی: ایران، تهران، منطقه ۶، خیابان حافظ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، دانشکده مهندسی و علم مواد

پيام‌نگار: Omidvar@aut.ac.ir

فناوری‌های تولیدی پیشرفته قدیمی دارد، دارای برخی معایب و مشکلات است. از جمله عیوب یا چالش‌های موجود در فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

چگالی ناهمگن: در برخی موارد، ممکن است چگالی قطعات ساخته‌شده با این روش ناهمگن باشد. این مشکل می‌تواند به دلیل عدم توزیع یکنواخت انرژی لیزر یا تنظیم نامناسب پارامترهای فرایند باشد.

ترک‌ها: در قطعات ساخته‌شده ممکن است ترک‌ها یا نقاط ضعف وجود داشته باشد که می‌تواند به عدم استحکام و کیفیت ناپایدار قطعه منجر شود. این مشکلات معمولاً به دلیل تغییرات دمایی ناگهانی یا ناهمگنی در ضخامت لایه‌های پودری پیش می‌آید.

پدیده سوراخ کلید: به ایجاد سوراخ‌های کوچک و ناهمواری‌های سطحی در قطعات ساخته‌شده با این روش «پدیده سوراخ کلید» گفته می‌شود. این مشکل معمولاً به دلیل عدم کنترل دقیق پارامترهای فرایند یا ناهمگنی در ضخامت لایه‌های پودری رخ می‌دهد (Yadroitsev et al., 2021).

با وجود این، با پیشرفت فناوری و تحقیقات بیشتر، بسیاری از این عیوب و چالش‌ها می‌تواند کاهش یابد و روش ذوب انتخابی توسط لیزر به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر و پیشرفته ساخت افزایشی فلزات شناخته شود.

به‌منظور تعیین کمیت پارامترهای مختلف ماشین در یک پارامتر واحد، اصطلاحی که به‌عنوان چگالی انرژی شناخته می‌شود فرموله می‌شود. روش‌های فرمول‌بندی بسیاری وجود دارد که هنگام ساخت در بستر SLM ارائه شده است. این اصطلاحات از یک تا سه بعد متغیر است.

همان‌طور که در معادله ۱ نشان داده شده است، با ترکیب توان لیزر، سرعت اسکن لیزر، ضخامت لایه پودر و فاصله بین خطوط اسکن، انرژی در واحد حجم  $z/mm^3$  به دست می‌آید (Yadroitsev et al., 2021). این فرمول در بیشتر پژوهش‌های علمی استفاده می‌شود و نام‌های چگالی انرژی حجمی<sup>۱</sup>، چگالی لیزر<sup>۲</sup> و انرژی در واحد حجم مسیر لیزر<sup>۳</sup> برای آن به کار می‌رود:

$$VED=P/(V.S.h) \quad (1)$$

هندسه‌های پیچیده و دقیق به‌ویژه در سطوح سه‌بعدی را فراهم می‌کند که با روش‌های سنتی مانند ریخته‌گری و ماشین‌کاری دستی به‌سختی انجام می‌شود (Yang et al., 2021).

در روش ذوب انتخابی توسط لیزر، پودر در سطحی نازک به‌ترتیب ۳۰ تا ۱۰۰ میکرومتر در یک منطقه پخش می‌شود. سپس، پودر توسط تیغه‌ای متحرک پخش می‌شود. منبع انرژی به‌طور انتخابی انرژی را روی سطح متمرکز می‌کند. در نتیجه، هم ذرات مجاور لایه و هم در لایه قبلی، ذوب موضعی و هم‌جوشی پودر انجام می‌شود (Gatões et al., 2022).

در فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر، تعدادی پارامتر مؤثر در کنترل فرایند و کیفیت نهایی قطعات وجود دارد. این پارامترها شامل موارد زیر هستند:

توان لیزر: توان لیزر به میزان انرژی‌ای اشاره دارد که تأیید می‌شود. این پارامتر مقدار حرارت مورد نیاز برای ذوب کردن پودر فلزی را تعیین می‌کند. تنظیم نامناسب توان لیزر می‌تواند به ذوب ناهمگن پودر، ترک‌های سطحی و کیفیت ناپایدار قطعه منجر شود.

سرعت اسکن: سرعت لیزر به میزان حرکت پرتو لیزر بر روی سطح پودر اشاره دارد. این پارامتر زمانی را تعیین می‌کند که لیزر در هر نقطه از سطح پودر تأیید می‌شود. سرعت لیزر باید به‌گونه‌ای تنظیم شود که زمان کافی برای ذوب کردن پودر وجود داشته باشد، اما آن‌قدر سریع باشد که بتواند زمان تولید قطعه را کاهش دهد.

ضخامت لایه پودر: ضخامت لایه پودر به میزان عمق پودر، که توسط تیغه دستگاه بر روی صفحه ساخت قرار داده می‌شود، اشاره دارد.

فاصله بین خطوط لیزر: این پارامتر باید به‌گونه‌ای تنظیم شود که لیزر بتواند از تمامی نقاط سطح پودر عبور کند. تنظیم نامناسب فاصله بین خطوط لیزر ممکن است به عدم تابش لیزر به‌صورت مناسب و در نتیجه کاهش کیفیت قطعه منجر شود (Gatões et al., 2022; Miranda et al., 2022; Liu et al., 2020; Bang et al., 2021; Dutt et al., 2023; Gajera et al., 2022; Larimian et al., 2021; Huang et al., 2019; Pilehrood et al., 2021).

این فناوری جدید، با وجود مزایای زیادی که در مقایسه با

در مطالعات متعدد نشان داده شده است که بین انرژی ورودی و چگالی قطعه رابطه مستقیم وجود دارد، به طوری که با افزایش انرژی ورودی چگالی نیز افزایش می‌یابد. نکته قابل تأمل در این خصوص این است که افزایش انرژی ورودی دیگر چگالی نمونه را افزایش نمی‌دهد یا در سایر موارد در واقع چگالی حاصل را کاهش می‌دهد. همچنین، نشان داده شده است که با افزایش انرژی ورودی، اندازه متوسط دانه نیز افزایش می‌یابد که باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شود. اندازه دانه نه تنها تغییر می‌کند، بلکه شکل دانه نیز تابعی از پارامترهای دستگاه است. در ورودی‌های انرژی بالاتر، دانه‌ها ستونی‌تر و، در انرژی ورودی پایین‌تر، دانه‌ها شکل هم‌محور پیدا می‌کنند. مطالعه‌ای دیگر نشان داده است، وقتی همان منطقه چندین بار در معرض ذوب قرار گیرد و باعث گرم شدن یک منطقه شود، دانه‌های ستونی شکل می‌گیرند (Tucho et al., 2018).

در پژوهشی که گنگ<sup>۱</sup> و همکاران (H. Gong et al., 2014) روی آلیاژ Ti-6Al-4V انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش سرعت اسکن در توان ثابت، با توجه به سازوکار ایجاد تخلخل، ابتدا چگالی نمونه به دلیل انرژی بیش‌ازحد کاهش پیدا می‌کند و سپس چگالی نمونه به بالاترین میزان خود می‌رسد و در نهایت دوباره به دلیل کمبود انرژی و ذوب ناقص کاهش پیدا می‌کند. ابتدا تخلخل‌های به وجود آمده در سرعت پایین از نوع سوراخ کلید هستند و سرعت اسکن بالا عیوب ذوب ناقص مشاهده می‌شود.

در این پژوهش، تأثیر سرعت اسکن بر روی چگالی نمونه‌ها و تشکیل انواع مختلف عیوب در ریزساختار نمونه‌ها بررسی شد و چگالی انرژی بهینه برای پودر ۳۱۶ کم کربن به دست آمد.

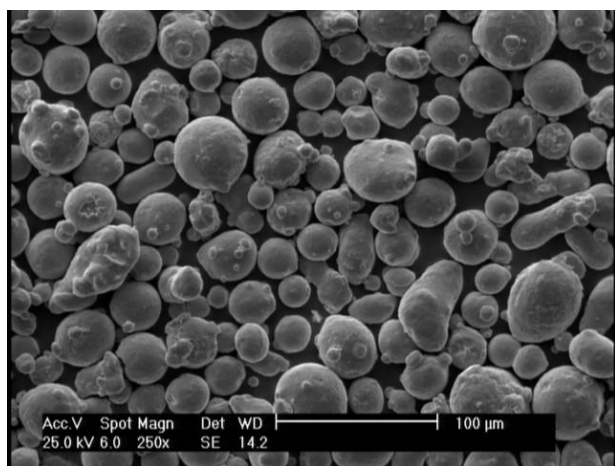
## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد

ماده مورد استفاده برای این مطالعه پودر فولاد زنگ‌نزن 316L اتمیزه شده توسط گاز N<sub>2</sub> است که از شرکت VISTEC TECHNOLOGY SERVICES خریداری شده است. توزیع اندازه ذرات آن از ۱۵ تا ۴۰ میکرون است. چگالی ظاهری (D<sub>10</sub>=15μm, D<sub>50</sub>=25μm, D<sub>90</sub>=40μm)، چگالی ۲۳/۴ g/(cm)<sup>3</sup>، چگالی نشست ۴/۶۷ g/(cm)<sup>3</sup> و آهنگ جریان

جدول ۱. ترکیب شیمیایی پودر ۳۱۶ کم کربن ارائه شده توسط تولیدکننده

عنصر	حداقل (%)	حداکثر (%)	نتیجه آزمایش (%)
C	-	۰.۰۳	۰.۰۱۴
Cr	۱۶.۰۰	۱۸.۰۰	۱۷.۳۱
Fe	-	-	-
Mn	-	۲.۰۰	۱.۴۹
Ni	۱۰.۰۰	۱۴.۰۰	۱۱.۳۱
O	-	۰.۰۴	۰.۰۴
p	-	۰.۰۴	۰.۰۱۱
S	-	۰.۰۳	۰.۰۰۸
Si	-	۱.۰۰	۰.۸۱
N	-	۰.۱۰	۰.۰۷
Mo	۲.۰۰	۳.۰۰	۲.۵۷



شکل ۱. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ کم کربن

### ۲-۲- روش ساخت

استاندارد ASTM B962 (Than & Percent, 2012) استفاده شد. از ترازوی الکترونیکی با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای وزن کردن نمونه‌ها استفاده شد. وزن هر نمونه ابتدا در هوا و سپس وزن هنگام غوطه‌ور شدن در آب مقطر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری هر نمونه پنج بار تکرار شد و نمونه‌ها قبل از هر بار اندازه‌گیری متوالی کاملاً خشک شدند. پس‌از آن، چگالی نسبی نمونه‌ها از معادله زیر محاسبه شد:

$$\rho = (m_a / (m_a - m_w)) \times \rho_w \quad (2)$$

در معادله ۲، اصطلاح  $\rho$  چگالی نمونه است،  $m_a$  جرم نمونه در هوا است،  $m_w$  جرم نمونه غوطه‌ور در آب و  $\rho_w$  چگالی آب است. نمونه‌ها به منظور بررسی ریزساختاری در جهت عمود بر جهت ساخت متالوگرافی شدند. برای مشاهده عیوب و ریخت‌شناسی فازها از میکروسکوپ نوری استفاده شد. به منظور بررسی اثر چگالی انرژی بر روی خواص مکانیکی نمونه‌ها، سختی همه آن‌ها به روش ویکرز اندازه‌گیری و بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر چگالی انرژی بر چگالی

نتایج چگالی‌سنجی به روش ارشمیدس برای نمونه‌های مکعبی در جدول ۳ نشان داده شده است. درصد چگالی‌های اندازه‌گیری‌شده در بازه ۹۶/۲۷ درصد تا ۹۹/۱۰ درصد قرار دارند.

جدول ۳. نتایج چگالی نمونه‌های پرینت‌شده

شماره نمونه	سرعت (mm/s)	چگالی انرژی ( $j/mm^3$ )	درصد چگالی (%)	درصد تخلخل (%)
D-1	۸۰۰	۱۹۸	۹۷/۵۵	۲/۴۵
D-2	۱۰۰۰	۱۵۸	۹۷/۹۰	۲/۱
D-3	۱۲۰۰	۱۳۲	۹۸/۴۰	۱/۶
D-4	۱۴۰۰	۱۱۳	۹۸/۶۳	۱/۳۷
D-5	۱۶۰۰	۹۹	۹۹/۱۰	۰/۹
D-6	۱۸۰۰	۸۸	۹۸/۴۰	۱/۶
D-7	۲۰۰۰	۷۹	۹۶/۷۷	۳/۲۳
D-8	۲۲۰۰	۷۲	۹۶/۹۷	۳/۰۳
D-9	۲۴۰۰	۶۶	۹۶/۲۷	۳/۷۳

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، با افزایش سرعت اسکن، مقدار چگالی نمونه ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا کرده

دستگاه SLM مورد استفاده در این مطالعه (NOURA M100P) مجهز به لیزر فیبر موج پیوسته است. مشخصات فنی پرینتر در جدول ۱ نشان داده شده است. قبل از شروع ساخت، از فرایند پیش‌گرم استفاده شده است، بستر و پودر گرم می‌شوند و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس نگهداری می‌شوند تا شیب حرارتی کاهش یابد و بخار آب داخل ذرات پودر از بین برود. فرایند چاپ تحت گاز خنثای Ar انجام می‌شود و، در هنگام فرایند، جریان گاز Ar چرخشی برای از بین بردن میعان‌ات تولیدشده وجود دارد.

جدول ۱. مشخصات فنی دستگاه NOURA M100P

حجم محفظه ساخت	Ø125 میلی‌متر × ۱۵۰ میلی‌متر ارتفاع
ضخامت لایه پودر	۲۰ - ۸۰ میکرون
حداکثر توان لیزر	لیزر فیبری ۳۰۰ وات (پیوسته)
سیستم اپتیک	لنز-F؛ اسکنر سرعت بالا
سرعت اسکن	تا ۷۰۰ متر بر ثانیه
قطر فوکوس	حدود ۸۰ میکرون
سرعت ساخت	تا ۲۰ سانتی‌متر مکعب در ساعت
گاز محافظ	نیترژن یا آرگون

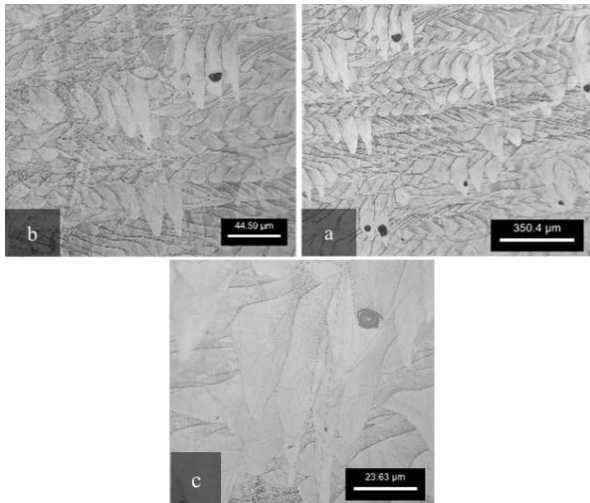
#### ۳-۲- روش تحقیق

در این پژوهش، برای بررسی اثر چگالی انرژی بر چگالی قطعه نهایی، هشت نمونه مکعبی با ابعاد  $10 \times 10 \times 5$  (طول، عرض و ارتفاع) میلی‌متر با چگالی انرژی متفاوت ساخته شد. در این آزمایش، توان لیزر ۱۹۰ وات، فاصله بین خطوط اسکن  $40 \mu m$  و ضخامت لایه‌های پودر  $30 \mu m$  ثابت در نظر گرفته شد. تغییر چگالی انرژی از  $66 j/mm^3$  تا  $198 j/mm^3$  متغیر در نظر گرفته شد.

نمونه‌های ساخته‌شده ابتدا شماره‌گذاری و سپس به وسیله وایرکات از صفحه ساخت جدا شدند. بعد از جداسازی نمونه‌ها، برای افزایش دقت اندازه‌گیری چگالی، نمونه‌ها سنگ زده شدند. سپس توسط سناده شماره ۱۵۰ سطح آن‌ها صاف شد.

مطابق با پژوهش اسپیرینگر و همکاران (Spierings et al., 2011) بر روی دقیق‌ترین روش اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های ضدآب ساخت‌شده به روش ساخت افزایشی، روش ارشمیدس دقیق‌ترین و سریع‌ترین روش برای اندازه‌گیری چگالی است.

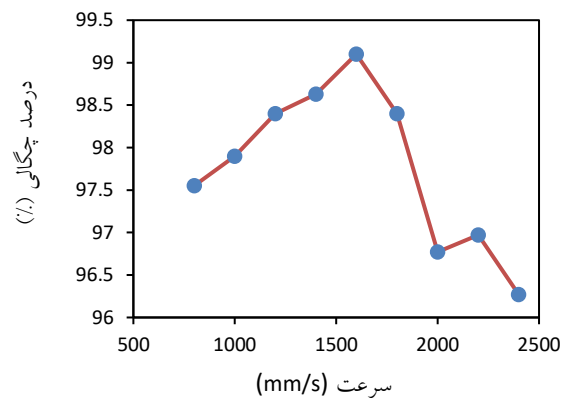
از آنجایی که بیشتر مقالات از این روش استفاده کرده‌اند، برای اندازه‌گیری چگالی مکعب‌ها از روش ارشمیدس مطابق با



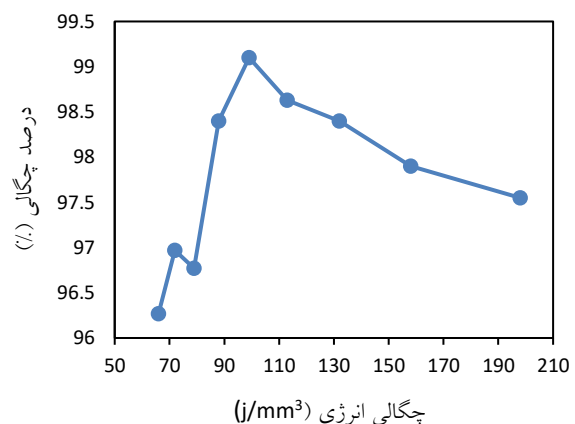
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی نوری (a) نمونه D-1، (b) نمونه D-2 در جهت عمود بر پرینت، (c) نمونه D-2 در جهت عمود بر پرینت

در شکل ۴، حوضچه‌های مذاب بسیار عمیقی مشاهده می‌شود. حفره‌های کروی در ابعاد مختلف مشاهده می‌شود. ابعاد و ریخت‌شناسی اکثر این حفره‌ها و همچنین موقعیت قرارگیری آن‌ها در انتهای حوضچه مذاب نشان می‌دهد که این حفره‌ها بر اثر پدیده سوراخ کلید به وجود آمده‌اند که به دلیل بالا بودن چگالی انرژی در نتیجه پایین بودن سرعت اسکن تشکیل شده‌اند. در شکل ۴a، نمونه D-1 در توان ۱۹۰ وات و سرعت اسکن ۸۰۰ میلی‌متر بر ثانیه ساخته شده است و، در شکل‌های ۴b و ۴c، نمونه D-2 در توان ۱۹۰ وات و سرعت اسکن ۱۰۰۰ میلی‌متر بر ثانیه ساخته شده است نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش توان، نسبت عمق به عرض حوضچه‌های مذاب بسیار زیاد شده و در نتیجه تعداد حفره‌های سوراخ کلید افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، حفره‌های سوراخ کلید تقریباً کروی شکل هستند و ابعاد آن‌ها در حدود ۴۰ میکرون تا ۷۰ میکرون است. بدون کنترل دقیق در ذوب شدن حوضچه مذاب، سوراخ‌های کلید ناپایدار تشکیل می‌شوند و فضای خالی را که از بخار تشکیل شده در داخل مذاب به جای می‌گذارند. تخلخل سوراخ کلید برای فرایند SLM نتیجه بالا بودن چگالی انرژی در لیزرهای پیوسته است. ناسازگاری روی سطح سازنده باعث ایجاد رفتاری نوسانی می‌شود که حوضچه مذاب را در سطح به‌شکلی مؤثر گسترش می‌دهد. در برخی موارد، عدم ثبات در حوضچه‌های مذاب به بیرون ریختن مواد و در نتیجه تشکیل حفره‌هایی در کف حوضچه

است. در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود، با افزایش چگالی انرژی، درصد چگالی ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. با توجه به فرمول ۱ می‌دانیم سرعت اسکن و چگالی انرژی رابطه معکوس دارند. با افزایش سرعت، میزان چگالی انرژی کاهش می‌یابد. در سرعت اسکن پایین، مقدار چگالی انرژی بیشتر از مقدار بهینه است و باعث تشکیل عیوب سوراخ کلید می‌شود و در سرعت اسکن بالا چگالی انرژی بسیار پایین است و باعث تشکیل عیوب ذوب ناقص و تویی شدن می‌شود (Liu et al., 2020; Larimian et al., 2021; Zhang et al., 2013).



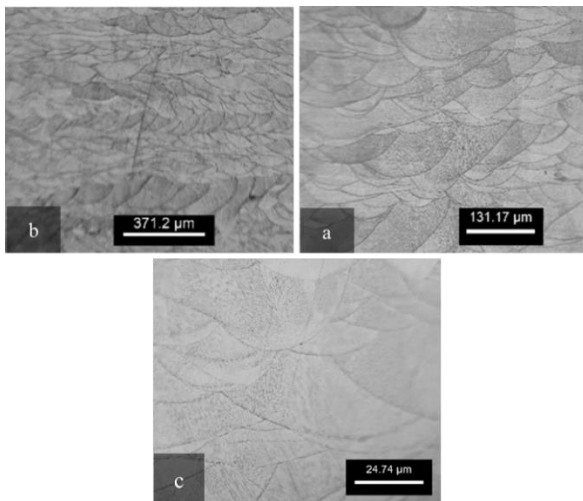
شکل ۲. نمودار درصد چگالی در مقایسه با سرعت اسکن



شکل ۳. نمودار درصد چگالی در مقایسه با چگالی انرژی

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه D-1 و D-2 در شکل ۴ نشان داده شده است. برای ساخت نمونه D-1 از بیشترین چگالی انرژی در بین نمونه‌ها، که برابر با  $198 \text{ j/mm}^3$  است، استفاده شده است.

حفره‌هایی مشاهده می‌شود. به دلیل کروی بودن حفره‌ها، این حفره‌ها احتمالاً حفره‌های گازی هستند. این عیوب معمولاً در حد ۵ تا ۲۰ میکرون هستند. این عیوب از طریق به دام افتادن گاز، اشباع بیش از حد گازهای محلول و واکنش‌های شیمیایی، که باعث تولید گاز درون حوضچه مذاب می‌شوند، تشکیل می‌شوند. هنگامی که فشار تعادلی گاز از فشار ترکیبی هیدرواستاتیک و مویرگی فراتر رود، احتمال ایجاد حفره‌های گازی محصور شده بیشتر است. سرعت خنک‌سازی و انجماد کندتر باعث می‌شود این حفره‌ها رشد کنند و گاهی با منافذ همسایه ترکیب شوند. وقتی حفره‌ها به اندازه بحرانی رسیدند، از مرز انجماد جدا شده و در سطح حوضچه شناور می‌شوند. تحقیقات قبلی نشان داد که سرعت بالای انجماد و مقدار زیاد گاز باعث افزایش تعداد حفره‌ها در آلیاژهای فلزی می‌شود (Liu et al., 2020).

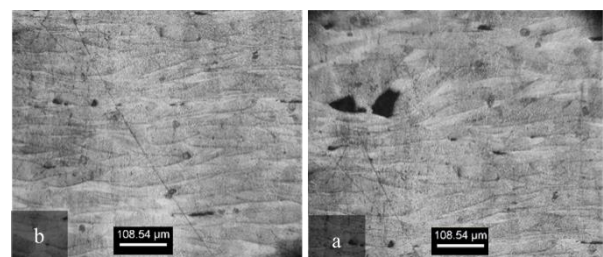


شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی نوری از نمونه D-5 در جهت عمود بر پرینت

با بررسی ریزساختار سه نمونه D-1، D-2، D-5 و D-9 که هر یک با چگالی انرژی متفاوتی ساخته شده بودند، مشاهده شد که در نمونه‌های D-1 و D-9، که با بیشترین و کمترین چگالی انرژی ساخته شده بودند، تعداد حفره‌ها بیشتر از نمونه D-5 است. در نمونه D-5، حفره‌های گازی ریزی روی مرزهای حوضچه‌های مذاب مشاهده شد که احتمالاً دلیل آن تبخیر مذاب در انتهای حوضچه مذاب است. اما حفره‌های بزرگ و بی‌شکل در آن‌ها بسیار کمتر از نمونه‌های دیگر است که دلیل آن هم‌پوشانی مناسب حوضچه‌های مذاب و گرانیوی کمتر مذاب است (Zhong et al., 2016; Mashhuriazar et al., 2020).

مذاب منجر می‌شود. سپس، این حفره‌ها به دام می‌افتند و در زیر سطح جامد می‌شوند (Lu et al., 2021; Deng et al., 2020; King et al., 2014).

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه D-9 در شکل ۵ نشان داده شده است. برای ساخت نمونه D-9 از کمترین چگالی انرژی در بین نمونه‌ها، که برابر با  $66 \text{ J/mm}^3$  است، استفاده شده است. در این شکل‌ها، حفره‌هایی مشاهده می‌شود. ابعاد و ریخت‌شناسی اکثر این حفره‌ها و همچنین موقعیت قرارگیری آن‌ها در گوشه‌های حوضچه‌های مذاب نشان می‌دهد که این حفره‌ها بر اثر نفوذ ناقص یا پدیده تویی شدن به وجود آمده‌اند که احتمالاً به دلیل چگالی انرژی پایین نفوذ ناقص رخ داده است و همچنین پایین بودن چگالی انرژی موجب بالا بودن گرانیوی مذاب و رخ دادن پدیده تویی شدن شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، نفوذ ناقص عیوبی را در بر می‌گیرد که دارای اشکال نامنظم و کشیده‌اند و اندازه آن‌ها شامل ۵۰ میکرون تا چندین میلی‌متر است. در بعضی موارد، در ذرات پودر ذوب‌نشده در منطقه عدم هم‌جوشی وجود دارند. حفره ذوب ناقص در نتیجه کم بودن چگالی انرژی و عدم هم‌پوشانی کافی بین خطوط اسکن لیزر به وجود می‌آید. چگالی انرژی بهینه و همچنین انتخاب فاصله بین خطوط اسکن مناسب باعث افزایش هم‌پوشانی و در نتیجه احتمال بیشتر در نفوذ کافی می‌شود. از آنجاکه این نمونه‌ها در محیط گاز آرگون ساخته شده‌اند و گاز آرگون تمایل به ایجاد تخلخل در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی دارد، در ریزساختار نمونه‌ها حفره‌های گازی بسیار کوچک، که ناشی از حبس گاز آرگون است، مشاهده می‌شود (Zhang et al., 2019; Ziętala et al., 2016; Röttger et al., 2020).



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه D-9 در جهت عمود بر پرینت

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه D-5 در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه D-5 بالاترین چگالی نسبی را بین نمونه‌ها دارد. در ریزساختار، نمونه کمترین تخلخل را دارد، اما در آن هم

سختی می‌شود و بعد از آن باعث کاهش سختی می‌شود. واكشوم تکو<sup>۱</sup> و همکاران (Tucho et al., 2018) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند و دلیل آن را تأثیر چگالی انرژی بر چگالی قطعه دانستند، به نحوی که با بالا رفتن چگالی نمونه میزان سختی نیز افزایش می‌یابد. همچنین، آن‌ها مشاهده کردند تأثیر چگالی انرژی بر سختی در چگالی انرژی‌های پایین بسیار بیشتر است که در نتایج سختی نشان داده شده در جدول ۴ هم دیده می‌شود.

جدول ۴. نتایج چگالی نمونه‌های پرینت شده

شماره نمونه	سرعت (mm/s)	چگالی انرژی (j/mm <sup>۳</sup> )	سختی ویکرز
D-1	۸۰۰	۱۹۸	۲۰۰
D-2	۱۰۰۰	۱۵۸	۲۰۱
D-3	۱۲۰۰	۱۳۲	۲۱۳
D-4	۱۴۰۰	۱۱۳	۲۱۰
D-5	۱۶۰۰	۹۹	۲۱۹
D-6	۱۸۰۰	۸۸	۲۰۹
D-7	۲۰۰۰	۷۹	۱۹۵
D-8	۲۲۰۰	۷۲	۱۹۲
D-9	۲۴۰۰	۶۶	۱۸۵

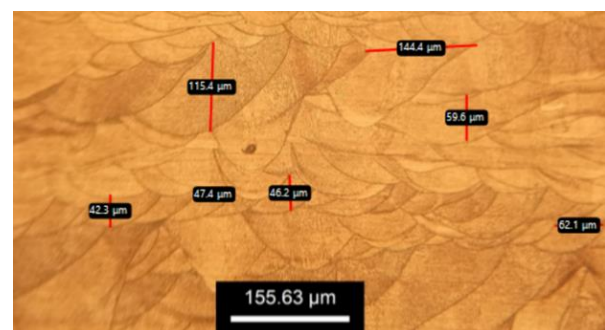
#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، قطعات فولاد زنگ‌نزن AISI 316L با استفاده از فناوری ذوب انتخابی توسط لیزر ساخته شد و تأثیر چگالی انرژی بر ریزساختار و چگالی قطعات بررسی شد. با بررسی نتایج چگالی سنجی و ریزساختار نمونه‌های ساخته شده، مشاهده شد چگالی انرژی دارای میزان بهینه‌ای است، به طوری که کمتر از آن نمونه دارای حفره‌های ناشی از ذوب ناقص و پدیده توپی شدن است و بیشتر از آن دارای حفره‌های سوراخ کلید و گازی در نهایت، میزان سختی با میزان چگالی نمونه‌ها رابطه مستقیم دارد.

#### سپاسگزاری

این کار با حمایت مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی (CISSC)، به شماره ۴۰۱۰۳۷۹، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری ایران انجام شده است.

در نمونه D-9 که کمترین چگالی انرژی را داشت، حفره‌های بسیار بزرگ و بی‌شکلی مشاهده شد که ناشی از پدیده توپی شدن و نفوذ ناقص است؛ زیرا چگالی انرژی کافی نبوده است. با این حال، در این نمونه تعداد خیلی کمتری از حفره‌های بسیار ریز گازی روی مرزهای حوضچه‌های مذاب مشاهده می‌شود. لایه‌ها در فرایند ذوب انتخابی توسط لیزر با نشان دادن یک لایه ۳۰ میکرومتری پودر روی لایه قبلی ایجاد می‌شوند. بنابراین، فرض بر این است که هر لایه باید ضخامت ۳۰ میکرومتر داشته باشد. در حالت ایدئال، لیزر لایه‌های قبلی را دوباره ذوب نمی‌کند، به طوری که هر لایه جدید باید حدود ۳۰ میکرومتر ارتفاع داشته باشد. برای تعیین اینکه آیا این فرض درباره ارتفاع لایه درست است یا خیر، ریزساختار نمونه D-5 ساخته شده تجزیه و تحلیل شد. در شکل ۷، ریزساختار قطعه ساخته شده نشان داده شده است. مرزهای حوضچه‌های مذاب در شکل قابل مشاهده است. عمق و عرض حوضچه منجمد شده، همان‌طور که با خطوط در شکل نشان داده شده است، اندازه‌گیری شد. از این اندازه‌گیری‌ها واضح است که عمق و عرض هر حوضچه منجمد شده متفاوت است. در این تصویر، عرض حوضچه منجمد شده از ۴۷ تا ۲۷۱ میکرون و عمق حوضچه منجمد شده بین ۴۲ تا ۱۱۵ میکرون متغیر بود. با فرض عدم تغییر عرض حوضچه منجمد شده و حداکثر طول ۵ میلی‌متر، تغییر عرض در مقاطع عرضی ناشی از چرخش الگوی اسکن است (Hawk, 2019).



شکل ۷. تصویر میکروسکوپی نوری از نمونه D-5 در جهت عمود بر پرینت

تأثیر چگالی انرژی بر سختی نمونه‌ها بررسی شد که نتیجه آن در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش چگالی انرژی تا میزان ۹۹ j/mm<sup>۳</sup> باعث افزایش

## مراجع

15. Miranda, G., Faria, S., Bartolomeu, F., Pinto, E., Alves, N., & Silva, F. S. (2022). The influence of laser power and scan speed on the dimensional accuracy of Ti6Al4V thin-walled parts manufactured by selective laser melting. *Metals (Basel)*, *12*(7), 1226. <https://doi.org/10.3390/met12071226>
16. Pilehrood, A. E., Mashhuriazar, A., Baghdadi, A. H., Sajuri, Z., & Omidvar, H. (2021). Effect of Laser Metal Deposition Parameters on the Characteristics of Stellite 6 Deposited Layers on Precipitation-Hardened Stainless Steel. *Materials (Basel)*, *14*(19), 5662. <https://doi.org/10.3390/ma14195662>
17. Röttger, A., Boes, J., Theisen, W., Thiele, M., Esen, C., Edelmann, A., & Hellmann, R. (2020). Microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel processed by different SLM devices. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *108*, 769–83. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-020-05371-1>
18. Spierings, A. B., Schneider, M. U., & Eggenberger, R. (2011). Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. *Rapid Prototyping Journal*, *17*(5), 380–386. <https://doi.org/10.1108/13552541111156504>
19. Than, L., & Percent, T. (2012). Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle 1. vol. 1, 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05429-x>
20. Tucho, W. M., Lysne, V. H., Austbø, H., Sjolyst-Kverneland, A., & Hansen, V. (2018). Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L. *Journal of Alloys and Compounds*, *740*, 910–925. <mailto:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.098>
21. Gong, H., Rafi, K., Gu, H., Starr, T., & Stucker, B. (2014). Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes. *Additive Manufacturing*, *1*, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.002>
22. Yadroitsev, I., Yadroitsava, I., Du Plessis, A., & MacDonald, E. (2021). *Fundamentals of laser powder bed fusion of metals*. Elsevier. <https://shop.elsevier.com/books/fundamentals-of-laser-powder-bed-fusion-of-metals/yadroitsev/978-0-12-824090-8>
23. Yang, T., Mazumder, S., Jin, Y., Squires, B., Sofield, M., Pantawane, M. V., ... & Neogi, A. (2021). A Review of Diagnostics Methodologies for Metal Additive Manufacturing Processes and Products. *Materials (Basel)*, *14*(17), 4929. <https://doi.org/10.3390/ma14174929>
24. Zhang, B., Dembinski, L., & Coddet, C. (2013). The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder. *Materials Science and Engineering: A*, *584*, 21–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.055>
25. Zhang, X., Yocom, C. J., Mao, B., & Liao, Y. (2019). Microstructure evolution during selective laser melting of metallic materials: A review. *Journal of Laser Applications*, *31*(3), 31201. <https://doi.org/10.2351/1.5085206>
26. Zhong, Y., Liu, L., Wikman, S., Cui, D., & Shen, Z. (2016). Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting. *Journal of Nuclear Materials*, *470*, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.034>
27. Ziętała, M., Durejko, T., Polański, M., Kunce, I., Płociński, T., Zieliński, W., ... & Bojar, Z. (2016). The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. *Materials Science and Engineering: A*, *677*, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.028>
28. Tucho, W. M., Lysne, V. H., Austbø, H., Sjolyst-Kverneland, A., & Hansen, V. (2018). Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L. *Journal of Alloys and Compounds*, *740*, 910–925. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.098>
1. Bakhtiarian, M., Omidvar, H., Mashhuriazar, A., Sajuri, Z., & Gur, C. H. (2024). The effects of SLM process parameters on the relative density and hardness of austenitic stainless steel 316L. *Journal of Materials Research and Technology*, *29*, 1616–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.237>
2. Bang, G. B., Kim, W. R., Kim, H. K., Park, H. K., Kim, G. H., Hyun, S. K., ... & Kim, H. G. (2021). Effect of process parameters for selective laser melting with SUS316L on mechanical and microstructural properties with variation in chemical composition. *Materials & Design*, *197*, 109221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109221>
3. Deng, Y., Mao, Z., Yang, N., Niu, X., & Lu, X. (2020). Collaborative optimization of density and surface roughness of 316L stainless steel in selective laser melting. *Materials (Basel)*, *13*(7), 1601. <https://doi.org/10.3390/ma13071601>
4. Dutt, A. K., Bansal, G. K., Tripathy, S., Gopala Krishna, K., Srivastava, V. C., & Ghosh Chowdhury, S. (2023). Optimization of Selective Laser Melting (SLM) Additive Manufacturing Process Parameters of 316L Austenitic Stainless Steel. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *76*(2), 335–345. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12666-022-02687-2>
5. Gajera, H., Shah, D., & Pancholi, N. (2022). Effect of SLM process parameters on hardness and microstructure of stainless steel 316 material. *Materials Today Proceedings*, *50*, 1653–1659. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.144>
6. García-Domínguez, A., Claver, J., Camacho, A. M., & Sebastián, M. A. (2020). Analysis of general and specific standardization developments in additive manufacturing from a materials and technological approach. *IEEE Access*, *8*, 125056–125075. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9125875>
7. Gatões, D., Alves, R., Alves, B., & Vieira, M. T. (2022). Selective Laser Melting and Mechanical Properties of Stainless Steels. *Materials (Basel)*, *15*(21), 7575. <https://doi.org/10.3390/ma15217575>
8. Hawk, C. (2019). *Laser welding behavior of laser powder bed fusion additive manufactured 304L stainless steel*. Colorado School of Mines. <https://search.proquest.com/openview/b2827d1c5f49fc1f720d059ff4dfd577/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
9. Huang, M., Zhang, Z., & Chen, P. (2019). Effect of selective laser melting process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel helical micro-diameter spring. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *104*, 2117–2131. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03928-3>
10. King, W. E., Barth, H. D., Castillo, V. M., Gallegos, G. F., Gibbs, J. W., Hahn, D. E., ... & Rubenchik, A. M. (2014). Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, *214*(12), 2915–2925. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005>
11. Larimian, T., AlMangour, B., Grzesiak, D., Walunj, G., & Borkar, T. (2021). Effect of laser spot size, scanning strategy, scanning speed, and laser power on microstructure and mechanical behavior of 316L stainless steel fabricated via selective laser melting. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *1–20*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-021-06387-8>
12. Liu, J., Song, Y., Chen, C., Wang, X., Li, H., Wang, J., ... & Sun, J. (2020). Effect of scanning speed on the microstructure and mechanical behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Materials & Design*, *186*, 108355. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.237>
13. Lu, J., Lin, X., Kang, N., Cao, Y., Wang, Q., & Huang, W. (2021). Keyhole mode induced simultaneous improvement in strength and ductility of Sc modified Al–Mn alloy manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, *811*, 141089. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141089>
14. Mashhuriazar, A., Omidvar, H., Sajuri, Z., Gur, C. H., & Baghdadi, A. H. (2020). Effects of Pre-Weld Heat Treatment and Heat Input on Metallurgical and Mechanical Behaviour in HAZ of Multi-Pass Welded IN-939 Superalloy. *Metals (Basel)*, *10*(11), 1453. <https://doi.org/10.3390/met10111453>

## CONTENTS

- On the Role and Importance of Mineral Materials and Rare-Earth Elements in the Wind Energy Industry** 1-9

*Zari Behniafar; Abolfazl Pourrajabian*

- Electrochemical Deposition of Nanostructured Nickel Molybdate on Nickel Foam as a Supercapacitor Electrode** 10-21

*Mahdi Kazazi; Akram Ganji Ghelyji*

- Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO<sub>3</sub>Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design** 22-40

*Hazim Hamid Awwad; Mehdi Boroujerdnia*

- Investigating the Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Properties of Nanocomposite Scaffold Containing Curcumin** 41-52

*Parisa Zadehnajar; Fatemeh Ajalloueian; Babak Akbari; Saeed Karbasi*

- Study of Electrical Property of Single Crystal InSb** 53-62

*Shahin Atashbar Tehrani; Nader Morshedian*

- The Effects of Energy Density on the Density and Microstructure of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting** 63-73

*Mohammadamin Bakhtiarian; Alborz Fathi Younesi; Hamid Omidvar*

# *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

P. Makvandi, The University of Edinburgh, Edinburgh, UK

Advisory board : F. S. Torknik Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

## **JOURNAL STAFF**

M. Fouladian

## **LANGUAGE EDITOR**

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

## **PAGE MAKER**

M. Bahoosh

## **EXECUTIVE TEAM**

M. Fouladian, V. H. Bazzaz, 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](http://www.jamt.ir), E-mails: [office@jamt.ir](mailto:office@jamt.ir)

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

**Materials and Energy Research Center (MERC)**

- On the Role and Importance of Mineral Materials and Rare-Earth Elements in the Wind Energy Industry** 1-9  
*Zari Behniafar; Abolfazl Pourrajabian*
- Electrochemical Deposition of Nanostructured Nickel Molybdate on Nickel Foam as a Supercapacitor Electrode** 10-21  
*Mahdi Kazazi; Akram Ganji Ghelyji*
- Synthesis, Characterization, and Investigation of the Physical Properties of ZnO/WO<sub>3</sub>Nanorods Using a Seed Layer, and Analysis of the Photocatalytic Process via Taguchi Method Experimental Design** 22-40  
*Hazim Hamid Awwad; Mehdi Boroujerdnia*
- Investigating the Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Properties of Nanocomposite Scaffold Containing Curcumin** 41-52  
*Parisa Zadehnajar; Fatemeh Ajalloueian; Babak Akbari; Saeed Karbasi*
- Study of Electrical Property of Single Crystal InSb** 53-62  
*Shahin Atashbar Tehrani; Nader Morshedian*
- The Effects of Energy Density on the Density and Microstructure of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting** 63-73  
*Mohammadamin Bakhtiarian; Alborz Fathi Younesi; Hamid Omidvar*