



مواد و فناوری‌های پیشرفته مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۹، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۹

- ۸-۱ ساخت پوشش نانوکامپوزیتی شفاف فوق ایدوست PMMA-SiO_2
حمیده شاهرودی، محمدرضا واعظی، اکبر اسحاقی، اصغر کاظم‌زاده
- ۹-۱۹ حذف فسفات از منابع آبی با استفاده از نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم
سمیرا صالحی، مجتبی حسینی فرد
- ۲۰-۳۴ بررسی خواص برون‌تنی و ضدباکتریایی شیشه‌های زیست‌فعال حاوی مس و متیزیم
امیرحسین مفتیان، محمدامین ظهور فاضلی
- ۳۵-۴۳ تأثیر تنوع روش‌های الکتروشیمیایی بر خواص ابرخازنی لایه نازک گرافن اکسید احیا-
شده به روش الکتروشیمیایی
مجید میرزایی، چنگیز دهقانیان
- ۴۴-۵۳ بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات رسوبی γ در سوپرآلباژ پایه نیکل X-750 تحت
دماهای پیرسازی متفاوت
محیا شمسیان، حسین عربی، سید محمدعلی بوترابی
- ۵۴-۶۲ حذف متیلن‌بلو از آب به کمک جاذب کائولن اصلاح شده با پلیمر زئین
مهدیه نامور محبوب
- ۶۳-۷۱ ساخت شیشه‌سرامیک کوردیریت با استفاده از رزین سیلیکونی و بررسی خواص
مکانیکی آن
حمیدرضا زارعی، لقمان نمکی قرمناو، اکبر چراغی
- ۷۲-۷۹ بررسی ریزساختار و حوزه‌های فروالکتریک لایه نازک هم‌محور تیتانات سرب
رشدیافته با روش رسوب‌گذاری از فاز مایع
امین پوردهستانی

فهرست

- ۱-۸ ساخت پوشش نانوکامپوزیتی شفاف فوق آبدوست PMMA-SiO₂
حمیده شاهرودی، محمدرضا واعظی، اکبر اسحاقی، اصغر کاظمزاده
- ۹-۱۸ حذف فسفات از منابع آبی با استفاده از نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانوم
سمیرا صالحی، مجتبی حسینی فرد
- ۱۹-۳۳ بررسی خواص برون تنی و ضدباکتریایی شیشه‌های زیست فعال حاوی مس و منیزیم
امیرحسین مغنیان، محمد امین ظهور فاضلی
- ۳۵-۴۲ تأثیر تنوع روش‌های الکتروشیمیایی بر خواص ابرخازنی لایه نازک گرافن اکسید احیا-
شده به روش الکتروشیمیایی
مجید میرزایی، چنگیز دهقانیان
- ۴۳-۵۱ بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات رسوبی γ' در سوپرآلیاژ پایه نیکل X-750 تحت
دماهای پیرسازی متفاوت
محیا شمسیان، حسین عربی، سید محمدعلی بوتربی
- ۵۳-۶۱ حذف متیلن‌بلو از آب به کمک جاذب کائولن اصلاح شده با پلیمر ژئین
مهديه نامور محبوب
- ۶۳-۷۱ ساخت شیشه‌سرامیک کوردیریت با استفاده از رزین سیلیکونی و بررسی خواص
مکانیکی آن
حمیدرضا زارعی، لقمان نمکی قره‌ناو، اکبر چراغی
- ۷۳-۷۹ بررسی ریزساختار و حوزه‌های فروالکتریک لایه نازک هم‌محور تیتانات سرب
رشدیافته با روش رسوب‌گذاری از فاز مایع
امین یوردخانی



ساخت پوشش نانوکامپوزیتی شفاف فوق آبدوست PMMA-SiO₂

حمیده شاهرودی^۱، محمدرضا واعظی^{۱*}، اکبر اسحاقی^۲، اصغر کاظمزاده^۳

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

^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران

^۳ پژوهشکده نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

چکیده در این پژوهش، فیلم نانوکامپوزیت فوق آبدوست شفاف PMMA-SiO₂ به روش غوطه‌وری روی زیرلایه شیشه ای اعمال گردید. سپس نمونه‌ها در دماهای ۱۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس آنیل شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف سنج پراش انرژی اشعه ایکس (EDS)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنج UV-VIS و تحلیل گر زاویه تماس آب، به ترتیب برای بررسی مورفولوژی، درصد عناصر، زبری سطح، خواص نوری و آبدوستی نانوکامپوزیت استفاده شد. طیف عبور پوشش نشان داد که شفافیت زیرلایه شیشه با فیلم نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ کاهش نیافت و بدون تغییر ماند. علاوه بر این، نتایج ترشوندگی برای نمونه های آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، کاهش زاویه تماس زیرلایه را از ۳۴/۱ درجه به حدود صفر درجه نشان داد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۱/۰۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۱۶

کلیدواژه‌ها:

فوق آبدوست،

پوشش،

نانوکامپوزیت،

سیلیکا

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.216696.1072>

URL: http://www.jamt.ir/article_113747.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 1-8

Fabrication of PMMA-SiO₂ Super-Hydrophilic Transparent Nanocomposite Coating

Hamideh Shahroudi¹, Mohammad Reza Vaezi^{1*}, Akbar Eshaghi², Asghar Kazemzadeh³

¹ Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

² Faculty of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Esfahan, Iran

³ Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-01-21

Revised in revised form: 2020-07-28

Accepted: 2020-09-07

Keywords:

Super-Hydrophilic,
Coating,
Nano-Composite,
Silica

Abstract

In this study, PMMA-SiO₂ transparent superhydrophilic nanocomposite film was applied by immersion method on glass substrate. Then the samples were annealed at 100 and 500 °C. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscope (AFM), UV-VIS spectrometer, and water contact angle analyzer were used to study the morphology, elements percentage, surface roughness, and optical and hydrophilic properties of nanocomposites. The coating transmission spectra showed that the transparency of the glass substrate did not decrease with PMMA-SiO₂ nanocomposite film and remained unchanged. In addition, the wettability results for the annealed samples at 500 °C showed a decrease in the contact angle of the substrate from about 34.1° to about 0°.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.216696.1072>

URL: http://www.jamt.ir/article_113747.html

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: m_r_vaezi@merc.ac.ir

Please cite this article as: Shahroudi, H., Vaezi, M. R., Eshaghi, A., Kazemzadeh, A., "Fabrication of PMMA-SiO₂ super-hydrophilic transparent nanocomposite coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 1-8. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.216696.1072>).



۱- مقدمه

نانوکامپوزیت‌های آلی- معدنی با ساخت "پوشش‌های هوشمند" توسعه بیشتری در زمینه‌ی پوشش‌های فوق آبدوست پیدا کرد. تحقیقات بیش‌تر نشان داد که خواص مکانیکی این پوشش‌ها به اندازه کافی با افزودن ذرات نانو مقیاس بهبود یافت این در حالی است که خواص آبدوستی آن‌ها حفظ شده است [۳].

در این پژوهش پوشش نانوکامپوزیتی PMMA-SiO₂ به روش غوطه وری روی زیرلایه شیشه اعمال گردید و شفافیت و خواص آبدوستی نمونه‌ها بررسی شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش، پودر پلی متیل متاکریلات، حلال دی متیل فرم آمید، اسید سولفوریک و محلول هیدروژن پر اکسید ۳۰ درصد از شرکت Merck؛ نانو پودر سیلیکای آمورف، با اندازه‌ی ۲۰-۳۰ نانومتر، از شرکت نانو مواد تحقیقاتی آمریکا (US- Nano) با خلوص ۹۸ درصد و زیرلایه شیشه با اندازه ۲۵/۴ × ۷۶/۲ میلی‌متر تهیه شد. تجهیزات مورد استفاده شامل همزن مغناطیسی مجهز به سیستم گرما، حمام فرا صوت شرکت Retsch GmbH ساخت آلمان، کوره شرکت Exciton ساخت ایران است.

۲-۲- آماده سازی زیرلایه

ابتدا برای حذف چربی و آلودگی، زیرلایه‌ها با آب و مواد شوینده شسته شده، سپس در دمای محیط خشک شدند. در ادامه به منظور ایجاد گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح، زیرلایه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول پیرانا (H₂SO₄: H₂O₂) 3:1 قرار گرفته و پس از شست و شو با آب دیونیزه در دمای محیط خشک شد [۴].

۲-۳- ساخت پوشش

برای ساخت پوشش ابتدا محلول ۱ درصد وزنی پلی متیل متاکریلات با حل شدن مقدار تعیین شده‌ای از پودر در حلال دی متیل فرم آمید تهیه شد [۵]. برای اینکه فرآیند حل شدن به طور کامل رخ دهد این محلول در دمای ۱۰۰ درجه

در سال‌های اخیر طراحی و ساخت پوشش‌های فوق آبدوست و ضد مه برای استفاده در کاربردهای مختلف مانند مواد نوری توسعه یافته است. این پوشش‌ها به طور مؤثری عبور نور را افزایش داده، در نتیجه منجر به افزایش راندمان ابزارهای نوری مانند سلول‌های خورشیدی، صفحه نمایش‌ها، عینک‌ها، لنزها و پریسکوپ‌ها می‌شوند. فوق آبدوستی یک قابلیت ترشوندگی^۱ ویژه است که سطوحی با خواص خود تمیز شوندگی و ضد مه ایجاد می‌کند. این سطوح به جای ایجاد قطره آب با زاویه تماس^۲ بالا یک لایه‌ی نازکی از آب روی سطح ایجاد می‌کند؛ از این رو از پراکندگی نور توسط قطرات آب جلوگیری شده و خواص ضد مه ایجاد می‌گردد. دو روش برای رسیدن به سطوح فوق آبدوست وجود دارد. روش اول، استفاده از مواد فوتو کاتالیستی با اثر فوتوالقایی مانند اکسید تیتانیم است که تحت اشعه‌ی فرا بنفش یا مرئی از آبدوست به فوق آبدوست تبدیل می‌شوند. روش دوم، ساخت سطح فوق آبدوست از طریق ایجاد زبری در سطح مواد آبدوست (WCA<90) مانند الگوی لیتوگرافی و تشکیل سطوح میکرو متخلخل است [۱].

بررسی‌های وانگ^۳ و همکارانش نشان داد که تابش فرا بنفش، سطح آبدوست TiO₂ را به یک سطحی با آمفیلیک^۴ بالا تبدیل می‌کند. خاصیت آمفیلیک باعث ایجاد خواص ضد مه و خود تمیز شوندگی بر روی زیرلایه شیشه شد [۲]. پوشش‌های ضد مه ساخته شده با نانو ذرات TiO₂ از جمله ترکیباتی است که دارای مشکل عدم ماندگاری طولانی مدت می‌باشد و در اثر قطع تابش‌های فرابنفش خاصیت ضد مه آن‌ها کاهش می‌یابد. پوشش‌های فوق آبدوست بر پایه پلی اورتان در اغلب موارد به عنوان پوشش‌های ضد مه شفاف استفاده شده است. به دلیل ساختار قطبی این پلیمرها، جذب آب نسبتاً بالا ایجاد می‌شود. این اتفاق منجر به تورم پوشش بعد از قرار گرفتن در معرض آب می‌شود. سختی خراش پایین پلی اورتان یک مشکل برای اکثر کاربردهاست. با گذشت زمان مسیر

¹ Wettability² Water Contact Angle (WCA)³ Wang, R.⁴ Amphiphilic

مشخصات نمونه‌ها به همراه شماره‌گذاری آن‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است. از این پس در تحلیل نتایج از این شماره‌گذاری استفاده می‌شود.

۲-۵- روش‌های مشخصه یابی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان FESEM, TESCAN MIRA3, Czech Republic جهت بررسی مورفولوژی پوشش و توزیع نانو ذرات در زمینه و همچنین برای بررسی وضعیت توزیع عناصر از آشکار ساز EDS این ابزار استفاده شد. از میکروسکوپ نیروی اتمی از شرکت NT-MDT مدل ENTEGRA AFMNT-MDT در حالت غیر تماسی جهت بررسی زبری نمونه‌ها استفاده شد. جهت تعیین میزان عبور و جذب نمونه‌ها از دستگاه طیف سنج UV-vis ساخت شرکت PG Instruments انگلستان استفاده شد. برای اندازه گیری زاویه تماس، قطره آبی به حجم ۴ میکرو لیتر توسط میکرو پیپت بر سطح نمونه قرار داده شد و بلافاصله تصویر برداری انجام گردید. تصاویر با استفاده از دوربین صنعتی DFK 23U618 USB 3.0 رنگی با کمک لنز 2X گرفته شده‌اند. نتایج با نرم افزار اختصاصی سازنده این ابزار مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب از سه نقطه مختلف صورت گرفت و متوسط آن گزارش شد.

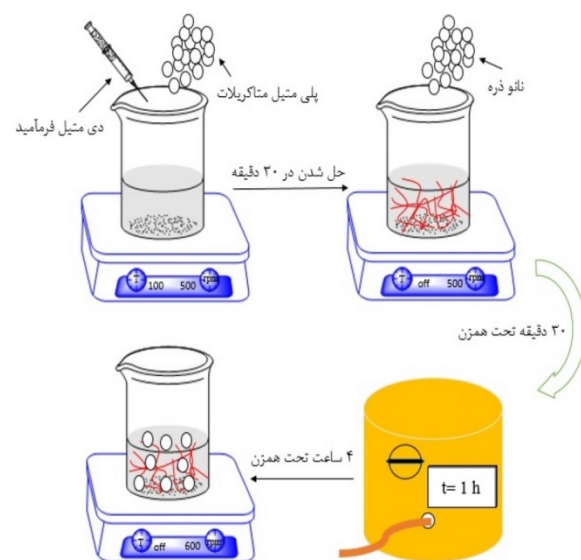
۳- نتایج و بحث

تصویر الکترونی فیلم PMMA خالص سطح صاف و یکنواختی را نشان داده است [۷].

شکل ۲-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو فیلم آئیل شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. طبق شکل، سطح نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ غیر یکنواخت است و ذرات تجمع یافته در برخی نواحی وجود دارد. می‌توان گفت وجود نانو ذرات سیلیکا در فیلم نانوکامپوزیت، مورفولوژی سطح را تحت تأثیر قرار داده است [۸].

علاوه بر این نانو حفراتی در فیلم مشاهده شده است. این حفرات ممکن است در حین پخت در نانو فیلم ایجاد شده باشد. وجود حفرات باعث افزایش نیروی موینگی شده و مانند لوله موین عمل کرده و در نهایت خواص ترشوندگی نانو فیلم را تحت تأثیر قرار داده است [۶].

سلسیوس و همزمان به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت. پس از گذشت ۳۰ دقیقه محلول کاملاً شفاف که نشان دهنده‌ی حل شدن کامل پودر پلیمری در حلال است، بدست آمد. در مرحله‌ی بعد ۰/۵ درصد وزنی از نانو ذرات به محلول فوق افزوده شد تا نانوکامپوزیت پلیمری ۰/۵ درصد وزنی تهیه شود. با هدف پراکندگی بهتر نانو ذرات در زمینه، پس از افزودن نانو ذرات، محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۱ ساعت تحت امواج فرا صوت (حمام فرا صوت) و مجدداً به مدت ۴ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت [۶]. بعد از اتمام این مراحل محلول آماده پوشش دهی است. شماتیکی از این مراحل در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱. شماتیک آماده سازی محلول نانوکامپوزیت

۲-۴- پوشش دهی

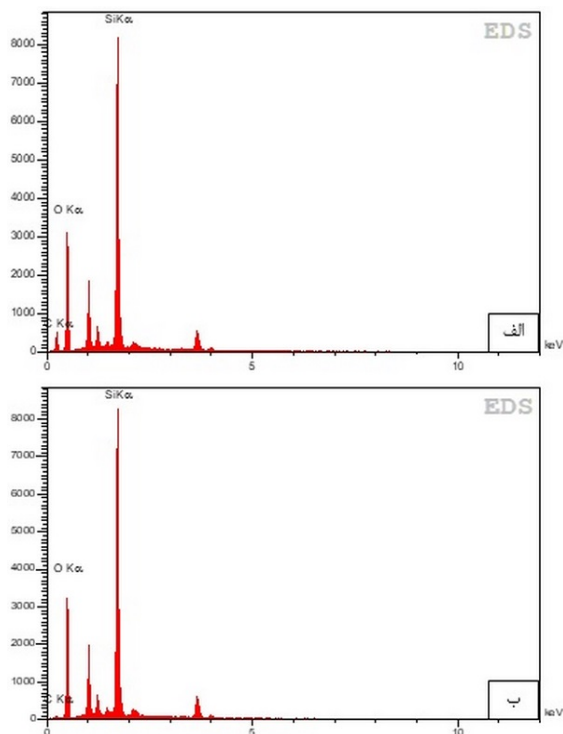
زیرلایه‌های آماده شده در محلول فوق به مدت ۵ ثانیه غوطه‌ور شده و در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفتند تا خشک شوند [۶].

جدول ۱. کد گذاری نمونه‌ها و مشخصات آن‌ها

شماره نمونه	مشخصات نمونه
۱	نانوکامپوزیت آئیل شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس
۲	نانوکامپوزیت آئیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۲-ب تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو فیلم آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. انباشتگی‌هایی از نانو ذرات که برآمدگی‌های با مقیاس نانو را ایجاد کرده‌اند، در شکل قابل مشاهده است. این انباشتگی‌ها ساختار نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند [۷]. زبری‌های نانو مقیاس سطحی خشن را برای فیلم ایجاد کرده که باعث افزایش خواص آبدوستی فیلم خواهد شد [۹].

شکل ۲-ب تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو فیلم آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. انباشتگی‌هایی از نانو ذرات که برآمدگی‌های با مقیاس نانو را ایجاد کرده‌اند، در شکل قابل مشاهده است. این انباشتگی‌ها ساختار نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند [۷]. زبری‌های نانو مقیاس سطحی خشن را برای فیلم ایجاد کرده که باعث افزایش خواص آبدوستی فیلم خواهد شد [۹].

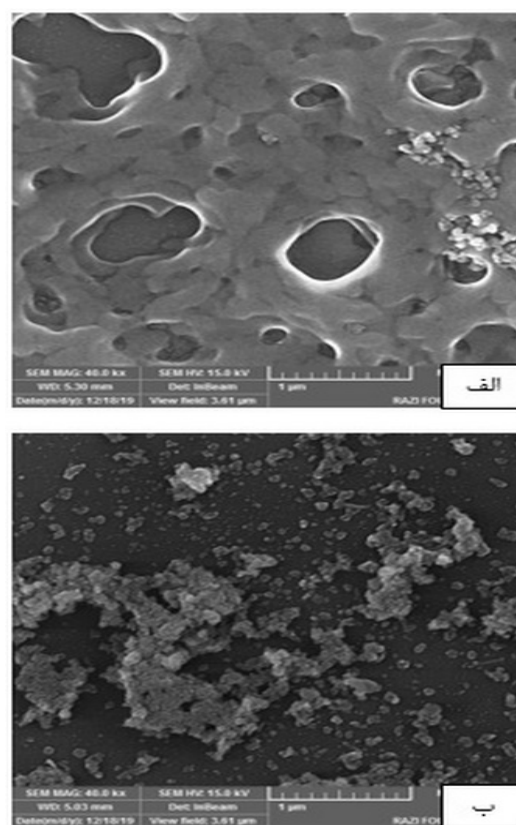


شکل ۳. آزمون EDS نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای (الف) ۱۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۱) و (ب) ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲)

جدول ۲. درصد عناصر موجود در نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۱)

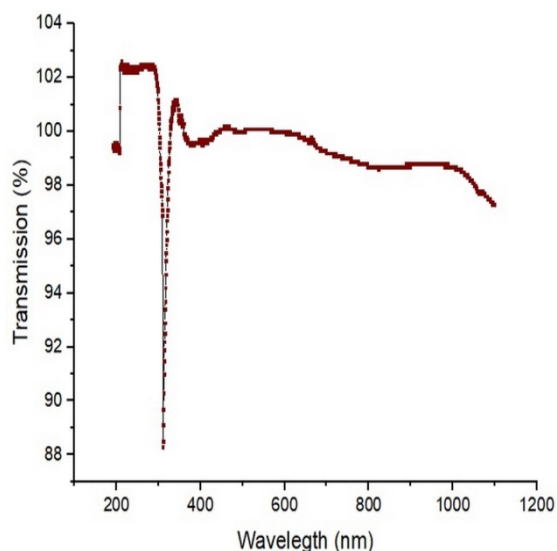
درصد وزنی	نوع عنصر
۱۹/۶۷	کربن
۲۸/۰۲	سیلیسم
۵۲/۳۱	اکسیژن

میکروسکوپ نیروی اتمی برای تعیین زبری سطح نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۴ داده‌های تهیه شده از میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد. بر طبق نتایج با افزایش دمای آنیل، زبری سطح زیرلایه از ۰/۴۹ نانومتر به ۱۹/۶ نانومتر در دمای ۵۰۰ درجه رسیده است.

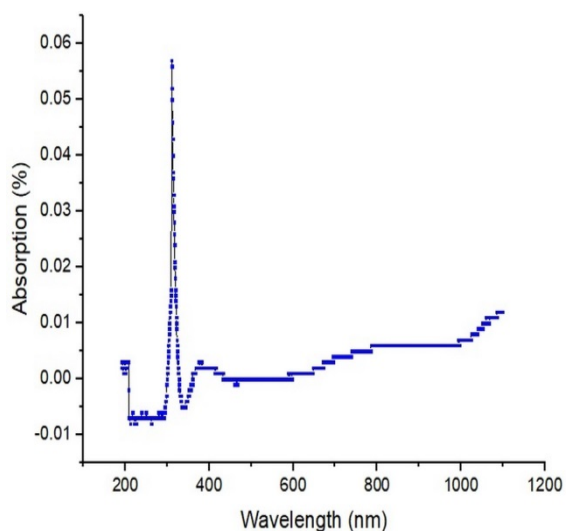


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر برای نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای (الف) ۱۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۱) و (ب) ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲) را نشان می‌دهد

نتایج آزمون EDS برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۱۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج حاصله از این آزمون برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۱۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب در جدول ۲ و ۳ قابل مشاهده است. این نتایج کاهش چشم‌گیر مقدار کربن را در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. علاوه بر این مقدار سیلیسیم و اکسیژن به مقدار اندکی افزایش یافته است. کاهش مقدار کربن می‌تواند ناشی از سوختن پلیمر در دمای



شکل ۴. طیف عبور نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲)



شکل ۵. طیف جذب نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲)

بر طبق شکل ۴ و ۵ می‌توان میزان بازتاب نمونه را محاسبه کرد. با توجه به این که میزان عبور زیرلایه مرجع ۱۰۰ درصد و میزان جذب آن صفر درصد در نظر گرفته شده است؛ میزان بازتاب زیرلایه مرجع در طول موج ۵۵۰ نانومتر، ۴/۵ درصد است. همچنین میزان بازتاب پوشش در طول موج ۵۵۰ نانومتر، ۴/۴ درصد محاسبه شده است. این به معنی کاهش ۰/۱ درصدی میزان بازتاب پوشش نسبت به زیرلایه مرجع است. از آنجایی که مقادیر گزارش شده بسیار ناچیز بوده، می‌توان گفت میزان جذب و عبور پوشش و زیرلایه مرجع با هم برابرند.

جدول ۳. درصد عناصر موجود در نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲)

درصد وزنی	نوع عنصر
۷/۰۹	کربن
۳۵/۱۱	سیلیسم
۵۷/۸۱	اکسیژن

جدول ۴. میزان زبری نمونه‌ها در دمای آنیل ۵۰۰ درجه سلسیوس

مشخصات نمونه	زبری (RMS)
زیرلایه (بدون آنیل)	۰/۴۹
پوشش پلیمری	۵/۷
پوشش نانوکامپوزیت	۱۹/۶

این مقدار زبری در فیلم نانوکامپوزیت تأثیر چشم‌گیر بر قابلیت ترشوندگی سطح دارد که در ادامه بحث می‌شود. طیف عبور نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در محدوده طول موج ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر در شکل ۴ ارائه شده است. در این آزمون از زیرلایه شیشه (به جای هوا) بعنوان مرجع استفاده شده است. یعنی میزان عبور نمونه‌ها به جای مقایسه با میزان عبور هوا، با میزان عبور زیرلایه‌ی شیشه‌ای سنجیده شده است. میزان عبور نمونه در طول موج ۵۵۰ نانومتر، ۱۰۰/۱ درصد نسبت به زیرلایه‌ی مرجع است. این بدین معنی است که پوشش به میزان ۰/۱ درصد عبور بیشتری نسبت به زیرلایه مرجع از خود نشان داده است.

طیف جذب نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در محدوده طول موج ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر در شکل ۵ ارائه شده است. در این آزمون از زیرلایه شیشه (به جای هوا) بعنوان مرجع استفاده شده است. یعنی میزان جذب نمونه به جای مقایسه با میزان جذب هوا، با میزان جذب زیرلایه‌ی شیشه‌ای سنجیده شده است.

میزان جذب نمونه در طول موج ۵۵۰ نانومتر، صفر درصد نسبت به زیرلایه‌ی مرجع است. این بدین معنی است که جذب پوشش با جذب زیرلایه مرجع برابر است.

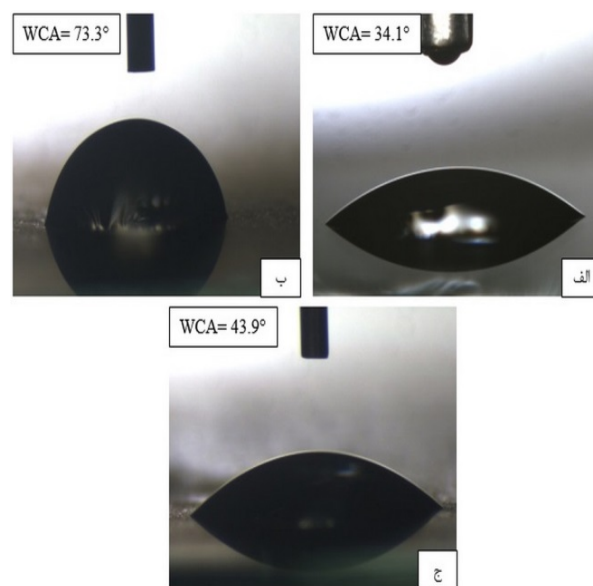
تخریب حرارتی پلیمر به مونومرهایی است که خواص آبدوستی دارند [۱۳، ۱۲]. علاوه بر این افزایش زبری سطح در عملیات آنیل باعث کاهش زاویه تماس نانوکامپوزیت شده است.

فوق آبدوستی فیلم نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ به مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی فیلم نسبت داده می‌شود. بر طبق نظریه ونزل، زبری سطح و تعداد حفره‌ها (که به دلیل انباشتگی نانو ذرات زیر تشکیل شده‌اند) در فیلم نانوکامپوزیت نقش مهمی را در ترشوندگی سطح ایفا می‌کند [۱۴]. به عبارت دیگر، افزایش زبری سطح منجر به ایجاد مساحت تماس وسیع‌تر بین قطره‌ی آب و سطح فیلم می‌شود، بنابراین بر طبق مدل ونزل ترشوندگی بهبود می‌یابد. معادله (۱) مدل ونزل را ارائه می‌دهد.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (1)$$

در این معادله θ_w زاویه تماس سطح زیر، θ_y زاویه تماس سطح صاف با همان ماده و r فاکتور زبری (بعنوان نسبت بین مساحت سطح واقعی به مساحت سطح ظاهری تعریف شده است) است. کاملاً بدیهی است که ترشوندگی سطح، نتیجه‌ی همکاری بین توپوگرافی سطح و شیمی سطح است. بر طبق تئوری ونزل در مواد آبدوست ($\theta_y < 90^\circ$)، افزایش r منجر به کاهش زاویه تماس آب می‌شود. با این حال فوق آبدوستی فیلم نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ بطور کامل به زبری سطح مربوط نمی‌شود [۱۵، ۱]. یکی دیگر از عوامل اصلی رفتار فوق آبدوستی عالی فیلم نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ محتوای بالای گروه‌های آبدوست سطح است. این گروه‌های آبدوست برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های H₂O پیوند می‌دهند؛ در نتیجه فوق آبدوستی حاصل می‌گردد. برای معرفی گروه‌های آبدوست PMMA لازم است تا تجزیه آن در دمای بالا مورد بررسی قرار گیرد. تجزیه حرارتی پلی متیل متاکریلات توسط برش‌های تصادفی در زنجیر اصلی پلیمر آغاز می‌شود. در سال ۱۹۹۱، مانرینگ^۱ یک واکنش آغازگر متناوب را که شامل برش گروه‌های جانبی

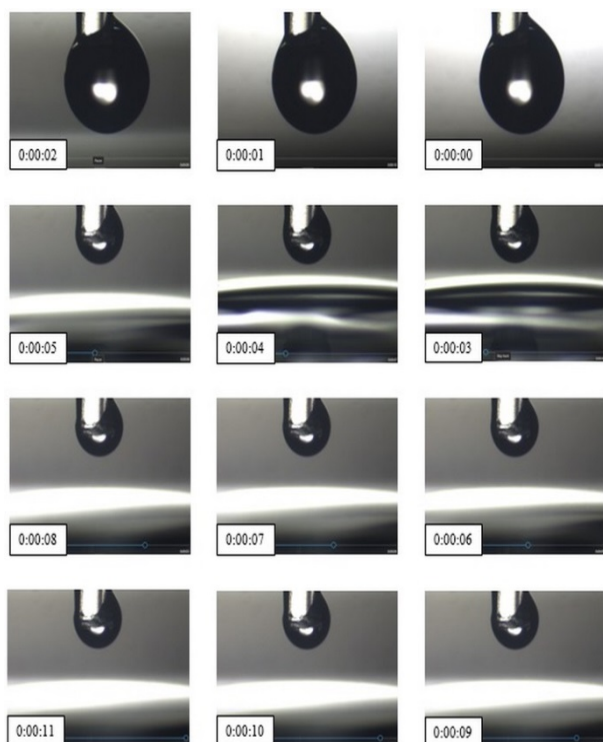
آزمون ترشوندگی جهت تعیین زاویه تماس نمونه‌ها انجام گرفت. این نتایج در شکل ۶ و ۸ قابل مشاهده است. شکل ۶-الف زاویه تماس زیرلایه شیشه را ۳۴/۱ درجه نشان می‌دهد. در شکل ۶-ب زاویه تماس پلیمر پلی متیل متاکریلات، که زمینه‌ی نانوکامپوزیت را تشکیل می‌دهد، ۷۳/۳ درجه است. این عدد خاصیت آبدوستی پلیمر را نشان می‌دهد [۱۱، ۱۰، ۷]. در شکل ۶-ج زاویه تماس نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس را ارائه شده است. در این شکل قابل مشاهده است که زاویه تماس پوشش با افزودن نانو ذرات سیلیکا از ۷۳/۳ به ۴۳/۹ درجه کاهش یافته است. دلیل این کاهش زاویه می‌تواند افزایش زبری ایجاد شده توسط نانو ذرات در سطح نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر تنها باشد [۶]. علاوه بر این همانطور که در تصویر میکروسکوپ الکترونی این نمونه نمایان است (شکل ۲-الف) در پوشش حفراتی قابل مشاهده هستند که این حفرات نقش مؤثری را در کاهش زاویه تماس ایفا می‌کنند [۱].



شکل ۶. آزمون ترشوندگی (الف) زیرلایه، (ب) پوشش پلیمری پلی متیل متاکریلات (بدون نانوذره) و (ج) پوشش نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۱) را نشان می‌دهد

شکل ۸ پخش شدن کامل قطره آب را در کمتر از چند ثانیه روی سطح پوشش نشان می‌دهد. کاهش ناگهانی زاویه تماس از ۴۳/۹ به حدود صفر درجه در دمای آنیل بالا به دلیل

¹ Manring



شکل ۸. آزمون ترشوندگی نانوکامپوزیت آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس (نمونه‌ی شماره ۲) را نشان می‌دهد

۴- نتیجه‌گیری

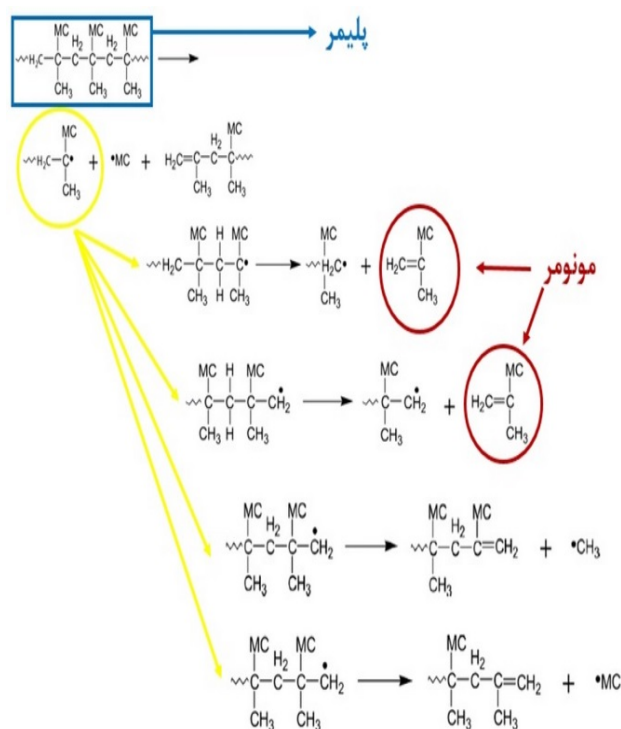
در این پژوهش پوشش نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه شیشه اعمال گردید. نتایج حاصل از آزمون‌ها نشان داد که دمای آنیل ۵۰۰ درجه سلسیوس خواص نوری مناسب و ترشوندگی کامل پوشش را فراهم می‌کند. نتایج کاهش زاویه تماس را از ۳۴/۱ درجه به حدود صفر درجه نشان داد. همچنین زبری سطح از ۰/۴۹ به ۱۹/۶ نانومتر افزایش یافت. علاوه بر این طیف‌های عبور و جذب پوشش نشان دادند که در طول موج ۵۵۰ نانومتر شفافیت زیرلایه‌ی شیشه با فیلم نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ بدون تغییر ماند. این پوشش‌های شفاف فوق آبدوست می‌تواند در کاربردهای خود تمیز شوندگی و ضد مه مورد استفاده قرار گیرند.

۵- سپاسگزاری

از همکاری صمیمانه اساتید بزرگواری که بنده را در تهیه این مقاله یاری کردند، بسیار سپاسگزارم. همچنین از حمایت‌های پژوهشگاه مواد و انرژی کمال تشکر را دارم.

متوکسی کربنیل (MC = COOCH₃) است، پیشنهاد کرد. بر طبق یک بررسی شبیه سازی با مدل دینامیک مولکولی در تخریب حرارتی PMMA، احتمال اتفاق افتادن واکنش (شکل ۷) ۶۰-۵۰ درصد است.

این شکل تبدیل پلیمر به مونومر و گروه‌های آبدوست را در اثر تخریب حرارتی PMMA نشان می‌دهد. تولید مونومر با تشکیل تعدادی از گونه‌های پایدار با وزن مولکولی کم (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, HCOOCH₃) همراه است. در بین این محصولات، گروه جانبی متوکسی کربنیل (HCOOCH₃) به دلیل قرار گرفتن در دسته‌ی استرها و کربوکسیلیک‌ها خاصیت آبدوستی سطح را افزایش می‌دهد. علاوه بر این PMMA پلیمری آبدوست است و در اثر تخریب حرارتی به مونومر خودش که خاصیت آبدوستی دارد تبدیل می‌شود [۱۲].



شکل ۷. محصولات حاصل از تخریب حرارتی PMMA

بنابراین هم گروه‌های آبدوست سطح و هم ساختار زیر منجر به فوق آبدوستی پوشش نانوکامپوزیت PMMA-SiO₂ شده است.

مراجع

8. Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., Vijay, Y. K., "Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films", *Materials Research Express*, Vol. 5, No. 1, (2018), 15302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa0f7>
9. Eshaghi, A., "Transparent hard self-cleaning nano-hybrid coating on polymeric substrate", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 128, (2019), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.021>
10. Abjahan, T. K., Hejazi, I., Hosseini, L., Seyfi, J., Davachi, S. M., Khonakdar, H. A., "Polyvinyl alcohol-modified Pithecellobium Clypearia Benth herbal residue fiber/polypropylene composites", *Polymer Composites*, Vol. 37, No. 3, (2016), 915-924. <https://doi.org/10.1002/pc.23250>
11. Sriram, S., Kumar, A., "Separation of oil-water via porous PMMA/SiO₂ nanoparticles superhydrophobic surface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 563, (2019), 271-279. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.017>
12. Stoliarov, S. I., Westmoreland, P. R., Nyden, M. R., Forney, G. P., "A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition in polymers: I. Poly(methyl methacrylate)", *Polymer*, Vol. 44, No. 3, (2003), 883-894. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00761-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00761-9)
13. Holland, B. J., Hay, J. N., "The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy", *Polymer*, Vol. 42, No. 11, (2001), 4825-4835. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
14. Bundgaard, H., Larsen, J. D., "N-Sulfonyl imidates as a novel prodrug form for an ester function or a sulfonamide group", *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 31, No. 11, (1988), 2066-2069. <https://doi.org/10.1021/jm00119a002>
15. Aghaei, R., Eshaghi, A., Aghaei, A. A., "Durable transparent super-hydrophilic hollow SiO₂-SiO₂ nanocomposite thin film", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 219, (2018), 347-360. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.039>
1. Aghaei, R., Eshaghi, A., "Optical and superhydrophilic properties of nanoporous silica-silica nanocomposite thin film", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 699, (2017), 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.327>
2. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, Vol. 388, No. 6641, (1997), 431-432. <https://doi.org/10.1038/41233>
3. Ren, S., Wang, L., Yu, H., Haroon, M., Ullah, R. S., Haq, F., Khan, R. U., Fahad, S., "Recent progress in synthesis of antifogging agents and their application to agricultural films: A review", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 15, No. 3, (2018), 445-455. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0051-x>
4. Eshaghi, A., Mojab, M., "Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 405, (2014), 148-152. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.017>
5. Blivi, A. S., Benhui, F., Bai, J., Kondo, D., Bédoui, F., "Experimental evidence of size effect in nano-reinforced polymers: Case of silica reinforced PMMA", *Polymer Testing*, Vol. 56, (2016), 337-343. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.025>
6. Sriboonruang, A., Kumpika, T., Sroila, W., Kantarak, E., Singjai, P., Thongsuwan, W., "Superhydrophobicity/superhydrophilicity transformation of transparent PS-PMMA-SiO₂ nanocomposite films", *Ukrainian Journal of Physics*, Vol. 63, No. 3, (2018), 226-231. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.3.226>
7. Wang, J., Chen, X., Kang, Y., Yang, G., Yu, L., Zhang, P., "Preparation of superhydrophobic poly(methyl methacrylate)-silicon dioxide nanocomposite films", *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 5, (2010), 1473-1477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.075>



حذف فسفات از منابع آبی با استفاده از نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم

سمیرا صالحی^۱، مجتبی حسینی فرد^{۲*}

^۱گروه محیط زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، تهران، ایران

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

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۰۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۰۷

کلیدواژه‌ها:

کیتوسان،

لانتانیوم،

فسفات،

جذب

چکیده جاذب زیست‌دوست نانوکیتوسان، از طریق ژل شدن یونی، سنتز و جهت بهبود کارایی و عملکرد، با لانتانیوم، اصلاح گردید. برای شناسایی جاذب‌های سنتز شده، از روش‌های طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و جذب-واحد جذب نیتروژن، استفاده و پس از تأیید، جاذب نانوساختار، به عنوان جاذبی مناسب برای حذف فسفات، استفاده گردید. به منظور تصحیح نتایج حاصل از فرآیند جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد جذب فسفات روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، از ایزوترم لانگمویر، پیروی می‌کند. بیشینه ظرفیت جذب، ۱۴۴/۹۲ میلی‌گرم بر گرم است. همچنین، زمان تعادل فرآیند جذب نیز روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، بررسی شد و داده‌های آزمایشی، نشان داد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است. اطلاعات سینتیکی بدست آمده، مورد ارزیابی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای، قرار گرفت. بررسی سه مدل سینتیکی، نشان داد که فرآیند جذب با ضرب همبستگی ۰/۹۹۶۷، تطابق خوبی با مدل شبه درجه دوم دارد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>

URL: http://www.jamt.ir/article_115063.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 9-18

Removal of Phosphate from Aqueous Media by Lanthanum Modified Nanochitosan

Samira Salehi¹, Mojtaba Hosseini^{2*}

¹ Environment Research Department, Energy and Environment Research Center, Niroo Research Institute, Tehran, Tehran, Iran

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

Paper History:

Received: 2019-10-24

Revised in revised form: 2020-07-28

Accepted: 2020-09-28

Abstract

The biosorbent nanochitosan was synthesized by the ionic gelation and modified with lanthanum to improve efficiency and performance. The features of synthesized adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (EDX) and nitrogen adsorption-desorption isotherms and after confirming the

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: m.hosseini@merc.ac.ir

Please cite this article as: Salehi, S., Hosseini, M., "Removal of phosphate from aqueous media by lanthanum modified nanochitosan", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 9-18. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>).

2008-4277/© 2020 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Keywords:Chitosan,
Lanthanum,
Phosphate,
Adsorption

nanosstructure adsorbent, used as a suitable adsorbent for phosphate removal. In order to correct the results of the adsorption process, Langmuir and Freundlich adsorption models were used. The results showed that the adsorption of phosphate on lanthanum-modified nanocitosan adsorbent follows the Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity is 144.92 mg/g. The equilibrium time of adsorption process was also studied on lanthanum modified nanocitosan and experimental data showed that the time required to reach equilibrium was 30 min. The kinetic studies of the adsorption process will also be performed on lanthanum modified nanocitosan and the kinetic information obtained will be evaluated by pseudo-first, -second order and intra-particle diffusion kinetic models. Investigation of three kinetic models showed that the adsorption process with a 0.9967 correlation coefficient is in good agreement with pseudo-first kinetic model.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>

URL: http://www.jamt.ir/article_115063.html

۱- مقدمه

فسفر، برای تمامی موجودات زنده، نقش به‌سزایی دارد. این عنصر، در تولیدات کشاورزی و مواد غذایی، کاربرد گسترده‌ای داشته و کودهای حاوی فسفر، به مقدار قابل‌توجهی، برای تولید مواد غذایی، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. از طرفی دیگر، فسفر، یکی از آلوده‌کننده‌های منابع آبی است و به‌طور عمده، فاضلاب‌های شهری و زه‌آب‌های کشاورزی، عامل این آلودگی هستند [۲]. براساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست، حد مجاز فسفات در آب آشامیدنی، مقدار کمتر از ۰/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر است.

برای حذف فسفات از محلول آبی، روش‌های متفاوتی وجود دارد. از مهم‌ترین روش‌هایی که برای حذف و جداسازی یون فسفات از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند، می‌توان به انعقاد و لخته‌سازی، تعویض یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، الکتروشیمیایی، فرآیندهای غشایی، حذف زیستی و جذب اشاره کرد [۳]. روش جذب، به دلیل عملکرد بالا، قیمت مناسب و انتخاب جاذب‌های مختلف، بیشتر مورد توجه است.

حسینی و همکارانش در سال ۲۰۲۰، تحقیقی در مورد حذف فسفات از محلول آبی، با استفاده از کامپوزیت کیتوسان اصلاح شده با ژئولیت ZSM-5، انجام دادند. مقدار pH اولیه محلول فسفات، زمان تماس، قدرت یونی، غلظت اولیه و مقدار جاذب، مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب و سینتیک نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که داده‌ها، متناسب با مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم بوده است. اطلاعات آزمایشگاهی، با مدل لانگمویر تطبیق داده شد. بیشینه ظرفیت جذب برای فسفر، ۱۵۱/۵۱ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد [۴].

در سال ۲۰۲۰، جذب فسفات روی کیتوسان اصلاح شده با گرافن اکساید، انجام شد. بیشینه ظرفیت جذب در

pH=۵ و زمان ۲۰ دقیقه، ۱۷۲/۴۱ میلی‌گرم بر گرم، گزارش شد. نتایج نشان داد که می‌توان از کیتوسان اصلاح شده با گرافن اکساید، به‌عنوان جاذبی نسبتاً کارآمد و ارزان‌قیمت، برای جذب فسفات، استفاده نمود [۵].

کیتوسان، پلیمری آب‌دوست، غیرسمی، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است که از کیتین، مشتق شده است و به‌طور گسترده، در صنایع مختلف، به‌کار برده می‌شود. کیتین، پلی‌ساکاریدی است که بخش اصلی بدن سخت‌پوستان، مانند میگو و خرچنگ را تشکیل می‌دهد و بعد از سلولز، فراوان‌ترین پلی‌ساکارید و زیست‌پلیمر، در طبیعت است [۶ و ۷]. کیتوسان، به وسیله واکنش استیل‌زدایی از کیتین، در محیط‌های قلیایی، به‌دست می‌آید. بیش از ۳۰۰ منبع مختلف از انواع گیاهان دریایی، بی‌مهرگان، باکتری‌ها، نرم‌تنان، دیاتومه‌ها، مخمرها، حشرات، قارچ‌ها و غیره، برای استخراج این مواد، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

جاذب‌های کیتوسانی، هم از لحاظ صرفه اقتصادی و هم راندمان بالا، برای حذف فسفات، بسیار مناسب هستند [۸-۱۰]. کشور ما، ظرفیت بالایی در تولید و پرورش سخت‌پوستان دریایی دارد و حجم بالایی از تولیدات، به‌صورت ضایعات، دور ریخته می‌شود. استفاده از ضایعات صنایع عمل‌آوری و بسته‌بندی سخت‌پوستان، برای تولید کیتوسان، راه کارآمد اقتصادی و سودآور و گامی در جهت کاهش آلودگی‌های زیستی ناشی از فساد ضایعات است. کشور ایران، دارای موقعیت دریایی عظیم (خلیج فارس و دریای ارومیه) است و منابع اصلی و فراوان تولید خرچنگ و میگو دارد و سالانه، مقدار زیادی ضایعات حاصل از کارخانه‌های شیلات و فرآورده‌های دریایی، وارد محیط‌زیست می‌شود که باعث تولید و انتشار آلودگی در طبیعت می‌گردد. ما می‌توانیم با فرآیند بازیافت، این ضایعات را به ماده‌ای با ارزش افزوده، تبدیل کرده

NCT@La بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)

تصاویر SEM کیتوسان و نانوکیتوسان در شکل ۱ نشان داده شده است.

نانوکیتوسان، دارای ساختار تقریباً کروی، با توزیع ذرات یکنواخت و اندازه ذرات متوسط ۵۰-۱۰۰ نانومتر است. تصاویر SEM نانوکیتوسان، تأییدی بر محدوده نانو بودن ذرات کیتوسان است. علاوه بر این، از تصویر مربوط به تجمع نانوذرات کیتوسان، می‌توان به قدرت چسبندگی بالای این نانو-ذرات، پی برد. تصاویر، نشان می‌دهد که اصلاح نانوکیتوسان، تغییری در مورفولوژی نانوکیتوسان، ایجاد نکرده و مورفولوژی خود را به‌طور کامل، بعد از اصلاح، حفظ کرده است.

و در مصرف انرژی، جهت تولید محصولات نو، صرفه‌جویی کنیم.

در این تحقیق، ابتدا نانوکیتوسان، سنتز و سپس، به منظور افزایش ظرفیت جذب و بالا بردن گزینش‌پذیری این نانوترکیب برای حذف یون فسفات، عامل‌دار کردن جاذب با لانتانیم، مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح سطح جاذب، به دلیل افزایش تعداد برهم‌کنش‌های جاذب با گونه جذب‌شونده، منجر به بهبود کارایی جاذب می‌شود. تعادل‌های جذبی، با استفاده از ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، برای بررسی عوامل تأثیرگذار در جذب و یافتن شرایط بهینه، انجام گرفت. سینتیک واکنش، با استفاده از معادله‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، بررسی شد.

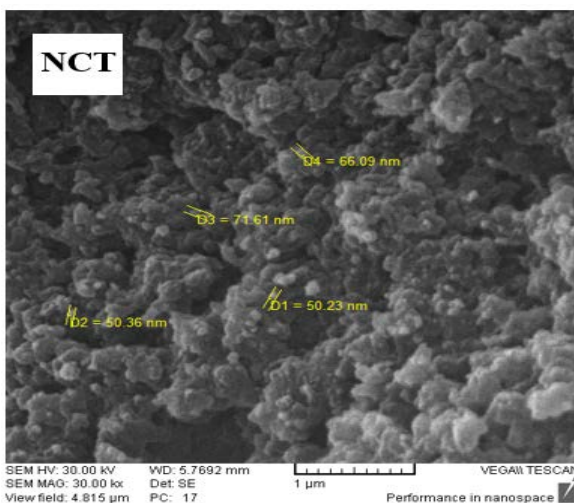
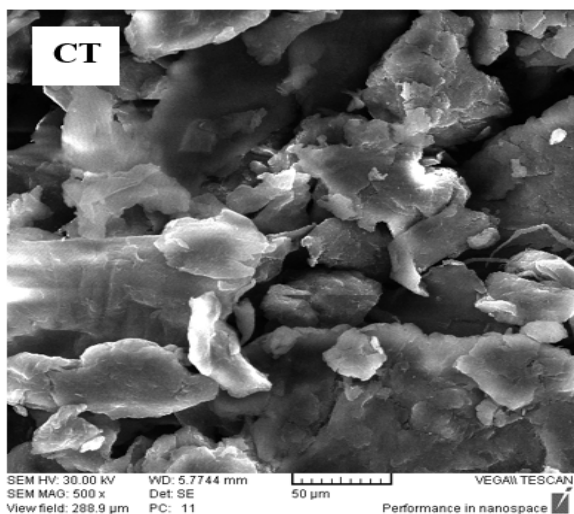
۲- فعالیت تجربی

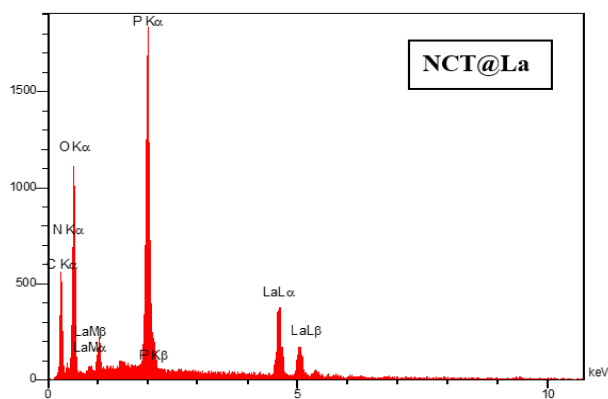
۲-۱- سنتز نانوکیتوسان

برای تهیه نانوکیتوسان (NCT)، از روش ژل شدن یونی، استفاده شد [۸ و ۹]. برای این منظور، ۰/۸ گرم کیتوسان (CT)، در ۵۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۲٪ (حجمی-حجمی)، حل شد و سپس، با استفاده از دکانتور، به‌صورت قطره‌قطره، به محلول سدیم‌تری‌پلی‌فسفات ($\frac{W}{V}$) ۳/۶۷٪ (وزنی-حجمی)، در حالی-که محلول در حال هم‌خوردن است، اضافه شد. هم‌زدن، باید برای حدود ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کند تا محلول، یکنواخت شود. سپس، با استفاده از سانتریفیوژ، محلول کیتوسان و سدیم‌تری-پلی‌فسفات واکنش نداده، جدا گردید. رسوب به‌دست آمده، بعد از شستشو با آب مقطر، درون یخچال، در دمای چهار درجه سلسیوس، قرار گرفت و سپس، به‌وسیله دستگاه خشک-کن انجمادی، خشک گردید.

۲-۲- سنتز نانوکیتوسان اصلاح‌شده با لانتانیم

لانتانیم نترات شش‌آبه (یک مولار)، قطره‌قطره، به محلول کیتوسان و سدیم‌تری‌پلی‌فسفات تهیه شده در بخش ۲-۱ اضافه شد و در دمای محیط، به مدت دو ساعت، هم‌زده شد. رسوب به‌دست آمده، بعد از شستشو با آب مقطر، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، در آون، خشک گردید. جاذب به‌دست آمده،



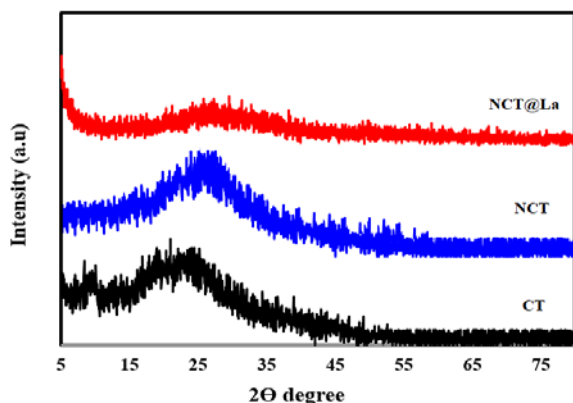


شکل ۲. تصاویر EDX جاذب‌های سنتز شده

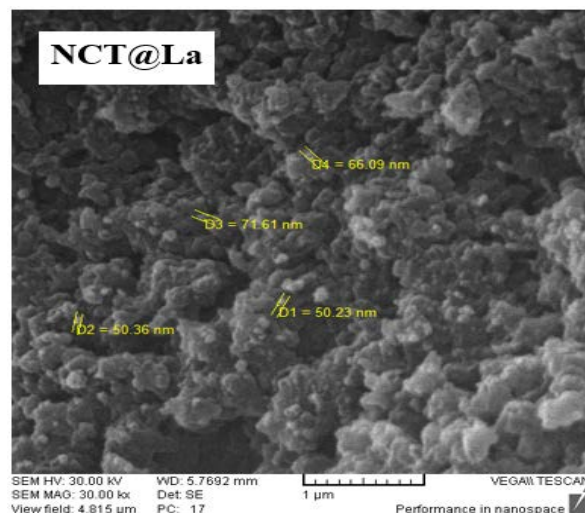
۳-۱-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی XRD کیتوسان، دو پیک انعکاسی پهن، در 10° و $2\theta = 22^\circ$ نشان می‌دهد که نمایانگر ساختار آمورف کیتوسان است (شکل ۳). در الگوی XRD نانوکیتوسان، یک پیک انعکاسی، در $2\theta = 24^\circ$ دیده می‌شود که شدت این پیک نسبت به پیک کیتوسان در $2\theta = 22^\circ$ افزایش یافته است. این امر، نشان‌دهنده میزان بلوری‌تر شدن ترکیب نانوکیتوسان است. همچنین، به دلیل عدم حضور پیک در $2\theta = 10^\circ$ ، داده‌های حاصل از الگوی XRD، تأییدی بر بلوری‌تر بودن ترکیب نانوکیتوسان است.

مطابقت الگوی به‌دست آمده با الگوی پراش نانوکیتوسان موجود در مراجع، سنتز شدن این ترکیب را تأیید می‌کند [۱۰]. الگوی XRD مربوط به نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیم، نشان می‌دهد که ساختار ترکیب اولیه نانوکیتوسان، پس از اصلاح، حفظ شده و فقط شدت پیک‌ها، به مقدار اندکی، کاهش یافته که این امر نشان‌دهنده حضور لانتانیم در ساختار نانوکیتوسان اصلاح شده است.



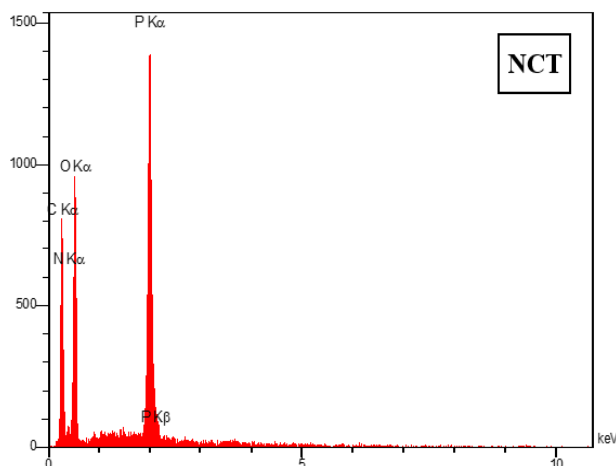
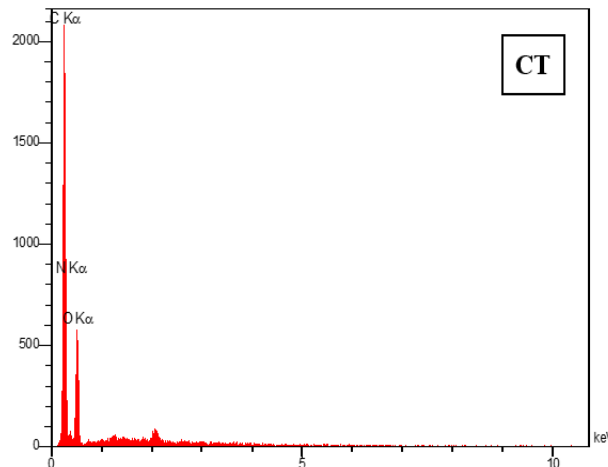
شکل ۳. الگوی XRD جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیم



شکل ۱. تصاویر SEM جاذب‌های سنتز شده

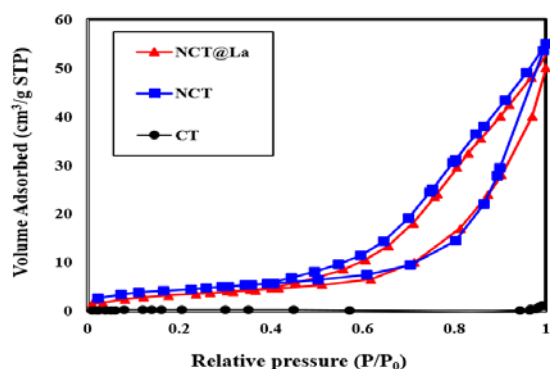
۳-۱-۲- پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور تعیین ترکیب عنصری ترکیبات سنتز شده، آنالیز EDX انجام شد. همان‌طور که در تصاویر (شکل ۲) مشاهده می‌شود، طیف EDX حاصله از نانوکیتوسان اصلاح شده، نشان‌دهنده وجود لانتانیم است.



۳-۱-۵- جذب- واجذب نیتروژن

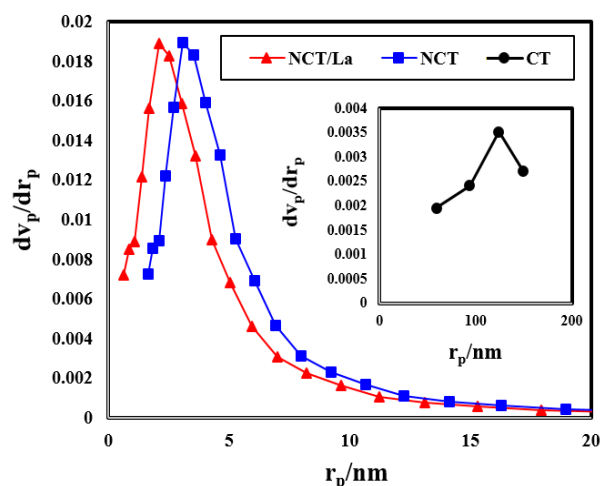
مساحت سطح ویژه، قطر حفره و حجم حفرات، با استفاده از آنالیز جذب- واجذب نیتروژن، اندازه‌گیری شد (شکل ۵).



شکل ۵. ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیوم

در ترکیب نانوکیتوسان، میزان گاز N_2 جذب شده، افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه مساحت سطح در این ترکیب است. توزیع اندازه حفرات، با روش بارت-جوینز-هالند، به دست آمد (شکل ۶).

ایزوترم جذب گاز، برای جاذب‌های سنتز شده، از نوع IV است که با طبقه‌بندی آیوپاک، مبنی بر نوع IV بودن ایزوترم جذب مواد مزومتخلخل، هم‌خوانی دارد [۱۲ و ۱۳].



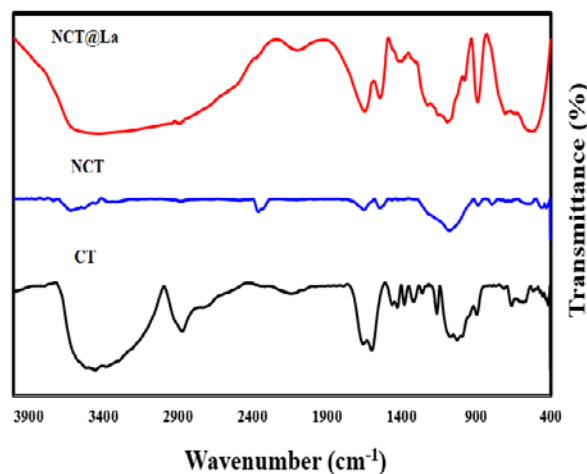
شکل ۶. توزیع اندازه حفرات جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیوم

جدول ۱، خصوصیات حاصل از آزمایشات جذب و واجذب نیتروژن برای کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان

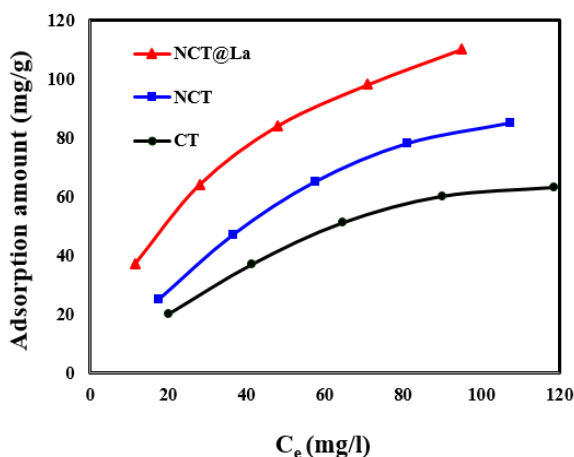
۳-۱-۴- طیف سنجی FT-IR

شکل ۴، طیف IR کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان اصلاح شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مشخصه کیتوسان، در 3450 cm^{-1} (ارتعاش کششی OH و NH_2)، 2869 cm^{-1} و 2715 cm^{-1} (ارتعاش کششی $-CH$)، 1649 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} (ارتعاش خمشی $-NH_2$)، 1460 cm^{-1} و 1425 cm^{-1} (ارتعاش کششی C-O)، 1379 cm^{-1} (ارتعاش کششی C-N)، مشاهده می‌شوند. ارتعاشات C-O-C مربوط به زمینه کیتوسان، در 1257 cm^{-1} ، 1116 cm^{-1} و 1024 cm^{-1} ، ظاهر می‌شوند. در ضمن، داده‌های حاصله، تطابق بسیار خوبی، با نمونه‌های قبلی گزارش شده، نشان می‌دهد [۱۱].

آنالیز FTIR ترکیب نانوکیتوسان، کاهش شدت پیک در عدد موجی 3450 cm^{-1} را که دلیل بر وجود گروه‌های عاملی NH و OH در ساختار کیتوسان است، نشان می‌دهد. علاوه بر این، کاهش نوارهای 1649 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} در طیف-FTIR نانوکیتوسان که مربوط به گروه عاملی آمید در ساختار مولکولی کیتوسان است، نیز دیده می‌شود. تغییر در شدت این نوارها، بیانگر برهم‌کنش کیتوسان، با سدیم تری‌پلی‌فسفات، به منظور تشکیل نانوذرات کیتوسان است. پیک 1076 cm^{-1} ، دلیل بر وجود P=O در ساختار مولکولی نانوذرات کیتوسان است که به دلیل برقراری اتصال یونی، بین یون‌های فسفریک و آمونیوم است. در ترکیب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، نوار پهنی در عدد موجی کمتر از ۹۰۰ ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده حضور لانتانیوم در ساختار نانوکیتوسان است.



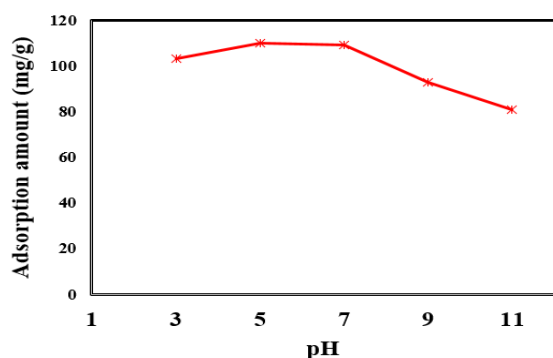
شکل ۴. طیف FT-IR جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیوم



شکل ۷. جذب یون فسفات روی جاذب‌های سنتز شده کیتوسان، نانوکیتوسان و نانوکیتوسان لانتانیوم

۳-۳- اثر pH

بررسی اثر pH بر مقدار یون فسفات، روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، در شکل ۸ نشان داده شده است. در pH=۵، فسفات، به صورت آنیونی است و سطح جاذب، دارای بار مثبت است و بین گونه‌های یونیزه شده ی فسفات و سطح باردار مثبت، برهم کنش الکترواستاتیکی، ایجاد می‌گردد که منجر به افزایش کارایی جذب می‌شود. در pHهای بازی، OH^- برای جذب روی مکان‌های فعال جاذب، با یون‌های فسفات، به رقابت می‌پردازد و همین موضوع، باعث کاهش جذب یون فسفات، روی جاذب می‌شود. علاوه بر این، در pHهای بازی، مکان‌های باردار منفی، بیشتر از مکان‌های باردار مثبت است و در نتیجه، دفع الکترواستاتیکی بین مکان‌های باردار منفی سطح جاذب، با گونه‌های یونیزه شده یون‌های فسفات، ایجاد می‌شود و این، باعث کاهش ظرفیت جذب یون‌های فسفات، در pHهای بازی می‌گردد.



شکل ۸. تأثیر pH محلول بر جذب یون فسفات روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم

اصلاح شده با لانتانیوم را نشان می‌دهد. مساحت سطح BET و حجم تخلخل، در نانوکیتوسان اصلاح شده، نسبت به نانوکیتوسان اصلاح نشده، کاهش یافته است. این کاهش مساحت، نتیجه پر شدن بخشی از تخلخل‌های نانوکیتوسان، در اثر قرار گرفتن لانتانیوم، روی بستر این ترکیب است.

جدول ۱. خصوصیات حاصل از آزمایشات جذب- واجذب نیتروژن

جاذب‌ها	A_{BJH} (nm)	V_{total} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
CT	۰٫۹۷	۰٫۰۱	۹۲٫۰۳
NCT	۵۰٫۲۲	۰٫۵۱	۴٫۰۲
NCT/La	۴۵٫۱۸	۰٫۴۸	۴٫۰۰

۳-۲- کارایی جاذب‌های سنتز شده

به منظور بررسی میزان کارایی اصلاح جاذب، جذب گونه جذب‌شونده در شرایط یکسان، روی جاذب اصلاح نشده و جاذب‌های اصلاح شده، برای یون فسفات، مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی، در شکل ۷، نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب فسفات جاذب‌ها، در شرایط جذبی یکسان، به این ترتیب است: کیتوسان > نانوکیتوسان > نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم.

نانوکیتوسان، دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به کیتوسان است. با کاهش اندازه ذرات کیتوسان تا ابعاد نانو، می‌توان خواص بهتری، نظیر افزایش سطح تماس و در نتیجه، قدرت بارگذاری بالاتری، در مقایسه با اندازه میکرو، به دست آورد. جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، بیشترین میزان ظرفیت جذب را به دلیل تشکیل کمپلکس بین لانتانیوم و فسفات، نشان می‌دهد. مطالعات بعدی، به دلیل داشتن بیشترین کارایی جذب، روی جاذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، انجام می‌شود.

به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم، عمل جذب و واجذب فسفات، در سه مرحله، با محلول سود، با غلظت یک مولار، انجام گرفت. کارایی جاذب، طی سه مرحله جذب و واجذب، تغییر قابل توجهی نداشته است.

ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، با استفاده از معادلات محاسبه و در جدول ۲، گزارش شده است. مقدار R^2 در ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، به ترتیب، ۰/۹۹۷۸ و ۰/۹۹۰۲ است.

جدول ۲. ثابت‌های به‌دست آمده از ایزوترم‌های لانگمویر و

فروندلیچ

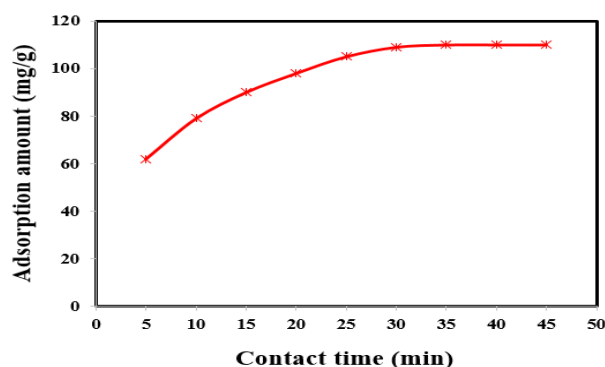
ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ	
K_L	q_m	R_L	K_F	n
(L/mg)	(mg/g)		(L/g)	
۰/۰۲۸۰	۱۴۴/۹۲	۰/۱۹۲۳	۱۰/۸۹	۱/۹۳

با توجه به مقدار R^2 که نشان‌دهنده میزان خطی بودن و هم‌بستگی منحنی حاصل از رسم دیاگرام‌های ایزوترم‌های جذبی است، می‌توان گفت سازوکار جذب فسفات، روی نانوکیتوسان اصلاح شده، از ایزوترم لانگمویر، پیروی می‌کند. ایزوترم لانگمویر، فرآیندهای جذبی را توصیف می‌کند که در آن‌ها، مکان‌های فعال، به‌صورت یکنواخت، روی سطح هستند؛ بنابراین، گونه، به‌صورت تک‌لایه، روی سطح، جذب می‌شود و به بیان دیگر، هر مکان، تنها به‌وسیله یک مولکول آلایند، اشغال می‌شود.

۳-۵- محاسبه زمان تعادل در جذب و بررسی سینتیک

واکنش

به منظور دست‌یابی به زمان تعادل در جذب یون فسفات، مقدار جذب، به‌عنوان تابعی از زمان، بیان و در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌کنید، زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است.



شکل ۹. تأثیر زمان روی جذب یون فسفات روی نانوکیتوسان

اصلاح شده با لاتانیوم

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه در جذب و بررسی ایزوترم‌های جذب

برای بررسی تأثیرات غلظت اولیه در جذب یون فسفات، غلظت‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۷، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب، افزایش پیدا می‌کند. دلیل این امر، غلبه بر نیروی مقاومت، در برابر انتقال‌های جرم است. برای بررسی فرآیند جذب نانوکیتوسان اصلاح شده با لاتانیوم، از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ که متداول‌ترین معادلات برای نشان دادن اطلاعات تعادل جذب در بررسی جذب فسفات هستند، استفاده شد.

در ایزوترم لانگمویر، پدیده جذب گونه، روی جاذب، به صورت همگن، اتفاق می‌افتد. معادله زیر، نشانگر ایزوترم لانگمویر است [۱۴]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1)$$

q_m و K_L ثابت‌های لانگمویر هستند که به ترتیب، به مقدار تئوری بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه و سرعت جذب، وابسته هستند و از رسم منحنی C_e/q_e برحسب C_e ، این مقادیر قابل محاسبه است. ویژگی اصلی مدل لانگمویر را می‌توان با متغیر تعادل که به شکل زیر تعریف می‌شود، نشان داد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

متغیر تعادل (R_L)، شکل ایزوترم را مشخص می‌نماید [۱۵]. در این پژوهش، مقادیر ثابت R_L ، بین صفر و یک، واقع شده‌اند که این مطلب، بیانگر مطلوب بودن ایزوترم است.

ایزوترم فروندلیچ نیز، یک روش تجربی است که حالتی را توصیف می‌کند که در آن، گونه، به‌صورت ناهمگن، روی سطح، جذب شده باشد و به‌صورت زیر، بیان می‌گردد [۱۶]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3)$$

ثابت‌های K_F و n مدل فروندلیچ، به ترتیب، نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند که از عرض از مبدأ و شیب نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ بدست آمده‌اند.

جدول ۳. متغیرهای سینتیکی جذب یون فسفات، روی نانوکیتوسان اصلاح شده با لانتانیوم

سینتیک شبه مرتبه اول		سینتیک شبه مرتبه دوم		نفوذ درون ذره ای
K_1	q_e	K_2	q_e	K_{int}
۰/۱۰۹۵	۹۱/۸۳	۰/۰۰۱۳	۱۲۸/۲۰	۱۵/۴۸

مقدار R^2 در معادله شبه درجه اول، معادله شبه درجه دوم و معادله نفوذ درون ذره ای، به ترتیب، ۰/۹۷۴۵، ۰/۹۹۶۷ و ۰/۹۹۴۳ است. R^2 نشان می دهد که جذب یون های فسفات، روی ترکیب سنتز شده، از سینتیک شبه درجه دوم، تبعیت می کند. در مدل شبه درجه دوم، فرض بر آن است که جذب شیمیایی، فرآیند محدودکننده سرعت واکنش است.

۳-۶- مقایسه با جاذب های دیگر

مطالعات زیادی برای حذف فسفات، توسط جاذب ها گزارش شده است. تاکنون، تحقیقات، روی متغیرهای سیستم، شامل زمان تماس، غلظت اولیه یون فسفات و بیشینه ظرفیت جذب جاذب ها تمرکز داشتند. بیشینه ظرفیت جذب انواع جاذب های استفاده شده جهت جداسازی فسفات، در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. مقایسه نانوکیتوسان اصلاح شده با جاذب های دیگر

مراجع	q_m (mg/g)	جاذب ها
[۲۰]	۳۲۶/۶۲	Ca-Mg loaded biochar
[۲۱]	۱۳۲/۸۰	Biochar/layered double oxide
[۲۲]	۸۱/۸۳	Mg/Al-LDHs biochar
[۲۳]	۸۰/۵۷	Zinc-aluminium-LDH
[۲۴]	۱۰۲/۰۴	TEPA-Fe ₃ O ₄ -NMPs
[۲۵]	۱۳۲/۳۹	Laminaria japonica-biochar
[۲۶]	۱۰۹/۶۳	HPAL-LaOH
[۲۷]	۶۸/۰۰	Fe loaded skin split waste
[۲۸]	۵۷/۱۰	Coal fly ash treated with NaOH
[۲۹]	۲۶/۵۰	Modified bentonite Bephos
[۳۰]	۱۲۸/۵۳	La-CS-MMT
[۳۱]	۲۶/۱۰	Fe-ICF

لذا در تمام مطالعات بعدی، به منظور حصول اطمینان از رسیدن به زمان تعادل، ۳۰ دقیقه زمان تماس، در نظر گرفته شده است. اما بعد از سپری شدن ۳۰ دقیقه، افزایش مدت زمان تماس گونه و جاذب، تأثیری در افزایش میزان جذب ندارد و این نشان دهنده به تعادل رسیدن واکنش است. فرآیند جذب، می تواند با استفاده از معادله شبه درجه اول، معادله شبه درجه دوم و معادله نفوذ درون ذره ای، توضیح داده شود. به طور کلی، سینتیک شبه درجه اول، معمولاً مراحل اولیه فرآیند جذب را توضیح می دهد. یکی از معادله هایی که معمولاً برای معادله سینتیک شبه درجه اول استفاده می گردد، معادله سرعت لانگرگن است [۱۷]. منحنی $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t رسم می گردد و براساس آن، ثابت سرعت در معادله شبه درجه اول، به دست می آید.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (۴)$$

معادله سینتیک شبه درجه دوم، می تواند به صورت معادله زیر بیان شود [۱۸]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (۵)$$

منحنی t/q_t برحسب t ، براساس سینتیک شبه درجه دوم به دست می آید و می توان ثابت سرعت را برای این معادله، محاسبه کرد. سینتیک شبه درجه دوم، مبنی بر ظرفیت جذب است که معمولاً توضیح خوبی در مورد کل فرآیند جذب، ارائه می دهد.

از دیگر مدل های متداول برای ارزیابی سینتیک یک فرآیند جذبی، مدل نفوذ درون ذره ای است. مدل نفوذ درون ذره ای، با رابطه زیر بیان می شود [۱۹]:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (۶)$$

در این معادله، K_{int} ، ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و C ، عرض از مبدأ است که ایده ای در مورد ضخامت لایه مرزی می دهد. ثابت های سرعت، با استفاده از معادلات محاسبه شده و در جدول ۳، گزارش شده است.

مراجع

- Lee, S. Y., Choi, J. -W., Song, K. G., Choi, K., Lee, Y. J., Jung, K. -W., "Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 176, (2019), 107209. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107209>
- Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Zeng, H., Feng, B., Zhong, H., Luo, W., Hu, Y., Guo, Z., He, G., Fu, W., "Utilization of a new Gemini surfactant as the collector for the reverse froth flotation of phosphate ore in sustainable production of phosphate fertilizer", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 221, (2019), 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.251>
- Thangavelu, K. P., Kerry, J. P., Tiwari, B., McDonnell, C. K., "Systematic review of novel processing technologies and ingredients for the reduction of phosphate additives in processed meat", *Trends in Food Science & Technology*, (2019), 10-11. <http://hdl.handle.net/11019/2129>
- Salehi, S., Hosseini, M., "Highly efficient removal of phosphate by lanthanum modified nanochitosan-hierarchical ZSM-5 zeolite nanocomposite: Characteristics and mechanism", *Cellulose*, Vol. 27, (2020), 4637-4664. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03094-w>
- Salehi, S., Hosseini, M., "Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite", *Cellulose*, (2020), 1-25. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5>
- Yazdi, F., Anbia, M., Salehi, S., "Characterization of functionalized chitosan-clinoptilolite nanocomposites for nitrate removal from aqueous media", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 130, (2019), 545-555. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.127>
- Salehi, S., Anbia, M., "Performance comparison of chitosan-clinoptilolite nanocomposites as adsorbents for vanadium in aqueous media", *Cellulose*, Vol. 26, No. 9, (2019), 5321-5345. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02450-9>
- Vijayalakshmi, K., Devi, B. M., Latha, S., Gomathi, T., Sudha, P., Venkatesan, J., Anil, S., "Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 104, (2017), 1483-1494. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.120>
- Kunjachan, S., Jose, S., Lammers, T., "Understanding the mechanism of ionic gelation for synthesis of chitosan nanoparticles using qualitative techniques", *Asian Journal of Pharmaceutics (AJP): Free full text articles from Asian Journal of Pharmaceutics*, Vol. 4, No. 2, (2014). <http://dx.doi.org/10.22377/ajp.v4i2.220>
- Barbosa, G. P., Debone, H. S., Severino, P., Souto, E. B., da Silva, C. F., "Design and characterization of chitosan/zeolite composite films: Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 60, (2016), 246-254. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.034>
- Yan, B., Zeng, C., Yu, L., Wang, C., Zhang, L., "Preparation of hollow zeolite NaA/chitosan composite microspheres via in situ hydrolysis-gelation-hydrothermal synthesis of TEOS", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 257, (2018), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.053>
- Salehi, S., Anbia, M., "Highly efficient CO₂ capture with a metal-organic framework-derived porous carbon impregnated with polyethyleneimine", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 32, No. 7, (2018), e4390. <https://doi.org/10.1002/aoc.4390>
- Salehi, S., Mandegar, S., Anbia, M., "Preparation and characterization of metal organic framework-derived nanoporous carbons for highly efficient removal of vanadium from aqueous solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 812, (2020), 152051. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152051>
- Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, (1918), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

[۳۱]	۲۸/۵۰	Zr-ICF
[۳۲]	۲۴/۶۰	La(III)-modified zeolite
[۳۳]	۹۳/۰۰	LIG
[۳۴]	۴۴/۰۰	Calcined Mg-Al-LDHs
[۳۵]	۳۶/۰۰	Fe-Mn binary oxide
[۳۶]	۴۶/۲۰	Polyvinyl alcohol/chitosan
در این مطالعه	۱۴۴/۹۲	NCT@La

۴- نتیجه گیری

سنتز جاذب نانوکیتوسان، با استفاده از عامل اتصال-دهنده، به منظور تشکیل ترکیب نانوساختار، با روش ژل شدن یونی ارائه شد. ماده مورد استفاده جهت سنتز نانوکیتوسان، سدیم تری پلی فسفات است که در ادامه، با افزودن لاتانیوم به ساختار نانوکیتوسان، خواص سطحی جاذب نانوکیتوسان، برای حذف یون فسفات، بهبود می یابد. جاذب های اصلاح نشده و اصلاح شده، با روش های ایزوترم های جذب- و جذب نیتروژن، XRD، EDX، SEM و FT-IR، بررسی گردید که در ادامه، به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف فسفات از محیط های آبی، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج، نشان داد جذب یون فسفات، روی جاذب های سنتز شده، در pH های اسیدی، بیشتر است. در pH های اسیدی، سطح جاذب، دارای بار مثبت است؛ به همین دلیل، برهم کنش الکترواستاتیکی، بین گونه های یونیزه شده و سطح باردار مثبت، ایجاد می شود و جذب، افزایش می یابد. برای تعیین خصوصیات جذبی، ایزوترم های جذبی لانگمویر و فروندلیچ، مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج آزمایشات برای نانوکیتوسان اصلاح شده با لاتانیوم، تطابق خوبی با ایزوترم جذبی لانگمویر، از خود نشان دادند و بیشینه ظرفیت جذب جاذب، ۱۴۴/۹۲ میلی گرم بر گرم است. سینتیک جذب یون های فسفات، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، پیروی نمود. نتایج به دست آمده، نشان داد که زمان لازم برای رسیدن به تعادل، ۳۰ دقیقه است.

۵- سپاسگزاری

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

26. Kong, L., Tian, Y., Li, N., Liu, Y., Zhang, J., Zhang, J., Zuo, W., "Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide", *Applied Clay Science*, Vol. 162, (2018), 507-517. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.005>
27. Huang, X., Liao, X., Shi, B., "Adsorption removal of phosphate in industrial wastewater by using metal-loaded skin split waste", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, (2009), 1261-1265. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.045>
28. Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chularuengoksorn, P., "Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution", *Fuel*, Vol. 87, (2008), 2469-2476. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.013>
29. Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., Zacharias, I., "A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, (2013), 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.064>
30. Banu, H. T., Karthikeyan, P., Meenakshi, S., "Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 112, (2018), 284-293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.138>
31. Liao, X. -P., Ding, Y., Wang, B., Shi, B., "Adsorption behavior of phosphate on metal-ions-loaded collagen fiber", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 11, (2006), 3896-3901. <https://doi.org/10.1021/ie051076c>
32. Ping, N., Hans-Jörg, B., Bing, L., Xiwu, L., Zhang, Y., "Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 20, (2008), 670-674. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62111-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62111-7)
33. Wang, S. -L., Cheng, C. -Y., Tzou, Y. -M., Liaw, R. -B., Chang, T. -W., Chen, J. -H., "Phosphate removal from water using lithium intercalated gibbsite", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, (2007), 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.067>
34. Das, J., Patra, B., Baliarsingh, N., Parida, K., "Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions", *Applied Clay Science*, Vol. 32, (2006), 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>
35. Rodrigues, L. A., da Silva, M. L. C. P., "Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method", *Desalination*, Vol. 263, (2010), 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.030>
36. Rajeswari, A., Amalraj, A., Pius, A., "Removal of phosphate using chitosan-polymer composites", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, (2015), 2331-2341. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.022>
15. Depci, T., Kul, A. R., Önal, Y., "Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 200, (2012), 224-236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.077>
16. Freundlich, H., "Über die adsorption in lösungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57, No. 1, (1907), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
17. Ho, Y., Ng, J., McKay, G., "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents", *Separation and Purification Methods*, Vol. 29, No. 2, (2000), 189-232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
18. Ho, Y. S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, Vol. 34, No. 5, (1999), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
19. Anirudhan, T. S., Suchithra, P., "Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite", *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, Vol. 17, (2010), 247-259. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/9995>
20. Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R., Wu, S., Nie, H., Wang, Y., "Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 29, (2015), 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.08.019>
21. Zhang, Z., Yan, L., Yu, H., Yan, T., Li, X., "Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies", *Bioresource Technology*, Vol. 284, (2019), 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.113>
22. Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L. A., Lahori, A. H., Mahar, A., "Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios", *Science of the Total Environment*, Vol. 559, (2016), 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>
23. Iftekhhar, S., Küçük, M. E., Srivastava, V., Repo, E., Sillanpää, M., "Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic", *Chemosphere*, Vol. 209, (2018), 470-479. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.115>
24. Shen, H., Wang, Z., Zhou, A., Chen, J., Hu, M., Dong, X., Xia, Q., "Adsorption of phosphate onto amine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents: Mechanism and magnetic effects", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 22080-22090. <https://doi.org/10.1039/C4RA14630A>
25. Jung, K. -W., Jeong, T. -U., Kang, H. -J., Ahn, K. -H., "Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution", *Bioresource Technology*, Vol. 211, (2016), 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.066>



بررسی خواص برون تنی و ضدباکتریایی شیشه‌های زیست فعال حاوی مس و منیزیم

امیرحسین مغنیان^{*}، محمدامین ظهور فاضلی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، قزوین، ایران

چکیده این پژوهش، با هدف بررسی تأثیر حضور مس و منیزیم بر خواص ساختاری، زیستی و عملکرد ضد-باکتریایی شیشه‌های زیست فعال 58S انجام شده است. ارزیابی ساختاری و ریزساختاری سطح شیشه‌های سنتز شده به روش سل-ژل، با استفاده از آزمون‌های پراش اشعه X (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت گرفت. تأثیر ترکیب مس و منیزیم بر کیفیت و کمیت زیست فعالی برون تنی، به کمک آزمون‌های زولیم برماید (MTT) و آلکالین فسفاتاز (ALP) مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد ضدباکتریایی شیشه‌های زیست فعال حاوی مس و منیزیم در برابر باکتری MRSA، بررسی شد. نتایج، تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت را روی سطح شیشه‌ی زیست فعال تأیید کرد. افزودن مس و منیزیم به ترکیب شیشه زیست فعال 58S، موجب افزایش فعالیت و تکثیر سلولی و بهبود عملکرد ضدباکتریایی شد. نتایج حاکی از مقدار بهینه منیزیم و مس در ترکیب شیشه زیست فعال BG-5/5 (حاوی ۵ درصد مولی از هر کدام از CuO و MgO) است.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۵/۰۳
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰
پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۱۹

کلیدواژه‌ها:

آپاتیت،
زیست فعالی،
کاربردهای زیست پزشکی،
فرآیند سل-ژل

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.195763.1041>

URL: http://www.jamt.ir/article_117580.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 19-33

Investigation the In Vitro and Bactericidal Properties of Magnesium and Copper Containing Bioactive Glasses

Amir Hossein Moghanian^{*}, Mohammad Amin Zohour Fazeli

Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Qazvin, Iran

Paper History:

Received: 2019-07-25
Revised in revised form: 2020-06-30
Accepted: 2020-10-10

Keywords:

Apatites,
Bioactivity,
Biomedical Applications,
Sol-Gel Process

Abstract The study aimed to investigate the performance and evaluate the effect of incorporation of Cu and Mg on the structural, biological, and bactericidal properties of the sol-gel derived 58S bioactive glass containing Mg and Cu. The structural and morphological evaluations of the synthesized glasses were performed by the mean of X-ray diffraction (XRD), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The effect of Cu and Mg content in the composition on the quality and quantity of in vitro bioactivity was examined by performing 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) and alkaline phosphate (ALP) analysis. The antibacterial performance of Cu and Mg incorporated bioactive glasses were evaluated against MRSA bacteria. The results confirmed the formation of a hydroxyapatite layer on the glass surface. Adding copper and magnesium to the 58S bioactive glass composition increased cell activity and proliferation and improved antibacterial performance. The results suggest that BG-5/5 (including 5 mol % of both CuO and MgO) as the bioactive glass with the optimal amount of magnesium and copper in its composition.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.195763.1041>

URL: http://www.jamt.ir/article_117580.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، قزوین، قزوین، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۲۳۸۱۶۱۰۳، دورنگار: -

پیام نگار: moghanian@eng.ikiu.ac.ir

Please cite this article as: Moghanian, A. H., Zohour Fazeli, M. A., "Investigation the in vitro and bactericidal properties of magnesium and copper containing bioactive glasses", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 19-33. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.195763.1041>).



۱- مقدمه

هدف مهندسی بافت استخوان، ترمیم و تعویض بافت-های اسکلتی آسیب دیده در زخم ها، پوکی استخوان و مشکلات مخرب مرتبط با افزایش سن است [۱، ۲]. این فناوری، مواد زیستی مناسب بسیاری را برای ترمیم و تعویض استخوان ها معرفی کرده است [۳، ۴]. در این میان، زیرمجموعه ی کامپوزیت های آمورف سیلیکاتی، تحت عنوان شیشه های زیست فعال، نقش بسیار مهمی را در ایجاد زمینه ی مناسب برای ترمیم استخوان ایفا می کنند [۵، ۶]. شیشه های زیست فعال، به-طور معمول، به روش سل-ژل سنتز می شوند که شیوه ای قابل اعتماد، به جای روش قدیمی ذوبی است [۷]. انجام فرآیند سل-ژل در دمای اتاق، مانع تبخیر پیش ماده های فعال همانند P_2O_5 می شود و منجر به خلوص بالاتر و همگنی بیشتر محصولات می گردد [۸، ۹]. همچنین، روش سل-ژل، موجب سهولت تشکیل ترکیب فشرده ای از یون های آلی مختلف در ساختار شیشه های زیست فعال می شود.

ترکیب عناصر افزودنی مختلف، همچون قلیایی [۱۰]، قلیایی-خاکی [۱۱، ۱۲]، واسطه [۱۳، ۱۴] و پس واسطه [۱۵، ۱۶]، عملکرد شیشه های زیست فعال را افزایش می دهد و استخوان زایی [۱۶، ۱۷]، رگ زایی [۱۴، ۱۸] و ویژگی های ضد-باکتریایی [۱۴، ۱۹] را پدید می آورد. منیزیم، چهارمین کاتیون فلزی فراوان در بدن انسان و دومین کاتیون متداول درون سلولی است [۲۰] که از این میزان، حداکثر حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد منیزیم، درون اسکلت، ذخیره می شود [۲۱]. کمبود منیزیم، می تواند به عنوان عاملی خطرناک برای پوکی استخوان شناخته شود [۲۲]. نتایج مطالعه موردی نشان داد که رژیم های فاقد منیزیم، موجب جلوگیری از رشد استخوان می شوند [۲۵-۲۳]؛ بنابراین، منیزیم، نقش مهمی در تشکیل استخوان، افزایش فعالیت سلول های استخوان ساز و جلوگیری از فعالیت سلول های استخوان کاه دارد.

از سوی دیگر، مس، فلزی کمیاب و ضروری برای راه-اندازی برخی از فرآیندهای زیستی است. مس، به سبب افزایش فرآیند رگ زایی ابتدایی و تحریک تکثیر سلول اندوفلایل^۱ انسان، به عنوان عامل رگ زایی مؤثری شناخته می شود [۲۶،

۲۷]. گزارش های پیشین نشان می دهد که افزودن ۵ درصد مولی CuO به ترکیب شیشه زیست فعال، می تواند بر بازده ضد باکتریایی [۱۴] و نیز توانایی ترمیم استخوان بهبود یافته و تحریک رگ زایی بیشتر آن در مقایسه با شیشه زیست فعال بدون مس، تأثیر قابل توجهی داشته باشد. در این راستا، وو^۲ و همکاران [۱۴]، فعالیت مهم ALP و تحریک عامل رشد اندوتلیال عروقی^۳ (VEGF) در سلول های استرومال مغز استخوان انسان (hBMSCs) را در شیشه های زیست فعال حاوی ۵ درصد مولی CuO گزارش کردند. همچنین، لی^۴ و همکاران [۲۸]، بیان کردند که نانوکامپوزیت های شیشه زیست فعال حاوی پوشش مس (۵ درصد مولی CuO موجود در غشای طبیعی تخم مرغ)، سبب بهبود عامل رشد اندوتلیال عروقی در هنگام فرآیند ترمیم زخم از طریق تحریک رگ زایی می شود. یه^۵ و همکاران [۲۹]، گزارش دادند که شیشه ی زیست فعال متخلخل حاصل از جایگزینی CuO در ترکیب $SiO_2-CaO-P_2O_5-SrO$ با ۵ درصد مولی Cu ، برای پوشش دهی مناسب است. در پژوهش دوم، به ساختار متخلخل هیدروکسی-آپاتیت^۶ اصلاح شده با فعالیت قوی ضد-باکتریایی در برابر باکتری های *E. coli* و *S. aureus*، دست پیدا کردند. براین اساس، در این پژوهش، مقدار معینی از CuO (۵ درصد مولی)، به عنوان حداکثر میزان مس در سنتز شیشه های زیست فعال حاوی مس و منیزیم، در نظر گرفته شده است. باوجود پژوهش های قابل توجه در زمینه ی شیشه های زیست فعال حاوی منیزیم، تا به امروز، تأثیر مقدار منیزیم بر تشکیل لایه هیدروکسی-آپاتیت و زیست فعالی برون تنی^۷ آن، به طور دقیق، بررسی نشده است. پژوهش ها نشان می دهد که در حضور یون های منیزیم، تأخیر در شکل گیری هیدروکسی-آپاتیت رخ می دهد. همچنین، شواهدی از تأثیر منیزیم بر افزایش زیست-فعالی شیشه های زیست فعال [۳۲-۳۴]، به عبارتی، نقش غیرقابل ملاحظه آن بر شکل گیری هیدروکسی-آپاتیت، بیان شده است [۳۵]. ارول^۸ و همکاران [۳۴]، بیان کردند که MgO

^۲ Wu^۳ Vascular Endothelial Growth Factor^۴ Li^۵ Ye^۶ Hydroxy-Apatite (HA)^۷ In Vitro^۸ Erol^۱ Endothelial

رخ دهد و سبب نگرانی جراحان شود [۴۰]. عفونت‌های باکتریایی، می‌تواند سبب تعویق فرآیند ترمیم زخم و حتی عدم موفقیت جراحی‌ها شود [۴۱]. جایگزینی این مواد، نیازمند سازوکارهای حفاظتی بیشتری برای جلوگیری از رشد هرگونه باکتری است [۴۲]؛ بنابراین، شرط جایگذاری ایمپلنت‌های طراحی شده برای کاربردهای درمانی خاص، وجود حداکثر الزامات ضدعفونی شده ممکن است [۴۳].

همان‌طور که در بالا اشاره شد، هردو شیشه‌ی زیست-فعال حاوی منیزیم و مس، دارای تأثیر مثبت بر رگ‌زایی و استخوان‌زایی و در برخی موارد، فعالیت‌های ضدباکتریایی هستند. هر دوی آن‌ها، به‌صورت مجزا، به‌عنوان دوپنت‌های شیشه‌های زیست‌فعال، مورد استفاده قرار می‌گیرند. جستجوی پژوهش‌ها حاکی است که هیچ مطالعه مقایسه‌ای، در زمینه‌ی سنتز و کاربرد برون‌تنی شیشه زیست‌فعال 58S حاوی منیزیم و مس، انجام نشده است. از این‌رو، این مطالعه، به بررسی تأثیر جایگزینی هم‌زمان MgO/CuO به جای CaO، بر زیست‌فعالی، زیست‌سازگاری، فعالیت ALP و ضدباکتریایی شیشه‌های 58S زیست‌فعال حاوی منیزیم و مس می‌پردازد و مقدار بهینه‌ی درصد مس و منیزیم در ترکیب شیشه زیست‌فعال 58S را به-منظور دستیابی به بهترین فعالیت تکثیر سلولی و ضدباکتریایی در برابر باکتری ^۹MRSA، پیشنهاد می‌دهد. لذا، با استناد به نتایج پژوهش‌های پیشین مبتنی بر مقدار بهینه ۵ درصد مولی مس در ساختار، این مقدار، برای مس، انتخاب شد. سپس، باهدف یافتن مقدار بهینه‌ی حضور هم‌زمان منیزیم و مس، مقدار منیزیم در ترکیب نمونه‌های سنتز شده، در محدوده صفر تا ده درصد مولی، به همراه ۵ درصد مولی مس، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تأثیر CuO/MgO بر فعالیت برون‌تنی شیشه‌های زیست‌فعال، با غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF و مشاهده تغییرات مورفولوژی لایه هیدروکسی‌کربنات-آپاتایت (HCA) تشکیل شده روی سطوح شیشه‌های زیست‌فعال و تشکیل برون‌تنی (HCA) بوسیله‌ی ICP-AES، FTIR، XRD و SEM نیز مورد بررسی قرار گرفت. سپس، آزمون‌های فعالیت ALP و MTT برای تکمیل تحقیقات زیستی و فعالیت ضد باکتریایی MRSA شیشه‌های زیست‌فعال نیز انجام شد.

در شیشه‌های زیست‌فعال CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO، می‌تواند میزان شکل‌گیری لایه هیدروکسی-آپاتایت را افزایش دهد. همچنین، در مطالعه پرابهو^۱ [۳۳]، برخی شیشه‌های زیست‌فعال حاوی منیزیم (۱۰ درصد مولی)، زیست‌فعالی بیشتری را در مقایسه با شیشه‌های زیست‌فعال بدون منیزیم نشان دادند. از طرف دیگر، سالیناز^۲ و همکاران [۳۶]، اعتقاد داشتند که افزایش مقدار MgO در SiO₂-CaO-MgO، ممکن است زیست‌فعالی برون‌تنی را تحت تأثیر قرار ندهد. ما^۳ و همکاران [۳۰]، بیان کردند که جایگزینی MgO (از ۰ تا ۲۰ درصد مولی) با CaO در شیشه‌های زیست‌فعال حاصل از روش سل-ژل، تشکیل لایه هیدروکسی-آپاتایت را به تعویق می‌اندازد. با این وجود، تاکنون، حداکثر میزان جایگزینی MgO/CuO در ترکیب شیشه زیست‌فعال که توانایی بهبود فعالیت و تکثیر سلولی را داشته باشد، تعیین نشده است. صبوری و همکاران، نشان دادند که شیشه زیست‌فعال با ترکیب SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO حاوی ۵ درصد مولی MgO، سبب تفکیک سلول‌های استخوان‌ساز جنینی (hFOB-1.19) می‌شود [۳۷]. وانگ^۴ و همکاران [۳۸]، گزارش کردند که شیشه‌های زیست‌فعال SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO دوپ‌شده با ۲/۲۵ درصد مولی MgO، سبب فعالیت ALP و تکثیر سلول‌های بنیادی مزانشیمی^۵ بیشتری می‌شود. هرچند بالاموروگان^۶ و همکاران [۳۹]، اذعان کردند که شیشه‌های زیست‌فعال SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO با ۱۳ درصد مولی MgO، فعالیت و تکثیر سلول‌های شبه‌استخوانی انسان (MG63) را افزایش می‌دهد. درنهایت، پرابهو و همکاران [۳۳]، تأثیر جایگزینی ۱۰ درصد مولی CaO با MgO را در شیشه زیست-فعال با ترکیب ۵۸SiO₂-۳۳CaO-۹P₂O₅ (درصد مولی) بر فعالیت و تکثیر سلول‌های آدینوکارسیوم^۷ معده‌ی انسان (AGS)، گزارش کردند.

مسئله حائز اهمیت در مقوله مواد زیستی ایمپلنت^۸، عفونت‌های پیرامون آنها است که می‌تواند به دلایل مختلف،

¹ Prabhu

² Salinas

³ Ma

⁴ Wang

⁵ Mesenchymal Stem Cells (MSCs)

⁶ Balamurugan

⁷ Gastric Adenocarcinoma

⁸ Implant

⁹ Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد اولیه

تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS-800658)، فسفریک اسید تری اتیل استر (TEP-821141)، کلسیم نیترات-۴ آب (Ca(NO₃)₂·4H₂O-102121)، مس (II) نیترات-۳ آب (102753) و منیزیم نیترات-۶ آب (105853)، برای سنتز شیشه زیست فعال 58S حاوی منیزیم و مس، به ترتیب، به عنوان پیش-ماده های SiO₂، CaO، P₂O₅ و CuO و MgO استفاده شدند. همچنین، K₂HPO₄·3H₂O، KCl (104936)، NaCl (106404)، (105099)، MgCl₂·6H₂O (105833)، CaCl₂ (102378)، Na₂SO₄ (106649)، تری (هیدروکسی متیل) امینومتان (HOCH₂)₃CN₂ (252859) و HCl (100317)، برای آماده سازی SBF طبق فرمول معرفی شده استفاده شد [۴۴]. تمام مواد شیمیایی از مرک (آلمان) خریداری و به طور مستقیم، بدون هرگونه خالص سازی بیشتر، استفاده شد. برای تحقیقات زیستی، رده سلولی استئوبلاست^۱ موش MC3T3-E1، از سیگما آلد ریچ^۲ (انگلستان) خریداری و استفاده شد. کشت سلول ها در محیط α-MEM حاوی ۲ mM گلوتامین و یک درصد آنتی بیوتیک پنیسیلین-استرپتومیسین و سرم فتال بوین (۱۰ درصد، سیگما آلد ریچ، انگلستان) انجام شد و در شرایط محیطی هوای مرطوب حاوی ۵ درصد CO₂ در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، درون انکوباتور^۳، نگهداری شد. محیط کشت، دو روز یکبار، به طور کامل، تعویض شد. سلول های سالم با تریپسین^۴ جدا شدند و دوباره، به منظور انجام آزمایش های زیستی بعدی، در ظروف مناسب، کشت داده شدند.

۲-۲- سنتز شیشه های زیست فعال

شیشه های زیست فعال 58S حاوی مس، در سیستم xMgO-(x-۳۱)CaO-۵CuO-۴P₂O₅-۶۰SiO₂ (برحسب درصد مولی، درحالی که X برابر ۰، ۱، ۳، ۵، ۸ و ۱۰ است)، به روش سل-ژل سنتز شدند. ابتدا، آب مقطر، اسیدنیتریک ۰/۱ M و تتوس (TEOS) با یک همزن مغناطیسی، به مدت

یک ساعت، در دمای اتاق، مخلوط شد. سپس TEP، کلسیم نیترات-۴ آب، مس (II) نیترات-۳ آب و منیزیم نیترات-۶ آب، به ترتیب و با فاصله زمانی ۴۵ دقیقه ای، برای همگن سازی مناسب اضافه شدند. برای اطمینان از انجام کامل هیدرولیز، ترکیب نهایی، به مدت یک ساعت دیگر، همزده شد. محلول آماده شده (سل)، درون محفظه ای از جنس تفلون، ریخته شد و پس از نگهداری به مدت ۳ روز در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵ درجه سلسیوس خشک شد. در نهایت، ژل خشک شده، به منظور حذف نیترات ها و دیگر باقی مانده های آلی، به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، نگهداری شد. کلوخه های خشک شده، پس از انتقال به دستگاه آسیاب گلوله ای از جنس زیرکونیا، به پودری با ذرات ریز (با اندازه ذرات کمتر از ۵۰ میکرومتر)، تبدیل شدند. در ادامه، پودرهای به دست آمده، تحت فشار پرس هیدرولیکی ۹ MPa، به شکل قرص (∅ ۱۰×۳)، شکل دهی شدند. ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال (BG) سنتز شده، در جدول ۱، ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال سنتز شده (برحسب درصد مولی)

Glass	Label	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	CuO	MgO
58S-0 % CuO-0 % MgO	BG-0/0	۶۰	۳۱	۴	۵	۰
58S-5 % CuO-1 % MgO	BG-5/1	۶۰	۳۰	۴	۵	۱
58S-5 % CuO-3 % MgO	BG-5/3	۶۰	۲۸	۴	۵	۳
58S-5 % CuO-5 % MgO	BG-5/5	۶۰	۲۶	۴	۵	۵
58S-5 % CuO-8 % MgO	BG-5/8	۶۰	۲۳	۴	۵	۸
58S-5 % CuO-10 % MgO	BG-5/10	۶۰	۲۱	۴	۵	۱۰

۲-۳- آماده سازی SBF

محلول SBF، به روش Kokubo آماده شد [۴۴]. سدیم-کلرید (NaCl)، پتاسیم کلرید (KCl)، سدیم بی کربنات (NaHCO₃)، سدیم سولفات (Na₂SO₄)، منیزیم کلرید-۶ آب (MgCl₂·6H₂O)، کلسیم کلرید (CaCl₂)، دی-پتاسیم هیدروژن فسفات-۳ آب (K₂HPO₄·3H₂O) و TRIS، در آب مقطر، حل شدند و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، با افزودن هیدروکلریک اسید (HCl، 1N)، pH محلول، در ۷/۲۵، تنظیم شد.

¹ Osteoblast

² Sigma-Aldrich

³ Incubator

⁴ Trypsin

۲-۴-۱- مشخصه‌یابی شیشه‌های زیست‌فعال

۲-۴-۱-۱- آنالیزهای حرارتی

آنالیز حرارتی تفاضلی^۱ (DTA) و وزن سنجی^۲ (TGA)، روی شیشه‌های زیست‌فعال BG-5/0^۳ و BG-5/10، به‌منظور اندازه‌گیری دمای مناسب تف‌جوشی ژل‌های خشک شده، انجام شد. از دستگاه Shimadzu TGA-50، در بازه دمایی $25-1100 \pm 5$ درجه سلسیوس، برای ثبت گرمانگارهای DTA (Thermograms) و TGA، با دبی 60 ml.min^{-1} گاز N_2 و نرخ گرمایش $10/5^\circ \text{C.min}$ استفاده شد.

۲-۴-۱-۲- پراش پرتو ایکس (XRD)

تغییرات ترکیبی فاز شیشه‌ی زیست‌فعال، قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF، با دستگاه پراش پرتو X (XRD, INEL-Equinox-3000, France)، مورد بررسی قرار گرفت. سطح شیشه زیست‌فعال انتخاب شده BG-5/5، به دلیل نتایج تکثیر سلولی، ALP و MTT، توسط پرتو ایکس $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1/5405 \text{ \AA}$ و 40 KV در فاصله $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۴-۳- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR)

تشکیل فاز هیدروکسی-آپاتایت روی سطح شیشه زیست‌فعال BG-5/5، به کمک FTIR (Nicolet Avata 660، Nicolet) ارزیابی شد. ماده جداشده از سطح شیشه زیست‌فعال BG-5/5 (1 mg)، با KBr (100 mg)، Spectroscopy grade) مخلوط و تحت خلأ بسته‌بندی شد و در بازه‌ی طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 8 cm^{-1} اسکن شد.

۲-۴-۴- طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES)

غلظت یون‌های کلسیم، سیلیسیم، فسفر، مس و منیزیم در محلول SBF، توسط ICP-AES (Varian Vista Pro, Palo Alto, USA) اندازه‌گیری شد. در آزمایشات برون‌تنی، شیشه‌های زیست‌فعال دایره‌ای شکل، درون محلول SBF، به مدت ۱، ۳، ۷ و ۱۴ روز در دمای 37°C درجه سلسیوس، به‌صورت

غوطه‌ور نگهداری شدند. نسبت مساحت سطح شیشه‌های زیست‌فعال به حجم SBF، ثابت (حداکثر $0/1 \text{ cm}^2.\text{mL}^{-1}$) نگه‌داشته شد. در فواصل زمانی غوطه‌وری، شیشه‌های زیست‌فعال دایره‌ای شکل، از محلول SBF خارج و به آرامی با آب مقطر، شسته شدند و در دمای اتاق خشک شدند. پس از شناسایی تمامی یون‌های ذکرشده درون SBF، مقدار غلظت آن‌ها با مقادیر اصلی مقایسه شد.

۲-۴-۵- اندازه‌گیری pH

از pH سنج کالیبره شده (Corning 340, USA) برای اندازه‌گیری میزان pH محلول SBF در هنگام غوطه‌وری شیشه‌های زیست‌فعال استفاده شد (شکل ۵).

۲-۴-۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح شیشه زیست‌فعال BG-5/5، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30, Netherland) انجام شد. تأثیر منیزیم بر هیدروکسی-آپاتایت تشکیل شده بعد از غوطه‌وری شیشه زیست‌فعال BG-5/5 در SBF، در ابعاد نانو، مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی نمونه‌های SEM، با پوشش‌دهی لایه‌ای از طلا (Au)، روی نمونه شیشه زیست‌فعال، به روش کندوپاش (EMITECH K450X, England) انجام شد.

۲-۵-۵- ارزیابی‌های زیستی

۲-۵-۵-۱- آزمون MTT

آزمون MTT، به‌منظور تشخیص و اندازه‌گیری قابلیت زیست و تکثیر سلول‌های MC3T3-E1 کشت شده روی سطح شیشه‌های زیست‌فعال برای ۱، ۳ و ۷ روز انجام شد. ابتدا، سلول‌ها روی شیشه‌های زیست‌فعال درون ظروف ۹۶ تایی با چگالی 6×10^3 سلول در هر چاله، با محلول DMEM، کشت و برای زمان‌های تعریف شده، نگه‌داشته شدند. در پایان مدت نگهداری (۱، ۳ و ۷ روز)، محلول کشت، خارج شد و $100 \mu\text{L}$ از محلول MTT (سیگماآلد ریچ) با غلظت 5 mg.ml^{-1} در محلول فسفات بافر شده نمک‌دار (PBS)^۴، به محلول کشت

^۱ Differential Thermal Analysis

^۲ Thermogravimetric Analysis

^۳ Bioactive Glass (BG)

^۴ Phosphate Buffered Saline (PBS)

۲-۵-۳- تحقیقات ضدباکتریایی

تأثیر حضور همزمان مس و منیزیم، روی فعالیت ضد باکتریایی شیشه‌های زیست‌فعال، در برابر باکتری MRSA، به روش از پیش توضیح داده شده، مورد بررسی قرار گرفت [۴۸]. ابتدا، باکتری‌های MRSA کشت شده در مایع کشت Lysogenybroth (LB)، برای رسیدن به غلظت حداکثر $10^8 \times 0.5 \text{ mL}^{-1}$ تا $10^8 \times 2 \text{ mL}^{-1}$ رقیق شدند [۴۸]. سپس، 0.9 mL محلول (LB)، به درون لوله‌های 1.5 mL Eppendorf (۱/۵) ضدعفونی شده، منتقل و برای یک دقیقه تکان داده شد. در ادامه، سوسپانسیون^{۱۰} باکتری (0.1 mL) به درون لوله‌ها، اضافه و سپس به مدت یک ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس در انکوباتور نگهداری شد. پس از به غلظت رساندن این سوسپانسیون‌ها ($20 \mu\text{L}$) به درون ظروف لوله‌دار حاوی LB منتقل شدند و در طول شب، در تاریکی و دمای ۳۷ درجه سلسیوس نگهداری شدند. در نهایت، واحد نهایی تشکیل کلونی در هر میلی‌لیتر (CFU/mL)، شمارش شد و با توجه به رابطه زیر، درصد ضدباکتریایی محاسبه شد [۴۸، ۴۹].

$$\text{درصد ضد-باکتریایی} = 1 - \frac{(\text{تعداد باکتری‌ها زنده مانده})}{\text{تعداد کل باکتری‌ها}}$$

۲-۵-۴- آنالیز آماری

آنالیز آماری با استفاده از بسته‌ی نرم‌افزاری GraphPad Prism (V. 3.0, GraphPad Prism, USA) انجام گرفت. آنالیزهای سلولی و عنصری، روی سه نمونه از هر گروه، بررسی شد. آمار توصیفی، با استفاده از انحراف معیار و مقادیر متناظر P در $P < 0.05^*$ ، بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیزهای حرارتی

گرمانگارهای DTA و TGA حاصل از نمونه‌های شیشه زیست‌فعال که حاوی کمترین و بیشترین مقدار منیزیم هستند، به ترتیب، در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است. باید توجه داشت که کاهش وزن نمونه‌ها، طی مراحل سه‌گانه‌ای اتفاق افتاده است؛ این مراحل را می‌توان، به ترتیب، به تبخیر

اضافه شد. بعد از چهار ساعت نگهداری در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، محلول کشت، به وسیله پیت^۱ خارج شد و دی‌متیل سولفکساید (DMSO، سیگما) برای انحلال بلورهای فورمازان^۲ به آن اضافه شد. در نهایت، توسط دستگاه ریزصفحه خوان (EL 312e Biokinetics reader, Biotek Instruments) با طول موج ۵۷۰ نانومتر، چگالی نوری^۳ (OD)، محلول‌ها ضبط شد. همچنین سلول‌ها در عدم حضور شیشه زیست‌فعال به‌عنوان نمونه کنترل، کشت شدند.

۲-۵-۲- فعالیت آلكالاین فسفاتاز (ALP)

فعالیت ALP یکی از الگوهای فنوتیپیک^۴ برای تفکیک و تکثیر سلول‌های استخوانی است که بر اساس روش لاوری^۵ و همکاران، با استفاده از پی-نیتروفنیل^۶ فسفات اندازه‌گیری شد [۴۵]. بر این اساس، ALP سلولی، با ارزیابی تغییر پی-نیتروفنیل فسفات به پی-نیتروفنول^۷، اندازه‌گیری شد [۴۶]. فعالیت آنزیم هر نمونه با جذب اندازه‌گیری شده در ۴۱۰ نانومتر و مقدار پی-نیتروفنیل آزاد شده، ارزیابی شده است [۴۷]. این فرآیند، با توجه به راهنمایی‌های شرکت سازنده، انجام گرفت (BioCat, Heidelberg, Germany). ابتدا، سلول‌ها شمارش شدند و درون ظرف ۲۴ تایی با چگالی $1 \times 10^4 \text{ Cells.cm}^{-2}$ قرار گرفتند و به همراه شیشه‌های زیست‌فعال، در فضایی مرطوب حاوی ۵ درصد CO_2 با دمای ۳۷ درجه سلسیوس، کشت شدند. بعد از ۱، ۳ و ۷ روز، مایع شناور روی آن‌ها با دقت فراوان خارج شد و لایه‌ی سلول‌ها، به‌طور آهسته، با محلول PBS شسته شد. در ادامه، یک میلی‌لیتر تریس بافر^۸ به آن، اضافه شد و تا زمان همگن شدن کامل، هم-زده شد. $20 \mu\text{L}$ از سطح برداشته‌شده از محلول، در محلول پی-نیتروفنیل فسفات^۹ (Sigma، 16 mmol.L^{-1} ، 1 mL) مخلوط شد و در دمای ۳۰ درجه سلسیوس برای ۵ دقیقه نگهداری شد. نمونه‌های کنترل نیز، به‌طور مشابه، به‌صورت بالا، آماده شد.

¹ Pipette

² Formazan

³ Optical Density

⁴ Phenotypic Markers

⁵ Lawry

⁶ p-nitrophenyl

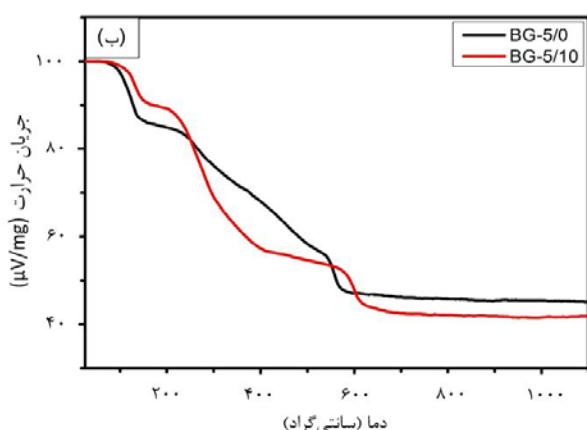
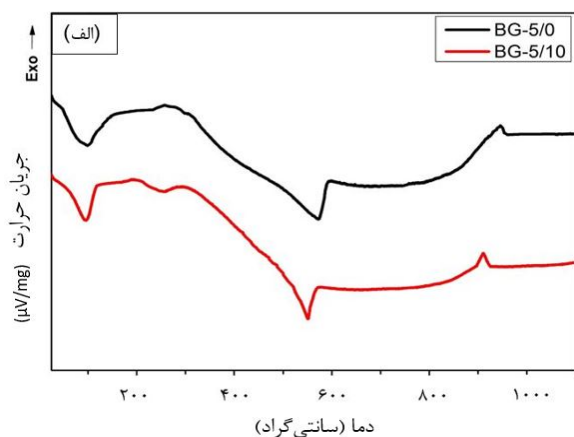
⁷ p-nitrophenol

⁸ Tris Buffer

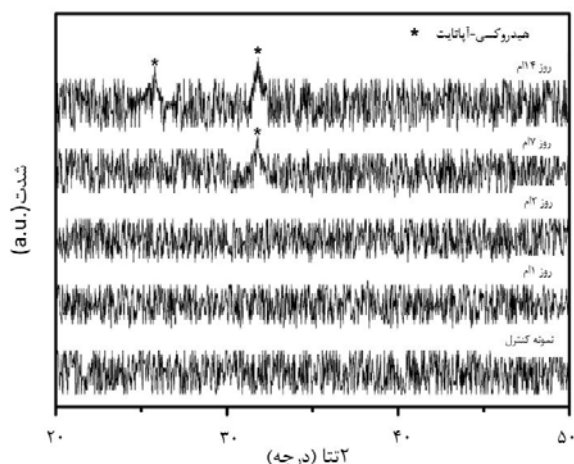
⁹ p-nitrophenyl Phosphate

¹⁰ Suspension

افزایش تدریجی در شدت پیک صفحه‌ی (۲۱۱) نیز، از روز هفتم تا چهاردهم مشاهده شد. بر این اساس، نتایج XRD ثابت کرد که شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، قادر به تشکیل هیدروکسی آپاتیت برون‌تنی است.



شکل ۱. گرمانگارهای (الف) DTA و (ب) TGA شیشه‌های زیست-فعال BG-5/0 و BG-5/10 (1100 ± 5 - 30 درجه سلسیوس)



شکل ۲. الگوهای XRD شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5 قبل و بعد از ۱، ۳، ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF

آب، تراکم سیلانول‌ها و حذف شدن نیترات‌ها نسبت داد. اولین پیک گرماگیر DTA، در حدود 140 درجه سلسیوس، نشان-دهنده‌ی تبخیر آب شیشه‌های زیست‌فعال است. درحالی‌که، تراکم سیلانول‌ها و حذف شدن نیترات‌ها، در بازه‌ی 220 و 600 درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد [۱۷، ۳۷ و ۵۰]. زمانی که نیترات‌ها، به‌طور کامل (در دمای بالاتر از 600 درجه سلسیوس)، حذف می‌شوند، گرمانگارهای TGA، بین 43 تا 48 درصد قرار می‌گیرند و هیچ‌گونه تغییر بیشتری نشان نمی‌دهند. پیک‌های تبلور (گرماده) شیشه‌های زیست‌فعال BG-5/0 و BG-5/10، به ترتیب در حدود 950 و 900 درجه سلسیوس، نمایان می‌شوند. با مقایسه منحنی‌های TGA نمونه با و بدون منیزیم، می‌توان گفت که حضور منیزیم، باعث تغییرات در شیب منحنی می‌شود. نرخ تبخیر در منحنی نمونه BG-5/0، در ابتدا، بیشتر از منحنی نمونه BG-5/10 است. در نهایت، می‌توان گفت حضور منیزیم، باعث به تعویق افتادن فرآیند پایدارسازی شیشه‌ی زیست‌فعال می‌شود. علت این تعویق و افزایش دمای پایدارسازی شیشه زیست‌فعال، شعاع یونی کوچکتر منیزیم نسبت به کلسیم است که موجب تراکم بیشتر ساختار شیشه‌ی زیست‌فعال و مانع از خروج سریع آب و نیترات‌ها می‌شود. با توجه به نتایج آنالیزهای DTA/TGA، دمای 700 درجه سلسیوس، به‌عنوان دمای مناسب برای پایدارسازی شیشه‌های زیست‌فعال حاوی منیزیم و مس انتخاب شد.

۳-۲- تجزیه و تحلیل فاز

الگوهای XRD شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5 با زمان-های مختلف غوطه‌وری در محلول SBF، در شکل ۲ نشان داده شده‌است. ویژگی ساختار آمورف شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، قبل از غوطه‌ور شدن، توسط XRD، تأیید شد. بعد از غوطه‌وری در ۱ و ۳ روز، سطح شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، آمورف به نظر می‌رسید و طبیعت شیشه‌ای آن، با عدم رؤیت هیچ پیکی در XRD، تأیید شد. بر اساس کارت‌های استاندارد (JCPDS 09-432؛ HA)، پیک‌های مشخصه‌ی پراش در مقادیر 2θ برابر با 25.8° و 31.8° ، به ترتیب، مؤید صفحات اتمی (۲۰۰) و (۲۱۱) در شبکه HA است [۵۱]. پس از ۷ روز غوطه‌وری، پیکی در حال نمایان شدن در 31.8° درجه (شکل ۲) و ۷ روز بعد، پیک دیگری در 25.8° درجه، شناسایی شد و

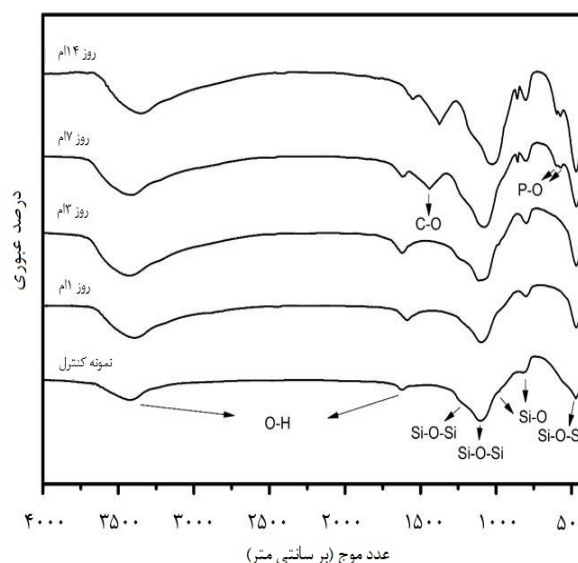
۳-۳- گروه‌های ساختاری

600 cm^{-1} ، به HA بلورین نسبت داده شد [۵۵]. بنابراین، طیف FTIR، با آشکارسازی ماهیت بلورین ماده‌ی تازه تشکیل شده روی سطح شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، با الگوهای XRD، مطابقت می‌کند.

۳-۴- شیمی یونی^۱ محلول SBF

شکل ۴ (الف) تا (ه)، تغییرات غلظت Cu، P، Si، Ca و Mg را در محلول SBF، برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول SBF، نشان می‌دهد. بر این اساس، در طول ۳ روز اول غوطه‌وری، غلظت Ca در شیشه‌های زیست‌فعال BG-5/0، BG-5/1، BG-5/3، BG-5/8 و BG-5/10، از میزان 100 mg/L ، به ترتیب، به مقادیر $305/9$ ، $299/7$ ، $290/1$ ، $279/3$ و $287/4\text{ mg/L}$ افزایش یافت؛ این مقادیر، به تدریج، در روزهای بعد، کاهش یافت و در روز هفتم غوطه‌وری، برای شیشه‌های زیست‌فعال BG-5/0، BG-5/1، BG-5/3 و BG-5/5، به ترتیب، به مقادیر $191/3$ ، $188/1$ ، $185/3$ و $180/7\text{ mg/L}$ رسید؛ در حالی‌که شیشه‌های زیست‌فعال BG-5/8 و BG-5/10، دارای روندی متفاوت بودند و به ترتیب، به $154/4$ و $159/8\text{ mg/L}$ رسیدند. روند تغییرات غلظت یون کلسیم، تا روز تشکیل هیدروکسی آپاتیت، افزایشی بود و پس از تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت، افت ناگهانی غلظت یون کلسیم، اتفاق افتاد. علت این تغییرات غلظت یون کلسیم را می‌توان بر اساس سازوکاری که قبل‌تر پیشنهاد شده بود، تشریح کرد [۵۶]؛ بدین‌صورت که وقوع انحلال یون‌های کلسیم BG در محلول SBF و سپس رسوب یون‌های Ca از محلول SBF بر سطح BG در طی تبلور HA، موجب کاهش ناگهانی غلظت یون کلسیم می‌شود. این فرضیه، با نتایج XRD و FTIR شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5 که بعد از روز اول غوطه‌وری، هیچ پیک HA نشان نداد و برای مدت زمان‌های طولانی‌تر تا روز هفتم غوطه‌وری نیز، هیچ تغییری در نتایج XRD و FTIR مشاهده نشد، تأیید شد. علاوه بر این، BG با مقادیر بالای Mg، مانند BG-5/8 و BG-10/5، غلظت کلسیم بیشتری نسبت به سایر شیشه‌های سنتز شده که دارای مقادیر Mg پایین‌تر بودند، نشان دادند (شکل ۴-الف). (شکل ۴-ب)، حلالیت ضعیف Si را که در حضور مقادیر Mg بیشتر، کاهش می‌یابد، نشان می‌دهد.

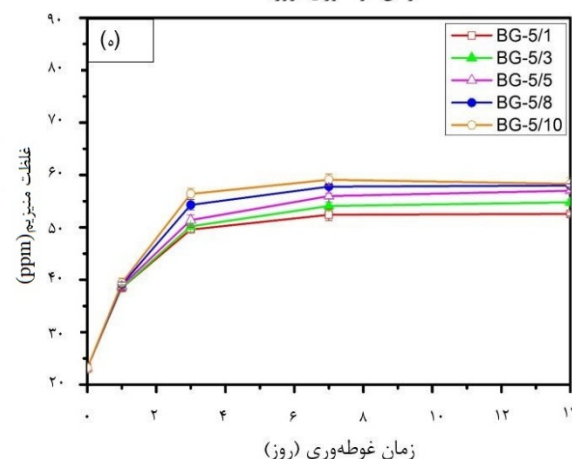
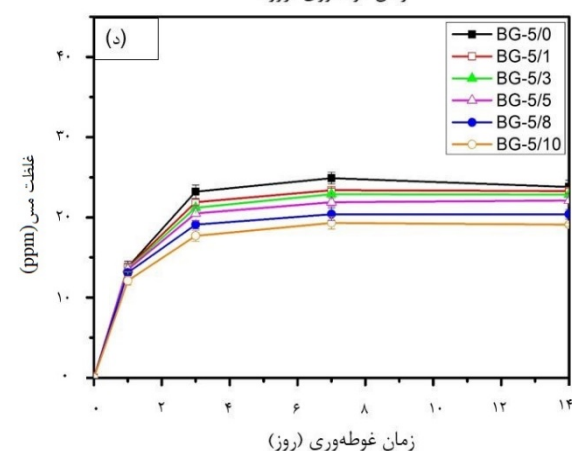
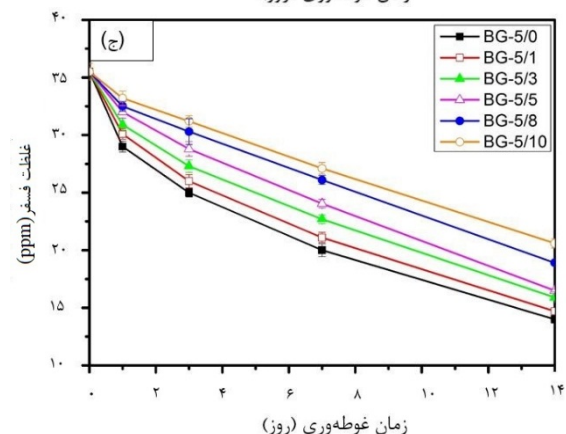
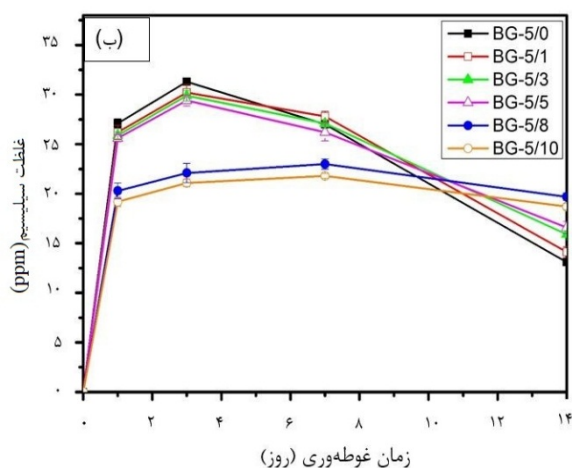
شکل ۳، طیف FTIR شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5 را قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. BG-5/5، قبل از غوطه‌وری، فقط نشانه‌هایی از شبکه سیلیسی روی طیف FTIR خود، به دلیل حضور SiO_2 به‌عنوان جزء اصلی‌اش، نشان داد. در شکل ۳، باندهای مادون‌قرمز اصلی، در 470 ، 790 ، 922 ، 1066 و 1250 cm^{-1} نشان داده شده است که نشان‌دهنده‌ی شبکه سیلیسی است و به ترتیب، به خمش Si-O-CMSi، کشش متقارن اتم‌های اکسیژن مرتبط در Si-O در میان فضاهای چهاروجهی، باند کششی اتم‌های اکسیژن غیر مرتبط Si-O و باندهای متقارن و نامتقارن Si-O-Si نسبت داده می‌شود [۵۲]. نوارهای مادون‌قرمز 169 cm^{-1} (PO_4^{3-}) و گروه هیدروکسیل (3500 cm^{-1}) و نیز در شکل ۳ نشان داده شده است [۵۳].



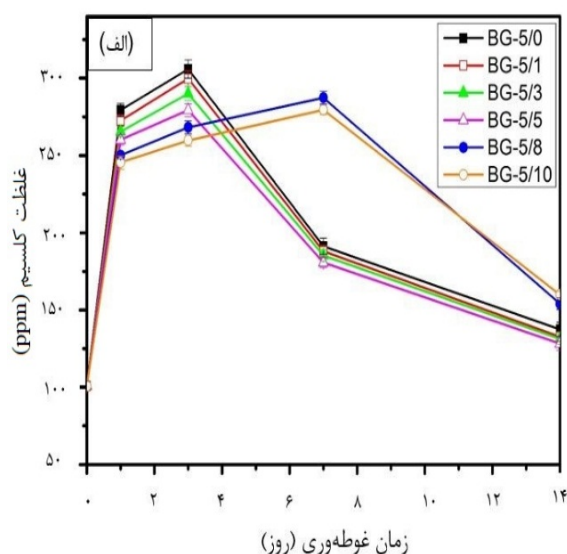
شکل ۳. طیف FTIR شیشه زیست‌فعال BG-5/5 قبل و بعد از ۱، ۳، ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری

نتیجه‌ی غوطه‌وری طولانی شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، چند پیک FTIR جدید بود که تشکیل HA را بر روی سطحش تأیید می‌کرد [۵۴]. پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF، ظهور دو قله FTIR در حدود 1455 و 870 cm^{-1} ، به کشش C-O کربنات‌های جایگزین فسفات در شبکه HA منسوب شد. همچنین، نوارهای جذب P-O، به صورت دو پیک شناسایی شده با شدت‌های افزایشی در 570 و

¹ Ion Chemistry



باتوجه به نتایج، شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/10، کمترین غلظت Si را نشان می‌دهد. در واقع، یون Mg^{2+} با شعاع یونی کوچکتر (۷۲ pm) نسبت به Ca^{2+} (۹۹ pm) و قدرت میدانی بالاتر، ساختار BG را تشکیل می‌دهد؛ این امر، مانع از نفوذ آسان SBF در داخل ساختار BG، قطع تبادل یون Si و غلظت کمتر یون سیلیسیم در نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر منیزیم می‌شود. با توجه به شکل ۴- (الف و ب)، آزادسازی سریع یون‌های Ca و Si از BG و تشکیل HA، می‌تواند به‌عنوان عامل اصلی در اتصال سریع شیشه‌ها به بافت‌های استخوانی در نظر گرفته شود [۵۷]. تغییرات غلظت فسفر در حین غوطه‌وری (شکل ۴-ج)، نشان داد که افزایش مقدار Mg در BG، می‌تواند میزان رسوب‌دهی HA را کاهش دهد. شکل ۴- (د)، نشان می‌دهد که افزایش مقدار Mg، از ۱ تا ۱۰ درصد مولی در شیشه‌های زیست‌فعال 58S حاوی مس، باعث آزادشدن یون‌های Cu می‌شود. این آزادشدن آهسته‌ی یون‌ها را می‌توان به‌عنوان نشانه‌ی دیگری برای بست‌های محکم شبکه، به علت قدرت میدانی بالاتر یون Mg^{2+} در مقایسه با Ca^{2+} ، در نظر گرفت. شکل ۴- (د و ه)، نشان می‌دهد که در مراحل اولیه غوطه‌وری، غلظت‌های Mg^{2+} و Cu^{2+} تا حدود روز سوم افزایش می‌یابد؛ سپس، در روز هفتم، به مقدار ثابتی می‌رسد و پس از آن نیز ثابت باقی می‌ماند. این کاهش میزان انحلال یون‌های Mg^{2+} و Cu^{2+} ناشی از تشکیل لایه‌های پوشیده شده با HA غنی از سیلیس بر سطوح BG است.

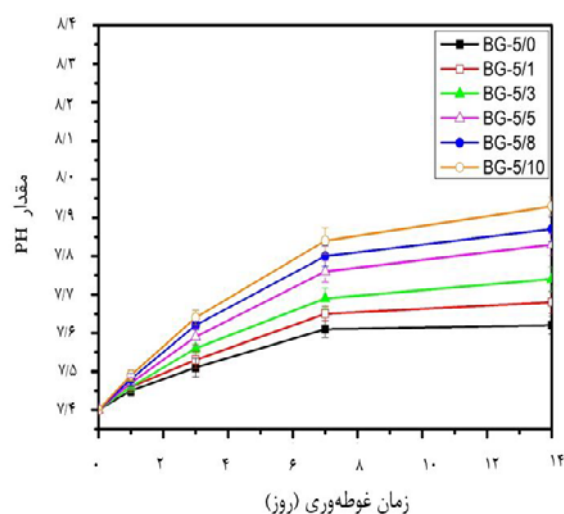
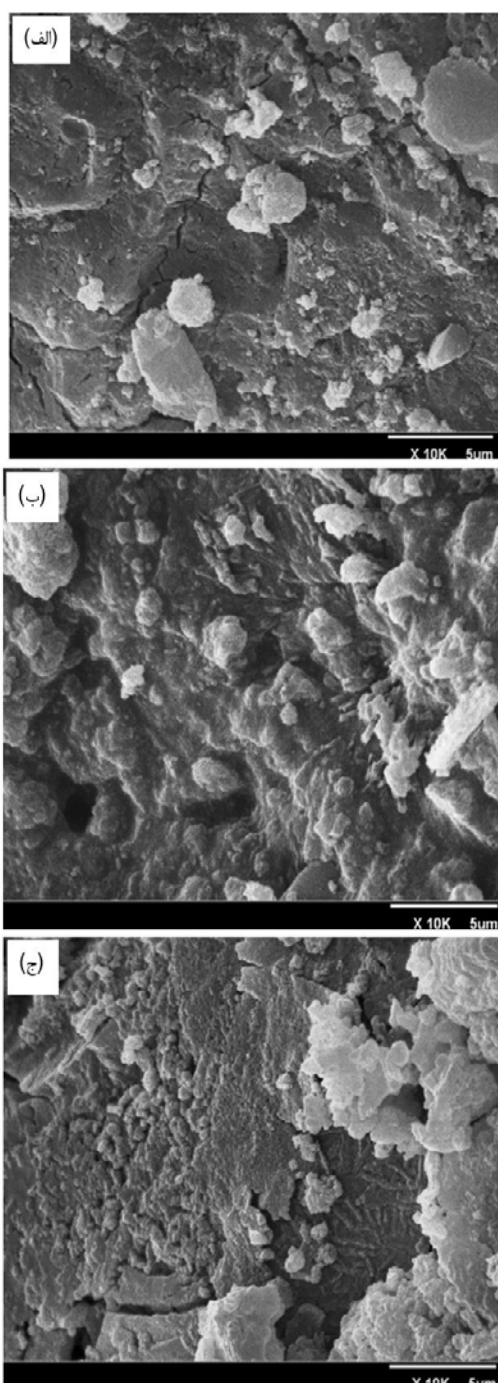


شکل ۴: غلظت یون‌های (الف) کلسیم، (ب) سیلیسیم، (ج) فسفر، (د) مس و (ه) منیزیم در محلول SBF در حین غوطه‌وری

۳-۵- اندازه گیری pH

آپاتایت پوشیده می شود. شکل ۶- (و)، بزرگنمایی بالایی از نانوذرات HA تشکیل شده روی سطح شیشه‌ی BG-5/5 پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد. این مورفولوژی کرم‌مانند هیدروکسی‌آپاتایت روی سطح شیشه‌ی زیست‌فعال MgO-CaO-SiO_2 نیز توسط چن^۱ و همکاران [۵۸]، گزارش شده بود. با توجه به مشاهدات SEM، تشکیل HA روی سطح شیشه‌ی زیست‌فعال طی غوطه‌وری در محلول SBF، با نتایج FTIR و XRD، تناسب خوبی دارد.

مقادیر pH محلول SBF، در شکل ۵، نمایش داده شده است. تبادل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cu^{2+} و H^+ ، با مصرف پروتئین محلول SBF و نیز غلظت Mg^{2+} ، منجر به افزایش pH در زمان غوطه‌وری می‌شود. این افزایش pH، به علت کاهش غلظت Ca^{2+} ناشی از تشکیل HA، به تدریج کاهش می‌یابد [۵۲]. علاوه بر این، مقادیر pH در BG حاوی مقدار Mg بالاتر مانند BG-5/10 و BG-5/8، بیشتر از دیگر BG با مقدار Mg کمتر مانند BG-5/1، BG-5/3 و BG-5/5 است (شکل ۵).

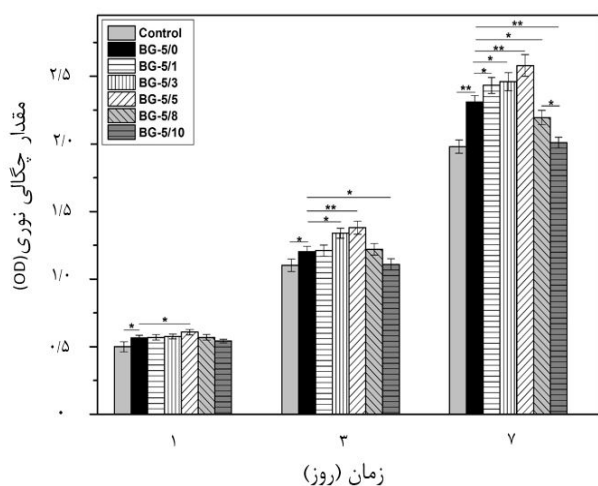


شکل ۵. مقادیر مختلف pH محلول‌ها حین غوطه‌وری شیشه‌های زیست‌فعال مختلف

۳-۶- ریزساختار سطح

ویژگی‌های مختلف شیشه‌های زیست‌فعال را می‌توان با بررسی تغییرات مورفولوژی سطوح، ارزیابی کرد [۱۱]. شکل ۶ (الف-و)، تصاویر SEM شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5 را قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF، نمایش می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، قبل از غوطه‌وری در SBF (شکل ۶- (الف))، هیچ ذره‌ی HA وجود ندارد و طی دو روز بعد نیز، تغییرات مورفولوژیکی پرمعنایی، به جز بعضی از بخش‌های هسته‌ای HA، مشاهده نمی‌شود. در روز هفتم غوطه‌وری، سطح شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، تا حدی توسط HA تشکیل شده برون-تنی، پوشش داده می‌شود (شکل ۶- (د)). با افزایش روزها و تکمیل لایه‌ی HA (شکل ۶- (ه))، سطح شیشه‌ی زیست‌فعال BG-5/5، به طور کامل، توسط لایه‌ی نانومتری از هیدروکسی-

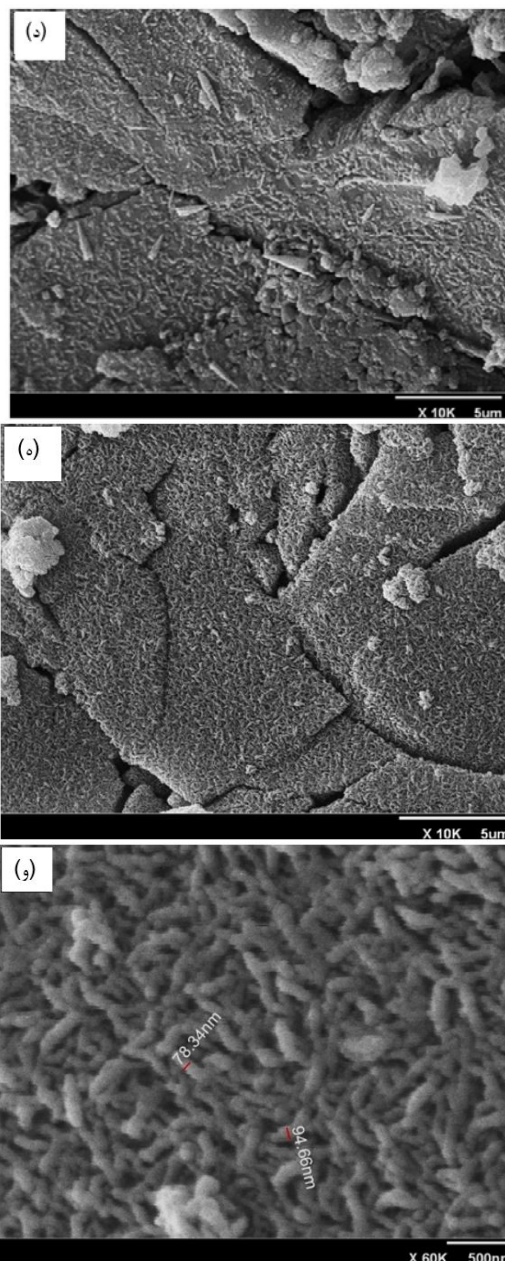
سلول‌های انکوباتور، با دیگر نمونه های BG، در مقایسه با نمونه کنترل، مشاهده نمی‌شود ($p > 0.05$). فعالیت MTT، پس از گذشت ۳ روز از کشت، در حضور یون‌های محلول در سلول‌های شیشه‌های BG-3/5 و BG-5/5، در مقایسه با نمونه کنترل ($p < 0.01$)، به طور قابل توجهی بیشتر می‌شود. در حالی- که سلول‌ها در حضور شیشه‌های زیست فعال BG-3/5 و BG-5/5، افزایش یکسانی را نشان می‌دهند (تفاوت آماری معناداری وجود نداشت ($p > 0.05$). مقادیر MTT، در طول زمان، افزایش می‌یابد و پس از ۷ روز، به بیشترین مقدار خود می‌رسد. پیش از این نیز، صبوری و همکاران [۳۷]، گزارش دادند که حضور ۵ درصد مولی منیزیم در شیشه‌ی زیست فعال 64SiO_2 -٪ 26CaO -٪ 5MgO -٪ $5\text{P}_2\text{O}_5$ (بر اساس درصد مولی)، منجر به افزایش قابل توجه تکثیر سلول‌های استئوبلاست جنین انسان (hFOB 1.19) می‌شود. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش MTT، حضور همزمان ۵ مول Cu و Mg در ترکیب شیشه‌ی زیست فعال 58S (BG-5/5)، منجر به افزایش چشمگیری در میزان تکثیر سلول‌های MC3T3-E1 نسبت به BG-5/0 می‌شود ($p^{**} < 0.01$).



شکل ۷. تکثیر رده سلولی استئوبلاست مانند (MC3T3-E1) کشت- شده روی شیشه‌های زیست فعال سنتز شده به مدت ۱، ۳ و ۷ روز ($p^{**} < 0.01$) و ($p^{*} < 0.05$)

۳-۷-۲- فعالیت سلولی

فعالیت ALP سلول‌های استئوبلاست مانند^۱ (MC3T3-E1) کشت شده روی BG ها به مدت ۱، ۳ و ۷ روز، در شکل



شکل ۶. تصاویر SEM شیشه‌ی زیست فعال BG-5/5 (الف) قبل و بعد از (ب) ۱، (ج) ۳، (د) ۷ و (ه) ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF با بزرگنمایی ۱۰K و (و) بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری با بزرگنمایی ۶۰K

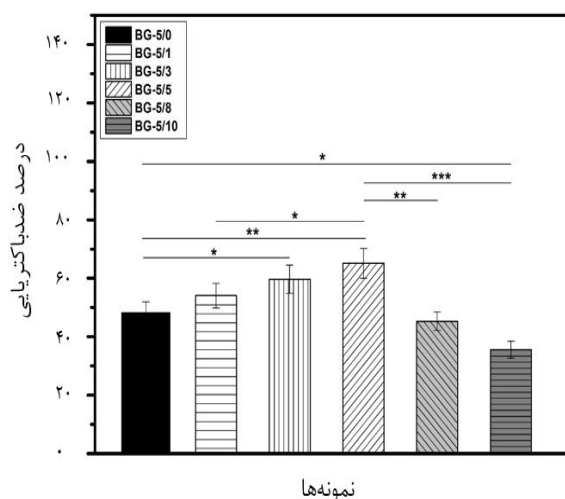
۳-۷-۱- ارزیابی زیستی برون‌تنی

۳-۷-۱-۱- تکثیر سلولی

شکل ۷، تکثیر سلول‌های استئوبلاست MC3T3-E1 را که روی شیشه‌های BG مختلف برای ۱، ۳ و ۷ روز کشت شده است، نشان می‌دهد. در روز اول کشت، نمونه‌ی شیشه‌ی BG-5/5، نسبت به نمونه‌ی کنترل و نمونه‌ی BG-0/5، افزایش معناداری را تکثیر سلول‌های استئوبلاست نشان می‌دهد ($p^{*} < 0.05$)؛ درحالی‌که هیچ تفاوت خاصی در فعالیت MTT

¹ Osteoblast-Like Cells

با افزایش مقدار منیزیم در ترکیبات BG (مانند BG-5/8 و BG-5/10)، فعالیت ضد-باکتریایی کاهش می‌یابد. سازوکار دقیق فعالیت ضد-باکتریایی شیشه‌های زیست‌فعال، هنوز در هاله‌ای از ابهام است [۵۹]. با این حال، برخی عوامل، مانند حضور یون‌هایی مثل کلسیم [۵۹]، فسفر [۵۹]، مس [۲۸، ۲۹، ۶۰]، منیزیم [۶۱] و همچنین، مقدار pH پیشنهاد شده به دلیل انتشار یون‌های قلیایی، ممکن است مؤثر باشند [۴۸، ۶۲]. براساس مطالعات ضد-باکتریایی در این کار، BG-5/3 و BG-5/5، اثرات ضد-باکتریایی بیشتری در برابر باکتری‌های MRSA نسبت به بقیه CM-BG‌های سنتز شده نشان دادند.

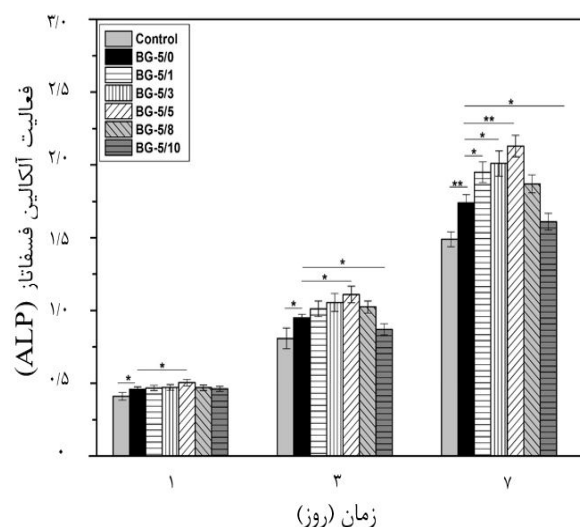


شکل ۹. درصد ضدباکتریایی شیشه‌های زیست‌فعال مختلف
($p^{***} < 0.001$) و ($p^{**} < 0.01$)، ($p^{*} < 0.05$)

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با هدف بررسی اثر افزودن Cu و Mg به ترکیب شیشه‌ی زیست‌فعال 58S و با استفاده از روش سل-ژل، شش شیشه‌ی زیست‌فعال 58S با غلظت ثابت ۵ درصد مولی مس و غلظت متغیر منیزیم (در محدوده ۰ تا ۱۰ درصد مولی) در سیستم $(x-31)CaO-5CuO-5P_2O_5-60SiO_2$ (مولی) $xMgO$ (x برابر با ۰، ۱، ۳، ۵، ۸ و ۱۰ درصد مولی)، به طور موفقیت‌آمیز سنتز شد. آزاد شدن نوارهای جذب کششی C-O و P-O در طیف FTIR، تشخیص پیک‌های مشخصه‌ی HA بلورین و تکامل مورفولوژی سطح با تشکیل HA بلورین در مقیاس نانو روی سطح شیشه‌ی زیست‌فعال 58S پس از غوطه‌وری در محلول SBF با ۵ درصد مولی CuO و ۵ درصد

۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، فعالیت ALP، به طور مداوم، تا روز هفتم، افزایش می‌یابد. در روز هفتم، فعالیت سلول‌های ALP در تماس با BG‌ها، به حداکثر مقدار خود می‌رسد که تقریباً ۴ برابر بیشتر از روز اول است. هر دسته‌ی کشت، اختلاف آماری معنی‌داری را نشان می‌دهد که با فعالیت ALP سلول‌های درمان شده با BG-5/5 نسبت به BG-5/0 اندازه‌گیری می‌شود ($p^{*} < 0.05$). جالب است که BG-5/5، بیشترین فعالیت ALP را در هر زمان کشت، دارد و با افزایش مقدار Mg از ۵ تا ۱۰ درصد مولی، کاهش فعالیت ALP، تناسب خوبی با نتایج MTT نشان می‌دهد. علاوه بر این، جایگزینی ۱۰ درصد مولی MgO به جای CaO در BG-5/10، فعالیت ALP سلول‌های MC3T3-E1 را در مقایسه با BG-5/0، به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد ($p^{*} < 0.05$).



شکل ۸. فعالیت ALP رده سلولی استئوبلاست مانند (MC3T3-E1) کشت‌شده روی شیشه‌های زیست‌فعال سنتز شده به مدت ۱، ۳ و ۷ روز ($p^{*} < 0.05$) و ($p^{**} < 0.01$)

۳-۷- مطالعات ضدباکتریایی

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، حضور همزمان Cu و Mg در شیشه‌های زیست‌فعال 58S، موجب تأثیر ضد-باکتریایی قوی در برابر باکتری MRSA می‌شود. نمونه‌های حاوی ۳ و ۵ درصد مولی MgO (BG-5/3 و BG-5/5) در سوسپانسیون باکتریایی (با غلظت ثابت ۱۰ mg/mL)، بالاترین درصد ضد-باکتریایی را نسبت به باکتری‌های MRSA، بدون هیچ تفاوت خاصی نشان می‌دهند ($p^{*} < 0.05$).

8. Ravarian, R., Moztarzadeh, F., Hashjin, M. S., "Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite", *Ceramics International*, Vol. 36, (2010), 291-297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.016>
9. Mehdikhani, M., Fathi, M. H., Mortazavi, V., Mousavi, S. B., "Preparation, characterization and bioactivity evaluation of sol-gel bioactive glass nano powder with three different compositions", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 2, (2010), 275-283. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2011.70220>
10. Moghanian, A., Firoozi, S., Tahriri, M., "Synthesis and in vitro studies of sol-gel derived lithium substituted 58S bioactive glass", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 12835-12843. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.174>
11. Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., Shao, X., Wang, C. Z., Zhang, H. M., "Effect of MgO addition on the crystallization and in vitro bioactivity of glass ceramics in the CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ system", *Ceramics International*, Vol. 38, (2012), 6677-6684. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.056>
12. Moghanian, A., Sedghi, A., Ghorbanoghli, A., Salari, E., "The effect of magnesium content on in vitro bioactivity, biological behavior and antibacterial activity of sol-gel derived 58S bioactive glass", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018), 9422-9432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.159>
13. El-Kady, M., Ali, A. F., Rizk, R. A., Ahmed, M. M., "Synthesis, characterization and microbiological response of silver doped bioactive glass nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 38, (2012), 177-188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.158>
14. Wu, C., Zhou, Y., Xu, M., Han, P., Chen, L., Chang, J., Xiao, Y., "Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity", *Biomaterials*, Vol. 34, (2013), 422-433. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.09.066>
15. Du, R. L., Chang, J., Ni, S. Y., Zhai, W. Y., Wang, J. Y., "Characterization and in vitro bioactivity of zinc-containing bioactive glass and glass-ceramics", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 20, (2006), 341-360. <https://doi.org/10.1177/0885328206054535>
16. Kilcup, N., Möncke, D., Kamitsos, E. I., Houizot, P., Célarié, F., Rouxel, T., Wondraczek, L., "Unanticipated stabilization of zinc-silicate glasses by addition of lanthanum: Implications for therapeutic inorganic ion delivery systems", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 429, (2015), 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.028>
17. Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., Hu, J. H., "Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics", *Ceramics International*, Vol. 37, (2011), 1637-1644. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.01.043>
18. Hoppe, A., Sarker, B., Detsch, R., Hild, N., Mohn, D., Starkb, W. J., Boccaccinia, A. R., "In vitro reactivity of Sr-containing bioactive glass (type 1393) nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 387, (2014), 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.010>
19. Baina, F., Novajraa, G., Miguez-Pachecob, V., Boccaccinib, R., Vitale-Brovaronea, C., "Bioactive glasses: Special applications outside the skeletal system", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 432, (2016), 15-30. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.015>
20. Maguire, M. E., Cowan, J. A., "Magnesium chemistry and biochemistry", *Biomaterials*, Vol. 15, (2002), 203-210. <https://doi.org/10.1023/A:1016058229972>
21. Viering, M., de Baaij, J. H. F., Walsh, S. B., Kleta, R., "Genetic causes of hypomagnesemia, a clinical overview", *Pediatr Nephrol*, Vol. 32, (2017), 1123-1135. <https://doi.org/10.1007/s00467-016-3416-3>
22. Castiglioni, S., Cazzaniga, A., Alibisetti, W., Maier, J. A. M., "Magnesium and osteoporosis: Current state of knowledge and future research directions", *Nutrients*, Vol. 5, (2013), 3022-3033. <https://doi.org/10.3390/nu5083022>
23. Belluci, M., Schoenmaker, T., Rossa-Junior, C., "Magnesium deficiency results in an increased formation of osteoclasts", *The*

مولی MgO را (BG-5/5) تأیید شد. نتایج زیستی مطالعات برون تنی با سلولهای MC3T3-E1 نشان داد که BG-5/5، غیر-سمی است و به طور قابل توجهی تکثیر سلولی و فعالیت آلکالین فسفاتاز سلولهای MC3T3-E1 را افزایش می دهد. همچنین، BG-5/5، دارای بالاترین بازده ضد-باکتریایی در برابر باکتریهای MRSA در میان تمامی شیشه های زیست فعال 58S طراحی شده ی حاوی Cu/Mg در این پژوهش است؛ بنابراین، BG-5/5، به عنوان گزینه ی جدیدی با ویژگی های چند منظوره مناسب برای مهندسی بافت استخوان، معرفی می شود. یافته های حاصل از این پژوهش، مقدمه ای برای آغاز تحقیقات روی خواص درون تنی این شیشه های زیست فعال حاوی مس و منیزیم است.

۵- سپاسگزاری

بدینوسیله از سرکار خانم مهندس مهزاد حاجی مهدی تاجر که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، صمیمانه تشکر می نمایم.

مراجع

1. Dickson, G., Buchanan, F., Marsh, D., Harkin-Jones, E., Little, U., McCaigue, M., "Orthopaedic tissue engineering and bone regeneration", *Technology and Health Care*, Vol. 15, (2007), 57-67. <https://doi.org/10.3233/THC-2007-15106>
2. Sharma, B., Varghese, S., "Progress in orthopedic biomaterials and drug delivery", *Drug Delivery and Translational Research*, Vol. 6, (2016), 75-76. <https://doi.org/10.1007/s13346-016-0288-9>
3. Kokubo, T., Bioceramics and their clinical applications, Elsevier Book, (2008). Available at: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=RfSiAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=T.+Kokubo,+%22Bioceramics+and+their+clinical+applications%22.+Elsevier+Book,+%282008%29&ots=2qMIuXXxxh&sig=mfxSspl-McJE3GvJf1c11yuQrks>
4. Mozafari, M., Karbasi, S., Monshi, A., "Physical and mechanical properties of a poly-3-hydroxybutyrate-coated nanocrystalline Bioglass 45S5 scaffold for bone tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 2, (2008), 87-96. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2010.70145>
5. Łączka, M., Cholewa-Kowalska, K., Osyczka, A. M., "Bioactivity and osteoinductivity of glasses and glassceramics and their material determinants", *Ceramics International*, Vol. 42, (2016), 14313-14325. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.077>
6. Hench, L. L., "The story of Bioglass®", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 17, (2006), 967-978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
7. Sohrabi, M., Hesarak, S., Kazemzadeh, A., Alizadeh, M., "The influence of sol-gel processing method on physical properties and acellular in vitro reactivity of bioactive glasses based on CaO-SiO₂-P₂O₅: Acidic catalysed single step process versus acid-base two step quick-gelling method", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 2, (2020), 31-36. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2011.70221>

- in vitro characterization", *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, Vol. 83, (2007), 546-553. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30827>
40. Namba, R. S., Inacio, M. C. S., Paxton, E. W., "Risk factors associated with deep surgical site infections after primary total knee arthroplasty: an analysis of 56,216 knees", *The Journal of Bone & Joint Surgery*, Vol. 95, (2013), 775-782. <https://doi.org/10.2106/JBJS.L.00211>
 41. Yuan, K., Chan, Y., Kung, K., Lee, T., "Comparison of osseointegration on various implant surfaces after bacterial contamination and cleaning: A rabbit study", *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, Vol. 29, (2014), 32-40. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&profile=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=08822786&AN=93923200&h=nPWjzUDarXRc1r4xj2lbdZ%2BNH3XEQkCbkc9jMVRTGZWWhHu4Z6mPuVh2Z7DRzHyyWkZe0UhVliwN6Q1eYmILmQ%3D%3D&cr=c>
 42. Kolmas, J., Groszyk, E., Kwiatkowska-Różycka, D., "Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties", *BioMed Research International*, Vol. 2014, (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/178123>
 43. Campoccia, D., Montanaro, L., Arciola, C. R., "A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces", *Biomaterials*, Vol. 34, (2013), 8533-8554. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.089>
 44. Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T., "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 24, (1990), 721-734. <https://doi.org/10.1002/jbm.820240607>
 45. Elgendy, M., Norman, M. E., Keaton, A. R., Laurencin, C. T., "Osteoblast-like cell (MC3T3-E1) proliferation on bioerodible polymers: An approach towards the development of a bone-bioerodible polymer composite material", *Biomaterials*, Vol. 14, (1993), 263-269. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90116-J](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90116-J)
 46. Gotoh, Y., Hiraiwa, K., Nagayama, M., "In vitro mineralization of osteoblastic cells derived from human bone", *Bone and Mineral*, Vol. 8, (1990), 239-250. [https://doi.org/10.1016/0169-6009\(90\)90109-S](https://doi.org/10.1016/0169-6009(90)90109-S)
 47. Yellowley, E., Jacobs, C. R., Donahue, H. J., "Functional gap junctions between osteocytic and osteoblastic cells", *Journal of Bone and Mineral Research*, Vol. 15, (2000), 209-217. <https://doi.org/10.1359/jbmr.2000.15.2.209>
 48. Hu, S., Chang, J., Liu, M., Ning, C., "Study on antibacterial effect of 45S5 Bioglass®", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 20, (2009), 281-286. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3564-5>
 49. Hu, S., Ning, C., Zhou, Y., Chen, L., Lin, K., Chang, J., "Antibacterial activity of silicate bioceramics", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 26, (2011), 226-230. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0202-8>
 50. Siqueira, R. L., Peitl, O., Zanotto, E. D., "Gel-derived SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ bioactive powders: synthesis and in vitro bioactivity", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 31, (2011), 983-991. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.02.018>
 51. Xiao, D., Tan, Z., Fu, Y., Duan, K., Zheng, X., Lu, X., "Hydrothermal synthesis of hollow hydroxyapatite microspheres with nano-structured surface assisted by inositol hexakisphosphate", *Ceramics International*, Vol. 40, (2014), 10183-10188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.057>
 52. Mozafari, M., Moztarzadeh, F., Tahriri, M., "Investigation of the physico-chemical reactivity of a mesoporous bioactive SiO₂-CaO-P₂O₅ glass in simulated body fluid", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, (2010), 1470-1478. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.040>
 53. Kamalian, R., Yazdanpanah, A., Moztarzadeh, F., Ravarian, R., Moztarzadeh, Z., Tahmasbi, M., Mozafari, M., "Synthesis and characterization of bioactive glass/forsterite nanocomposites for bone implants", *Ceramics*, Vol. 56, (2012), 331-340. Corpus ID: 45218459. https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2012/Kamalian_CS_2012_0000.pdf
 54. Vyas, V. K., Kumar, A. S., Prasad, S., Singh, S. P., Pyare, R., "Bioactivity and mechanical behaviour of cobalt oxide-doped *Journal of Nutritional Biochemistry*, Vol. 24, (2013), 1488-1498. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2012.12.008>
 24. Bernick, S., Hungerford, G. F., "Effect of dietary magnesium deficiency on the bones and teeth of rats", *Journal of Dental Research*, Vol. 44, (1965), 1317-1324. <https://doi.org/10.1177/00220345650440063401>
 25. Rude, R., Gruber, H. E., Wei, L. Y., Frausto, A., Mills, B. G., "Magnesium deficiency: Effect on bone and mineral metabolism in the mouse", *Calcified Tissue International*, Vol. 72, (2003), 32-41. <https://doi.org/10.1007/s00223-001-1091-1>
 26. Saghir, A., Asatourian, A., Orangi, J., Sorenson, C. M., Sheibania, N., "Functional role of inorganic trace elements in angiogenesis—Part II: Cr, Si, Zn, Cu, and S", *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, Vol. 96, (2015), 143-155. <https://doi.org/10.1016/j.critrevonc.2015.05.011>
 27. Nasulewicz, A., Mazur, A., Opolski, A., "Role of copper in tumour angiogenesis—clinical implications", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Vol. 18, (2004), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2004.02.004>
 28. Li, J., Zhai, D., Lv, F., Yu, Q., Ma, H., Yin, J., Yi, Z., Liu, M., Chang, J., Wu, C., "Preparation of copper-containing bioactive glass/eggshell membrane nanocomposites for improving angiogenesis, antibacterial activity and wound healing", *Acta Biomaterialia*, Vol. 36, (2016), 254-266. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.011>
 29. Ye, J., He, J., Wang, C., Yao, K., Gou, Z., "Copper-containing mesoporous bioactive glass coatings on orbital implants for improving drug delivery capacity and antibacterial activity", *Biotechnology Letters*, Vol. 36, (2014), 961-968. <https://doi.org/10.1007/s10529-014-1465-x>
 30. Ma, J., Chen, C. Z., Wang, D. G., Jiao, Y., Shi, J. Z., "Effect of magnesia on the degradability and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ system glasses", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 81, (2010), 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.022>
 31. Dietrich, E., Oudadesse, H., Lucas-Girot, A., Mami, M., "In vitro bioactivity of melt-derived glass 46S6 doped with magnesium", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 88, (2009), 1087-1096. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31901>
 32. Watts, S., Hill, R. G., O'donnell, M. D., Law, R. V., "Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, (2010), 517-524. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.074>
 33. Prabhu, M., Kavitha, K., Manivasakan, P., Rajendran, V., "Synthesis, characterization and biological response of magnesium-substituted nanobioactive glass particles for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 39, No. 2, (2013), 1683-1694. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.011>
 34. Erol, M., Chen, C. Z., Wang, D. G., Hu, J. H., "Synthesis, characterization, and in vitro bioactivity of sol-gel-derived Zn, Mg, and Zn-Mg Co-doped bioactive glasses", *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 33, (2010), 1066-1074. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900495>
 35. Moya, J., Tomsia, A. P., Pazo, A., Santos, C., "In vitro formation of hydroxylapatite layer in a MgO-containing glass", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 5, (1994), 529-532. <https://doi.org/10.1007/BF00124885>
 36. Salinas, A., Roman, J., Vallet-Regi, M., Oliveira, J. M., "In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the 3CaO P₂O₅-CaO SiO₂-CaO MgO 2SiO₂ system", *Biomaterials*, Vol. 21, (2000), 251-257. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00150-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00150-7)
 37. Saboori, A., Rabiee, M., Moztarzadeh, F., Sheikhi, M., Tahriri, M., Karimi, M., "Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO bioglass", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 29, (2009), 340-345. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.004>
 38. Wang, X., Li, X., Ito, A., Sogo, Y., "Synthesis and characterization of hierarchically macroporous and mesoporous CaO-MO-SiO₂-P₂O₅ (M= Mg, Zn, Sr) bioactive glass scaffolds", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, (2011), 3638-3644. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.029>
 39. Balamurugan, A., Balossier, G., Michel, J., Kannan, S., Benhayoune, H., Rebelo, A. H. S., Ferreira, J. M. F., "Sol gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ bioglass system—Preparation and

- into marginal gaps for composite restorations", *Dental Materials*, Vol. 32, (2016), 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.007>
60. Ruparelia, J. P., Chatterjee, A. K., Duttagupta, S. P., Mukherjia, S., "Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles", *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, (2008), 707-716. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.11.006>
 61. Robinson, D. A., Griffith, R. W., Shechtman, D., Evans, R. B., Conzemiua, M. G., "In vitro antibacterial properties of magnesium metal against Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, (2010), 1869-1877. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.007>
 62. Allan, I., Newman, H., Wilson, M., "Antibacterial activity of particulate Bioglass® against supra-and subgingival bacteria", *Biomaterials*, Vol. 22, (2001), 1683-1687. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00330-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00330-6)
 - bioactive glass", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 38, (2015), 957-964. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0936-6>
 55. Zhang, K., Yan, H., Bell, D. C., Stein, A., Francis, L. F., "Effects of materials parameters on mineralization and degradation of sol-gel bioactive glasses with 3D-ordered macroporous structures", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 66, (2003), 860-869. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10093>
 56. Hench, L. L., Wilson, J., An introduction to bioceramics, World scientific, (1993). <https://doi.org/10.1142/2028>
 57. Jones, J. R., "New trends in bioactive scaffolds: The importance of nanostructure", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, (2009), 1275-1281. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.003>
 58. Chen, X., Ou, J., Wei, Y., Huang, Z., Kang, Y., Yin, G., "Effect of MgO contents on the mechanical properties and biological performances of bioceramics in the MgO-CaO-SiO₂ system", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 21, (2010), 1463-1471. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4025-5>
 59. Khvostenko, D., Hilton, T. J., Ferracane, J. L., Mitchell, J. C., Kruzica, J. J., "Bioactive glass fillers reduce bacterial penetration



تأثیر تنوع روش‌های الکتروشیمیایی بر خواص ابرخازنی لایه نازک گرافن اکسید احیا شده به روش الکتروشیمیایی

مجید میرزایی، چنگیز دهقانیان *

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۲۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۳۱

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۲۲

کلیدواژه‌ها:

روش‌های الکتروشیمیایی،
گرافن،
ابرخازن،
مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی

چکیده در تحقیق حاضر، با استفاده از روش‌های ارزان و سازگار با محیط زیست، گرافن اکسید (GO)، روی فوم اکسید نیکل، رسوب‌نشانی شد. سپس، ورقه‌های نازک GO، با روش‌های مختلف الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای (CV)، کروئامپرومتری و کروئوپتانسیومتری، احیا شدند. تأثیر روش‌های مختلف رسوب‌نشانی نیز بر خصوصیات ساختاری، مورفولوژی و ابرخازنی لایه نازک ERGO، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی رامان، ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ و دشارژ (GCD)، مورد بررسی قرار گرفت. تشکیل ERGO توسط هر سه حالت، با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس، تأیید شد و تغییرات قابل ملاحظه‌ای نیز در ساختار و مورفولوژی لایه نازک ERGO، به علت حالت‌های مختلف رسوب‌نشانی، مشاهده گردید. سپس، خواص ابرخازنی لایه نازک ERGO، در الکترولیت ۱ M KOH مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که حداکثر مقدار ظرفیت خازنی برای حالت‌های ولتامتری چرخه‌ای، روش‌های کروئامپرومتری و کروئوپتانسیومتری، به ترتیب، ۱۳۸۰، ۱۲۵۹ و ۱۹۹۵ فاراد بر گرم است که به طور کامل، در توافق با نتایج سطح ویژه و امپدانس است. نتایج، نشان داد که روش جریان ثابت، بهترین روش در احیای گرافن اکسید است و بیشترین گروه‌های عاملی احیا شده و بیشترین دانسیته نواقص و چروکیدگی صفحات را به خود اختصاص می‌دهد. در نتیجه، این روش، می‌تواند جایگزین روش‌های شیمیایی، برای احیا گرافن اکسید شود و ضعف عمده روش‌های شیمیایی را که استفاده از مواد سمی در احیا است، برطرف کند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>

URL: http://www.jamt.ir/article_117878.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 35-42

Effect of Different Types of Electrochemical Methods on the Super Capacitor Properties of Thin Graphene Oxide Reduced by Electrochemical Method

Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian *

School of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2019-05-12

Revised in revised form: 2020-09-21

Accepted: 2020-10-13

Abstract

In the present study, Graphene oxide (GO) was deposited using inexpensive and environmentally-compatible methods on the nickel oxide foam. Then, GO thin films have been reduced by Cyclic Voltammetry (CV), Chronoamperometry and Chronopotentiometry modes of electrodeposition. The effects of different modes on structural, surface morphological and supercapacitive properties of ERGO thin

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده فنی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵، تلفن: -، دورنگار: -

پیام نگار: cdehghan@ut.ac.ir

Please cite this article as: Mirzaee, M., Dehghanian, Ch., "Effect of different types of electrochemical methods on the super capacitor properties of thin graphene oxide reduced by electrochemical method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 35-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>).



Keywords:
Modes of Electrodeposition,
Surface Morphology,
Super Capacitor,
Electrochemical Characterization

films have been investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, Cyclic Voltammetry, and Galvanostatic charge and discharge (GCD). Formation of ERGO by all three modes is confirmed by X-ray diffraction (XRD) patterns. A Significant change in the surface morphologies of the ERGO thin film due to different modes has been observed. The supercapacitive properties of ERGO thin films have been studied in 1 M KOH electrolyte. The maximum supercapacitance obtained for potentiodynamic, potentiostatic, and galvanostatic modes is 1380, 1259, and 1995 F/g, respectively which is completely in agreement with the special level and impedance results. The results showed that the constant current method is the best way for the electrochemical reducing of graphene oxide. In this way, most functional groups have been reduced. In addition, a high density of the defects and wrinkling of the sheets is observed. Consequently, the method can replace chemical methods for the reducing of graphene oxide and eliminate the major weakness of chemical methods that use toxic substances.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>

URL: http://www.jamt.ir/article_117878.html

۱- مقدمه

امروزه، پژوهش درخصوص الکترودهای ابرخازن، نظیر ترکیبات پایه کربنی، از قبیل کربن فعال، اروژل، زیروژل و کربن متخلخل که بر مبنای خازن لایه دوگانه تأکید دارند، افزایش یافته است. ابرخازنهای کربن-کربن، به دلیل قیمت پایین کربن فعال و قابلیت تجاری شدن آنها، فناوری کم‌هزینه به‌شمار می‌آیند. ظرفیت ویژه این ابرخازن‌ها، معمولاً در گستره ۵۰ F/g تا ۱۳۰ F/g با تعداد سیکل کاری بسیار بالا (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ سیکل) است. این ابرخازن‌ها، در الکترولیت‌های آبی و آلی نیز، می‌توانند به‌کار برده شوند و گستره پتانسیل کاری آنها، بین ۱ تا ۳ ولت است. درحال‌حاضر، تلاش بر این است که مساحت سطح الکترودهای کربنی را به‌واسطه افزایش ظرفیت و دانسیته انرژی، با ایجاد تخلخل در کربن‌های فعال، افزایش دهند که برای این منظور، از یک قالب^۱، استفاده می‌شود. روش دیگر، تولید کربن، از کاربید فلزات انتقالی است؛ برای مثال، TiC مشتق شده از کربن، دانسیته انرژی در حدود ۱۰ Wh/l با ولتاژی در گستره ۲/۷ ولت و ظرفیت ۱۲۰ F/g ارائه داده است [۱]. با این وجود، مشاهده شده است که با افزایش مساحت سطح، ظرفیت به‌طور مستقیم، افزایش نمی‌یابد؛ علت این قضیه، این است که تخلخل‌ها، بسیار کوچک هستند و یون‌های الکترولیت، نمی‌توانند وارد تخلخل‌ها شوند.

در عمده تحقیقات ابرخازنی، نانولوله‌های کربنی نیز، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این مواد، بار را روی لایه دوگانه الکتروشیمیایی، در فصل مشترک الکترودها-الکترولیت، ذخیره می‌کنند که به‌طور مستقیم، با مساحت سطح، رابطه دارد. الکترودهای ساخته‌شده از نانوساختارهای لوله‌ای، ولتاژتری

چرخه‌ای مستطیلی، از خود نشان می‌دهند [۲]. اگرچه آنها، سطح ویژه متوسطی در گستره ۱۲۰ m²/g تا ۴۰۰ m²/g دارند، اما ظرفیت ویژه آنها، از ۱۵ F/g تا ۸۰ F/g تغییر می‌کند. نانولوله‌های کربنی، به هنگام رسوب‌دهی روی سطح الکترودها، شبکه مزومتخلخلی تشکیل می‌دهند که برای ذخیره‌سازی بار، بسیار سودمند است. این مزومتخلخل‌ها، ویژگی قابل توجه آزادسازی سریع انرژی را دارند که نتیجه آن، دانسیته توان بالا، به دلیل سهولت نفوذ یون‌ها به داخل شبکه مزومتخلخل است که درنهایت، موجب کاهش مقاومت سری معادل می‌شوند.

رسانایی کم و ظرفیت پایین مواد کربنی متخلخل، باعث محدودیت کاربرد آنها در ابرخازن‌های با دانسیته توان بالا می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، ابرخازن‌های مبتنی بر نانولوله‌کربنی، عملکردهای مورد انتظار را برآورده نمی‌کنند که شاید یکی از دلایل آن، مقاومت اتصال بین الکترودها و کلکتور باشد [۱]. بنابراین، به منظور بهبود عملکرد ابرخازن‌ها، چندین مطالعه روی مورفولوژی مواد کربنی انجام شده است. گرافن، یک لایه ضخیم دوبعدی با مورفولوژی منحصربه‌فرد است که به‌عنوان الکترودها، پیشنهاد شده است. گرافن، خواص منحصربه‌فردی، از قبیل رسانایی الکتریکی بالا (۲۰۰ S/m)، مساحت سطح بالا (۲۶۰۰ m²/g) و پایداری شیمیایی دارد [۳]. ابرخازن‌های پایه گرافنی چندلایه، در الکترولیت آبی اسیدسولفوریک، دارای ظرفیت ۲۰۵ F/g، ولتاژ کاری ۱ V، دانسیته انرژی ۲۸/۵ Wh/kg و دانسیته توان ۱۰ Kw/kg هستند. در مطالعه‌ای دیگر، گرافن، در الکترولیت مایع‌های یونی، ولتاژ کاری ۴ V و دانسیته انرژی ۸۵/۶ Wh/kg را نشان داد. سنتر گرافن، از طریق روش بالا به پایین و نیز پایین به بالا، امکان‌پذیر است. روش پایین به بالا، شامل سنتز مواد، از منابع کربنی متفاوت است [۴]. ازهمین‌رو، مطالعات مختلف، خواص و کاربردهای

¹ Template

می‌شود. بنابراین، در این مطالعه، گرافن اکسید، با روش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، ولتاژ و جریان ثابت، احیا می‌شود و کاربرد ابرخازنی آن‌ها، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

گرافن اکسید مورد استفاده در این مطالعه، به صورت پودری و از محصولات سیگما-آلدریچ^۳ با خلوص بالا بود. فوم نیکل مورد استفاده، از محصولات سیگما-آلدریچ بود که پیش از پوشش‌دهی، برای تشکیل اکسید نیکل در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، به کار رفت. گرافن اکسید، به وسیله اولتراسونیک، در محلول بافر فسفاتی^۴ با غلظت ۰/۰۶۷ M، پخش شد و pH نیز، در حد ۹/۱۸، جهت ایجاد گرافن اکسید با غلظت ۱ mg/ml، تنظیم شد. جهت احیا الکتروشیمیایی گرافن-اکسید، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروئوپرومتری و کروئوپتانسیومتری، استفاده شد. در سه روش ارائه شده، پژوهش‌های بسیار محدودی در لایه نشانی گرافن اکسید انجام شده است و هدف مقاله حاضر، این است که بهترین روش احیا را انتخاب کند.

سیستم ولتامتری چرخه‌ای موجود، سه الکترودی بود؛ الکتروود کاری، فوم اکسید نیکل، الکتروود کمکی و مرجع نیز، به ترتیب، الکتروود پلاتین و الکتروود اشباع کالومل (SCE) بودند. تعداد سیکل‌های اعمالی، ده سیکل، سرعت روبش ۵۰ mV/s و پتانسیل نیز، در گستره ۱/۵- تا ۰ V بود. احیا گرافن اکسید، با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸، انجام گرفت.

با تک‌مرحله‌ای بودن روش ولتامتری چرخه‌ای، مصرف گرافن اکسید برای رسوب‌نشانی گرافن اکسید و احیا آن، بسیار بالا خواهد بود و در نتیجه، هزینه‌ها، افزایش خواهد یافت. برای رفع این مشکل، ابتدا گرافن اکسید، با روش قطره‌چکانی، روی سطح پوشش داده شد؛ سپس، با روش پتانسیل ثابت، گرافن اکسید، احیا گردید. برای این منظور، ۲۰ μ L سوسپانسیون گرافن اکسید، روی فوم اکسید نیکل چکانده و به روش پوشش‌دهی چرخشی^۵، با سرعت ۳۰۰۰ rpm طی زمان ۳۰۰ S، پوشش‌دهی شد و خشک کردن آن نیز، به مدت یک

متفاوتی را برای آماده‌سازی گرافن مطرح ساختند. شاید مهم‌ترین روش سنتز گزارش‌شده، روش هامر^۱ باشد. هامر و آفمن^۲، گرافیت را با استفاده از مخلوط اسیدسولفوریک غلیظ، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم، به اکسیدگرافیت تبدیل کردند [۵]. با این روش، می‌توان مقدار قابل‌توجهی گرافن، تولید کرد. همچنین، با کنترل مقدار GO، خواص الکتریکی محصول نهایی، تغییر کرد [۶]. احیا شیمیایی گرافن اکسید، با حذف گروه‌های عاملی، به کمک عواملی مانند هیدروکوئینین، NaBH_4 ، هیدرازین آبدار، بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه NH_3 ، انجام می‌گیرد. این عوامل احیاکننده، بسیار سمی هستند و باید با احتیاط فراوان، با آنها کار شود. علاوه بر این، رسیدن به گرافن نسبتاً خالص، از طریق روش‌های شیمیایی، دشوار است. بنابراین، توسعه یک روش کارآمد و مؤثر که بتواند لایه نازک گرافنی را روی زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کند، هنوز به‌عنوان چالش تلقی می‌شود. تکنیک‌های رسوب‌دهی باید کاملاً با زیرلایه‌های مختلف و پیچیده از جمله پلیاستیکی، سازگار باشد و فرآیند نیز در دمای پایین‌تری انجام شود. در سال‌های اخیر، سنتز الکتروشیمیایی گرافن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در مقایسه با روش‌های شیمیایی، این روش، امتیازهای زیادی از جمله، سادگی، صرفه‌جویی در زمان و سازگاری با محیط‌زیست دارد. روش‌های احیا اکسیدگرافن، روش‌های ولتامتری سیکلی، جریان و پتانسیل ثابت هستند که این روش‌ها، با توجه به احیا اکسید گرافن و درصد حذف گروه‌های عاملی، مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. علاوه بر این، بسیاری از آلودگی‌های موجود در روش شیمیایی، از بین می‌رود. حضور گروه‌های عاملی موجود در گرافن اکسید، مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، یا اپوکسید، باعث آب‌دوست شدن و سهولت پراکندگی این ترکیب در آب می‌شود. از این‌رو، الکترولیت‌های آبی زیادی، از قبیل Na_2SO_4 ، Na_3PO_4 ، NaCl ، NaNO_3 ، KNO_3 و KCl ، می‌توانند به‌عنوان محیط احیا الکتروشیمیایی GO، مورد بررسی قرار گیرند. در مطالعات، حذف این گروه‌های عاملی، به‌وسیله احیا الکتروشیمیایی جزئی، گزارش شده است و علاوه بر این، بازیابی ساختار sp^2 با ترمیم نواقص sp^3 در GO، هنوز به‌عنوان یک چالش، تلقی

³ Sigma-Aldrich

⁴ Phosphate Buffer Solution (PBS)

⁵ Spin Coating

¹ Hummer's Method

² Offman

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با SEM

شکل ۱ الف-ج، مورفولوژی سطح لایه نازک گرافن آماده‌شده در چگالی جریان ثابت را نشان می‌دهد. کامپوزیت حاصل، با تلفیق روش قطره‌چکانی گرافن اکسید و احیا آن توسط روش کروماتوگرافی، ایجاد شد. طبق شکل ۱ الف-ج، فوم اکسید نیکل، با صفحه‌های گرافنی، پوشیده شده است. همانطور که مشاهده شد، چروک‌های صفحه گرافنی، تداعی کننده مورفولوژی ناهموار روی سطح است. همه لایه‌های گرافنی سنتز شده با روش‌های ارائه شده، ساختار چروکیده را که از مشخصه‌های ساختار گرافنی است، به نمایش می‌گذارند. درجه چروکیدگی لایه‌های گرافنی، در حالت جریان ثابت، نسبت به سایر روش‌های الکتروشیمیایی، بیشتر است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که روش جریان ثابت، روش مناسبی برای احیا گرافن اکسید است. چنین مورفولوژی، دارای مزیت بهبود هدایت الکتریکی و افزایش مساحت سطح بین الکترولیت و مواد الکترودها است. علاوه بر این، فضای بین صفحات گرافن مجاور، موجب انتشار آسان الکترولیت و تماس کامل الکترولیت با گرافن‌ها می‌شود. علاوه بر این، توزیع یکنواخت گرافن روی سطح فوم اکسید نیکل، می‌تواند مساحت بالایی را برای واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد کند. چنین سازه‌های مزومخلخلی، به دلیل انتقال جرم زیاد بین الکترولیت و الکترودها، برای واکنش‌های سریع اکسایش-احیا و شارژ و دشارژ لایه دوگانه، مطلوب است. علاوه بر این، این نوع ساختار، می‌تواند سطح تماس الکترود و الکترولیت را به شدت، افزایش دهد که به این ترتیب، عملکرد الکتروشیمیایی، افزایش می‌یابد [۷].

سطح ویژه BET برای ERGO بدست آمده در روش‌های ولتامتری سیکلی، پتانسیل و جریان ثابت، به ترتیب، برابر ۸۹۱، ۹۲۵ و $1153 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. با ارزیابی PSD، مقادیر متوسط قطر تخلخل‌ها، محاسبه شدند. قطر تخلخل‌ها نیز، به ترتیب، برابر ۱۰/۶۹، ۱۱/۷۱ و $9/36 \text{ nm}$ بود. ساختار بهینه‌شده حاصل از روش جریان ثابت، ساختاری مزو متخلخل بود که علاوه بر بهبود انتقال بار، چگالی توان و انرژی را با فراهم کردن مقاومت کمتر، بهبود می‌داد.

شبانه‌روز، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، انجام شد. احیا گرافن اکسید، در محلول ۱ M KOH، در پتانسیل ۱/۱ V- نسبت به کالومل اشباع، انجام شد و زمان احیا نیز، ۱۰۰ s بود. مشابه روش پتانسیل ثابت، مقدار مشخصی از گرافن-اکسید، روی سطح فوم اکسید نیکل، پوشش‌دهی شد و احیا گرافن اکسید، در دانسیته جریان $10/0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ، صورت گرفت و زمان احیا نیز، ۲۰۰ s بود.

مورفولوژی و ترکیب عناصر پوشش‌ها، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (CamScan-MV2300) ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با XRD (XRD, Philips) مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری کامپوزیت‌های ساخته شده، به وسیله طیف سنجی رامان (Horiba Jobin Yvon LabRAM) و لنز شیئی ۱۰۰ و لیزر 633 nm تعیین شد. روش جذب و واجذب نیتروژن (ASAP 2020 Physisorption Analyzer) نیز، به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها (BET)، به کار گرفته شد.

همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، در دمای اتاق و در محلول ۱ M KOH، انجام گرفت. در همه اندازه‌گیری‌ها، الکترود آند، پلاتین و الکترود مرجع نیز، کالومل اشباع بود. آزمون اмпданس، با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸، در گستره فرکانسی ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz، با دامنه انحراف ۵ mV، صورت گرفت. همچنین، ظرفیت خازنی برحسب F/g، از منحنی گالوانواستاتیک شارژ-دشارژ، حاصل شد که در معادله (۱) نشان داده شده است.

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

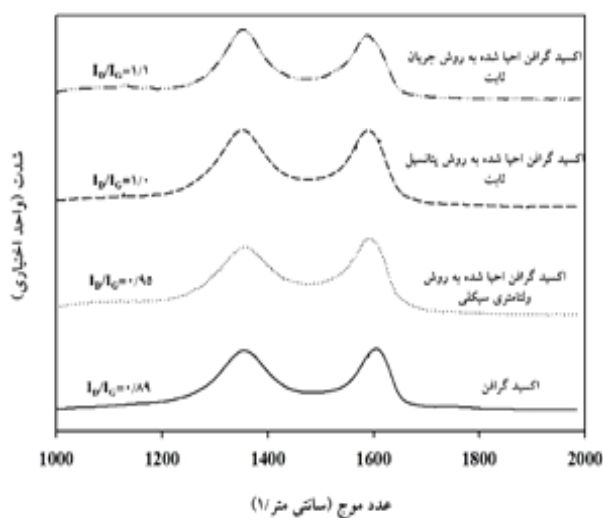
در این معادله، I، جریان دشارژ، Δt ، زمان لازم برای یک دشارژ کامل، m، کل جرم مواد الکترود و ΔV ، تغییر پتانسیل بعد از یک دشارژ کامل است.

به منظور محاسبه ظرفیت خازنی، اندازه‌گیری CV، طبق معادله (۲)، انجام شد.

$$C = \frac{\int IdV}{v m \Delta V} \quad (2)$$

در این معادله، I، جریان ولتامتری، m، کل جرم پوشش، v، سرعت روبش پتانسیل و ΔV ، اختلاف ولتاژ پایانی و اولیه در یک روبش است.

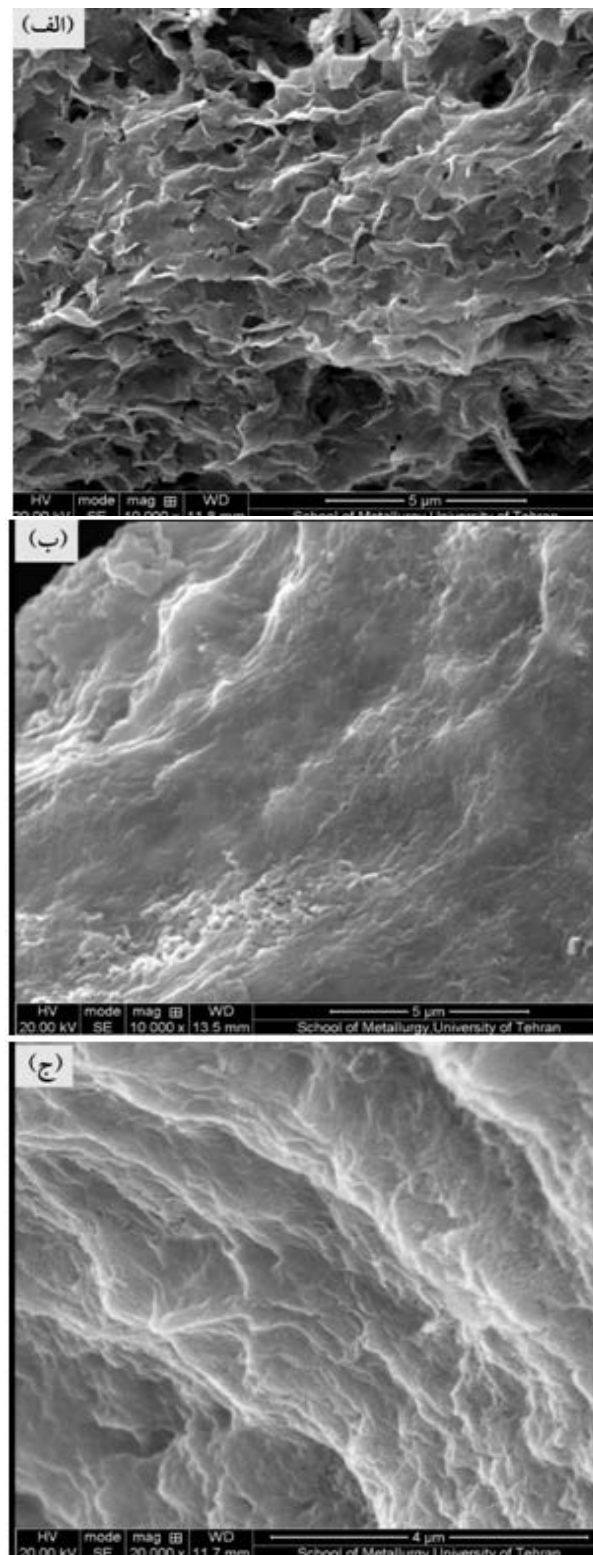
شده به روش‌های الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. پیک در گستره 1327 cm^{-1} ، نواقص و نامنظمی‌های لایه‌های گرافیتی را نشان می‌دهد (باند D)؛ در حالی که پیک در گستره 1587 cm^{-1} که مرتبط با حالت E_{2g} گرافیت است (باند G)، مرتبط با ارتعاش اتم‌های کربن اتصال‌یافته sp^2 در شبکه دوبعدی هگزاگونال است. همچنین، دانسیته نواقص نیز، با متغیر I_D/I_G مشخص می‌شود. این متغیر، برای گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروماتوپرومتری و کروماتوپتانسیومتری، به ترتیب، برابر 0.89 ، 0.95 ، 1.0 و 1.1 است. مطابق شکل، فرآیند احیا الکتروشیمیایی به روش کروماتوپتانسیومتری، عمده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را که در فضای بین لایه‌های گرافیتی قرار گرفته‌اند، حذف کرده است. این امر، به تشکیل خوشه‌های شبکه کربنی sp^2 کوچک‌تر در اثر احیا الکتروشیمیایی، نسبت داده می‌شود. به نظر می‌آید که روش کروماتوپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، نیروی محرکه بالاتری برای احیا گروه‌های عاملی، به خود اختصاص می‌دهد.



شکل ۲. طیف رامان گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی

۳-۳- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با XRD

شکل ۳، الگوهای XRD گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، در سرعت‌های روبش متفاوت است. پودر گرافن اکسید، فاصله بین‌لایه‌ای گسترده‌ای داشته که مشخصه پیک (۰۰۱) در زاویه 11.9° درجه است.



شکل ۱. تصاویر SEM کامپوزیت ERGO رسوب‌نشانی شده روی فوم نیکل با فرآیند (الف) ولتامتری چرخه‌ای، (ب) پتانسیل ثابت و (ج) جریان ثابت

۳-۲- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با طیف سنجی رامان

شکل ۲، طیف رامان گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا

ترسیم شد. شکل متقارن همه منحنی‌ها، برای تمام فرآیندهای شارژ و دشارژ، فرآیندهای فارادیک و مشخصه‌های شبه خازنی را نشان می‌دهد. الکتروود حاصل شده با روش کروئوپتانسیومتری، ظرفیت خازنی در حدود ۱۹۹۵ F/g، نشان می‌دهد که بالاتر از الکتروود حاصل شده با روش کروئوپرومتری (۱۲۵۹ F/g) و الکتروود حاصل شده با روش ولتامتری چرخه‌ای (۱۳۸۰ F/g) است. ظرفیت بالای الکتروود حاصل شده با روش کروئوپتانسیومتری، در نتیجه ساختار بسیار منظم آن است. به‌طوری‌که نانوصفحه‌های ERGO متخلخلی که در فوم‌های اکسید نیکل رسوب‌نشانی شده‌اند، در واکنش‌های اکسایش-احیا، مشارکت می‌کنند.

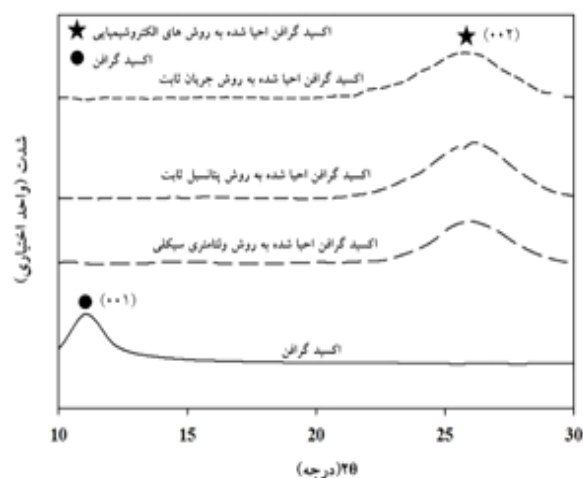
مطابق منحنی CV برای روش کروئوپتانسیومتری (شکل ۴ ب)، واکنش‌های معمول اکسایش-کاهش NiO، در گستره ۰/۱- تا ۰/۵ V، در محلول ۱ M KOH، به وسیله واکنش زیر ارایه شد [۸]:



این منحنی، در سرعت روبش پتانسیل ۱ تا ۱۰۰ mV/s، نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، همه منحنی‌های CV، رفتار شبه‌خازنی ارائه می‌دهند [۹]. پیک آندی، به اکسیداسیون NiO به NiOOH مرتبط است؛ در حالی که پیک کاتدی، مرتبط با واکنش عکس (۳) است.

ظرفیت خازنی، برای گرافن‌اکسید احیا شده با روش کروئوپتانسیومتری، در سرعت روبش‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ mV/s، به ترتیب، برابر ۱۹۳۵، ۱۸۰۳، ۱۳۵۷، ۱۱۸۴، ۱۰۲۷، ۹۰۳ و ۷۸۱ F/g است (شکل ۴ ج). دانسیته جریان بالای مشاهده شده، به واسطه حضور لایه گرافن‌اکسید احیا شده روی فوم اکسید نیکل است که مکان‌های فعال متعددی را برای واکنش‌های اکسایش-احیا، فراهم می‌کند. علاوه بر این، بهبود سینتیک واکنش و فعالیت الکتروشیمیایی NiO، در حضور گرافن، ایجاد می‌شود. در نهایت، مطابق با شکل ۴ د، بین جریان پیک کاتدی و ریشه سرعت روبش، از ۱ تا ۱۰۰ mV/s، رابطه خطی وجود دارد که می‌توان نتیجه گرفت واکنش‌های اکسایش-احیا در الکتروولیت پتاسیم‌هیدروکسید، به وسیله فرآیند نفوذ، کنترل می‌شوند.

فاصله بین لایه‌های گرافن‌اکسید، برابر $7/43 \text{ \AA}$ بود که این فاصله زیاد، به حضور مولکول‌های آب و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در گرافن‌اکسید آب‌دوست، نسبت داده می‌شود. در مقایسه با گرافن‌اکسید، نمونه‌های گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، پیک وسیعی از خود نشان می‌دهند. پیک اصلی گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی که (۰۰۲) است، در روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروئوپرومتری و کروئوپتانسیومتری، به ترتیب، در زوایای $24/8$ ، $25/5$ و $25/9$ درجه دیده شد. فاصله بین صفحه‌های آن‌ها، به ترتیب، $3/59$ ، $3/49$ و $3/44 \text{ \AA}$ بود که فاصله آن، بزرگتر از فاصله بین صفحه‌های گرافیت با اندازه $3/35 \text{ \AA}$ است. این نتایج، نشان می‌دهد که در روش کروئوپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، گروه‌های عاملی اکسیژن و هیدروژن موجود در صفحه‌های گرافن‌اکسید، با موفقیت، حذف شده‌اند.

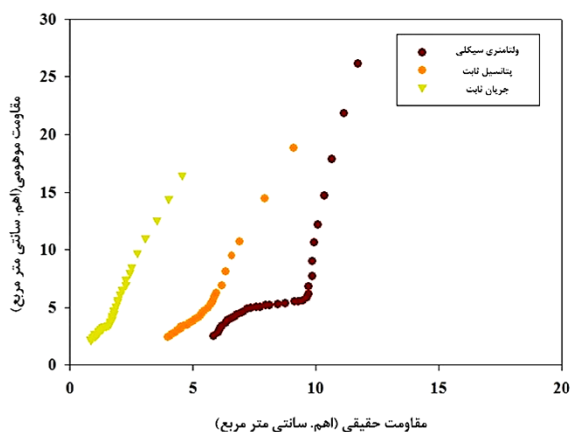


شکل ۳. الگوی XRD گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی

۳-۴- مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی فوم‌های ERGO/NiO

به منظور ارزیابی ظرفیت خازنی الکتروود بهینه شده، اندازه‌گیری‌های گالوانواستاتیک شارژ و دشارژ، در دانسیته جریان‌های مختلف، انجام گرفت (شکل ۴ الف). به منظور مقایسه عملکرد ابرخازنی، منحنی شارژ و دشارژ الکتروودهای اکسیدگرافن احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، روی فوم اکسید نیکل، در گستره ۰/۵- تا ۰ V، در دانسیته جریان ۱ A/g،

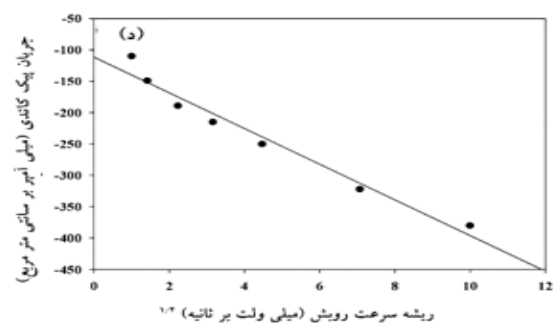
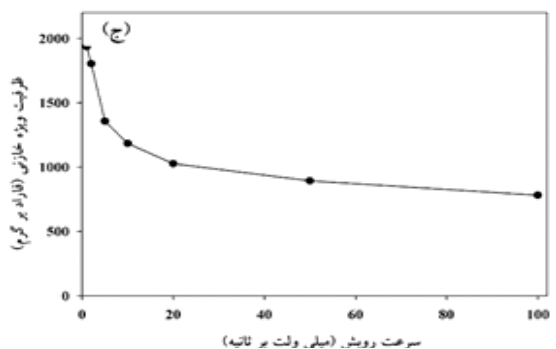
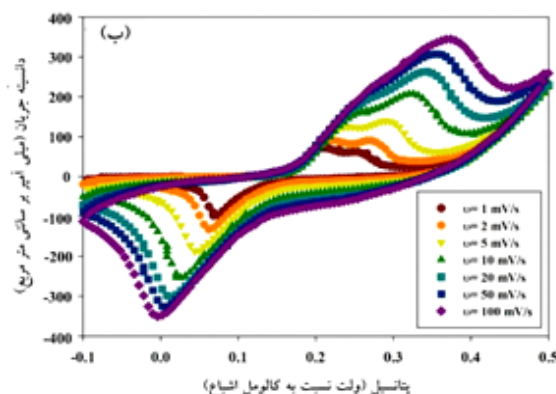
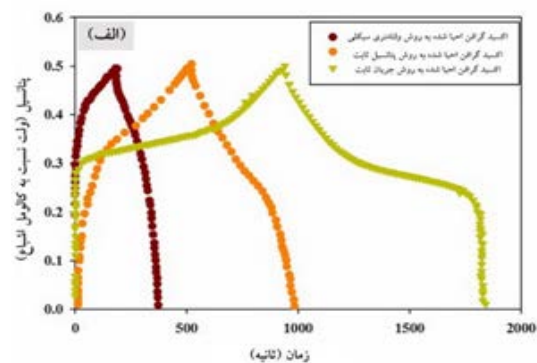
مقایسه امپدانس سه روش ذکر شده، در شکل ۵، آورده شده است که نشان‌دهنده پایین‌تر بودن مقاومت انتقال بار و پوشش در روش جریان ثابت است و علت آن هم، حذف بیشتر گروه‌های عاملی است.



شکل ۵. منحنی نایکوئیست سه روش ولتاژتری سیکلی، پتانسیل ثابت و جریان ثابت در احیا اکسیدگرافن

۴- نتیجه‌گیری

فرآیند دو مرحله‌ای (قطره‌چکانی و احیا گرافن اکسید با روش الکتروشیمیایی)، برای رشد گرافن اکسید احیا شده به کمک روش الکتروشیمیایی، روی فوم اکسید نیکل، اجرا شد. روش به کار برده شده، ساده و ارزان قیمت بود و سازگاری خوبی نیز با محیط زیست داشت. جوانه‌زنی و رشد گرافن، بستگی به روش به کار رفته برای احیا گرافن اکسید داشت. عمده تغییرات صورت گرفته، در مورفولوژی و درجه چروکیدگی صفحه‌های گرافنی بود. با در نظر گرفتن نتایج SEM، EIS، BET و روش‌های ارزیابی خازنی، از سه روش الکتروشیمیایی معرفی شده، روش کروئوپتانسیومتری، برای احیا گرافن اکسید، انتخاب شد که به دلیل تأمین سرعت کافی جهت احیا و جداسازی گروه‌های عاملی، به عنوان معیار احیا الکتروشیمیایی، انتخاب گردید. نتایج نشان داد که بهترین روش احیا گرافن اکسید به روش الکتروشیمیایی که در آن، میزان گروه‌های عاملی بیشتری حذف شده و بالاترین میزان I_D/I_G را دارا است، روش جریان ثابت است. همچنین، با استفاده از تصاویر SEM، مشخص شد که بیشترین میزان چروکیدگی، متعلق به روش جریان ثابت است؛ این میزان، نشان‌دهنده درصد بالایی از نواقص در شبکه بود که به وسیله آزمون رامان،



شکل ۴. الف) مقایسه منحنی گالوانوستاتیک شارژ و دشارژ برای گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی روی فوم اکسید نیکل در دانسیته جریان ۱ A/g، ب) منحنی CV برای گرافن اکسید احیا شده به روش جریان ثابت روی فوم اکسید نیکل در سرعت رویش‌های متفاوت، ج) متوسط ظرفیت خازنی برای گرافن اکسید احیا شده به روش جریان ثابت روی فوم اکسید نیکل در سرعت رویش‌های متفاوت و د) ارتباط جریان پیک کاتدی و ریشه سرعت رویش الکتروود برای گرافن احیا شده به روش جریان ثابت بر فوم اکسید نیکل

2. Frackowiak, E., Beguin, F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, Vol. 9, No. 6, (2001), 937-950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Davies, A., Yu, A., "Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 89, No. 6, (2011), 1342-1357. <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>
4. Edwards, R. S., Coleman, K. S., "Graphene synthesis: Relationship to applications", *Nanoscale*, Vol. 5, No. 1, (2013), 38-51. <https://doi.org/10.1039/C2NR32629A>
5. Hummers Jr, W. S., Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, (1958), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
6. Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, No. 5, (2008), 270-274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
7. Kundu, M., Liu, L., "Direct growth of mesoporous MnO₂ nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high-performance pseudocapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 243, (2013), 676-681. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.059>
8. Min, S., Zhao, C., Chen, G., Qian, X., "One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 115, (2014), 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.140>
9. Wang, H., Casalongue, S. H., Liang, Y., Dai, H., "Ni (OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 21, (2010), 7472-7477. <https://doi.org/10.1021/ja102267j>

تأیید شد. ساختار و مشخصه‌یابی عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب این الکتروود، به ساختار متخلخل مناسب الکتروود، نسبت داده شد که با سطح ویژه بالا، مسیر نفوذ یون، کوتاه شده و مسیر انتقال مناسب برای یونها، فراهم می‌شود. این روش، ساده، قابل اجرا در مقیاس بزرگ، کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست است که در نهایت، گزینه بسیار مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی خواهد بود.

۵- سپاسگزاری

از ستاد فناوری نانو و آزمایشگاه خوردگی و پوشش دانشگاه تهران، به سبب حمایت و همیاری در انجام این پژوهش، قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O., "Carbon materials for electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 24, (2010), 7880-7903. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>



بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات رسوبی γ' در سوپرآلیاژ پایه نیکل X-750 تحت دماهای پیرسازی متفاوت

محیا شمسیان، حسین عربی، سید محمدعلی بوترابی *

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۷/۰۶
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۱۲
پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۰۷

کلیدواژه‌ها:

سوپرآلیاژ پایه نیکل، اینکونل X-750، عملیات حرارتی سوپرآلیاژهای پایه نیکل، اندازه ذرات رسوبی γ' ، مورفولوژی γ' ، ضخامت منطقه عاری از رسوب (PFZ)

چکیده سوپرآلیاژهای پایه نیکل، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد در دماهای بالا همانند استحکام‌های کششی، خزشی و خستگی بالا، مقاوم به خوردگی و اکسیداسیون، جایگاه ویژه‌ای را در صنعت نفت و گاز، وسایل نقلیه فضایی، زیردریایی، راکتورهای هسته‌ای، موتورهای الکتریکی نظامی، کشتی‌های شیمیایی و لوله مبدل حرارتی دارند. از میان سوپرآلیاژهای پایه نیکل، اینکونل X-750 که یک آلیاژ قابل رسوب‌سختی است، تحت چرخه‌های عملیات حرارتی متفاوت، مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا همه نمونه‌ها با ابعاد یکسان، در دمای ثابت $1155 \pm 5^\circ\text{C}$ ، به مدت ۲ ساعت تحت عملیات انحلال قرار گرفتند و با نرخ سرمایش آهسته، در محیط کوره سرد شدند. سپس پیرسازی نمونه‌ها در چهار دمای متفاوت ۷۰۰، ۷۰۵، ۷۶۰ و 845°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری به وسیله میکروسکوپ-های نوری و الکترونی نشان داد که محیط و شرایط سرمایش پس از عملیات انحلال و نیز دمای پیرسازی، بر مورفولوژی، کسر حجمی و اندازه ذرات گاماپرایم اولیه و ثانویه مؤثر است. نتایج نشان داد که با افزایش دمای عملیات پیرسازی، مورفولوژی ذرات رسوبی γ' از حالت کروی به مکعبی متمایل شده و درشت‌تر می‌شود و به تبع آن، درصد حجمی γ' کاهش می‌یابد. همچنین دمای پیرسازی، در تشکیل منطقه عاری از رسوب (PFZ) در اطراف مرزدهانه‌ها، نقش مؤثری دارد. به‌طوری‌که با افزایش دما، ضخامت این منطقه افزایش می‌یابد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.203179.1047>

URL: http://www.jamt.ir/article_118509.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 43-51

Investigation of Morphology and Particle Size of γ' in Nickel Base Superalloy X-750 under Different Aging Temperatures

Mahya Shamsian, Hossein Arabi, Mohammad Ali Boutorabi *

Department of Science and Metallurgy, University of Iran Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2019-09-28
Revised in revised form: 2020-09-02
Accepted: 2020-10-28

Abstract Nickel-based superalloys, due to their unique properties such as tensile strength, creep strength and fatigue strength as well as high temperature corrosion and oxidation resistance, have a special place in the oil and gas industry, space vehicles, submarines, reactors, military electric motors, chemical ships and heat exchanger tubes. Among the nickel base alloys, Inconel X-750, a hardened sediment alloy, was investigated

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۰۷۶، دورنگار: -

پیام نگار: boutorabi@iust.ac.ir

Please cite this article as: Shamsian, M., Arabi, H., Boutorabi, M. A., "Investigation of morphology and particle size of γ' in nickel base superalloy X-750 under different aging temperatures", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 43-51. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.203179.1047>).



Keywords:

Nickel Base Superalloy,
Inconel X-750,
Heat Treatment of Nickel Base
Superalloys,
Particle Size of γ' ,
Morphology of γ' ,
PFZ Thickness

under different heat treatment cycles. First, all samples were dissolved in the same size for 2 hours at constant temperature $1155 \pm 5^\circ\text{C}$. Then they were cooled in the furnace at low cooling rates and aged at constant temperature for 24 hours at four different temperatures of 600, 705, 760 and 845°C . In the literature, studies of microstructures by light and electron microscopy showed that both environmental and cooling conditions after solution and aging treatment affect morphology, volume fraction and particle size of primary and secondary gamma prime. As the temperature of the aging process increases, the morphology of the γ' will shift from a spherical to a cubic state and become larger while its volume fraction would decrease. The aging temperature also plays an important role in the formation of the precipitate free zone (PFZ) around the grain boundary which means that with the increase of the aging temperature, the thickness of PFZ would be increased.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.203179.1047>

URL: http://www.jamt.ir/article_118509.html

۱- مقدمه

توسعه سوپرآلیاژهای^۱ پایه نیکل، ابتدا با ایجاد ذرات بین فلزی فاز دوم در زمینه ذرات سخت سرامیکی، نظیر Al_2O_3 و Cr_2O_3 که به صورت درجا در این آلیاژها ایجاد و از اکسیداسیون آنها در دمای بالا جلوگیری می کند، شروع شد. سپس با ایجاد پوشش های نفوذی و سد حرارتی که می تواند ماده را در برابر حرارت گازهای داغ، حتی بالاتر از 1500°C عایق بندی کند، ادامه یافت [۱]. فولادهای معمولی و آلیاژهای تیتانیوم، در دماهای بالاتر از 540°C دارای استحکام کافی نیستند و امکان خسارت دیدن آلیاژ در اثر خوردگی، وجود دارد. فلزات دیرگداز (نسوز) نسبت به سوپر آلیاژها، دمای ذوب بالاتری دارند ولی سایر خواص مطلوب آنها را ندارند و به همین خاطر، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار نمی گیرند. بنابراین، چنانچه استحکام در دماهای بالا (زیر دمای ذوب که برای اکثر آلیاژها تقریباً $1204-1371^\circ\text{C}$ است) مورد نیاز باشد، سوپرآلیاژهای پایه نیکل، مورد استفاده قرار می گیرند. به طور کلی، از جمله کاربردهای سوپرآلیاژهای پایه نیکل، استفاده از آنها در توربین های گازی و بخار، محفظه ها و سیستم های احتراق، مبدل های حرارتی، تجهیزات عملیات حرارتی، تجهیزات پتروشیمی و شیمیایی، تجهیزات و کوره های نورد، فضاپیماها، قالب های ریخته گری و ابزارهای گرمکار است [۲]. به طور کلی، سوپرآلیاژهای پایه نیکل به سه دسته آلیاژهای نیکل خالص، آلیاژهای پایه نیکل محلول جامد و آلیاژهای پایه نیکل قابل رسوب سختی، تقسیم بندی می شوند. در بین سوپرآلیاژهای پایه نیکل، آلیاژ اینکونل X-750^۲ یک آلیاژ نیکل-کروم قابل رسوب سختی است که به دلیل مقاومت به خوردگی

و اکسیداسیون بالا، در دمای بالا تا حدود 704°C استفاده می شود. همچنین کاربرد این آلیاژ در طیف وسیعی از زمینه های صنعتی، به دلیل در دسترس بودن در تمام استانداردها، مقرون به صرفه است. به طور مثال، در پره های چرخان و چرخ ها، چفت ها و سایر قسمت های توربین های گازی، محفظه فشار موتور موشک، برگرداننده جریان خروجی فشار موتور هواپیما و سیستم های کانال هوای داغ هواپیما استفاده می شود [۳]. مهم ترین فاز رسوب کننده در آلیاژ X-750، گاماپرایم^۳ (فاز بین-فلزی نیکل-تیتانیوم (آلومینیوم)) با ساختار Li_2 است که دارای هم سیمایی^۴ کامل با زمینه است. فازهای ثانویه ای که در سوپرآلیاژ X-750 وجود دارد و کنترل کننده خواص آن است، عبارتند از: کاربیدهای عناصر آلیاژی FCC از نوع MC و M_{23}C_6 و فاز γ' با ساختار بلوری معکب وجوه پر (FCC). در واقع فاز γ' اصلی ترین فاز بین فلزی استحکام دهنده در دمای بالا است که به صورت کروی و یا مکعبی تشکیل می شود و اثر قابل توجهی بر ازدیاد استحکام تسلیم تا دمای 800°C دارد [۴]. در سوپرآلیاژهای X-750، با افزایش دما بالاتر از 704°C ، بیشتر اثرات رسوب سختی از بین می رود اما قطعات عملیات حرارتی شده، استحکام مفیدی را تا دمای 982°C نشان می دهند [۵]. در واقع عملیات حرارتی، یکی از مراحل ساخت یا بازسازی پره های توربین گازی با هدف ایجاد ساختار میکروسکوپی و خواص مورد نظر در آلیاژ و پوشش است و عدم کنترل دقیق چرخه عملیات حرارتی و اتمسفر آن، سبب ایجاد ساختار نامناسب، ایجاد ترک، افت خواص مکانیکی و اکسایش می شود. به همین دلیل، می توان با اعمال چرخه عملیات حرارتی انحلال و پیرسازی مناسب، به خواص مطلوبی دست یافت. هدف از عملیات حرارتی، انحلال رسوب های γ' و

^۳ γ'

^۴ Coherency

^۱ Superalloys

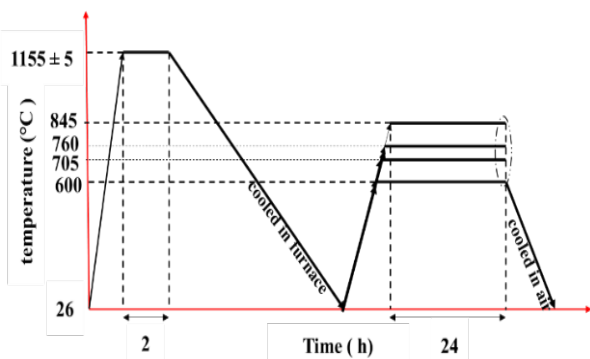
^۲ X-750 Inconel

ترکیب شیمیایی آن در جدول ۲ آورده شده، استفاده شده است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی اینکونل X-750 (بر حسب درصد وزنی)

Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Nb	Si
72.780	14.780	7.400	2.355	0.811	0.910	0.711
Mn	Co	Cu	Mo	V	C	Sn
0.145	0.223	0.208	0.082	0.055	0.074	0.001

ابتدا شمش اولیه به نمونه‌هایی با ابعاد $10 \times 10 \times 10/5$ میلی‌متر برش داده شد. سپس عملیات انحلال به منظور یکنواخت‌سازی ریزساختار و بعد از آن، عملیات پیرسازی برای ایجاد فاز γ' ، بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای انجام چرخه عملیات حرارتی، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ثابت $1155 \pm 5^\circ\text{C}$ قرار گرفتند و سپس درکوره با نرخ سرمایش آهسته، سرد شدند. پس از آن، پیرسازی نمونه‌ها، در دماهای 700°C ، 705°C ، 760°C و 845°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. شکل ۱ چرخه‌های متفاوت عملیات حرارتی اعمال شده بر این سوپرآلیاژ را نشان می‌دهد.



شکل ۱. تصویر طرح‌واره چرخه‌های عملیات حرارتی اعمال شده بر اینکونل X-750

جهت تعیین و بررسی ریزساختار، نمونه‌ها پس از آماده‌سازی اولیه، با محلول اگزالیک اسید^۱، الکترو اچ شدند. سپس ریزساختار آنها، توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی (SEM)^۲ بررسی و عکس‌برداری شد. با استفاده از نرم‌افزار imageJ و mip، میانگین اندازه دانه‌های نمونه‌های مختلف سوپرآلیاژ مورد پژوهش، بعد از اعمال چرخه‌های متفاوت عملیات حرارتی اندازه‌گیری شد. برای رسیدن به نتایج

برخی کاربردهایی که در زمینه ایجاد شده‌اند و همچنین ایجاد یک تعامل بهینه، میان استحکام بین‌دانه‌ای و مرزدانه‌ای است که توسط اندازه، شکل و توزیع فازهای اصلی و فرعی، کنترل می‌شود [۲]. عملیات حرارتی که بر روی سوپرآلیاژ X-750 انجام می‌شود، شامل مراحل انحلال و پیرسازی است. به‌طور معمول، اولین گام در عملیات حرارتی سوپرآلیاژها، عملیات انحلال است. طی عملیات انحلال، تمامی فازهای رسوبی به‌جز برخی کاربردهای اولیه و فازهای نیتريد، قابلیت حل شدن دارند. شرایط عملیات انحلال سوپرآلیاژهای کارشده، محدوده دمایی 900°C تا 1200°C به مدت ۱ تا ۴ ساعت و سپس سرمایش در هوا یا کوئچ در آب، روغن، پلیمر و ... است [۵]. پس از عملیات انحلال، عملیات پیرسازی انجام می‌شود که در اثر آن، زمینه آلیاژ، شامل رسوبات γ' و کاربیدهای M_{23}C_6 و MC می‌گردد. همچنین اگر آلیاژ در دمای بالا به مدت زمان طولانی نگه داشته شود، مقدار کمی فاز مخرب اتا (η) نیز تشکیل می‌شود. مقدار میانگین فازهای موجود در سوپرآلیاژ X-750 پس از عملیات انحلال و پیرسازی، در جدول ۱ آورده شده است.

متغیرهای دما و زمان عملیات حرارتی و نرخ سرمایش، تأثیرات قابل‌ملاحظه‌ای بر ریزساختار و خواص آلیاژ دارند و دانستن تأثیر این متغیرها، از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین، یکی از اهداف مهم این تحقیق، بررسی تأثیر دماهای متفاوت عملیات پیرسازی بر ریزساختار سوپرآلیاژ X-750 است.

جدول ۱. فازهای موجود در سوپرآلیاژ X-750 پس از اعمال عملیات انحلال و پیرسازی [۵]

فاز	پارامتر شبکه (A_0)	ترکیبات
Matrix	3.57	71Ni, 16Cr, 8Fe, 1Nb
MC	3.59 4.35	Nb rich, some Ti or Ti rich, some Nb
TiN	4.24	Ti rich, some Nb
γ'	3.59	$\text{Ni}_3(\text{Al}_5\text{Ti}_5)$
M_{23}C_6	10.62	Cr rich
γ''	10.62	$\text{Ni}_3(\text{Ti}_6\text{Al}_{25}\text{Nb}_{15})$

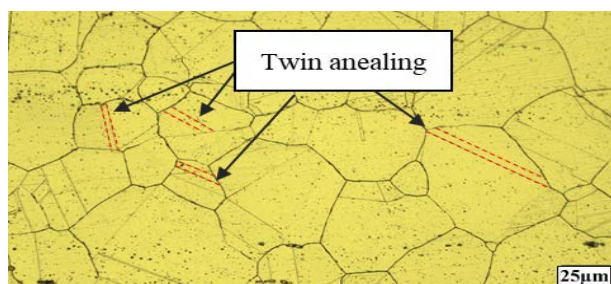
۲- روش تحقیق

در این تحقیق از سوپرآلیاژ کارشده پایه نیکل X-750 که

¹ Oxalic Acid

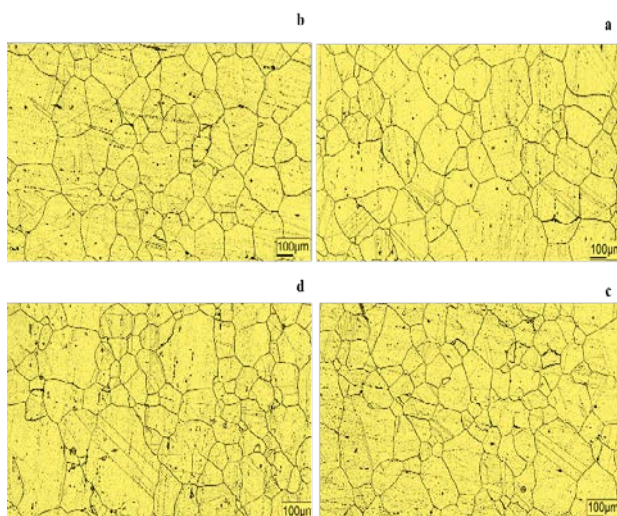
² Scanning Electron Microscope

سرمایش با نرخ آهسته، شرایط برای رشد دانه‌ها فراهم می‌شود و اندازه دانه‌ها به 7 ± 167 میکرومتر افزایش می‌یابد (شکل ۳).



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار اینکونل X-750 تحت عملیات انحلال

سپس عملیات پیرسازی نمونه‌ها در چهار دمای ۶۰۰، ۷۰۵، ۷۶۰ و 845°C و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. شکل ۴، تصاویر میکروسکوپ نوری ریزساختار نمونه‌ها را بعد از عملیات پیرسازی نشان می‌دهد که دارای ساختار دوگانه (دانه‌های ریز و درشت) ولی هم محور هستند. همچنین یک مقدار فازهای رسوبی به صورت ذرات سیاه‌رنگ، در زمینه مشاهده می‌شود. با افزایش دمای عملیات پیرسازی، میانگین اندازه دانه‌ها در دماهای ۶۰۰، ۷۰۵، ۷۶۰ و 845°C به ترتیب برابر 7 ± 176 ، 7 ± 165 ، 7 ± 159 و 7 ± 166 میکرومتر می‌باشد که نشان می‌دهد اندازه دانه‌ها پس از عملیات پیرسازی نسبت به عملیات انحلال، تغییر قابل‌ملاحظه‌ای نکرده است (شکل ۴).

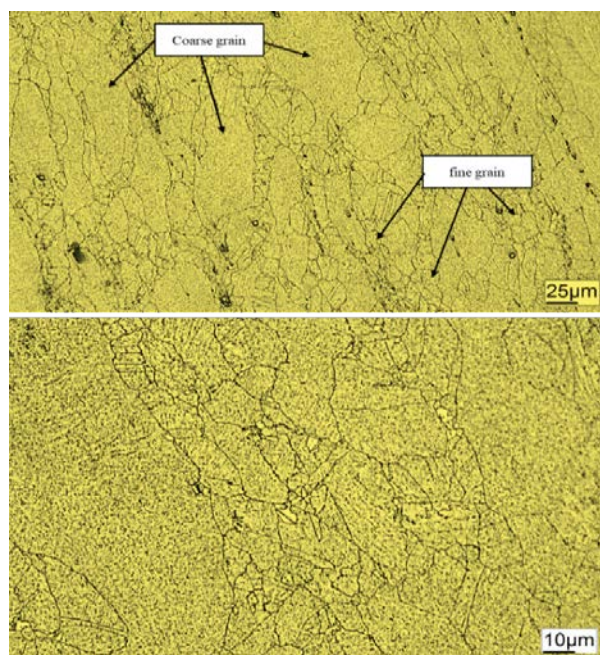


شکل ۴. تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار اینکونل X-750 تحت عملیات پیرسازی در دمای (a) 600°C ، (b) 705°C ، (c) 760°C و (d) 845°C

دقیق‌تر، ۲۰ منطقه که دارای وضوح بیشتری بودند، از تصاویر مختلف متعلق به هر نمونه، انتخاب و میانگین اندازه دانه‌ها تعیین شد. از نرم‌افزار آنالیز تصویر Anix Mp نیز، جهت تخمین درصد فازهای موجود در آلیاژ و همچنین از آزمایش سختی‌سنجی برای ارزیابی سختی نمونه‌ها استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

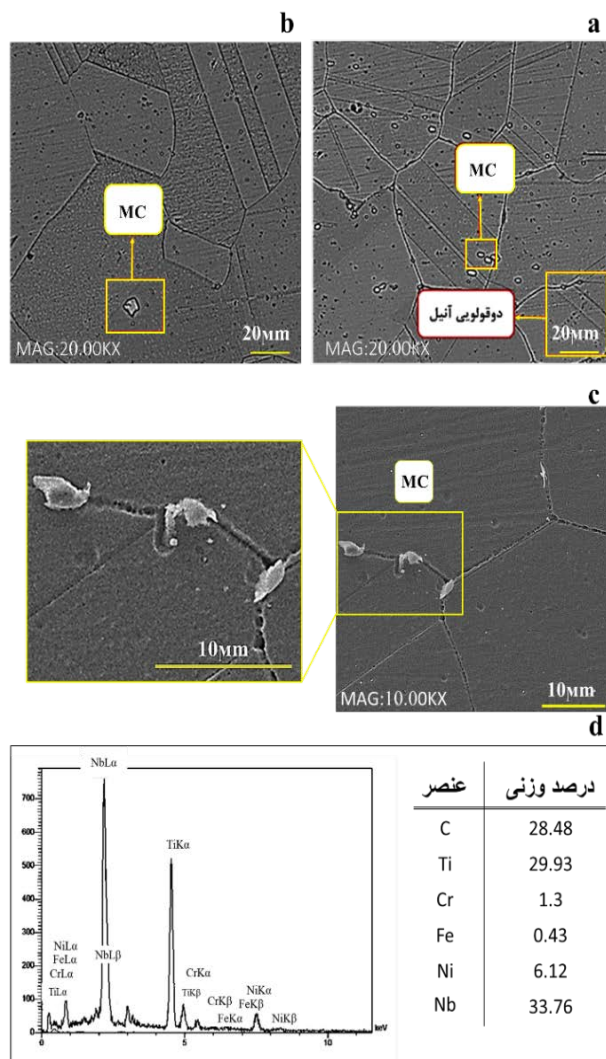
شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار دو نمونه سوپرآلیاژ X-750 کارشده اولیه فاقد هرگونه عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. ریزساختار سوپرآلیاژ X-750 کارشده، یک ساختار دوگانه از اندازه دانه‌های ریز و درشت را نشان می‌دهد که دانه‌های ریز در محدوده ۲۰ میکرومتر و دانه‌های درشت در محدوده ۱۰۰ میکرومتر قرار دارند. همچنین، علاوه بر ریزساختار دوگانه، تعداد زیادی دوقلوهای مکانیکی نیز مشاهده می‌شوند که دارای فصل مشترکی ناصاف با زمینه هستند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار نمونه اولیه سوپرآلیاژ X-750 کارشده

با اعمال عملیات انحلال شامل گرم کردن نمونه تا دمای 1155°C ، نگهداری در این دما به مدت ۲ ساعت و سپس سرمایش در کوره، تصویر ریزساختار حاصل با استفاده از میکروسکوپ نوری مشاهده شد که با افزایش دما و انجام

سپس سرمایش در هوا، در ریزساختار سوپرآلیاژ X-750، ذرات رسوبی γ' اولیه و ثانویه با میزان و اندازه متفاوت، کاربیدهای رسوبی $M_{23}C_6$ که عمدتاً M بیانگر عنصر کروم^۳ است، همچنین مناطقی خالی از ذرات رسوبی γ' در اطراف مرزدهانه‌ها، در برخی دماهای پیرسازی، مشاهده شد.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، (a, b, c) از کاربیدهای MC موجود در ریزساختار اینکونل X-750 تحت عملیات انحلال و (d) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) کاربیدهای MC

بر اثر سرمایش در کوره که در ادامه عملیات انحلال اعمال شده است، ذرات رسوبی γ' به دلیل زمان بیشتری که در حین سرمایش، برای جوانه‌زنی در اختیار دارند، تشکیل می‌شوند که به آنها، γ' اولیه گفته می‌شود و در حین عملیات

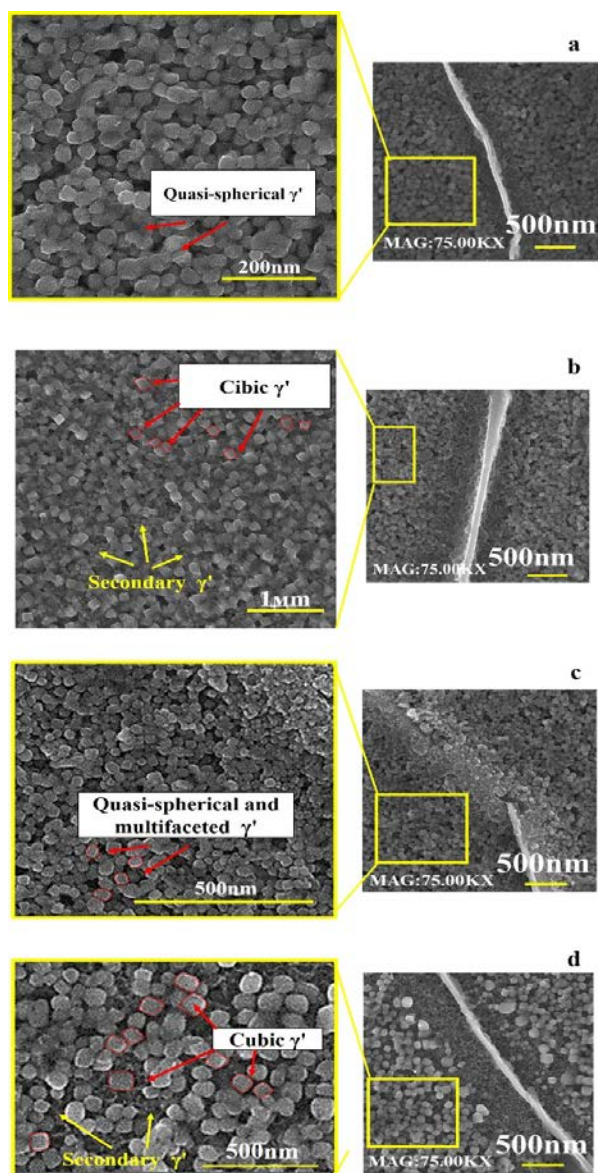
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه تحت عملیات انحلال (شکل‌های a-۵، b-۵ و c-۵) نشان می‌دهد که پس از قرارگیری نمونه در دمای 1155°C به مدت دو ساعت، میزان و اندازه ذرات رسوبی γ' و کاربیدهای درون-دانه‌ای $M_{23}C_6$ در زمینه کاهش می‌یابد و سرانجام در آن حل می‌شود. اطلاعاتی در مورد دمای دقیق پایداری ذرات γ' در دسترس نیست اما در اکثر آلیاژهای Ni-Al، دمای انحلال این فازهای رسوبی، بین ۸۵۵ تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس است [۶]. انتظار می‌رود با اعمال عملیات انحلال، تمام ذرات رسوبی γ' و $M_{23}C_6$ حل شوند. با این حال، گزارشاتی در مورد وجود هر دو فاز (به ترتیب ۷/۷ درصد وزنی و کمتر از ۰/۳ درصد وزنی از کل مواد) پس از عملیات انحلال در 1093°C به مدت ۱ ساعت وجود دارد [۷]. به همین دلیل، دمای عملیات انحلال در این پژوهش، بالاتر از دمای ذکر شده یعنی 1155°C در نظر گرفته شد. همچنین حضور ۰/۹۱ درصد وزنی عنصر نایوبیم^۱ در سوپرآلیاژ مورد تحقیق، اغلب سبب ایجاد کاربیدهایی از نوع MC می‌شود. آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) از کاربیدهای MC در نمونه‌های انحلالی (شکل d-۵)، حاکی از آن است که این کاربیدها، غنی از عناصر نایوبیم و تیتانیوم^۲ است و به صورت بلوکه‌های زاویه‌دار (شکل b-۵ و c-۵) و کروی (شکل a-۵) در تعدادی از مرزدهانه‌ها و در مناطقی از درون دانه که نزدیک به مرزدهانه هستند، مشاهده می‌شوند. شکل ۵ نشان می‌دهد که این کاربیدها تا دمای انحلال بالا (1155°C) نیز پایدار بوده و به نظر می‌رسد تحت تأثیر عملیات حرارتی قرار نمی‌گیرند. اگرچه، طبق این تصویر و گزارشات منتشرشده، به نظر می‌رسد کاربیدهای MC غنی از نایوبیم، دمای انحلال کمتری نسبت به تیتانیوم دارند و تا حدودی طی عملیات انحلال، شروع به حل شدن می‌کنند [۸، ۹]. نتایج پژوهش‌ها [۷، ۸]، به‌طور قطع، عدم وجود کاربید $M_{23}C_6$ را در نرخ‌های سرمایش آهسته (سرمایش در هوا)، تأیید نمی‌کند. اما در این تحقیق، حتی پس از سردشدن نمونه در کوره، کاربید $M_{23}C_6$ مشاهده نشد.

پس از عملیات انحلال، عملیات پیرسازی بر نمونه‌های مورد تحقیق اعمال شد. با انجام پیرسازی در دماهای متفاوت و

^۱ Nb
^۲ Ti

^۳ Cr

ذرات، کسر حجمی و به تبع آن، انرژی سطحی آنها نسبت به ذرات ریزتر کمتر می‌شود. بنابراین ذرات، همواره سعی در کاهش انرژی خود دارند [۱۱]. انتظار می‌رود با نرخ سرمایش بسیار آهسته که پس از عملیات انحلال اعمال شده است، تمامی ذرات رسوبی بوجود آمده، از نوع γ' اولیه باشد، اما در تصاویر b-۶ و d-۶، ذرات رسوبی γ' ثانویه مشاهده می‌شوند و در واقع، می‌توان دماهای پیرسازی 705°C و 845°C را دمای مناسب پیرسازی جهت جوانه‌زنی γ' ثانویه به شمار آورد. نسبت میزان گامپرایم ثانویه به اولیه در دمای 705°C و 845°C به ترتیب $10 \pm 1/5$ و $8 \pm 0/62$ است.



شکل ۶. تصاویر SEM از کاربیدهای گامپرایم موجود در ریزساختار اینکونل X-750 تحت عملیات انحلال و سرمایش در کوره و سپس پیرسازی شده در دماهای (a) 600°C ، (b) 705°C ، (c) 760°C و (d) 845°C درجه

سلسیوس

پیرسازی، این گامپرایم‌های اولیه رشد می‌کنند. به عبارتی می‌توان گفت جوانه‌زنی، فارغ از نرخ سرمایش، در طول فرآیند سرد شدن اتفاق می‌افتد. طبق تئوری جوانه‌زنی، جوانه زنی γ' به دو عامل مهم، وابسته است.

(۱) انرژی آزاد شیمیایی که مربوط به زمینه فوق‌اشباع است.

(۲) انرژی مرزدانه که شامل انرژی‌های سطح و الاستیک است و انرژی الاستیک توسط عدم تطابق شبکه بین رسوبات γ' و γ تعیین می‌شود.

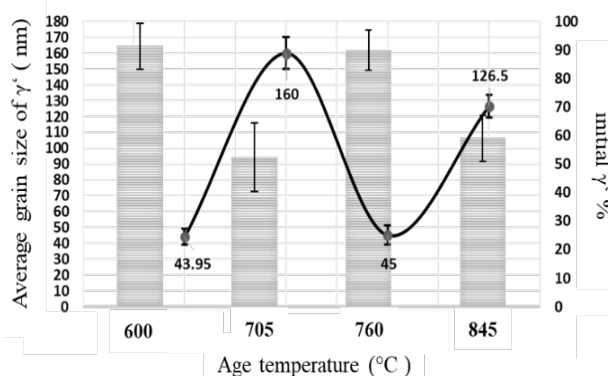
پس می‌توان چنین بیان کرد که زمینه فوق‌اشباع و شاخص عدم تطابق، دو عامل بسیار مهم در کنترل رسوبات γ' هستند که نقش نرخ سرمایش پس از عملیات انحلال را در جوانه‌زنی ذرات رسوبی، کم می‌کنند [۱۰].

شکل ۶، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه X-750 را تحت دماهای متفاوت پیرسازی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، با افزایش دمای عملیات پیرسازی، اندازه و شکل ذرات رسوبی γ' اولیه، اندکی تغییر کرده است. در دمای 600°C و 760°C (شکل‌های a-۶ و c-۶)، ذرات رسوبی ایجادشده، شبه کروی و یا چندوجهی هستند ولی در دمای عملیات پیرسازی 845°C (شکل d-۶)، مورفولوژی ذرات به سمت مکعبی متمایل شده است. به عبارتی، با افزایش دمای عملیات پیرسازی، مورفولوژی ذرات رسوبی γ' اولیه از شبه کروی و یا چندوجهی به مکعبی تغییر می‌کند (شکل ۶).

مطابق اندازه‌گیری‌های انجام‌شده با نرم‌افزار آنالیز تصویر MIP، مشاهده شد که با افزایش دمای عملیات پیرسازی از 600°C به 760°C ، اندازه ذرات رسوبی γ' اولیه، از $7 \pm 43/95$ به 10 ± 160 نانومتر افزایش می‌یابد و سپس زمانی که دما به 760°C می‌رسد، اندازه ذرات رسوبی γ' اولیه نسبت به دمای 705°C کاهش یافته و به حدود 5 ± 45 نانومتر می‌رسد. در ادامه، با افزایش بیشتر دمای عملیات پیرسازی تا 845°C ، اندازه ذرات γ' به $9 \pm 126/5$ افزایش می‌یابد. همان‌طور که بیان شد جهشی در اندازه ذرات رسوبی γ' اولیه، در دمای 705°C مشاهده می‌شود. علت رشد رسوبات، کاهش انرژی فصل مشترک است؛ زیرا با درشت‌شدن

تمامی شرایط و متغیرهای عملیات حرارتی بر مورفولوژی کاربیدهای مرزدانه‌ای $M_{23}C_6$ ایجادشده در آلیاژ X-750، مؤثر هستند و سبب ایجادشدن کاربیدهای مرزدانه‌ای به اشکال پیوسته، نیمه‌پیوسته و یا سلولی می‌شوند. با این وجود، مطابق شکل ۸، به‌نظر می‌رسد نرخ سرمایش پس از عملیات انحلال، در مورفولوژی کاربیدهای ایجادشده بعد از عملیات پیرسازی، نقش بیشتری دارد. زیرا زمانی‌که نمونه‌ها پس از عملیات انحلال، در کوره سرد می‌شوند و سپس تحت عملیات پیرسازی در چهار دمای متفاوت قرار می‌گیرند، کاربیدهای مرزدانه‌ای $M_{23}C_6$ با مورفولوژی پیوسته تشکیل می‌شود. در سوپرآلیاژهای پایه نیکل از جمله X-750، رسوب کاربیدهای مرزدانه‌ای $M_{23}C_6$ ، سبب خالی‌شدن کروم موجود در زمینه در مناطق اطراف مرزدانه به فاصله حدود ۰/۲۵ میکرومتر از آن می‌شود. علت تشکیل مناطق خالی از ذرات رسوبی (PFZ)^۱ گاماپرایم در اطراف مرزدانه‌ها، نفوذ کروم موجود در این مناطق به مرزدانه‌ها است که در نهایت منجر به ایجاد این مناطق فقیر از کروم می‌شود. کاهش مقدار کروم در اطراف مرزدانه‌ها، انحلال عناصر تیتانیوم و آلومینیوم را در این مناطق افزایش می‌دهد. در نتیجه احتمال تشکیل ذرات رسوبی γ' در امتداد مرزدانه‌ها، به شدت کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، در نمونه‌هایی که تحت دماهای پیرسازی پایین‌تر قرار می‌گیرند، چون میزان غلظت جاهای خالی کمتر بوده و به تبع آن، نرخ نفوذ کم می‌شود، انحلال عناصر تیتانیوم و آلومینیوم در آنها کاسته شده و سبب تشکیل مقداری ذرات رسوبی γ' در اطراف مرزدانه‌ها می‌شود. به‌عبارتی، طبق آنالیز EDS، زمانی‌که نمونه تحت دمای پیرسازی پایین‌تر (760°C) قرار می‌گیرد، میزان کروم موجود در مناطق اطراف مرزدانه‌ها ۲۰/۷۳٪ و زمانی‌که تحت عملیات پیرسازی در دمای بالاتر (845°C) قرار می‌گیرد، میزان کروم به ۱۸/۲۰٪ کاهش پیدا می‌کند. تقلیل مقدار کروم و افزایش حلالیت عناصر تیتانیوم و آلومینیوم در اطراف مرزدانه‌ها با افزایش درجه حرارت پیرسازی، موجب می‌شود که ذرات رسوبی کمتری در اطراف مرزها در دماهای پیرسازی بالاتر تشکیل شود و در نتیجه عرض منطقه خالی از رسوب افزایش یابد. همچنین قابل ذکر است برای جوانه‌زنی فاز γ' در

همچنین شکل ۷، منحنی درصد و میانگین اندازه ذرات گاماپرایم اولیه تحت دماهای مختلف پیرسازی متفاوت را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پیرسازی از 600°C به 705°C ، درصد فاز γ' اولیه از ۹۱/۳۰٪ به ۵۲/۴۳٪ کاهش می‌یابد. در واقع با درشت‌شدن ذرات γ' ، کسر حجمی آن کمتر می‌شود. ذرات درشت در مقایسه با ذرات ریز، دارای انرژی سطحی کمتری در واحد سطح هستند. بنابراین این ذرات سعی در کاهش انرژی خود دارند و به تبع آن در حین پیرسازی، شروع به رشد می‌کنند. همچنین با اعمال عملیات پیرسازی در دماهای 760°C و 845°C ، مشاهده می‌شود که با افزایش دما از 760°C به 845°C ، درصد فاز γ' از ۹۰٪ به ۵۹٪ کاهش می‌یابد. در دمای پیرسازی 705°C نیز، کاهش چشمگیری در درصد فاز رسوبی γ' اولیه مشاهده می‌شود (شکل ۷). به‌نظر می‌رسد شرایط عملیات انحلال و پیرسازی، هر دو بر رسوبات γ' مؤثر بوده و دمای 705°C را می‌توان دمای مناسب عملیات پیرسازی معرفی کرد. زیرا زمانی‌که نمونه تحت این شرایط قرار می‌گیرد، تعداد جوانه‌های γ' اولیه که در این دمای پیرسازی، قابلیت رشد دارند، کمتر شده و هرچه تعداد این جوانه‌ها کمتر باشد، شرایط جوانه‌زنی ذرات رسوبی γ' ثانویه بیشتر می‌شود. حال اگر سایر دماهای پیرسازی را با یکدیگر مقایسه کنیم، مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ذرات رسوبی γ' اولیه رشد کرده و به نظر می‌رسد به یکدیگر پیوسته و درشت شده و درصد آن کاهش می‌یابد و امکان جوانه‌زنی ذرات γ' ثانویه، بیشتر می‌شود که مشاهده می‌شود در دمای پیرسازی 845°C به میزان کمی، ذرات رسوبی γ' ثانویه تشکیل شده است.



شکل ۷. منحنی درصد و میانگین اندازه ذرات گاماپرایم اولیه تحت

دماهای پیرسازی متفاوت

¹ Precipitate- Free Zone (PFZ)

۴- نتیجه گیری

با بررسی اثر محیط سرمایش پس از عملیات انحلال و دمای عملیات پیرسازی بر سوپرآلیاژ X-750، نتایج زیر حاصل شد:

(۱) با اعمال عملیات انحلال، میانگین اندازه دانه‌ها در مقایسه با آلیاژ کارشده اولیه که فاقد هرگونه عملیات حرارتی بود، افزایش یافت اما زمانی که عملیات حرارتی پیرسازی بر روی نمونه‌ها اعمال شد، تغییری در اندازه دانه‌ها مشاهده نشد.

(۲) دمای 1155°C به عنوان دمای مطلوب عملیات انحلال برای سوپرآلیاژ X-750، گزارش شد. زیرا در این دما، نه تنها در جریان عملیات انحلال بلکه بعد از سرمایش با نرخ آهسته در کوره، اثری از کاربیدهای M_{23}C_6 مشاهده نشد و میزان کاربید ایجاد شده (MC)، کم بود.

(۳) با اعمال نرخ سرمایش آهسته پس از عملیات انحلال، ذرات رسوبی γ' اولیه در چرخه‌های عملیات حرارتی ۱ تا ۴ (شکل ۱) مشاهده شد اما γ' ثانویه، تنها در چرخه ۲ و ۴ (دمای پیرسازی 705°C و 845°C) مشاهده گردید.

(۴) با افزایش دمای عملیات پیرسازی، مورفولوژی ذرات رسوبی γ' اولیه از شبه کروی و یا چندوجهی به مکعبی تغییر یافت.

(۵) با افزایش دمای عملیات پیرسازی، میانگین اندازه ذرات رسوبی γ' افزایش و درصد آنها کاهش یافت.

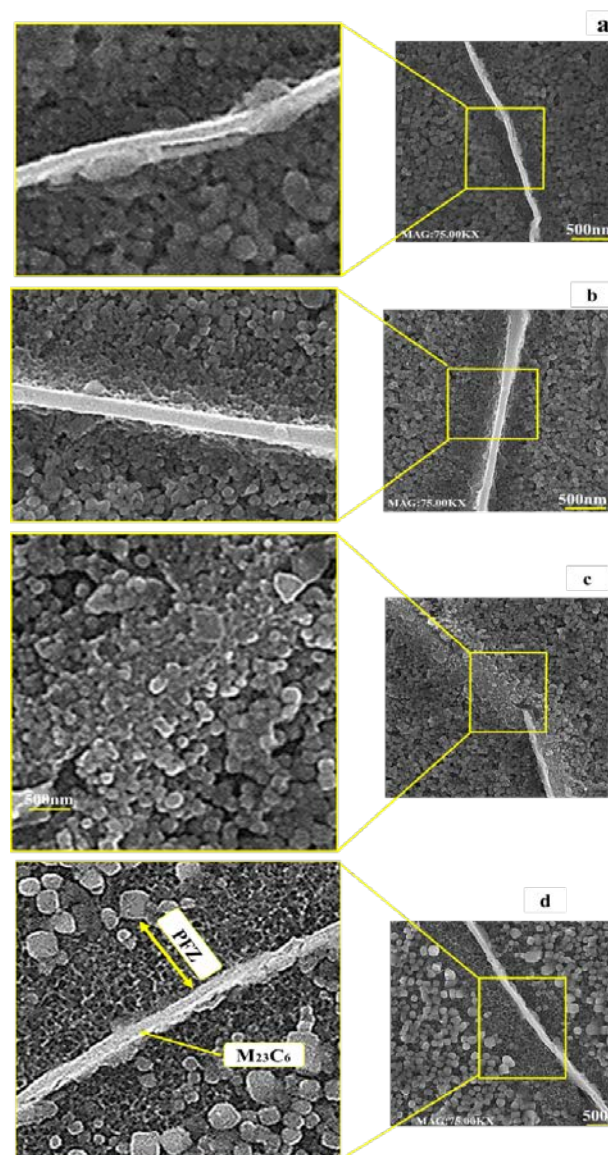
(۶) افزایش و کاهش قابل ملاحظه‌ای به ترتیب در اندازه ذرات رسوبی γ' و درصد آنها در نمونه پیرسازی شده تحت سیکل عملیات حرارتی ۲ (دمای پیرسازی 705°C) مشاهده شد که احتمال می‌رود علت آن، مستعدبودن این دمای پیرسازی برای جوانه‌زنی و رشد ذرات γ' ثانویه باشد.

با افزایش دمای عملیات پیرسازی، به دلیل افزایش حلالیت عناصر تیتانیوم و آلومینیم در این مناطق، ذرات رسوبی کمتری در اطراف مرز دانه‌ها در دماهای پیرسازی بالاتر تشکیل می‌شود که سبب ایجاد شدن منطقه خالی از رسوب می‌گردد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند بابت حمایت‌های مالی آزمایشگاه عملیات حرارتی و همچنین

اطراف مرز دانه‌ها می‌بایست غلظت محل‌های خالی اتمی و عناصر مورد نیاز برای جوانه‌زنی فاز γ' یعنی تیتانیوم و آلومینیم به صورت فوق اشباع باشند، در غیر این صورت هسته‌گذاری انجام نمی‌شود. پهنای منطقه عاری از رسوب، توسط غلظت محل‌های خالی اتمی و مقدار عناصر تیتانیوم و آلومینیم بیشتر از حد حلالیت (فوق اشباع)، تعیین می‌شود. بنابراین در درجه حرارت‌های بالاتر چون حد حلالیت عناصر تیتانیوم و آلومینیم افزایش می‌یابد، احتمال تشکیل فاز رسوبی γ' به شدت کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه، منطقه عاری از رسوب در اطراف مرز دانه‌ها ایجاد می‌شود (شکل ۸-d).



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) کاربیدهای M_{23}C_6 موجود در ریزساختار اینکونل X-750 تحت عملیات انحلال و پیرسازی در دماهای (a) 700°C ، (b) 705°C ، (c) 845°C و (d) 845°C درجه سلسیوس

آزمایشگاه متالوگرافی و خواص مکانیکی دانشگاه علم و صنعت تشکر نمایند.

مراجع

- Donachie, M. J., Donachie, S. J., *Superalloys: A technical guide*, 2nd Ed., ASM International, (2002).
- Ballinger, R., Elliott, C. S., Hwang, I. S., Prybylowski, J., "The effect of thermal treatment on the fracture properties of alloy X-750 in aqueous environments", *Electric Power Research Inst*, (1993). <https://www.osti.gov/biblio/10172837>
- Miller M. K., Burke, M. G., "An APFIM/AEM characterization of alloy X750", *Applied Surface Science*, Vol. 67, No. 1-4, (1993), 292-298. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90328-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90328-9)
- Mills, W. J., "The deformation and fracture characteristics of Inconel X-750 at room temperature and elevated temperatures", *Metallurgical Transactions: A*, Vol. 11, No. 6, (1980), 1039-1047. <https://doi.org/10.1007/BF02654718>
- Mao, J., Chang, K. -M., Yang, W., Furrer, D. U., Ray, K., Vaze, S. P., "Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy Rene88DT", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 332, No. 1, (2002), 318-329. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01758-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01758-0)
- Campbell, F. C., *Elements of metallurgy and engineering alloys*, ASM International, (2008). <https://books.google.com/books?hl=fa&lr=&id=6VdROgeQ5M8C&oi=fnd&pg=PP14&dq=Elements+of+metallurgy+and+engineering+alloys&ots=V1nor9XNfA&sig=9IUeXiVpXzPOwq8BJUQIKYP677k#v=onepage&q=Elements%20of%20metallurgy%20and%20engineering%20alloys&f=false>
- Tsakiropoulos, P., Beyond nickel based superalloys, *Encyclopedia of aerospace engineering*, John Wiley & Sons Inc., Ltd., (2010). <https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae219>
- Donachie, M. J., Donachie, S. J., Selection of superalloys for design, *Handbook of material selection*, Kutz, M. Ed., John Wiley & Sons Inc., (2002), 293-334. <https://doi.org/10.1002/9780470172551.ch10>
- Kekkonen, T., Hänninen, H., "The effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of Inconel X-750 alloy", *Corrosion Science*, Vol. 25, No. 8-9, (1985), 789-803. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(85\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(85)90011-3)
- Sinha, A. K., Moore, J. J., "Study of precipitation and growth of γ' and dislocation structure in Inconel X-750", *Metallography*, Vol. 19, No. 1, (1986), 75-86. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(86\)90008-X](https://doi.org/10.1016/0026-0800(86)90008-X)
- Frank, R., "Selection of age-hardenable superalloys", *Carpenter Technology*, (2005).



حذف متیلن بلو از آب به کمک جاذب کائولن اصلاح شده با پلیمر زئین

مهدیه نامور محبوب *

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، خراسان رضوی، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۱/۲۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۲

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰

کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی،

کامپوزیت کائولن-زئین،

تصفیه پساب،

متیلن بلو

چکیده در مطالعه حاضر عملکرد کامپوزیت کائولن-زئین ساخته شده در مقایسه با کائولن خالص در جذب سطحی آلاینده رنگی متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت جاذب مذکور، میکروذرات کائولن به روش اختلاط محلول با پلیمر طبیعی زئین پوشش دهی شد. کامپوزیت کائولن-زئین، به کمک آزمون طیفسنجی مادون قرمز (FTIR)، پتانسیل زتا و تعیین اندازه ذرات، ارزیابی شد و نتایج حاصل، صحت پوشش دهی ذرات کائولن با زئین را تأیید کرد. بررسی اثر pH بر ظرفیت جذب متیلن بلو، نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب، افزایش یافته است. تغییرات بازده جذب با زمان، در غلظت های مختلف از جاذب، بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که فرایند جذب در شرایط بهینه (غلظت جاذب اصلاح شده ۰/۶ گرم بر لیتر و pH برابر ۹)، در مدت زمان ۶۰ دقیقه، به تعادل می رسد. مقایسه عملکرد کامپوزیت کائولن-زئین با کائولن خالص، در شرایط عملیاتی یکسان (دما، pH، غلظت جاذب و زمان تماس)، نشان داد که اصلاح سطح کائولن با پلیمر طبیعی زئین، سبب بهبود بازده جذب در حدود ۳۰ درصد شده است. داده های ظرفیت جذب، روی ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر و معادله شبه درجه دوم به عنوان مدل سینتیکی حاکم، به خوبی، برازش شد. همچنین، بیشینه جذب کامپوزیت کائولن-زئین، ۱۳۵ میلی گرم متیلن بلو بر گرم، به دست آمد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>

URL: http://www.jamt.ir/article_119152.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 53-61

Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Zein-Modified Kaolin

Mahdieh Namvar-Mahboub *

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Khorasan Razavi, Iran

Paper History:

Received: 2020-02-15

Revised in revised form: 2020-09-23

Accepted: 2020-11-10

Keywords:

Adsorption,
Kaolin-Zein Composite,
Wastewater Treatment,
Methylene Blue

Abstract In current study kaolin-Zein composite was prepared and its performance was investigated via methylene blue adsorption. For preparation of mentioned adsorbent, kaolin were coated using Zein as natural polymer via solution blending method. The kaolin-Zein composite was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Zeta potential and particle size analysis. The obtained results confirmed kaolin coating with Zein. The effect of pH on adsorption capacity showed that the adsorption capacity increased when pH increased. Adsorption yield versus time was determined at different adsorbent dosage. The results demonstrated that the adsorption process reached equilibrium at the optimal modified adsorbent dosage of 0.6 g/l and pH of 9 after 60 min. The adsorption yield of kaolin composite was improved about 30 % when compared with that one of pure kaolin at the same operating condition (temperature, pH, adsorbent dosage and contact time). Adsorption capacity values were appropriately fitted to Freundlich, Langmuir isotherms and pseudo second order equation as governing kinetic model. Moreover, maximum adsorption capacity of 135 mg of methylene blue per g of kaolin-Zein was obtained.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>

URL: http://www.jamt.ir/article_119152.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان رضوی، گناباد، مجتمع آموزش عالی گناباد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، تلفن: ۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۱، دورنگار: ۰۵۱-۵۷۲۵۵۹۶۹

پیام نگار: namvar@gonabad.ac.ir

Please cite this article as: Namvar-Mahboub, M., "Methylene blue removal from aqueous solution using zein-modified kaolin", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 53-61. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.220054.1073>).



۱- مقدمه

در سالهای اخیر، کارخانه‌ها و صنایعی نظیر کاغذسازی، نساجی، چرم‌سازی، داروسازی و غذایی، به‌عنوان منابع اصلی ایجاد پساب‌های رنگی، شناخته شده‌اند [۱ و ۲]. تخلیه پساب این صنایع به محیط‌زیست، حجم عظیمی از مواد رنگی قابل‌حل در آب را وارد خاک و منابع آبی می‌کند. از آنجا که پساب حاوی رنگ، سبب افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (BOD)^۱، اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD)^۲ و سمیت محیط آبی می‌شود، تصفیه پساب، امری ضروری، به‌نظر می‌رسد [۳].

یکی از انواع رنگ‌های پرکاربرد در صنعت، متیلن‌بلو^۳ ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) است که در گروه رنگ‌های پایه آنیلین^۴ قرار دارد. سرطان‌زایی و اثرات مخرب بر محیط‌زیست، از یک سو و پایداری و عدم‌تجزیه مولکولهای متیلن‌بلو، از سوی دیگر، توجه پژوهشگران را بر حذف این آلاینده از پساب‌های آزمایشگاهی، صنعتی و پزشکی، معطوف کرده است [۴]. روش‌های مختلفی برای حذف متیلن‌بلو از پساب، شامل جذب سطحی [۵-۸]، تجزیه فوتوشیمیایی [۹ و ۱۰]، فیلتراسیون غشایی [۱۱ و ۱۲] و فرایندهای الکتروشیمیایی [۱۳]، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این بین، جذب سطحی، به‌عنوان روشی ساده، مؤثر و به‌صرفه، مطرح شده است.

در انتخاب جاذب، معیارهایی نظیر قیمت، در دسترس بودن و عملکرد آن در حذف آلاینده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو، پژوهش‌های مختلفی، برای معرفی انواع جاذب، مکانیسم جذب و شرایط بهینه جذب، برای حذف متیلن‌بلو از آب، انجام شده است. از جمله این جاذب‌ها، می‌توان به کربن فعال [۱۴ و ۱۵]، کائولن [۷، ۱۶ و ۱۷]، زئولیت [۷]، نانوذرات اصلاح‌شده با مس [۱۸]، نانوفیبرهای پلیمری [۸]، ضایعات کشاورزی [۲۱-۱۹]، هیدروژل [۲۲] و نانوکامپوزیت‌های حاوی پلیمر کیتوسان [۲۳ و ۲۴]، اشاره کرد. در این بین، کائولن، به‌عنوان یک ماده معدنی طبیعی، غیرسمی، ارزان و در دسترس، با قابلیت جذب انواع آلاینده‌ها و پایداری

در محیط آبی، گزینه مناسبی برای تصفیه پساب‌های رنگی است [۲۵]. اصلاح سطح کائولن، با ایجاد گروه‌های عاملی فعال در سطح و یا ایجاد نانوکامپوزیت‌های پلیمری-معدنی، می‌تواند کیفیت توزیع ذرات کائولن را بهبود و مکان‌های فعال جذب را افزایش دهد و در ظرفیت جذب نیز، مؤثر باشد. به‌عنوان نمونه، بوخمخ و ریدا [۱۷]، اثر حرارت‌دهی اصلاح سطح کائولن با اسید و قلیا را بر میزان ظرفیت جذب متیلن‌بلو، بررسی کردند. نتایج به دست‌آمده، نشان داد که اصلاح سطح کائولن، میزان جذب رنگ را تا سه برابر مقدار ظرفیت جذب کائولن خام، افزایش داد. در واقع، اصلاحات انجام‌شده، سبب افزایش نسبت سطح به حجم و تعداد گروه‌های هیدروکسیل روی سطح غشا و به‌دنبال آن، تسریع فرایند جذب شد.

انتخاب عامل اصلاح‌کننده سطح جاذب، به محیط جذب و آلاینده مدنظر، بستگی دارد. یکی از انواع مواد اصلاح‌کننده، پلیمرهای طبیعی نظیر ژئین است که علاوه بر بهبود قدرت جذب حل‌شونده، امکان پراکندگی مناسب جاذب را در محیط، فراهم می‌کند. ژئین، یک پرولامین مشتق‌شده از ذرت است که ظرفیت جذب بالایی در حذف انواع آلاینده‌ها، نظیر فلزات سنگین و رنگ‌ها، از محیط آبی دارد [۲۶ و ۲۷]. علاوه بر این، خواص زیست‌تخریب‌پذیری، سازگاری بالا با محیط‌زیست و در دسترس بودن این ماده، سبب شده که به‌عنوان یک جاذب سبز، معرفی گردد. از دیگر خواص ژئین، می‌توان به پایداری آن در محیط آبی، خواص ضد باکتری و ضد میکروبی آن اشاره کرد [۲۸]. تاکنون، ژئین به‌عنوان پلیمر پایه، در ستر کامپوزیت‌های پزشکی [۲۷ و ۲۸] و همچنین جاذب [۲۶]، مورد استفاده قرار گرفته و کاربرد آن، به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح نانوذرات جاذب، کمتر مورد توجه بوده است.

در پژوهش حاضر، با توجه به خواص زیست‌سازگاری، در دسترس بودن و قابلیت ایجاد پوشش مناسب ژئین روی سطوح معدنی، تأثیر پوشش‌دهی سطح ذرات کائولن با پلیمر طبیعی ژئین بر خاصیت جذبی آن، مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، صحت پوشش‌دهی کائولن، به کمک طیف-سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، بررسی شد. همچنین، از آزمون‌های پتانسیل زتا^۵ و تعیین اندازه متوسط ذرات، برای

^۱ Biochemical Oxygen Demand^۲ Chemical Oxygen Demand^۳ Methylene Blue^۴ Aniline^۵ Zeta Potential

در فرایند جذب ناپیوسته، آزمایش‌های جذب و بررسی عملکرد جاذب در حذف متیلن‌بلو از آب، با سه بار تکرار در هر آزمایش، انجام شد. برای این منظور، در هر آزمایش، مقدار مشخصی از جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر) به محلول متیلن‌بلو با غلظت مشخص (۴۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی-گرم بر لیتر) افزوده شد و سوسپانسیون حاصل، با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه، در دما و pH کنترل‌شده (۲ تا ۱۲) از محلول، هم‌زده شد. برای بررسی اثر زمان بر میزان جذب متیلن‌بلو و مطالعات سینتیکی فرایند، نمونه‌برداری در بازه‌های زمانی مشخص، بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، انجام شد. در هر بازه، نمونه جداشده به منظور حذف جاذب از محلول، به مدت ۳ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. برای تعیین غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول، از دستگاه یو وی (UV)، مدل فونیکس ساخت ایران، استفاده شد. برای این منظور ابتدا، با تهیه محلول‌های با غلظت معلوم از متیلن‌بلو و اندازه‌گیری میزان جذب محلول‌های رنگی در طول موج بیشینه ۶۶۵ نانومتر، نمودار درجه‌بندی رسم شد. ظرفیت جذب رنگ (بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم از جاذب مورد استفاده در محلول) و میزان بازده جذب، به کمک روابط زیر، محاسبه شد [۲۹].

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

$$\text{Adsorption efficiency (\%)} = (1 - \frac{C_e}{C_0}) \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه، q_e ، ظرفیت جذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم)، C_0 و C_e ، غلظت اولیه و تعادلی متیلن‌بلو (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)، V ، حجم محلول (بر حسب لیتر) و m ، جرم جاذب (بر حسب گرم) است.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی صحت پوشش‌دهی سطح کائولن با پلیمر طبیعی ژئین، نمودار طیف مادون قرمز کائولن و کامپوزیت کائولن-ژئین، در شکل ۱، ارائه شده است. در کائولن خالص، چهار پیک در اعداد موج ۳۶۹۶، ۳۶۵۲، ۳۶۲۰ و 3440 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به کشش پیوند Al-O-H، کشش کریستالی و هیدروکسیل‌های درونی و گروه‌های هیدروکسیل کائولن است.

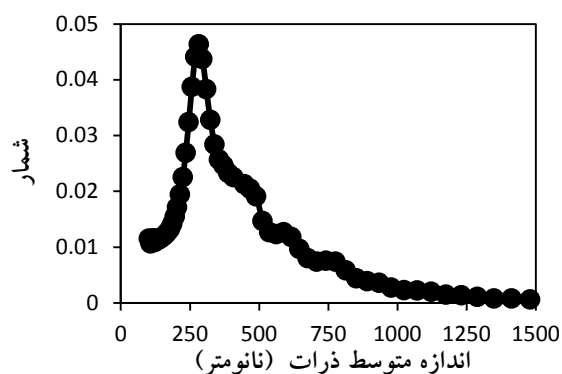
مشخصه‌یابی جاذب نهایی، استفاده شد. در نهایت، ظرفیت جذب، ایزوترم و معادله سینتیکی حاکم بر فرایند جذب متیلن-بلو از آب، تعیین شدند.

۲- روش تحقیق

سنگ معدن کائولن، از معادن رخ‌سفید گناباد، تهیه و به کمک آسیاب گلوله‌ای، خرد و به ذراتی با اندازه متوسط در محدوده میکرون، تبدیل شد. آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مربوط به کائولن، در پژوهش قبلی انجام شده برای حذف رنگ نساجی، ارائه شده است [۲۹]. پودر پلیمر طبیعی ژئین و رنگ متیلن‌بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)، از شرکت سیگما و اتانول (C_2H_5OH) ۹۹/۹ درصد، سود ($NaOH$) و اسید کلریدریک (HCl) ۳۷ درصد وزنی از شرکت مرک، خریداری شد. برای تنظیم pH محلول ۰/۱ نرمال از سود و اسید کلریدریک تهیه شد.

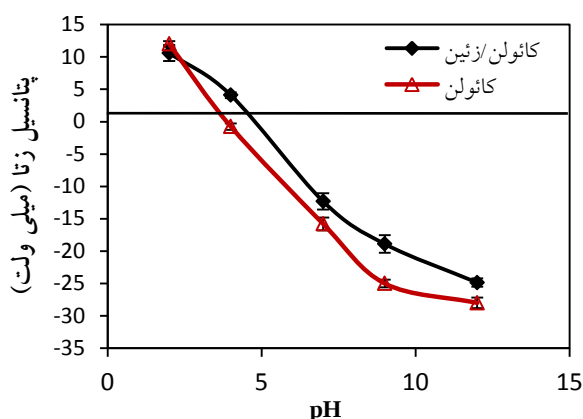
برای تهیه کامپوزیت کائولن-ژئین، ابتدا ۲ گرم کائولن، به ۳۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و محلول برای یک ساعت تحت تأثیر امواج فراصوت، قرار گرفت. برای این منظور، از حمام فراصوت مدل ROHS, PS-30A با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و توان ۱۸۰ وات، استفاده شد. سپس، به کمک همزن مغناطیسی، پودر ژئین، در سه نوبت با محلول ترکیب شد، به-طوری‌که درصد وزنی آن، برابر ۱۰ درصد گردید. پس از آن‌که محلول به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد، به ظرفی حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب، همراه با هم‌زدن شدید منتقل شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، محلول به کمک کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲، صاف و نمونه جامد، جداشد و در آون، با دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

ساختار شیمیایی کامپوزیت تهیه‌شده، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، مدل ترمونیکولت آواتار ۳۷۰، بررسی شد و منحنی‌های مربوط به کائولن و کامپوزیت کائولن، در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ، ثبت شدند. آزمون پتانسیل زتا، برای تعیین بار سطحی کامپوزیت، در pH های خنثی، اسیدی و بازی، به کمک دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا مدل Zeta compact-CAD، انجام شد. همچنین، برای تعیین متوسط اندازه ذرات، از دستگاه تعیین اندازه ذره، مدل VASCO3 استفاده شد.



شکل ۲. توزیع اندازه ذرات کائولن

آنچه در ساختار کلی میکروذرات کائولن-زئین (به-عنوان جاذب حل‌شونده یونی متیلن‌بلو) اهمیت دارد، بار سطحی میکروذرات در pH مختلف است که به تحلیل مکانیسم جذب و اثر نیروهای الکترواستاتیکی کمک می‌کند. برای این-منظور، در شکل ۳ داده‌های پتانسیل زتا بر حسب pH محلول، برای کائولن خالص و کامپوزیت کائولن-زئین ارائه شده است. با توجه به منحنی‌های به‌دست آمده برای پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک کائولن خالص و کائولن-زئین، به ترتیب برابر ۳/۹ و ۴/۸ به‌دست آمد. از طرفی، نقطه ایزوالکتریک زئین، تقریباً برابر ۶ گزارش شده است [۳۲ و ۳۳]. تغییر در نقطه ایزوالکتریک کامپوزیت، در مقایسه با کائولن خالص، نشان‌دهنده پوشش‌دهی بخشی از سطح میکروذرات کائولن، با زئین است [۳۲].

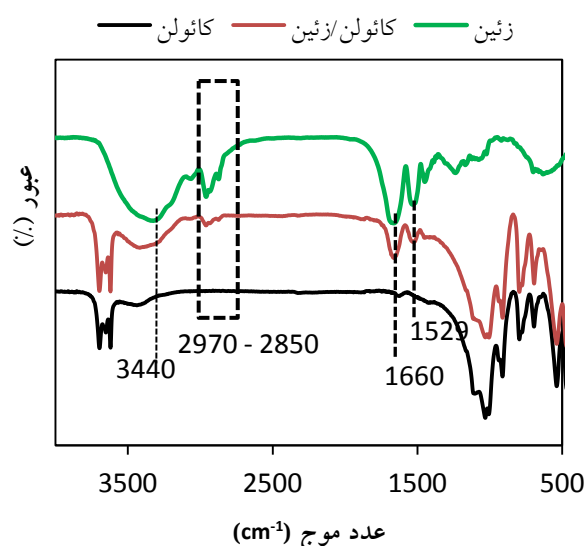


شکل ۳. پتانسیل زتا بر حسب pH محلول برای ذرات کائولن و کامپوزیت کائولن-زئین

بازده جذب رنگ در غلظت‌های مختلف جاذب (۰/۲ تا ۱ گرم در هر لیتر محلول)، در فاصله زمانی ۱۲۰ دقیقه، در

همچنین اعداد موج ۱۱۰۶، ۱۰۳۲ و 1008 cm^{-1} به ترتیب مرتبط با پیوند Si-O، Si-O-Si، کوارتز و کشش Si-O است. ارتعاش خمشی Al-O کائولن، در پیک 913 cm^{-1} مشاهده می‌شود. دو پیک در ۷۹۶ و 539 cm^{-1} معرف پیوند تتراهدرال O-Si Si-O در سیلیکا و کشش Si-O-Al است [۲۹].

منحنی طیف‌سنجی کامپوزیت کائولن-زئین در مقایسه با کائولن خالص (شکل ۱)، همه پیک‌های معرف ساختاری شیمیایی کائولن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است شدت پیک گروه هیدروکسیل، در 3440 cm^{-1} افزایش یافته که نشان‌دهنده برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل زئین و کائولن است [۳۰].



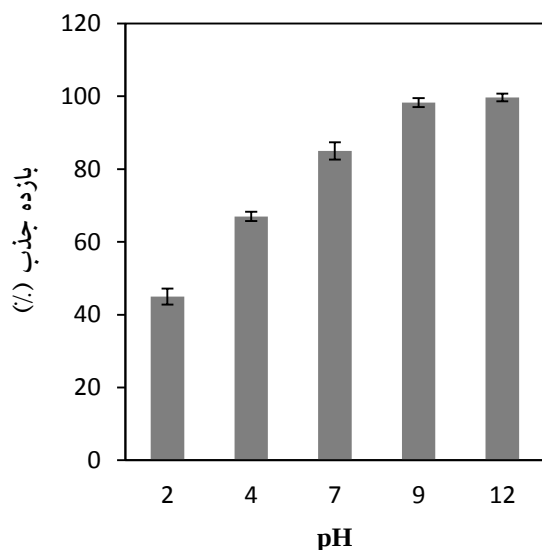
شکل ۱. منحنی طیف مادون قرمز کائولن، زئین و کامپوزیت کائولن-زئین

علاوه بر این، پیک‌های جدیدی در محدوده ۲۸۵۰ تا 2970 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به هیدروژن‌های بخش زنجیره آلیفاتیک زئین است. دو پیک در اعداد موج ۱۶۶۰ و 1529 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O، در گروه-های آمید نوع یک و دو زئین است [۳۱].

برای تعیین اندازه متوسط ذرات کامپوزیتی کائولن-زئین، آزمون تعیین اندازه ذره انجام شد. نمودار تغییرات اندازه ذره در شکل ۲ نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات اصلاح-شده کائولن، برابر ۳۲۵ نانومتر است که در محدوده ذرات میکرونی قرار می‌گیرد.

است. در حالی که مقدار بازده کامپوزیت کائولن در زمان و غلظت مشابه، برابر ۹۵ درصد است.

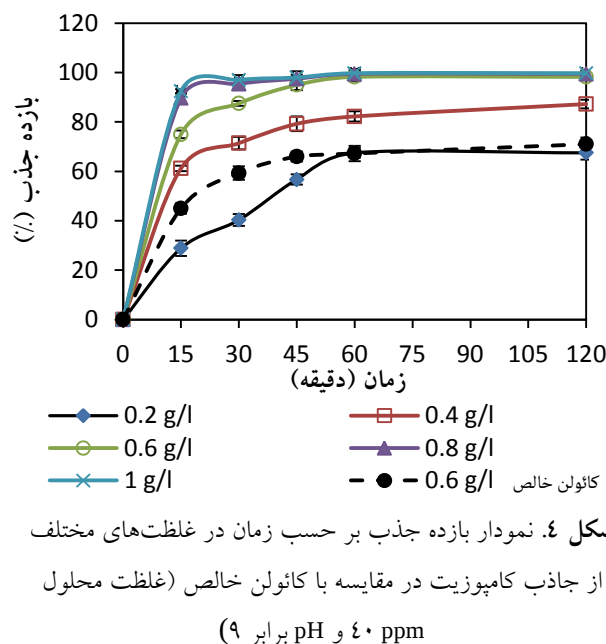
اثر pH بر ظرفیت جذب کامپوزیت، در شکل ۵ نمایش داده شده است. با افزایش pH از ۲ تا ۱۲، میزان جذب متیلن-بلو، برای همه نمونه‌ها افزایش یافت. روند تغییرات ظرفیت جذب با pH، به کمک مکانیسم جذب فیزیکی و دافعه الکترواستاتیکی قابل تفسیر است. با توجه به نتایج پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک جاذب کامپوزیت کائولن-زئین، حدود ۵ است و در pH های کمتر از ۵، جاذب دارای بار مثبت بوده و دافعه الکترواستاتیکی بین متیلن‌بلو (رنگ کاتیونی) و جاذب به وجود می‌آید. بنابراین، تنها مکانیسم جذب، برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های رنگ و گروه‌های عاملی زئین است. در pH های بیشتر از ۵، جاذبه الکترواستاتیکی بین بار مثبت رنگ و بار منفی جاذب و همچنین برهم‌کنش‌های جاذب رنگ، هم‌سو و سبب افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود. بدیهی است که افزایش pH، میزان بار منفی و به دنبال آن، اثر جاذبه الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهد به نحوی که بیشینه بازده جذب، در محیط بازی مشاهده می‌شود. از طرفی، نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۹، در بازده جذب متیلن‌بلو، تغییر محسوسی دیده نمی‌شود. بنابراین، pH برابر ۹، به‌عنوان pH بهینه محلول خوراک، گزارش شد.



شکل ۵. بررسی اثر pH محلول بر بازده جذب در غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر از جاذب و ۴۰ ppm از ۴۰ رنگ محلول

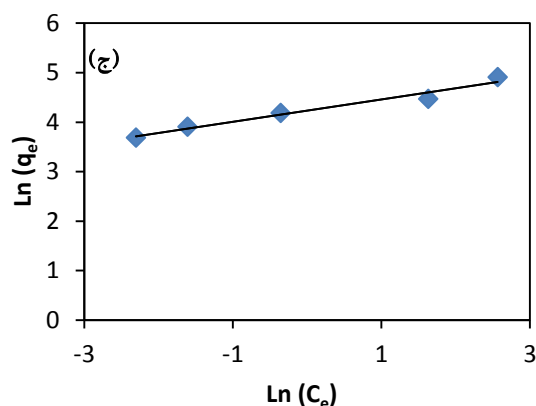
شکل ۴ نشان داده شده است. غلظت رنگ در محلول آبی، ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH محلول برابر ۹ تنظیم شد. با توجه به شکل، میزان جذب آلاینده رنگی (متیلن‌بلو)، در تمامی غلظت‌های مورد بررسی جاذب، در ابتدا زیاد بوده و با گذشت زمان مقدار آن تا نقطه تعادلی کم می‌شود. روند این تغییرات را می‌توان به این ترتیب تفسیر کرد که در ابتدای فرایند، تعداد موقعیت‌های فعال جاذب برای جذب گونه رنگی، بیشتر است. ولی با گذشت زمان و اشغال موقعیت‌های فعال جاذب، فرایند جذب مولکول‌های متیلن‌بلو، به طور نسبی کاهش یافته و به تعادل می‌رسد [۳۴]. برای جاذب کامپوزیت، با افزایش غلظت از ۰/۲ به ۱ گرم بر لیتر، بازده جذب از ۶۷/۵ به ۹۹/۷ درصد افزایش یافت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که بازده جذب در غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر و بالاتر، پس از ۶۰ دقیقه به بیش از ۹۹ درصد می‌رسد. با توجه به ملاحظات اقتصادی و عملکرد جاذب در حذف متیلن‌بلو، می‌توان ۰/۶ گرم بر لیتر را به‌عنوان دوز بهینه جاذب در نظر گرفت.

به‌منظور بررسی اثر زئین بر عملکرد جذب کائولن، بازده جذب کائولن خالص در غلظت جاذب بهینه (۰/۶ گرم بر لیتر)، در بازه‌های زمانی مشخص، تعیین و با نتایج کامپوزیت کائولن در شرایط عملیاتی مشابه مقایسه شد (شکل ۴).



شکل ۴. نمودار بازده جذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف از جاذب کامپوزیت در مقایسه با کائولن خالص (غلظت محلول ۴۰ ppm و pH برابر ۹)

تغییرات بازده جذب کائولن خالص بر حسب زمان، نشان می‌دهد که بازده جذب پس از ۶۰ دقیقه، برابر ۶۷ درصد



شکل ۶. الف) مقایسه داده‌های آزمایشگاهی ظرفیت جذب بر حسب غلظت تعادلی، با مدل‌های پیشگویی ظرفیت جذب، ب) برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر و ج) برازش داده‌های آزمایشگاهی با مدل فروندلیچ

جدول ۱، مقادیر R^2 و ثوابت ایزوترم‌های مورد مطالعه را پس از برازش داده‌ها، ارائه می‌دهد. نتایج به‌دست آمده، نشان داد که هر دو مدل توانایی بالایی در پیشگویی ظرفیت جذب رنگ توسط کامپوزیت کائولن- زئین در غلظت‌های تعادلی مختلف دارند. علاوه بر این، می‌توان نتیجه گرفت که مکان‌های فعال جذب، به‌صورت همگن، در ساختار جاذب، توزیع شده‌اند. از آن‌جا که مقدار به‌دست آمده برای ثابت n ، بزرگتر از ۱ است، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب مربوطه، مناسب و جذب فیزیکی، غالب است [۷]. همچنین، بر اساس ایزوترم جذب لانگمویر، ظرفیت بیشینه جذب، برابر ۱۴۲/۸۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب، پیش‌بینی شده است که با مقدار آزمایشگاهی به‌دست آمده برای این معیار (۱۳۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب)، تطابق مناسبی دارد.

برای دستیابی به مدل‌های سینتیکی جذب رنگ در جاذب کائولن- زئین، میزان جذب آلاینده، بر حسب تابعی از زمان، بررسی شد. برای این منظور، مدل سینتیکی شبه درجه دوم، به‌کار رفت. معادله تغییرات ظرفیت جذب با زمان، بر اساس این مدل، به قرار زیر است [۷]:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

که در این معادله، q_t ، ظرفیت جذب به‌عنوان تابعی از زمان، t ، زمان بر حسب ساعت و k ، ثابت مدل سینتیکی است.

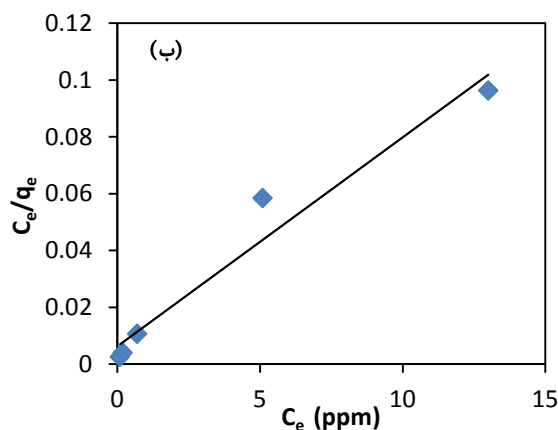
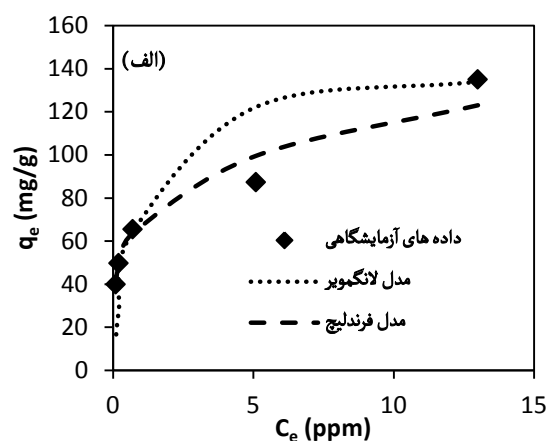
مکانیسم جذب، با برازش داده‌های ظرفیت جذب رنگ، در غلظت‌های تعادلی مختلف، بر دو ایزوترم مرسوم لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲، بررسی شد (شکل ۶). فرم خطی مدل لانگمویر، در معادله زیر، ارائه شده است [۳۵]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e q_e K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

که C_e ، غلظت تعادلی رنگ بر حسب ppm، K_L ، ثابت لانگمویر، q_e و q_m ، به ترتیب ظرفیت جذب ماکزیمم و تعادلی هستند. همچنین، فرم خطی مدل فروندلیچ، به‌صورت معادله ۴ است [۳۶]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

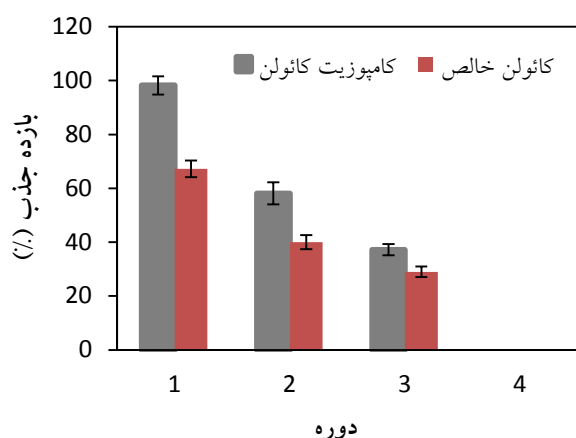
که K_F و n ، به ترتیب، ثابت مدل فروندلیچ و ثابت شدت جذب هستند.



¹ Langmuir Adsorption Isotherm

² Freundlich Adsorption Isotherm

برای بررسی عملکرد جذب ۰/۶ گرم بر لیتر کامپوزیت کائولن-زئین، محلول رنگی حاوی ۴۰ میلی گرم بر لیتر متیلن-بلو، مورد استفاده قرار گرفت. محلول پس از ۶۰ دقیقه، به کمک سانتریفیوژ از جاذب جدا شد و غلظت رنگ باقیمانده اندازه گیری شد. جاذب استفاده شده برای انجام فرایند احیاء، با محلول اسید کلریدریک و سپس آب مقطر شستشو شد. سپس، برای مرحله بعدی جذب مورد استفاده قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می شود، پس از یک بار احیاء، بازده جذب، از ۹۸ به ۵۷ درصد کاهش یافته است. برای تفسیر نتایج به دست آمده، می توان از داده های جذب و واجذب استفاده کرد. با توجه به شکل ۷، مشخص است متیلن بلو طی فرایند دفع، به صورت کامل، از سطح جاذب حذف نمی شود. بنابراین، به مرور زمان و در هر دوره از فرایند جذب، بخشی از مکان-های فعال جاذب با مولکول های متیلن بلو اشغال می شوند. به این ترتیب، توانایی جاذب در حذف آلاینده رنگی، کاهش می یابد. در مطالعات مختلف، برای احیاء جاذب در بین دوره ها از روش های مختلفی نظیر ایجاد محیط بازی، ایجاد محیط اسیدی، استفاده از حلال های شیمیایی یا پرتوافکنی استفاده می شود. انتخاب روش مناسب احیاء، می تواند از کاهش بازده حذف آلاینده در دوره های متوالی جذب جلوگیری کند. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۸، به نظر می رسد که در سه دوره متوالی از فرایند جذب متیلن بلو، روش احیاء جاذب چندان مناسب نیست [۳۷].



شکل ۸. بازده سه دوره فرایند جذب متیلن بلو به کمک کامپوزیت کائولن-زئین و کائولن خالص (غلظت محلول رنگی ۴۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر، pH محلول ۹)

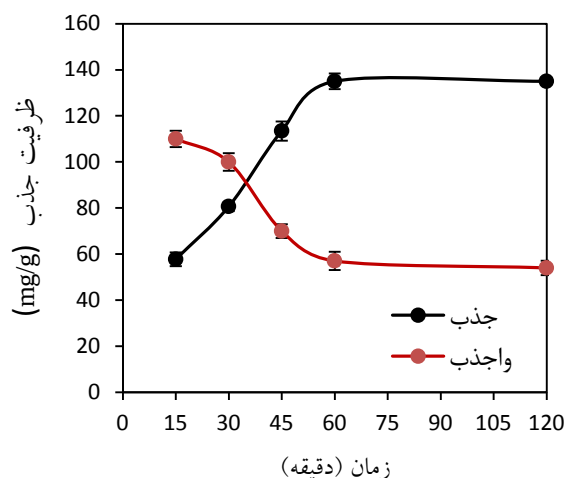
با توجه به جدول ۱، ضریب همبستگی بیش از ۹۹ درصد، نشان می دهد که مدل شبه درجه دوم، برای پیش بینی رفتار جذب با گذشت زمان (به ازای غلظت مشخصی از جاذب-شونده برای تمامی نمونه های جاذب ساخته شده)، مناسب است.

جدول ۱. معیارهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب

کائولن-زئین

مدل سینتیکی شبه درجه دوم			فروندلیچ			لانگمویر		
k	q _e	R ²	n	K _F	R ²	Q _m	K _L	R ²
۰/۰۰۳	۷۱	۰/۹۹	۴/۴	۶۸/۹	۰/۹۷	۱۴۳	۱/۲	۰/۹۶

به منظور بررسی فرایند واجذب رنگ متیلن بلو در محیط آبی، از اسید کلریدریک، به عنوان محیط واجذب استفاده شد. شکل ۷ داده های جذب و واجذب کامپوزیت کائولن-زئین را به صورت ظرفیت جذب متیلن بلو بر حسب زمان، نشان می دهد. بررسی داده های به دست آمده نشان داد که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، تقریباً ۶۰ درصد متیلن بلو جذب شده از سطح جاذب دفع می شود که می تواند در نتیجه ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین رنگ متیلن بلو و سطح جاذب با بار مثبت باشد.



شکل ۷. نمودار جذب و واجذب متیلن بلو روی کامپوزیت کائولن-زئین بر حسب زمان (دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت رنگ ۴۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر)

برای دستیابی به مقادیر بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، فرایند واجذب در محیط اسید کلریدریک، بررسی و بیشینه بازده جذب ۶۰ درصد گزارش شد. در نهایت، بررسی نتایج جذب متیلن‌بلو نشان داد که ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم، تطابق مناسبی، با نتایج تجربی جذب دارند.

۵- سپاسگزاری

از همکاری آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی گناباد در انجام آزمایش‌های عملکرد واجذب و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد برای انجام آزمون‌های مشخصه یابی تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- Chequer, F. M. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A. C., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., de Oliveira, D. P., *Textile dyes: Dyeing process and environmental impact, Eco-friendly textile dyeing and finishing*, Günay, M. Ed., InTech. Rijeka, (2013). <https://doi.org/10.5772/53659>
- Ghaemizade, M., Khajeh, M., "Application of photocatalysts and their effective parameters in the treatment of colored wastewaters", *Journal of Studies in Color World*, Vol. 9, No. 2, (2019), 9-20. (In Farsi). http://jscw.icrc.ac.ir/article_81606.html
- Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Puchana-Roseroa, M. J., Cataluña, R., Saucier, C., Umpierrez, C. S., Vagheti, J. C. P., da Silva, L. G., Ruggiero, R., "Adsorption of procion blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 268, (2014), 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005>
- Yang, D., Lingbing, Q., Yang, Y., "Efficient adsorption of methyl orange using a modified chitosan magnetic composite adsorbent", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 63, No. 1, (2016), 147-158. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00706>
- Pavan, F. A., Mazzocato, A. C., Gushikem, Y., "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent", *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 8, (2008), 3162-3165. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.067>
- Rahmi, I., Mustafa, I., "Methylene blue removal from water using H₂SO₄ cross-linked magnetic chitosan nanocomposite beads", *Microchemical Journal*, Vol. 144, (2019), 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032>
- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S., "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite", *Applied Clay Science*, Vol. 83-84, (2013), 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.015>
- Mousavi, S., Deuber, F., Petrozzi, S., Federer, L., Aliabadi, M., Shahraki, F., Adhart, C., "Efficient dye adsorption by highly porous nanofiber aerogels", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 547, (2018), 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.052>
- Bhati, A., Singh, A., Tripathi, K. M., Sonkar, S. K., "Sunlight-induced photochemical degradation of methylene blue by water-soluble carbon nanorods", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 4, (2018), 1-8. <https://doi.org/10.1155/2016/2583821>
- Hou, C., Hu, B., Zhu, J., "Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations

به منظور مقایسه عملکرد واجذب کامپوزیت ساخته‌شده، ظرفیت و زمان جذب متیلن‌بلو برای واجذب‌های مختلف با پایه کائولن، در جدول زیر ارائه شده است.

جدول ۲. عملکرد واجذب‌های مختلف در جذب متیلن‌بلو از آب

جاذب	ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	زمان جذب (دقیقه)	مرجع
کائولن	۳۵	۴۰	[۷]
کائولن اسیدی‌شده	۱۱۱	۱۰۰	[۱۷]
ژئوپلیمر بر پایه متاکائولین	۴۳/۴۸	۵۰	[۳۸]
سرامیک کائولن / بوکسیت	۵۵	۱۰	[۳۹]
کامپوزیت کائولن-زئین	۱۳۵	۶۰	مطالعه حاضر

با توجه به داده‌های ارائه‌شده در جدول ۲، می‌توان این ادعا را مطرح کرد که واجذب کامپوزیت کائولن-زئین، عملکرد مناسبی در جذب متیلن‌بلو داشته است. البته توجه به این نکته ضروری است که اندازه ذرات و سطح ویژه واجذب‌های مذکور نیز می‌تواند بر عملکرد جذب تأثیرگذار باشد.

۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر، به بررسی خاصیت واجذب کامپوزیت پلیمری- معدنی کائولن، برای حذف متیلن‌بلو از آب پرداخته است. برای این منظور، از روش اختلاط محلول، برای پوشش-دهی کائولن با زئین (پلیمر طبیعی و زیست‌تجزیه‌پذیر) استفاده شد. کامپوزیت حاصل، به کمک آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز، پتانسیل زتا و تعیین اندازه متوسط ذرات ارزیابی شد. نتایج طیف مادون قرمز، حضور زنجیره پلیمری زئین و برهم-کنش بین گروه‌های عاملی زئین و کائولن را نشان داد. نتایج آزمون پتانسیل زتا، نقطه ایزوالکتریک حدود ۵ را برای واجذب کامپوزیت حاصل تعیین کرد که صحت پوشش‌دهی بخشی از سطح کائولن با زئین را تأیید می‌کند. با توجه به مقادیر پتانسیل زتا در pH های بازی، برهم‌کنش الکتریکی، به همراه برهم‌کنش هیدروژنی، مکانیسم حاکم بر فرایند جذب است. فرایند جذب، با تغییر متغیرهای pH محلول، میزان واجذب و زمان جذب،

26. Xu, H., Zhang, Y., Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Biodegradable hollow zein nanoparticles for removal of reactive dyes from wastewater", *Journal of Environmental Management*, Vol. 125, (2013), 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.050>
27. Xu, H., Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Hollow nanoparticles from zein for potential medical applications", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 21, (2011), 18227-18235. <https://doi.org/10.1039/C1JM11163A>
28. Jiang, Q., Reddy, N., Yang, Y., "Cytocompatible cross-linking of electrospun zein fibers for the development of water-stable tissue engineering scaffolds", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, (2010), 4042-4051. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.04.024>
29. Namvar-Mahboub, M., Ansari, S., Ahsani, F., Tamoradi, T., "Optimization of modification condition of nano-kaoline as an adsorbent for textile dye removal", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 90, No. 2, (2017), 284-291. <https://doi.org/10.1134/S1070427217020197>
30. Naguib, G. H., Al-Hazmi, F. E., Kurakula, M., Al-dharrah, A. A., Hosny, K. M., Alkhalidi, H. M., Hamed, M. T., Hassan, A. H. A., Al-mohammadi, A. M., Alnowaiser, A. M., Pashley, D. H., "Zein coated zinc oxide nanoparticles: Fabrication and antimicrobial evaluation as dental aid", *International Journal of Pharmacology*, Vol. 14, No. 8, (2018), 1051-1059. <http://doi.org/10.3923/ijp.2018.1051.1059>
31. Ghanavati Nasab, S., Semnani, A., Teimouri, A., Kahkesh, H., Momeni Isfahani, T., Habibollahi, S., "Removal of congo red from aqueous solution by hydroxyapatite nanoparticles loaded on zein as an efficient and green adsorbent: Response surface methodology and artificial neural network-genetic algorithm", *Journal of Polymers and Environment*, Vol. 26, (2018), 3677-3697. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1246-z>
32. Blanco, E., Smoukov, S. K., Velez, O. D., Velikov, K. P., "Organic-inorganic patchy particles as a versatile platform for fluid-in-fluid dispersion stabilization", *Faraday Discussions*, Vol. 191, (2016), 73-88. <https://doi.org/10.1039/C6FD00036C>
33. Zhang, Y., Niu, Y., Luo, Y., Ge, M., Yang, T., Yu, L., Wang, Q., "Fabrication, characterization and antimicrobial activities of thymol-loaded zein nanoparticles stabilized by sodium caseinate-chitosan hydrochloride double layers", *Food Chemistry*, Vol. 142, (2014), 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.058>
34. Khademzadeh Moghaddam, H., Pakizeh, M., "Experimental study on mercury ions removal from aqueous solution by MnO₂/CNTs nanocomposite adsorbent", *Journal of Industrial Engineering and Chemistry*, Vol. 21, (2015), 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.028>
35. Foo, K., Hameed, B., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, No. 1, (2010), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
36. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Jua, Y. H., Indraswati, N., Ismadji, S., "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, No. 2, (2009), 616-645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
37. Geng, Y., Zhang, J., Zhou, J., Lei, J., "Study on adsorption of methylene blue by a novel composite material of TiO₂ and alum sludge", *RSC Advances*, Vol. 8, (2018), 32799-32807. <https://doi.org/10.1039/C8RA05946B>
38. El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M., "Preparation, characterization, and application of metakaolin-based geopolymer for removal of methylene blue from aqueous solution", *Journal of Chemistry*, Vol. 2019, (2019), 1-14. <https://doi.org/10.1155/2019/4212901>
39. Elimbi, A., Njouonkou, S., Nsami, J. N., Belibi Belibi, P. D., Mbadkam, J. K., "Adsorption test of methylene blue on porous powdered ceramics obtained from mixtures of kaolin-bauxite and kaolin-oyster shell", *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 16, (2019), 1337-1350. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1754-3>
- of NaOH", *Catalysts*, Vol. 8, No. 12, (2018), 575-588. <https://doi.org/10.3390/catal8120575>
11. Nataraj, S. K., Hosamani, K. M., Ainabhai, T. M., "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination*, Vol. 249, No. 1, (2009), 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.008>
12. Tafreshi, J., Fashandi, H., Amini Ershad, Gh., "Modification of polysulfone membrane using basil seed gum nanoparticles for removal of methylene blue from wastewater", *Journal of Color Science and Technology*, Vol. 14, No. 1, (2020), 25-39. (In Farsi). http://jcst.icrc.ac.ir/article_81604.html
13. Liu, Y., Liao, Z. Y., Wu, X. Y., Zhao, C. J., "Electrochemical degradation of methylene blue using electrodes of stainless steel net coated with single-walled carbon nanotubes", *Desalination Water Treatment*, Vol. 54, No. 10, (2014), 1-8. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903524>
14. Rahman, M. A., Amin, S. M. R., Shafiqul Alam, A. M., "Removal of methylene blue from waste water using activated carbon prepared from rice husk", *Dhaka University Journal of Science*, Vol. 60, No. 2, (2012), 185-189. <https://doi.org/10.3329/dujs.v60i2.11491>
15. Seidmohammadi, A., Asgari, Gh., Dargahi, A., Leili, Y., Vaziri, B., Hayati, A. A., Shekarchi, A., Mobarakian, M., Bagheri, A., Nazari Khanghah, S. B., Keshavarzpour, A., "A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Vol. 12, (2019), 133-144. http://pccc.icrc.ac.ir/article_81551.html
16. Da Silva, R. A. R., Guerra, D. J. L., "Use of natural and modified kaolin/illite as adsorbent for removal methylene blue dye from aqueous solution", *Journal of Chilean Chemical Society*, Vol. 58, No. 1, (2013), 1517-1519. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000100003>
17. Boukhemkhem, A., Rida, K., "Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin", *Adsorption Science and Technology*, Vol. 35, (2017), 753-773. <https://doi.org/10.1177/0263617416684835>
18. Salimi, F., Rahimi, H., Karami, C., "Removal of methylene blue from water solution by modified nanogoethite by Cu", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 137, (2019), 334-344. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.22922>
19. Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S. N., "Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, (2008), 276-286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107>
20. Kumar, K. V., Kumaran, A., "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder", *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 27, (2005), 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.004>
21. Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination*, Vol. 280, (2011), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
22. Wang, W., Zhao, Y., Baia, H., Zhang, T., Ibarra-Galvan, V., Song, S., "Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly (vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 198, (2018), 518-528. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.124>
23. Wang, Y., Wang, H., Peng, H., Wang, Z., Wu, J., Liu, Z., "Dye adsorption from aqueous solution by cellulose/chitosan composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics", *Fibers and Polymers*, Vol. 19, No. 2, (2018), 340-349. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7520-9>
24. Ishmaturrahmi, R., Mustafa, I., "Methylene blue removal from water using H₂SO₄ cross-linked magnetic chitosan nanocomposite beads", *Microchemical Journal*, Vol. 144, (2019), 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032>
25. Li, Y., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., "Effect of humic acid on the Cr (VI) adsorption onto kaolin", *Applied Clay Science*, Vol. 48, (2010), 481-484. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.010>



ساخت شیشه سرامیک کوردیریت با استفاده از رزین سیلیکونی و بررسی خواص مکانیکی آن

حمیدرضا زارعی^{۱*}، لقمان نمکی قره‌ناو^۲، اکبر چراغی^۱

^۱ مرکز تحصیلات تکمیلی، دانشگاه هوایی شهید ستاری، تهران، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران

چکیده کوردیریت ($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$)، یکی از ترکیبات موجود در دیاکرام سه‌تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ است که دارای خواصی همچون ثابت دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف پایین، ضریب انبساط حرارتی بسیار کم، دیرگدازی و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب هستند. در این پژوهش، α -کوردیریت با استفاده از روش واکنش حالت جامد پودرهای اکسیدی (اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید سیلیسیوم) و رزین سیلیکونی MK، سنتز شد. جهت فازبندی نمونه‌های سنتز شده، آزمون پراش اشعه ایکس انجام گرفت و نشان داد که α -کوردیریت در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس تشکیل می‌شود. با انجام آزمون ریزسختی سنجی، مشاهده شد که سختی α -کوردیریت سنتز شده برابر با ۱۲/۳۵ گیگاپاسکال است. آزمون خمش سه نقطه‌ای نیز به منظور بررسی استحکام خمشی صورت گرفت و استحکام خمشی 62 ± 3.6 مگاپاسکال به دست آمد. همچنین ثابت دی‌الکتریک ۳/۱۸-۳/۲۲ (در محدوده فرکانس ۱۲-۸ گیگاهرتز) و تانژانت تلفات ۰/۰۰۵-۰/۰۰۱ برای α -کوردیریت سنتز شده، به دست آمد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۴

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۲۱

کلیدواژه‌ها:

کوردیریت،

واکنش حالت جامد،

رزین سیلیکونی،

خواص مکانیکی

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.204979.1051>

URL: http://www.jamt.ir/article_119280.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 63-71

Fabrication of Cordierite Glass Ceramic with the Use of Silicone Resin and Investigating Its Mechanical Properties

Hamid Reza Zareie^{1*}, Lohman Namaki Gharenav², Akbar Cheraghi¹

¹ Graduate Center, Shahid Sattari Air University, Tehran, Tehran, Iran

² Department Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran

Paper History:

Received: 2019-10-21

Revised in revised form: 2020-09-25

Accepted: 2020-11-11

Keywords:

Cordierite,

Solid State Reaction,

Silicon Resin,

Mechanical Properties

Abstract Cordierite ($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$) is one of the compounds in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ triple diagram which they have properties such as low dielectric constant and loss tangent, very low thermal expansion coefficient, refractory and suitable chemical and mechanical stability. In this study, α -cordierite was synthesized using the solid state reaction method of oxide powders (aluminum oxide, magnesium oxide and silicon oxide) and MK silicone resin. To investigate the synthesized samples, X-ray diffraction test was performed and showed that α -cordierite is formed at the temperature of 1400 °C. By performing the micro hardness test, it was observed that the hardness of the synthesized α -cordierite is equal to 12.35 GPa. Three-point bending test was performed to evaluate the flexural strength and the flexural strength was 62 ± 3.6 MPa. Also, the dielectric constant of 3.18-3.22 (in the frequency range of 8-12 GHz) and the loss tangent of 0.001-0.005 were obtained for the synthesized α -cordierite.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.204979.1051>

URL: http://www.jamt.ir/article_119280.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه هوایی شهید ستاری، مرکز تحصیلات تکمیلی، تلفن: ۰۲۱-۶۴۰۳۲۱۷۳، دورنگار: -

پیام نگار: Zarei@ssau.ac.ir

Please cite this article as: Zareie, H. R., Namaki Gharenav, L., Cheraghi, A., "Fabrication of cordierite glass ceramic with the use of silicone resin and investigating its mechanical properties", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 63-71. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.204979.1051>).



۱- مقدمه

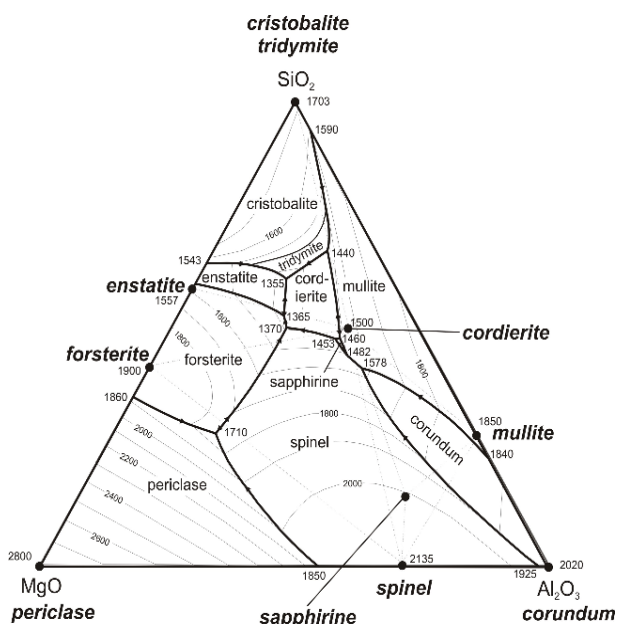
کوردیریت با فرمول $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_3(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})$ دارای ساختار اورتورومبیک با ابعاد سلولی $a=17.079 \text{ \AA}$ ، $b=9.730 \text{ \AA}$ و $c=9.356 \text{ \AA}$ می‌باشد. کوردیریت معدنی دارای زجاجیت شیشه‌ای، سختی ۷ تا ۷/۵ موس و چگالی ۲/۶ تا 2.6 g.cm^{-3} است که اولین بار توسط یک زمین‌شناس فرانسوی به نام لوییز کوردیر^۱ کشف شد [۱، ۲].

برای اولین بار در سال ۱۹۱۸ ترکیب کوردیریت با فرمول شیمیایی $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ در سیستم سه‌تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (شکل ۱) توسط رنکین^۲ و مروین^۳ سنتز شد و به ثبت رسید [۳].

با توجه به اینکه شیشه‌سرامیک کوردیریتی دارای خواصی مانند ضریب تلفات کم، ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین (در دمای ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، $\alpha=0.7 \times 10^{-6}$ ، K^{-1})، ثابت دی‌الکتریک پایین (در یک مگاهرتز $\epsilon \approx 4$)، دیرگدازی و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب با دمای ذوب نامتجانس ۱۴۶۰ درجه سلسیوس است، مهم‌ترین فاز در دیگرام سه‌تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ به شمار می‌رود. همچنین این ویژگی‌ها، کوردیریت را به یک گزینه عالی برای بسیاری از کاربردهای صنعتی تبدیل کرده است [۴-۷].

کوردیریت در کوره‌های صنعتی و تجهیزات مورد نیاز کوره‌ها، مبدل‌های حرارتی مورد استفاده در توربین‌های گازی، ظروف مقاوم به شوک حرارتی، پرکننده‌های نسوز، پشتیبانی کاتالیست‌ها، الکتروسرامیک‌ها، سرامیک‌های متخلخل، زیرلایه‌های مدارات مجتمع در کنترل‌گرها، پوشش‌های دیرگداز بر روی زیرلایه‌های فلزی، ساخت سدهای نوری و الکتریکی در صفحات نمایشگر پلاسما، ساخت پایه کاتالیست‌ها، فناوری کاربرد دماپایین (LTCC)^۴، بدنه تراشه‌های القاگر چندلایه و در صنایع نظامی به‌عنوان رادم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸-۱۲]. کوردیریت در سه حالت چندشکلی^۵ وجود دارد، یک فاز پایدار در دمای پایین، بتا (β) با ساختار اورتورومبیک که در دمای زیر ۹۵۰ درجه سلسیوس پایدار است، یک فاز نیمه‌پایدار

در دمای پایین، (μ) با ساختار رومبهدرال که فقط تحت شرایط خاص (نگهداری در دمای بین ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و طی زمان بسیار طولانی) می‌توان آن را سنتز کرد و یک فاز پایدار با ساختار هگزاگونال در دمای بالا؛ آلفا (α)؛ که می‌تواند توسط واکنش حالت‌جامد در دمای ۱۳۰۰ تا ۱۴۶۰ درجه سلسیوس یا با کریستال‌شدن شیشه به‌دست آید [۳] و [۱۴].



شکل ۱. نمودار تعادل فاز $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [۱۳]

با توجه به این‌که کانی‌های طبیعی کوردیریت، کم هستند و یا به اندازه کافی خالص نیستند، کوردیریت باید سنتز شود. برخی از فرایندهای معمول برای سنتز کوردیریت، ریخته‌گری، سل-ژل، هم‌رسوبی، تف‌جوشی به‌وسیله پلاسما و واکنش حالت‌جامد است [۱۵ و ۱۶]. سنتز به روش حالت‌جامد، به دلیل همگن‌بودن ساختار، خلوص بالای فاز سنتز شده، ساخت مستقیم قطعه حجیم^۶، تولید قطعات با شکل-های پیچیده و قیمت پایین، نسبت به دیگر روش‌های سنتز، بیشترین کاربرد را دارد.

در حالت کلی برای سنتز کوردیریت به روش حالت-جامد، سه روش وجود دارد:

۱. ترکیبات ساده مانند اکسیدها، هیدروکسیدها و

کرینات‌ها.

^۱ Luize Cordierite

^۲ Rankin

^۳ Mervin

^۴ Low Temperature Co-Fired Ceramic

^۵ Polymorph

^۶ Bulk

سیلیسیوم با نسبت مولی ۲:۲:۵ تشکیل شده است، که با تبدیل کردن نسبت مولی هر جزء به جرم مولی و تقسیم کردن جرم مولی به دست آمده برای هر جزء به کل جرم مولی، درصد وزنی هر جزء به دست آمد. درصد وزنی اجزا، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده کوردیریت

درصد وزنی	جزء
۱۳/۸	اکسید منیزیم
۳۴/۹	اکسید آلومینیوم
۵۱/۳	اکسید سیلیسیوم

از آنجاکه بخشی از اکسید سیلیسیوم ترکیب، از MK تأمین می‌شود؛ طبق بروشور شرکت ارائه دهنده، MK پس از تجزیه در دمای بالای ۳۵۰ درجه سلسیوس دارای ۸۴ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم و ۱۶ درصد وزنی اجزای تجزیه شونده است. پس برای تأمین اکسید سیلیسیوم مورد نیاز و رسیدن به ترکیب استوکیومتری کوردیریت، مقدار اجزایی که در MK تجزیه می‌شود، در محاسبات لحاظ شد.

برای جلوگیری از ترک نمونه، باید درصد وزنی MK در ترکیب به حالت بهینه برسد. برای این کار، ترکیب‌هایی با درصدهای مختلفی از MK ساخته شد. زمانی که درصد وزنی MK و در نتیجه، مقدار اکسید سیلیسیوم کم می‌شود، برای رسیدن به استوکیومتری و جبران کمبود این جزء از ترکیب، از پودر نانوذرات اکسید سیلیسیوم با درصد وزنی مشخص استفاده شد. درصد وزنی این ترکیب‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

پودرهای ترکیب شده نسبت به درصد وزنی MK، نام‌گذاری شدند (جدول ۳)، تا نمونه‌ها در مراحل بعد به آسانی بررسی شوند.

ابتدا پودر MK با همزن مغناطیسی در ایزوپروپیل الکل به مدت ۱۰ دقیقه حل شد. پودرهای اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اکسید سیلیسیوم نیز به محلول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه با همان شرایط همگن شد (نسبت وزنی ایزوپروپیل الکل به کل پودرها ۷:۱ بود). سپس به منظور حذف حلال، سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۶ ساعت در داخل آون در

۲. ترکیبات دوگانه مانند رس، تالک، سپیولیت، اسپینل، مولایت و فروستیت.

۳. ترکیبات سه گانه مانند کلریدها.

از این میان، ترکیبات ساده (به خصوص اکسیدی‌ها) به دلیل خلوص بالای فاز سنتز شده نهایی، بیشترین اهمیت را برای کاربردهای دی‌الکتریک، ضریب انبساط حرارتی، مقاومت در محیط‌های شیمیایی و مقاومت مکانیکی دمابالا، دارند [۱۷]. یک چالش در سنتز α -کوردیریت، تبدیل فاز β و μ به فاز α با افزایش درجه حرارت است. این تبدیل فاز با کاهش حجم زیادی همراه است، در نتیجه درصد تخلخل افزایش پیدا می‌کند [۱۴]. برای جلوگیری از بیشتر شدن درصد تخلخل باید از چسبی با حجم کمتر و استحکام خام بیشتر استفاده کرد تا تخلخل‌های ناشی از تجزیه چسب، به حداقل برسد. برای این منظور، رزین‌های سیلیکونی انتخاب مناسبی هستند. پلیمرهای پیش‌سرامیکی^۱ یا رزین‌های سیلیکونی، پلیمرهایی هستند که در اثر حرارت دیدن، به سرامیک تبدیل می‌شوند و برای تولید سرامیک‌های پیشرفته، مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مزایای اصلی رزین‌های سیلیکونی، امکان ترکیب، سنتز و شکل‌گیری آسان‌تر سرامیک‌ها است. اجزاء پلیمر می‌توانند در مراحل اولیه روش‌های معمول شکل‌دهی (شکل‌دهی چرخشی، قالب‌گیری تزریقی، پرس گرم و اکستروژن)، به شکل‌دهی قطعه خام مورد نظر کمک کنند. رویکرد استفاده از رزین‌ها در ترکیبات سرامیکی گسترش یافته و در مواد نسوز، پوشش‌های حرارتی، سرامیک زیست‌فعال و مواد فلورسنت، به طور گسترده استفاده می‌شوند [۱۸].

۲- مواد و روش تحقیق

در این پروژه از پودرهای اکسیدی برای تأمین اجزای تشکیل دهنده کوردیریت استفاده شد. برای این منظور از پودر صنعتی اکسید آلومینیوم و اکسید منیزیم با ابعاد میکرو، پودر نانوذرات اکسید سیلیسیوم همراه با رزین سیلیکونی MK به عنوان تأمین‌کننده بخشی از اکسید سیلیسیوم و حلال ایزوپروپیل الکل استفاده شد.

کوردیریت از سه جزء اکسیدهای آلومینیوم، منیزیم و

^۱ Preceramic Polymers

به منظور حذف اجزای رزین؛ نمونه‌ها ابتدا در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه به مدت ۲ ساعت، داخل کوره حرارت داده شدند (با توجه به مشخصات رزین در بروشور شرکت سازنده، این ماده در دمای بالای ۳۵۰ درجه سلسیوس شروع به تجزیه شدن می‌کند. پس به منظور اطمینان از تجزیه کامل رزین، دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس انتخاب شد). سپس با توجه به تشکیل فاز α -کوردیریت از دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، نمونه‌ها در دماهای مختلف ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۷ درجه سلسیوس بر دقیقه به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند.

جدول ۳. کدبندی نمونه‌ها

کد	ترکیب درصد وزنی
M10	۱۰۰ درصد وزنی MK
M8	۲۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۸۰ درصد وزنی MK
M5	۵۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۵۰ درصد وزنی MK
M3	۷۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۳۰ درصد وزنی MK
M1	۹۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۱۰ درصد وزنی MK

پس از تفجوشی، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس تعیین و سپس تخلخل نمونه‌ها محاسبه شد.

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) جهت فازبندی با استفاده از دستگاه D8-Advance Bruker Cu K α 1 ($\lambda = 0.15406$ nm) انجام شد.

آزمون ریزسختی-سنجی به منظور بررسی سختی فاز سنتز شده، با استفاده از دستگاه koopa مدل میکروسکوپ نوری و بر اساس استاندارد ASTM C1327-15 انجام شد.

جهت بررسی استحکام خمشی نمونه‌ها، آزمون خمشی سه نقطه‌ای بر اساس استاندارد ASTM C1161-13 انجام شد. جدول ۴، ابعاد نمونه‌هایی که باید طبق این استاندارد ساخته شوند و سرعت حرکت سنبه بر اساس اندازه نمونه را نشان می‌دهد. برای انجام این آزمون، ابعاد نمونه استاندارد نوع A انتخاب شد.

دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس ترکیب خشک شده که به دلیل وجود رزین به هم چسبیده بود، همراه با گلوله‌های آلومینایی به نسبت ۱:۴ درون کاپ تفلونی در آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، آسیاب و پودر شد.

جدول ۲. درصد وزنی اجزا بر اساس تغییر درصد وزنی MK

درصد وزنی	جزء
۱۰۰ درصد وزنی MK	
۱۲/۵	اکسید منیزیم
۳۱/۶	اکسید آلومینیوم
۵۵/۸۸	MK
۲۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۸۰ درصد وزنی MK	
۱۲/۸۱	اکسید منیزیم
۳۲/۳۷	اکسید آلومینیوم
۴۵/۳۱	MK
۹/۵۱	اکسید سیلیسیوم
۵۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۵۰ درصد وزنی MK	
۱۳/۱۶	اکسید منیزیم
۳۳/۲۸	اکسید آلومینیوم
۲۹/۱۰	MK
۲۴/۴۶	اکسید سیلیسیوم
۷۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۳۰ درصد وزنی MK	
۱۳/۴۰	اکسید منیزیم
۳۳/۹۰	اکسید آلومینیوم
۱۷/۸۰	MK
۳۴/۹۰	اکسید سیلیسیوم
۹۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم + ۱۰ درصد وزنی MK	
۱۳/۶۷	اکسید منیزیم
۳۴/۵۷	اکسید آلومینیوم
۶/۰۴	MK
۴۵/۷۲	اکسید سیلیسیوم

برای ساخت نمونه‌های قرصی شکل به قطر ۱۰ میلی متر، پودر آسیاب شده با دستگاه پرس تک محوره هیدرولیک و با فشار ۱۰۰ مگاپاسکال در قالب فلزی شکل داده شد. سپس

۳-۱- درصد وزنی بهینه پودر MK

شکل ۳، تصویر نمونه ترک خورده M۱۰ بعد از تف-جوشی را نشان می‌دهد. این ترک‌ها که بر اثر تجزیه رزین در دمای بالا به وجود آمده، به دلیل ویژگی شیمیایی رزین است که این ویژگی‌ها برای هر رزین، منحصربه‌فرد و کاملاً متفاوت است.



شکل ۳. تصویر نمونه M۱۰ پس از تف‌جوشی در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

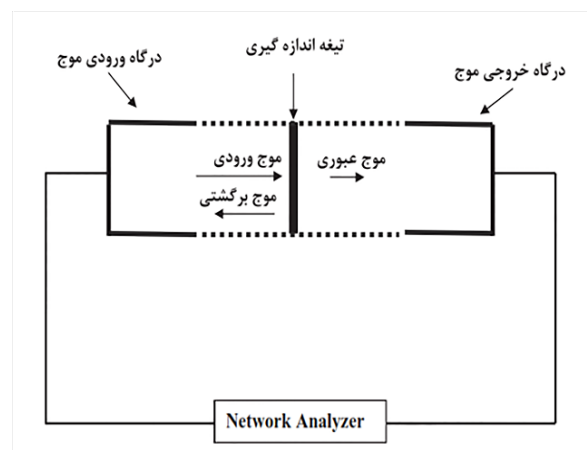
بر اثر تجزیه رزین MK، فشار گاز بالایی تولید می‌شود و چون این تجزیه، در دمایی رخ می‌دهد که قطعه هنوز تف-جوشی نشده و استحکامی ندارد، پس این فشار گاز بالا به راحتی می‌تواند باعث ترک خوردن نمونه شود [۱۹]. از طرفی، در دماهای بالا که فاز β و μ به فاز α تبدیل می‌شوند، این تبدیل فاز با کاهش حجم همراه است [۱۴] و به تشدید شدن ترک‌ها کمک کرده، در نتیجه منجر به شکسته شدن نمونه و جلوگیری از چگالش آن می‌شود. پس برای حذف ترک‌ها، باید درصد وزنی رزین به گونه‌ای کم شود که استحکام خام نمونه نیز تأمین شود. برای این منظور، ابتدا نمونه‌های M۸، M۵، M۳ و M۱ در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت پیش‌تف‌جوشی شدند. مشاهده شد که در مرحله پیش-تف‌جوشی، با کاهش درصد وزنی رزین، ترک‌های نمونه نیز کاهش یافته است به طوری که نمونه M۱ فاقد ترک است (شکل ۴). پس ترکیب نمونه M۱ با ۹۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیوم و ۱۰ درصد وزنی MK به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد.

جدول ۴. اندازه نمونه و سرعت سنبه در آزمون خمش سرامیک‌ها

بر اساس استاندارد ASTM C1161-13

نمونه	عرض mm	ضخامت mm	حداقل طول mm	سرعت حرکت سنبه mm.min^{-1}
A	۲	۱/۵	۲۵	۰/۲
B	۴	۳	۴۵	۰/۵
C	۸	۶	۹۰	۱

به منظور اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک نمونه ستنز شده، از سیستم اندازه‌گیری نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد. در این روش، امواج با فرکانس ۱۱-۱۲/۵ گیگاهرتز به نمونه تابیده شد و از آنالیز بخش برگشتی و عبوری موج، ثابت دی‌الکتریک اندازه‌گیری شد.



شکل ۲. طرحواره دستگاه اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک

برای آماده‌سازی نمونه‌های آزمون خمش سه نقطه‌ای و ثابت دی‌الکتریک، ابتدا با دستگاه پرس تک‌محوره و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال، قرص‌هایی به قطر ۵۰ میلی‌متر، شکل داده شد و پس از تف‌جوشی در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، با دستگاه میکروکاتر به اندازه‌های موردنظر برش داده شد. سپس با دستگاه سنباده‌زنی، ابعاد و سطح نمونه‌ها طبق استاندارد، آماده شد.

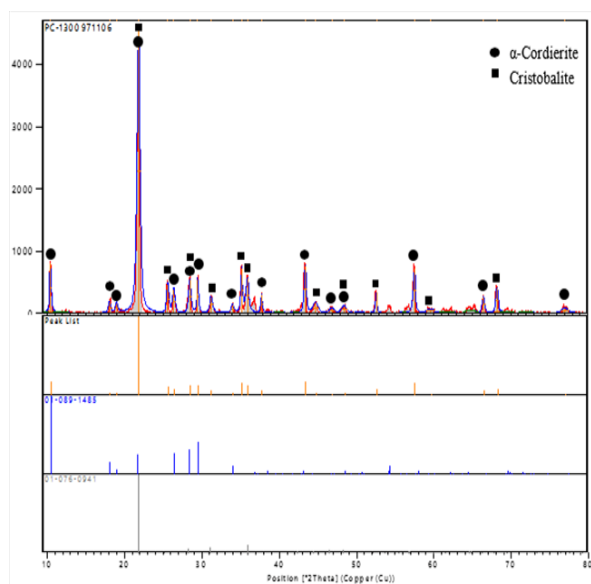
۳- نتایج و بحث

در این بخش ابتدا تأثیر تغییر درصد وزنی پودر MK در ترکیب و سپس نتایج آزمون‌های انجام شده بررسی می‌شود.

نتایج آزمون XRD نمونه‌های تفجوشی شده در سه دمای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سلسیوس به همراه تفسیر پیک‌ها، به ترتیب در شکل‌های ۵ تا ۷ آورده شده است.

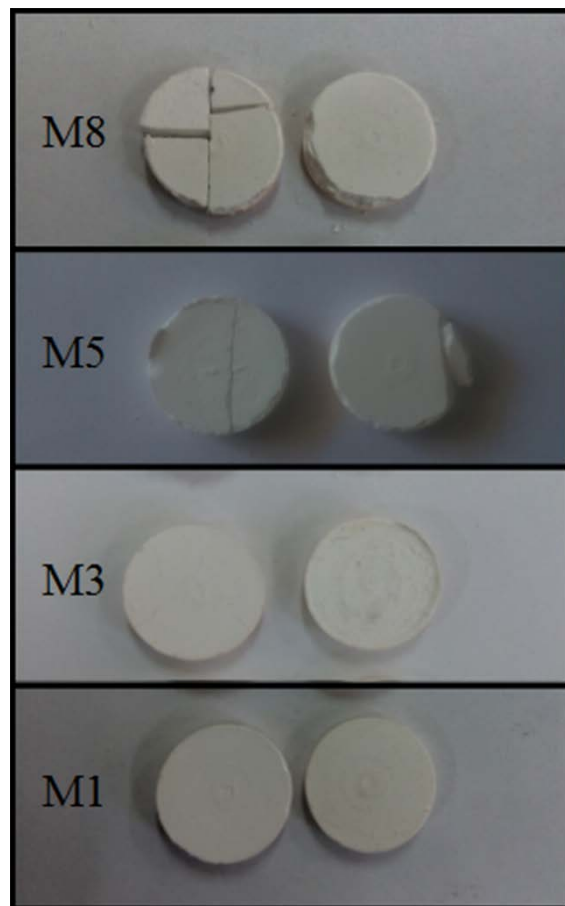
نتایج نشان می‌دهد که در هر سه نمونه، α -کوردیریت همراه با کریستوبالیت تشکیل شده است، اما با افزایش دمای تفجوشی، شدت پیک‌های مربوط به کریستوبالیت کاهش و شدت پیک‌های مربوط به α -کوردیریت افزایش یافته است (شدت پیک‌ها با درصد فاز تشکیل شده، رابطه مستقیم دارند).

با توجه به پراش به دست آمده از نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، یک پیک در زاویه 2θ به $21/74^\circ$ وجود آمده که در الگوی مرجع α -کوردیریت و کریستوبالیت نیز در حدود آن زاویه، یک پیک وجود دارد. (در الگوی مرجع کریستوبالیت، یک پیک در زاویه $21/86^\circ$ و در الگوی مرجع α -کوردیریت، یک پیک در زاویه $21/72^\circ$) و نظر به این که پیک‌های به وجود آمده در آزمون XRD، بر اساس تفرق سازنده است، پس شدت این پیک، حاصل جمع تفرق سازنده صفحات مشابه در α -کوردیریت و کریستوبالیت است؛ یعنی قسمتی از شدت این پیک مربوط به α -کوردیریت و قسمتی از آن مربوط به کریستوبالیت است. از طرفی همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، پیک به وجود آمده نزدیک تر به پیک α -کوردیریت است. در نتیجه فاز غالب در نمونه تفجوشی شده، فاز α -کوردیریت است.



شکل ۵. پراش اشعه ایکس و تفسیر پیک‌های نمونه تفجوشی شده

در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۴. تصویر نمونه‌ها پس از پیش تفجوشی

۳-۲- نتایج چگالی و تخلخل

جدول ۵، نتایج چگالی (به روش ارشمیدس) و تخلخل نمونه‌های تفجوشی شده را در سه دمای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد.

جدول ۵. نتایج چگالی و تخلخل نمونه‌های تفجوشی شده

تخلخل (درصد وزنی)	چگالی (g.cm^{-3})	دمای تفجوشی ($^\circ\text{C}$)
۳۷	۱/۶۶	۱۳۰۰
۳۱	۱/۸۳	۱۳۵۰
۲۲	۲/۰۵	۱۴۰۰

با توجه به نتایج به دست آمده، ثابت شد که با افزایش دمای تفجوشی، چگالی افزایش و درصد تخلخل کاهش می‌یابد.

۳-۳- نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون XRD، نمونه M1 تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، دارای بیشترین درصد فاز α -کوردیریت است (با توجه به مقالات و منابع دیگر، دمای بالاتر، باعث خمیری شدن و ذوب نمونه می شود). به همین دلیل، این نمونه برای انجام آزمون ریزسختی-سنجی، خمش سه نقطه ای و ثابت دی الکتریک انتخاب شد.

۳-۴- نتایج آزمون ریزسختی سنجی

نتایج به دست آمده از این آزمون، در جدول ۶ آورده شده است. بر اساس این نتایج، متوسط سختی به دست آمده برابر با $1235/38 \text{ kg.mm}^{-2}$ (۱۲/۳۵ مگاپاسکال) است.

جدول ۶. نتایج به دست آمده از آزمون ریزسختی سنجی نمونه M1

تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

شماره	d_1 (μm)	d_2 (μm)	قطر متوسط (μm)	عمق اثر (μm)	نیرو (kg)	سختی
۱	۲۱	۲۱/۵	۲۱/۳	۴/۳	۰/۳	۱۲۳۲
۲	۲۱/۸	۲۱/۳	۲۱/۶	۴/۴	۰/۳	۱۱۹۷/۹
۳	۲۱/۱	۲۱/۲	۲۱/۲	۴/۳	۰/۳	۱۲۴۳/۷
۴	۲۱/۱	۲۱/۳	۲۱/۲	۴/۳	۰/۳	۱۲۳۷/۸
۵	۲۱	۲۰/۹	۲۱	۴/۲	۰/۳	۱۲۶۷/۵

کوردیریت معدنی دارای سختی ۷ تا ۷/۵ موس است. با تبدیل سختی موس به ویکرز، سختی کوردیریت معدنی معادل ۱۱۶۰ تا 1360 kg.mm^{-2} (۱۱/۶ تا ۱۳/۶ گیگاپاسکال) خواهد شد. پس همان طور که مشاهده می شود، میزان سختی به دست آمده، در محدوده سختی کوردیریت معدنی قرار دارد.

۳-۵- نتایج آزمون خمش

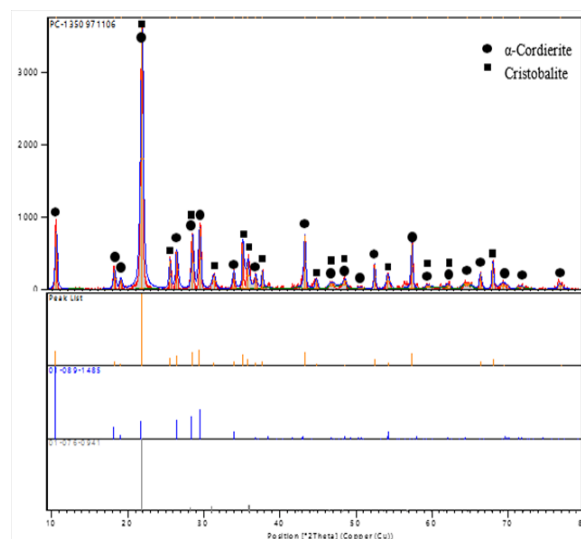
برای به دست آوردن استحکام خمشی نمونه ها، با توجه به استاندارد ASTM C1161-13، از فرمول زیر استفاده می شود.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

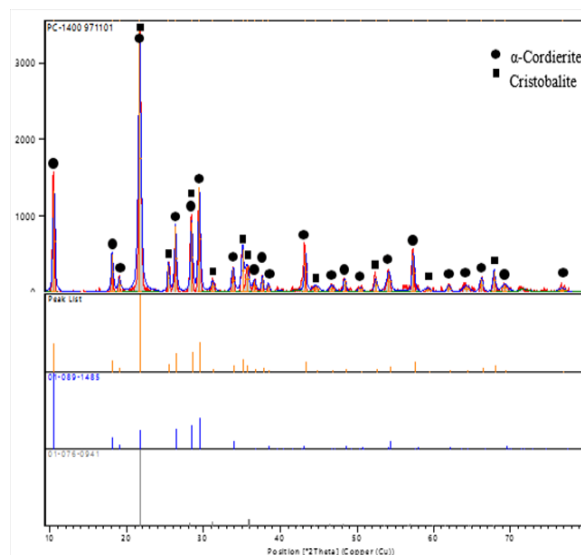
که در آن:

S = (MPa) استحکام

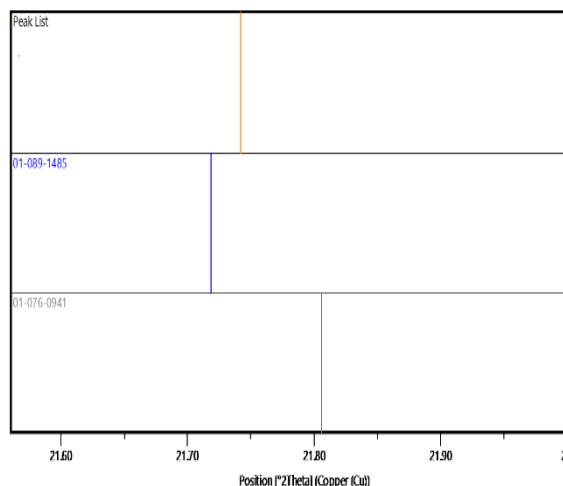
P = (N) نیروی شکست



شکل ۶. پراش اشعه ایکس و تفسیر پیک های نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس



شکل ۷. پراش اشعه ایکس و تفسیر پیک های نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس



شکل ۸. تصویر بزرگ شده پراش اشعه ایکس زاویه ۲۱/۶-۲۲°

به دست آمده، α -کوردیریت سنتز شده برای ساخت قطعاتی که در کاربردهای فرکانس بالا مورد استفاده قرار می گیرند و باید دارای ثابت دی الکتریک پایین باشند، ایده آل است [۱۰، ۲۲].

۴- نتیجه گیری

۱. در این پژوهش، از روش سنتز حالت جامد با استفاده از پودر اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و رزین سیلیکونی MK، به طور موفقیت آمیزی برای سنتز α -کوردیریت استفاده شد.

۲. درصد وزنی بهینه پودر MK، به صورتی که از ترک خوردن نمونه در مرحله تفجوشی جلوگیری کند، استحکام خام مطلوب حاصل شود و منجر به سنتز α -کوردیریت شود، به دست آمد؛ که برابر با ۱۰ درصد وزنی مقدار اکسید سیلیسیوم مورد نیاز در سیستم و یا ۶ درصد وزنی کل بود.

۳. بررسی آزمون پراش اشعه ایکس نشان داد که در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت، α -کوردیریت سنتز شد و با افزایش دمای تفجوشی، مقدار α -کوردیریت افزایش یافت.

۴. سختی α -کوردیریت سنتز شده برابر با ۱۲/۳۵ گیگاپاسکال بود که در محدوده سختی کوردیریت معدنی (۱۱/۶ تا ۱۳/۶ گیگاپاسکال) قرار داشت و سختی بالایی به حساب می آید.

۵. استحکام خمشی $62 \pm 3/6$ مگاپاسکال برای α -کوردیریت سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس به دست آمد؛ که در مقایسه با موارد مشابه، از استحکام بالاتری برخوردار بود.

۶. α -کوردیریت سنتز شده دارای ثابت دی الکتریک ۳/۲۲-۳/۱۸ در محدوده فرکانس ۱۱-۱۲/۵ گیگاهرتز و تانژانت اتلاف دی الکتریک ۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ بود که نشان می دهد این نمونه سنتز شده، برای قطعاتی که در فرکانس بالا مورد استفاده قرار می گیرند و باید دارای ثابت دی الکتریک پایین باشند، ایده آل است.

۵- سپاسگزاری

طول نگه دارنده $L = (\text{mm})$

عرض نمونه $b = (\text{mm})$

ضخامت نمونه $d = (\text{mm})$

مقادیر نیروی شکست و استحکام خمشی به دست آمده از ۱۰ بار آزمون (تعداد نمونه های آزمون ها بر اساس استاندارد مربوطه) برای نمونه های تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۷. نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه α -کوردیریت تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

نمونه	نیروی شکست (gr)	استحکام خمشی (MPa)
۱	۹۰۱	۶۰/۰۶
۲	۸۹۰	۵۹/۳۳
۳	۸۴۰	۵۶
۴	۹۳۹	۶۲/۶
۵	۹۶۵	۶۴/۳۳
۶	۹۹۴	۶۶/۲۶
۷	۸۷۰	۵۸
۸	۹۶۱	۶۴/۰۶
۹	۱۰۰۷	۶۷/۱۳
۱۰	۹۳۵	۶۲/۳۳

بر اساس این نتایج، متوسط استحکام خمشی به دست آمده، ۶۲ مگاپاسکال با انحراف معیار ۳/۶ است. در مقالات دیگر، مقدار استحکام خمشی به دست آمده برای α -کوردیریت سنتز شده بدون افزودنی، ۳۵ مگاپاسکال [۲۰] و ۵۵ مگاپاسکال [۲۱] گزارش شده است. دلیل بالابودن استحکام نمونه های تفجوشی شده نسبت به کارهای مشابه، استفاده از رزین سیلیکونی با اندازه ذرات نانو است.

۳-۶- نتایج آزمون ثابت دی الکتریک

نتایج آزمون ثابت دی الکتریک نمونه M۱ تفجوشی- شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، نشان داد که نمونه در محدوده فرکانس ۱۱-۱۲/۵ گیگاهرتز، دارای ثابت دی الکتریک ۳/۱۸-۳/۲۲ و تانژانت اتلاف ۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ است. با توجه به ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف دی الکتریک پایین

microsystems", *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, Vol. 54, No. 2, (2006), 221-231. [http://www.ippt.pan.pl/~bulletin/\(54-2\)221.pdf](http://www.ippt.pan.pl/~bulletin/(54-2)221.pdf)

11. Cybulski, A., Mouljin, J. A., *Structured Catalysts and Reactors*, Second Edition, Taylor & Francis Group, (2005). <https://doi.org/10.1201/9781420028003>
12. da Silva, V. J., de Almeida, E. P., Gonçalves, W. P., da Nóbrega, R. B., de Araújo Neves, G., de Lucena Lira, H., de Menezes, R. R., de Lima Santana, L. N., "Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 4, (2019), 4692-4699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.161>
13. Zhang, L., *Foam and bulk cordierite ceramics: Preparation, characterization and modelling*, Master Thesis, Universidade de Aveiro, (2010). <https://ria.ua.pt/handle/10773/3526>
14. Benito, J. M., Turrillas, X., Cuello, G. J., De Aza, A. H., De Aza, S., Rodriguez, M. A., "Cordierite synthesis: A time-resolved neutron diffraction study", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, No. 2, (2012), 371-379. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.010>
15. González-Velasco, J. R., Ferret, R., Lopez-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, M. A., "Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction", *Powder Technology*, (2005), Vol. 153, No. 1, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.01.022>
16. Kuscer, D., Bantan, I., Hrovat, M., Malič, B., "The microstructure, coefficient of thermal expansion and flexural strength of cordierite ceramics prepared from alumina with different particle sizes", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, No. 2, (2017), 739-746. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.032>
17. Parciannelo, G., *Advanced ceramics from preceramic polymers and fillers*, Doctoral Dissertation, University of Padua, (2011). <http://paduaresearch.cab.unipd.it/4600/1/TESI.pdf>
18. Bernardo, E., Fiocco, L., Parciannelo, G., Storti, E., Colombo, P., "Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the nano-scale: A review", *Materials*, Vol. 7, No. 3, (2014), 1927-1956. <https://doi.org/10.3390/ma7031927>
19. Parciannelo, G., Bernardo, E., Colombo, P., "Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers", *Ceramics International*, Vol. 39, No. 8, (2013), 8893-8899. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.083>
20. Benhammou et al, A., "Influence of sintering temperature on the microstructural and mechanical properties of cordierite synthesized from andalusite and talc", *Materials Letters*, Vol. 172, (2016), 198-201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.153>
21. Moradi, H., Salahi, E., Ebadzadeh, T., "Fabrication of cordierite-nanotube composite glass ceramics and evaluation of their mechanical properties", *Proceedings of 7th Iranian Ceramic Congress*, Shiraz, 28-29 April, (2009). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/69908/>
22. Li, J., Wang, P., Jian, J., "Sol-emulsion-gel synthesis of cordierite ceramics for high-frequency multilayer chip inductors", *Ceramics International*, Vol. 32, No. 2, (2013), 1038-1048. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.017>

از همکاری صمیمانه همه اساتید بزرگوار دانشگاه

هوایی شهید ستاری که من را در تهیه این مقاله یاری نمودند،

صمیمانه تشکر می نمایم.

مراجع

1. Chowdhury, A., Maitra, S., Das, H. S., Sen, A., Samanta, G. K., Datta, P., "Synthesis, properties and applications of cordierite ceramics, Part 2", *InterCeram: International Ceramic Review*, Vol. 56, No. 2, (2007), 98-102. https://www.researchgate.net/publication/270448462_Synthesis_properties_and_applications_of_cordierite_ceramics
2. Kumar, M. S., Perumal, A. E., Vijayaram, T. R., "Synthesis, characterization and sintering behavior influencing mechanical, thermal and physical properties of pure cordierite and cordierite-ceria", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 4, No. 1, (2015), 22-30. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0127-3>
3. Karkhanavala, M. D., Hummel, F. A., "The polymorphism of cordierite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 36, No. 12, (1953), 389-392. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12825.x>
4. El-Buaishi, N. M., Jankovic-Castvan, I., Jokic, B., Veljovic, D., Janackovic, D., Petrovic, R., "Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route", *Ceramics International*, Vol. 38, No. 3, (2012), 1835-1841. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.008>
5. Tang, B., Fang, Y., Zhang, S., Ning, H., Jing, C., "Preparation and characterization of cordierite powders by water-based sol-gel method", *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 18, No. 3, (2011), 221-226. <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/12469/1/IJEMS%2018%283%29%20221-226.pdf>
6. Wang, S., Zhou, D., Hou, Z., Wang, M., Hu, X., Liu, X., "Low-temperature sintering, low-dielectric cordierite ceramic tapes for high frequency application", *Ceramics International*, Vol. 39, No. 8, (2013), 9505-9509. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.069>
7. Szwagierczak, D., Synkiewicz, B., Kulawik, J., "Low dielectric constant composites based on B₂O₃ and SiO₂ rich glasses, cordierite and mullite", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 12, (2018), 14495-14501. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.069>
8. Zhou, J. E., Dong, Y., Hampshire, S., Meng, G., "Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics", *Applied Clay Science*, Vol. 52, No. 3, (2011), 328-332. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.001>
9. Radev, L., Samuneva, B., Mihailova, I., Pavlova, L., Kashchieva, E., "Sol-gel synthesis and structure of cordierite/tialite glass-ceramics", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 3, No. 3, (2009), 125-130. <https://doi.org/10.2298/PAC0903125R>
10. Golonka, L. J., "Technology and applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) based sensors and



بررسی ریزساختار و حوزه‌های فروالکتریک لایه نازک هم‌محور تیتانات سرب رشدیافته با روش رسوب‌گذاری از فاز مایع

امین یوردخانی *

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۲۷

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۹/۱۸

کلیدواژه‌ها:

لایه نازک،

تیتانات سرب،

رشد هم‌محور،

حوزه فروالکتریک

چکیده در این تحقیق، لایه نازک تیتانات سرب (PTO)، با ضخامت ۱۵۰ nm، با استفاده از روش رسوب‌گذاری از فاز مایع، روی زیرلایه تک‌بلور تیتانات استرانسیم آلانید شده با Nb با جهت بلوری [۰۰۱]، رشد داده شده است. نتایج پراش پرتو ایکس با قدرت تفکیک بالا (HR-XRD)، نشان داد که لایه PTO، در جهت [۰۰۱]، رشد یافته است. لایه نازک، زیرلایه، تقارن درجه چهار لایه نازک و زیرلایه، به وسیله روبش زاویه ϕ ، به اندازه ۳۶۰ درجه، حول صفحات {۱۰۲}، تأیید شد؛ بنابراین، لایه، به طور کامل، در جهت بلوری C، رشد یافته است. نقشه فضایی وارون حول صفحه (۱۰۳) لایه و زیرلایه، نشان داد که لایه نازک، تحت کرنش فشاری صفحه‌ای است. ثوابت شبکه‌ای محاسبه شده لایه PTO از موقعیت قله‌ها در محورهای عمودی و افقی، به میزان $a=0.403$ nm و $c=0.407$ nm است. این تنش فشاری، به دلیل تشکیل فصل مشترک هم‌دوس در فصل مشترک لایه و زیرلایه و عدم انطباق ثوابت شبکه لایه و زیرلایه، ایجاد شده است. مطالعات توپوگرافی AFM، نشان داد که لایه نازک، از دانه‌های کشیده‌ای تشکیل شده است که در جهت‌های [۱۰۰] و [۰۱۰]، رشد کرده‌اند. پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک با میکروسکوپ نیروی پیزوالکتریکی (PFM)، مطالعه شد. نتایج، نشان داد که لایه، از حوزه‌های فروالکتریک، با مرز زاویه ۱۸۰ و ۹۰ درجه، تشکیل شده است. تشکیل حوزه‌های فروالکتریک با مرز زاویه ۹۰ درجه، در اثر کرنش فشاری ایجاد شده در لایه، به دلیل عدم انطباق ثوابت شبکه لایه و زیرلایه است. در واقع، حوزه‌های فروالکتریکی با مرز ۹۰ درجه، جهت کاهش انرژی الاستیک لایه، تشکیل شده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.205466.1049>

URL: http://www.jamt.ir/article_120202.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 73-79

Investigation of Microstructure and Ferroelectric Domain of Epitaxial PbTiO₃ Thin Film Grown by Liquid Phase Deposition

Amin Yourdkhani *

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Tehran, Iran

Paper History:

Received: 2019-10-28

Revised in revised form: 2020-06-16

Accepted: 2020-12-08

Abstract

In this research, PbTiO₃ (PTO) thin films with 150 nm thickness were grown on (001) Nb-doped SrTiO₃ substrate. High-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) studies showed that the PTO films are epitaxial with [001] orientation. The ϕ -scan of the film and substrate around {102} revealed a fourfold symmetry for both demonstrating [001] perfect orientation of the films. XRD reciprocal space map around (103) of the film and

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد، تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۳۴۸، دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۳۹۰

پیام نگار: a.yourd@modares.ac.ir

Please cite this article as: Yourdkhani, A., "Investigation of microstructure and ferroelectric domain of epitaxial PbTiO₃ thin film grown by liquid phase deposition", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 73-79. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.205466.1049>).



Keywords:
Thin Films,
Lead Titanate,
Epitaxial Growth,
Ferroelectric Domains

substrate revealed that film is fully strained with a compressive strain. The lattice constants calculated from the horizontal and vertical peak positions are; $a = 0.403 \text{ nm}$ and $c = 0.407 \text{ nm}$. This compressive strain was developed due to the coherent interface formation in the film and substrate interface and the lattice parameter mismatch of the film with respect to the substrate. Topography studies by atomic force microscopy (AFM) showed that films are highly uniform with densely packed elongated grains developed along the [100] and [010] orientations. Ferroelectric domain configuration of the film was investigated by a piezoelectric force microscope (PFM). Two types of 180 and 90 degrees ferroelectric domains were observed. The epitaxial compressive strain is responsible for the formation of 90 degree domains. The developed strain via the lattice mismatch between the PTO layer and the substrate enforces electrical dipoles to rotate away from the normal direction to compensate the elastic energy of the film.

<https://doi.org/10.30501/jam.2020.205466.1049>

URL: http://www.jam.ir/article_120202.html

۱- مقدمه

لایه‌های نازک فروالکتریک، جایگزین احتمالی تک-بلورهای فروالکتریک هستند؛ زیرا رشد تک‌بلورها، بسیار هزینه‌بر و دشوار است [۱، ۲]. این لایه‌های نازک، در حسگرها [۳، ۴] و محرک‌های پیزوالکتریک [۵، ۶]، سیستم‌های میکروالکترومکانیک [۷، ۸]، حافظه‌های دستیابی تصادفی فروالکتریک [۹] و حسگرهای پیزوالکتریک [۱۰] کاربرد دارند. اکسیدهای پروسکایت، با فرمول شیمیایی ABO_3 که A، شامل عناصر باریم، استرانسیم و سرب و B، شامل عناصر زیرکونیم و تیتانیم است، نظیر تیتانات باریم (BaTiO_3)، تیتانات سرب (PbTiO_3) و $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ، مهم‌ترین مواد فروالکتریک هستند [۱۱]. این اکسیدها، دارای ضریب پیزوالکتریک، در محدوده $300-500 \text{ pm/V}$ ، قطبش، در محدوده $45-25 \mu\text{C/cm}^2$ و دمای کوری، در محدوده $120-480^\circ\text{C}$ هستند [۱۲، ۱۳]. لایه‌های نازک تک‌بلور رشد داده، باید خواص قابل مقایسه‌ای با توده‌های تک‌بلور داشته باشند [۱۴]. برای رشد لایه‌های فروالکتریک تک‌بلور همدوس، از هر دو روش فیزیکی و شیمیایی استفاده شده است. زیرلایه مورد استفاده، باید جهت‌گیری و چیدمان اتمی تقریباً یکسانی نسبت به لایه نازک داشته باشد تا شرایط لازم جهت تشکیل لایه نازک هم‌محور، فراهم شود. روش‌های کندوپاش یونی [۱۵، ۱۶]، رسوب با لیزر پالسی [۱۷، ۱۸]، رشد هم‌محور از فاز مایع [۱۱]، رسوب از فاز بخار [۱۹] و سل-ژل [۲۰]، جهت رشد لایه‌های نازک هم‌محور استفاده شده است. در تحقیقی [۲۱]، لایه‌های نازک تیتانات سرب به ضخامت 140 nm ، با کیفیت عالی از نظر هم‌محوری، به روش برآرای پرتو-مولکولی، روی زیرلایه تیتانات استرانسیم (SrTiO_3)، با جهت [۰۰۱]، رشد داده شد. کیفیت بالای هم‌محوری لایه‌های نازک را با تنظیم شناساگر در مرکز بازتاب صفحه براگ (۰۰۱) و چرخش نمونه حول محور عمود

بر این صفحه، اندازه‌گیری کردند. پهنای در نصف شدت این قله حاصل از صفحه براگ، 0.09° درجه اندازه‌گیری شد که این مقدار بسیار کم، مربوط به کیفیت بسیار بالای لایه‌ها است. در تحقیق دیگری [۲۲]، لایه‌نازک تیتانات سرب، روی زیرلایه اسپینل (MgAl_2O_4)، با جهت‌گیری [۱۰۰]، به روش کندوپاش یونی، در دمای $550-480^\circ\text{C}$ ، رشد داده شد. مطالعات آنها نشان داد که جهت‌گیری بلوری، ترکیبی از دو نوع a و c است و سرعت سرد شدن، در نسبت جهت‌گیری c به a، مؤثر است. با افزایش سرعت سرد شدن، جهت‌گیری a، شدت یافت. میزان عدم انطباق ثابت شبکه تیتانات سرب و زیرلایه، بر شکل‌گیری حوزه‌های فروالکتریک، اثرگذار است. در پژوهش فوق، لایه-نازک تیتانات سرب، با ثابت شبکه $a=0.390 \text{ nm}$ ، روی دو زیرلایه اسکاندات تربیم (TbScO_3) با ثابت شبکه 0.3960 nm و اسکاندات ساماریم (SmScO_3) با ثابت شبکه 0.3985 nm ، به روش رسوب بخار شیمیایی پیش ماده‌های آلی-فلزی، رشد داده شد [۲۳]. مطالعات این پژوهشگرها درباره پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک، نشان داد که عدم انطباق بیشتر در زیرلایه اسکاندات ساماریم، منجر به تشکیل بیشتر حوزه‌ها با جهت‌گیری a می‌شود.

حدود دو دهه است که روش رسوب‌گذاری از فاز مایع^۱ (LPD)، جهت رشد لایه اکسید فلزات، ارائه شده است. با این روش، می‌توان به راحتی، لایه‌های نازکی به ضخامت‌های مختلف، با تنظیم زمان رسوب‌گذاری، رشد داد. این روش، ارزان قیمت است، نیاز به تجهیزات گران‌قیمت ندارد و می‌توان سطح وسیعی از زیرلایه‌ها را با این روش، پوشش داد. محلول LPD، شامل کمپلکس فلوراید فلزات است. این کمپلکس‌ها، به صورت محلول در آب هستند و به کندی، هیدرولیز می‌شوند، واکنش هیدرولیز، به تعادل شیمیایی می‌رسد (واکنش

¹ Liquid Phase Deposition (LPD)

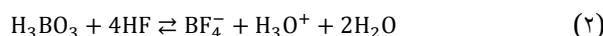
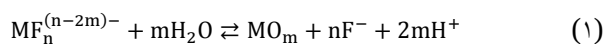
مخلوط شدند و سپس، محلول حاصل، با ۵۰ cc آب بدون یون، رقیق شد. در نهایت، محلول سوم، به این محلول فوق، اضافه شد و محلول LPD، حاصل شد. زیرلایه (۰۰۱) Nb-STO، به ضخامت ۳ mm و مساحت $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ، از شرکت MTI، تهیه شد. زیرلایه‌ها، به صورتی که سطح پولیش شده، به سمت کف بشر قرار می‌گرفت، در دمای 450°C ، به مدت سه ساعت، معلق شدند. سپس، زیرلایه‌ها، از محلول، خارج و با آب بدون یون، شستشو شدند. نمونه‌ها، در دمای محیط، به مدت یک شبانه روز، خشک شدند و سپس، با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، تا دمای 750°C ، حرارت داده شدند و در این دما، به مدت شش ساعت، عملیات حرارتی شدند. مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس، با پراش‌سنج Philips مدل X'pert Analytical، با تابش پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ ، در هندسه θ - 2θ ، انجام شد. نقشه فضای وارون لایه و زیرلایه و روبش در هندسه ϕ ، با پراش‌سنج با قدرت تفکیک بالا Bruker مدل D8 انجام شد. توپوگرافی سطح لایه و پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک، با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و نیروی پیزوالکتریکی (PFM) ساخت شرکت Asylum مدل MFP-3D، با استفاده از یک سوزن هادی، اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

لایه‌های تهیه شده، قبل از عملیات حرارتی، آمورف هستند [۲۷] و عملیات حرارتی، در دماهای حدود 750°C ، منجر به تبلور لایه نازک می‌شود. شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس لایه PTO رشد داده شده روی زیر لایه (۰۰۱) Nb-STO را نشان می‌دهد.

در الگوی لایه‌نازک تیتانات سرب، قله‌های مربوط به صفحه‌های (۰۰۱) لایه و زیرلایه، ظاهر شده است. این داده‌ها، مؤید جهت‌گیری کامل لایه، در جهت محور بلوری c است. همچنین، لایه رشد داده شده، تک‌فاز است. فاز پیروکلر، معمولاً به صورت ناخالصی، در سنتز اکسیدهای پروسکایت، در دماهای پایین‌تر سنتز، تشکیل می‌شود. عدم حضور این فاز، تأیید می‌کند که عملیات حرارتی، در دمای مناسبی، انجام شده است. الگوی پراش لایه، با الگوی مرجع با شماره ۰۷۴۴-۰۷۰-۰۱، با ساختار بلوری تتراگونال و گروه فضایی P4mm، منطبق است.

(۱) و پیشرفت نمی‌کند. طبق واکنش (۲)، جهت برهم‌زدن تعادل شیمیایی، استفاده از مصرف کننده یون فلوراید، مانند اسید بوریک، ضروری است. با مصرف شدن یون فلوراید، واکنش هیدرولیز، پیشرفت می‌کند و رسوب اکسی-هیدروکسید فلز، تشکیل می‌شود.



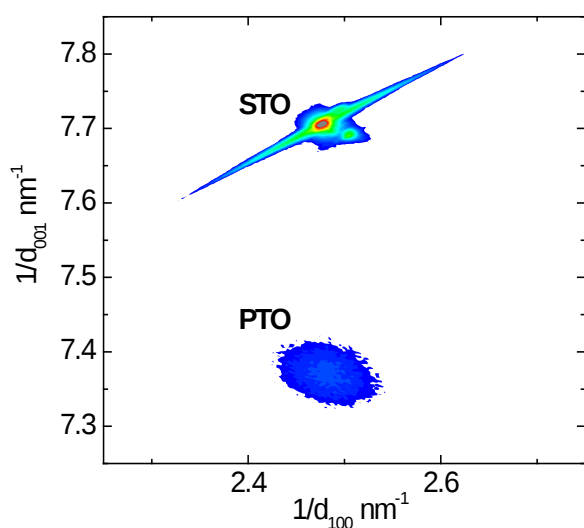
از آنجایی که محصول هیدرولیز، ذرات بسیار ریز با انرژی سطحی بالایی هستند، روی هر سطحی که در تماس با محلول باشد، رسوب می‌کنند و منجر به تشکیل لایه‌ای یکنواخت می‌شوند. واکنش LPD، در دمای کمتر از 70°C انجام می‌شود. همه موارد ذکر شده، نوید این را می‌دهد که این روش، حتی در کاربردهای صنعتی هم، جهت رشد لایه‌های اکسید فلزات، استفاده شود [۳۱-۲۴].

در این پژوهش، لایه‌نازک هم‌محور تیتانات سرب، به روش شیمی تر، روی زیرلایه تک‌بلور تیتانات استرانسیم آلایش یافته با نیوبیم، تحت عنوان رسوب‌گذاری از فاز مایع، رشد داده شد. این پژوهش، مقدمه‌ای برای رشد هم‌محور لایه-نازک اکسید فلزات دیگر، مانند تیتانات‌های پروسکایت و فریت‌های اسپینل، با روش رسوب‌گذاری از فاز مایع، برای کاربردهای الکتریکی و مغناطیسی است.

۲- روش تحقیق

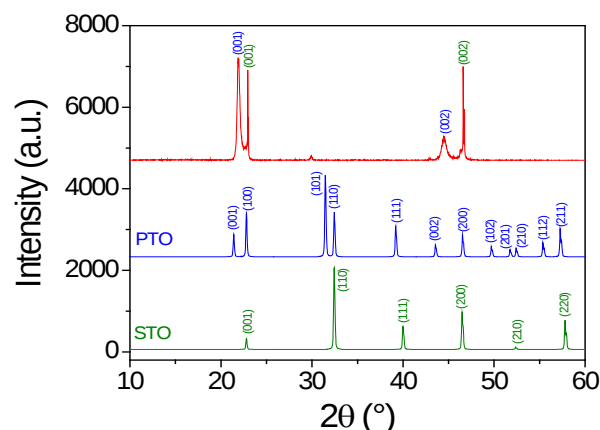
مواد اولیه $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ با خلوص ۹۹/۹۹ و شماره شناسایی ۶-۴۰-۱۶۹۶۲، H_3BO_3 با خلوص ۹۹/۹۹ و شماره شناسایی ۳-۳۵-۱۰۰۴۳ و $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ با خلوص ۹۹/۹۹ و شماره شناسایی ۸-۷۴-۱۰۰۹۹، از شرکت Alfa-Aesar، تهیه شدند. از آب بدون یون، با هدایت الکتریکی $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ، به عنوان حلال، استفاده شد. سه محلول آبی مختلف، آماده شد. محلول اول و دوم، با حل کردن 0.5 mmol از $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ و 0.5 mmol از $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ، در ۲۰ cc آب بدون یون، تهیه شدند. محلول سوم، با حل کردن $1/5 \text{ mmol}$ از H_3BO_3 ، در ۲۰ cc آب بدون یون، تهیه شد. ابتدا، محلول‌های اول و دوم، با هم

نقشه فضای وارون، حول صفحه (۱۰۳) لایه و زیرلایه، در شکل ۳، نشان داده شده است. در محور افقی، موقعیت قله لایه و زیرلایه، منطبق است. این موضوع، نشان می‌دهد که لایه نازک، دارای فصل مشترک هم‌محور با زیرلایه است و لایه، تحت کرنش فشاری است [۳۲]. عدم تطابق موقعیت قله لایه و زیرلایه در محور عمودی، به دلیل ثابت شبکه بزرگتر لایه نازک، نسبت به زیرلایه، در جهت محور بلوری c است. ثابت شبکه لایه PTO، از موقعیت قله‌ها، در محورهای عمودی و افقی، به میزان $a=0.403 \text{ nm}$ و $c=0.407 \text{ nm}$ ، بدست آمد.

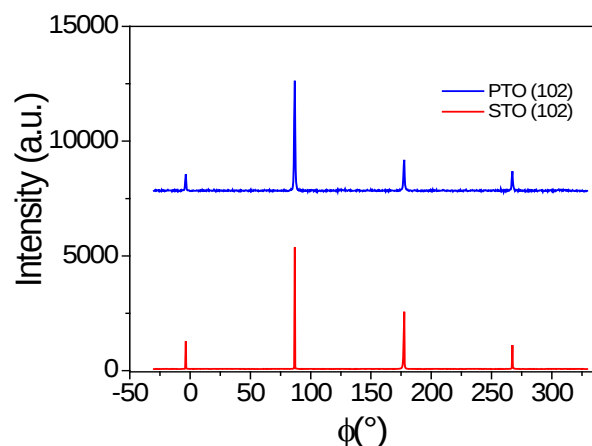


شکل ۳. نقشه فضای وارون حول صفحه (۱۰۳) لایه و زیرلایه

شکل ۴: الف، توپوگرافی سطح لایه را نشان می‌دهد. لایه، از دانه‌های کشیده، در جهت‌های عمود برهم، تشکیل شده است. عرض این دانه‌ها، حدود 200 nm و طول آنها، در محدوده $1-1/5 \mu\text{m}$ است. زبری مؤثر لایه‌ها، حدود $6698 \text{ \AA}$ ، اندازه‌گیری شد. دانه‌های کشیده عمود برهم، این تصور را ایجاد می‌کند که این دانه‌ها، در جهت‌های خاص بلوری، رشد کرده‌اند. جهت بررسی این موضوع، نمونه‌های با سطح مربع، طوری با AFM مورد ارزیابی قرار گرفتند که جهت روبش، موازی با لبه‌های زیرلایه باشد. لبه‌های زیرلایه، موازی جهت-های $[100]$ و $[010]$ هستند. شکل ۴: ب، تصویر AFM جمع-آوری شده در این حالت را نشان می‌دهد. دانه‌های کشیده، موازی یا عمود بر جهت روبش هستند. بنابراین دانه‌های کشیده، در جهت‌های $[100]$ و $[010]$ ، رشد یافته‌اند. این نوع ریزساختار، در لایه‌های هم‌محور پروسکایتی رشد داده شده با



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس لایه PTO رشد داده شده روی زیر لایه (۰۰۱) Nb-STO؛ طیف‌ها به ترتیب از بالا به پایین، طیف اول: لایه نازک، طیف دوم: الگوی مرجع تیتانات سرب با شماره ۰۷۴۴-۰۱۰۷۰-۰۱ و طیف سوم: الگوی مرجع با شماره ۰۰۵-۰۰۰-۰۶۳۴ را نشان می‌دهد

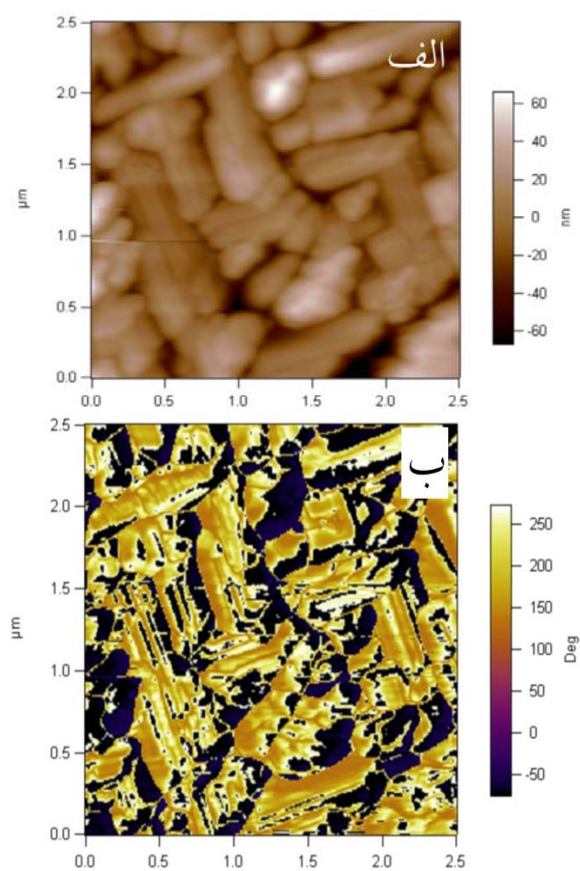


شکل ۲. الگوی روبش ϕ حول صفحات $\{102\}$ لایه و زیرلایه

برای مطالعه جهت‌گیری لایه نازک و زیرلایه، روبش ϕ حول صفحات $\{102\}$ لایه و زیرلایه، انجام شد. الگوی این روبش، در شکل ۲، نشان داده شده است. این دسته صفحات، به صورت مایل، نسبت به سطح هستند و طول بردار پراکندگی، طوری تنظیم شد که با بردار شبکه معکوس $\{102\}$ ، منطبق شود. سپس، نمونه، حول این محور، به اندازه 360° درجه، چرخیده شد. الگوی روبش ϕ ، دارای چهار قله، با فاصله 90° درجه است که بیانگر تقارن درجه چهار بلوری لایه و زیرلایه است. غیبت قله‌های دیگر، مؤید جهت‌گیری بسیار عالی لایه نازک، در جهت محور بلوری c است. جهت‌گیری بلوری بین لایه و زیرلایه، به صورت $[001]_{\text{PTO}} // [001]_{\text{STO}}$ و $[001]_{\text{PTO}} // [001]_{\text{STO}}$ است.

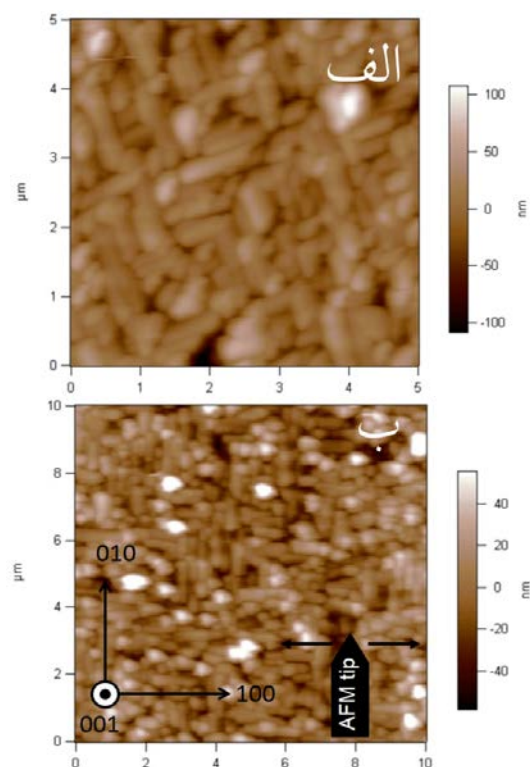
که در هنگام استحاله فازی از پارالکتریک به فروالکتریک آن ماده، تحت تنش، قرار گرفته باشد.

روش‌های رسوب با لیزر پالسی و کندوپاش یونی نیز مشاهده شده است [۳۳، ۳۴].



شکل ۵. الف) توپوگرافی سطح و ب) پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک

در شکل ۶. الف، مناطقی که مربوط به حضور حوزه‌ها، با مرز زاویه ۹۰ درجه است، با علامت بیضی، مشخص شده است. حوزه‌های با مرز زاویه ۹۰ درجه، به صورت متناوب، از حوزه‌های با جهت‌گیری در جهات a و c^+ تشکیل شده‌اند. در شکل ۶. ب، آرایش حوزه‌های با مرز زاویه ۹۰ درجه، به صورت طرحواره، نشان داده شده است. این حوزه‌های با مرز زاویه ۹۰ درجه، جهت جبران افزایش انرژی الاستیک ناشی از کرنش همدوس، شکل گرفته است. هر حوزه a ، در یکی از جهت‌های $[100]$ و $[010]$ ، جهت‌گیری می‌کند و مجاور دو حوزه c^+ است. مرز بین حوزه‌ها، در دسته صفحات $\{110\}$ ، تشکیل می‌شود. این پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک، ناشی از استحاله فازی پارالکتریک به فروالکتریک، در زیر دمای کوری، در اثر سرد شدن بعد از عملیات حرارتی است. در اثر این استحاله، فاز مکعبی با تقارن بالا، با گروه فضایی $Pm3m$ ، به

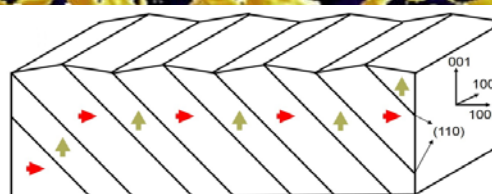
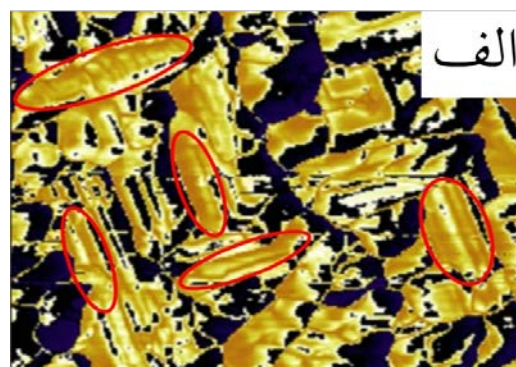


شکل ۶. الف) توپوگرافی سطح و ب) توپوگرافی سطح به صورتی که جهت روبش، موازی با لبه‌های زیرلایه باشد

شکل ۵. الف و ب، به ترتیب، توپوگرافی سطح و فاز پیزوالکتریک همان سطح را نشان می‌دهد. مقایسه شکل ۵. الف و ب، نشان می‌دهد که تقریباً همبستگی بین مورفولوژی و حوزه‌های فروالکتریک، وجود ندارد و این موضوع، غیر واقعی بودن تصویر پیکربندی حوزه‌های فروالکتریک را رد می‌کند. در شکل ۵. ب، عمدتاً دو نوع جهت‌گیری فضایی، مشاهده می‌شود. مناطق تاریک، جهت‌گیری حوزه‌های مغناطیسی را به داخل صفحه، نشان می‌دهد؛ در حالی که مناطق روشن، جهت‌گیری حوزه‌ها را به سمت خارج صفحه نشان می‌دهد. تصویر فاز پیزوالکتریک، نشان می‌دهد که دو نوع حوزه فروالکتریک، با مرز زاویه ۹۰ و ۱۸۰ درجه، وجود دارد. مرز زاویه ۱۸۰ درجه، دو حوزه را که جهت‌گیری قطبش آنها، نسبت به هم ۱۸۰ درجه است را جدا می‌کند؛ در حالی که مرز زاویه ۹۰ درجه، دو حوزه را که جهت‌گیری قطبش آنها، نسبت به هم ۹۰ درجه دارند را جدا می‌کند. حوزه‌های با مرز زاویه ۹۰ درجه، معمولاً در سیستم‌های فروالکتریک، ایجاد می‌شوند

- Streiffer, S., "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 5, 051606, (2006), 1-46. <https://doi.org/10.1063/1.2336999>
2. Dragan, D., "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Reports on Progress in Physics*, Vol. 61, No. 9, (1998), 1267-1324. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>
 3. Buchanan, R. C., Huang, J., "Pyroelectric and sensor properties of ferroelectric thin films for energy conversion", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, No. 6, (1999), 1467-1471. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00454-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00454-3)
 4. Polla, D. L., Ye, C., Schiller, P., Tamagawa, T., Robbins, W. P., Glumac, D., Hsueh, C. C., *Applications of PZT and Related Thin Films in Piezoelectric Microsensors*, MRS Proceedings, Boston, (2011). <https://doi.org/10.1557/PROC-243-55>
 5. Liu, N., Yang, J., Chen, W., "Thin-film piezoelectric actuators of nonuniform thickness and nonhomogeneous material properties for modulating actuation stress", *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Vol. 22, No. 10, (2015), 803-812. <https://doi.org/10.1080/15376494.2013.864431>
 6. Oldham, K., Pulskamp, J., Polcawich, R., Ranade, P., Dubey, M., "Thin-film piezoelectric actuators for bio-inspired micro-robotic applications", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 95, No. 1, (2007), 54-65. <https://doi.org/10.1080/10584580701756482>
 7. Kanda, K., Inoue, J., Saito, T., Fujita, T., Higuchi, K., Maenaka, K., "Fabrication and characterization of double-layer $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films for micro-electromechanical systems", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, No. 1, 09LD12, (2012), 1-5. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.09LD12>
 8. Yuya, I., Jing, Z., Norio, T., Tsuyoshi, O., Kan, O., "Characteristic analysis of diaphragm-type transducer that is thick relative to its size", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 56, No. 7S1, 07JD11, (2017), 1-8. <https://doi.org/10.7567/56.07JD11>
 9. Kijima, T., Aoyama, T., Miyazawa, H., Hamada, Y., Ohashi, K., Nakayama, M., Furuya, N., Matsumoto, A., Natori, E., Tanaka, K., Shimoda, T., "Ferroelectric random access memory using $\text{Pb}(\text{Zr,Ti,Nb})\text{O}_3$ films", *Proceedings of 2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, Nara-City, (2007). <https://doi.org/10.1109/ISAF.2007.4393155>
 10. Takayama, R., Tomita, Y., Iijima, K., Ueda, I., "Pyroelectric properties and application to infrared sensors of PbTiO_3 , PbLaTiO_3 and PbZrTiO_3 ferroelectric thin films", *Ferroelectrics*, Vol. 118, No. 1, (1991), 325-342. <https://doi.org/10.1080/00150199108014770>
 11. Zeng, X., Qin, F., Yao, X., Xu, N., Xu, S., "A systematic study on the growth of PZNT films by LPE method", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, No. 13, (2006), 4267-4272. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5473-z>
 12. Matsubara, S., Miura, S., Miyasaka, Y., Shohata, N., "Preparation of epitaxial ABO_3 perovskite-type oxide thin films on a (100) $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Si}$ substrate", *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, No. 12, (1989), 5826-5832. <https://doi.org/10.1063/1.343654>
 13. McDaniel, M. D., Ngo, T. Q., Hu, S., Posadas, A., Demkov, A. A., Ekerdt, J. G., "Atomic layer deposition of perovskite oxides and their epitaxial integration with Si, Ge, and other semiconductors", *Applied Physics Reviews*, Vol. 2, No. 4, 041301, (2015), 1-32. <https://doi.org/10.1063/1.4934574>
 14. Wang, Y., Ganpule, C., Liu, B. T., Li, H., Mori, K., Hill, B., Wuttig, M., Ramesh, R., FINDER, J., Yu, Z., Droopad, R., Eisenbeiser, K., "Epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films on Si using SrTiO_3 template layers", *Applied Physics Letters*, Vol. 80, No. 1, (2002), 97-99. <https://doi.org/10.1063/1.1428413>
 15. Kushida, K., Takeuchi, H., "Epitaxial growth of PbTiO_3 films on SrTiO_3 by RF magnetron sputtering", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 38, No. 6, (1991), 656-662. <https://doi.org/10.1109/58.108866>
 16. Seiji, N., Tomohisa, U., Kentaro, D., Koh, S., Hironori, F., Osami, S., Yoshio, K., Nobuo, T., Masaru, S., "Strain evolution of epitaxial tetragonal-like BiFeO_3 thin films on LaAlO_3 (001) substrates prepared by sputtering and their bulk photovoltaic effect", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, No. 10, (2016), 1015011-1015019. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1015011>

فاز با تقارن پایین‌تر، با گروه فضایی $P4mm$ ، تبدیل شده است [۳۵].



ب 90 degree domains

شکل ۶. الف) حوزه های فروالکتریک با مرز زاویه ۹۰ درجه، با علامت بیضی مشخص شده است. ب) طرحواره آرایش حوزه‌های فروالکتریک با مرز زاویه ۹۰ درجه

۴- نتیجه‌گیری

لایه‌نازک PTO، با ضخامت ۱۵۰ nm، به صورت همدوس، به روش رسوب‌گذاری از فاز مایع، رشد داده شد. نتایج پراش پرتو ایکس، نشان داد که لایه‌نازک، تحت تنش فشاری ناشی از عدم تطابق ثابت شبکه‌ای لایه و زیرلایه است. مطالعات ریزساختاری، نشان داد که دانه‌ها، در جهت‌های [۱۰۰] و [۰۱۰]، رشد یافته‌اند. حوزه‌های فروالکتریک، از حوزه‌های ۹۰ و ۱۸۰ درجه، تشکیل شده‌اند. تنش فشاری در لایه نازک، باعث تشکیل حوزه‌های ۹۰ درجه شده است.

۵- سپاسگزاری

از دانشگاه تربیت مدرس برای حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

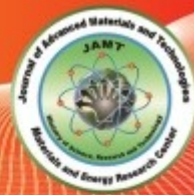
1. Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S., Kingon, A., Kohlstedt, H., Park, N. Y., Stephenson, G. B., Stolitchnov, I., Taganste, A. K., Taylor, D. V., Yamada, T.,

26. Deki, S., Hosokawa, A., Béléké, A. B., Mizuhata, M., " α -Ni(OH)₂ thin films fabricated by liquid phase deposition method", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 5, (2009), 1546-1554. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.040>
27. Yourdkhani, A., Caruntu, G., "Characterization of the microstructural and piezoelectric properties of PbTiO₃ thin films synthesized by liquid-phase deposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 30, (2011), 14797-14805. <https://doi.org/10.1021/jp202127t>
28. Yourdkhani, A., Perez, A. K., Lin, C., Caruntu, G., "Magnetoelectric perovskite-spinel bilayered nanocomposites synthesized by liquid-phase deposition", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 22, (2010), 6075-6084. <https://doi.org/10.1021/cm1014866>
29. Yourdkhani, A., Caruntu, D., Perez, A. K., Caruntu, G., "Liquid phase deposition of barium hexaferrite thin films", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 4, (2014), 1774-1782. <https://doi.org/10.1021/jp409634x>
30. Yourdkhani, A., Caruntu, G., "Highly ordered transition metal ferrite nanotube arrays synthesized by template-assisted liquid phase deposition", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 20, (2011), 7145-7153. <https://doi.org/10.1039/C0JM04441E>
31. Yourdkhani, A., Caruntu, D., Vopson, M., Caruntu, G., "1D core-shell magnetoelectric nanocomposites by template-assisted liquid phase deposition", *CrystEngComm*, Vol. 19, No. 15, (2017), 2079-2088. <https://doi.org/10.1039/C7CE00101K>
32. Peräntie, J., Stratulat, M. S., Hannu, J., Jantunen, H., Tyunina, M., "Enhancing polarization by electrode-controlled strain relaxation in PbTiO₃ heterostructures", *APL Materials*, Vol. 4, No. 1, (2016), 0161041-0161046. <https://doi.org/10.1063/1.4939790>
33. Xu, R., Karthik, J., Damodaran, A. R., Martin, L. W., "Stationary domain wall contribution to enhanced ferroelectric susceptibility", *Nature Communication*, Vol. 5, No. 1, (2014), 3120-3127. <https://doi.org/10.1038/ncomms4120>
34. Andreev, N. V., Sviridova, T. A., Chichkov, V. I., Volodin, A. P., Van Haesendonck, C., Mukovskii, Y. M., "Crystal structure and surface morphology of magnetron sputtering deposited hexagonal and perovskite-like YbMnO₃ thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 586, No. 1, (2014), S343-S347. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.156>
35. Tilley, R. J. D., *Perovskites: Structure-property relationships*, Wiley, (2016). <https://doi.org/10.1002/9781118935651>
17. Catalan, G., Lubk, A., Vlooswijk, A. H. G., Snoeck, E., Magen, C., Janssens, A., Rispens, G., Rijnders, G., Blank, D. H. A., Noheda, B., "Flexoelectric rotation of polarization in ferroelectric thin films", *Nature Materials*, Vol. 10, No. 12, (2011), 963-967. <https://doi.org/10.1038/nmat3141>
18. Yu, Y. H., Lai, M. O., Lu, L., "Distribution in orientation axis of thin film grown by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 6, (2008), 907-911. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.150>
19. Chentir, M. -T., Utsugi, S., Fujisawa, T., Ehara, Y., Ishikawa, M., Morioka, H., Yamada, T., Matsushima, M., Funakubo, H., "Small-strain (100)/(001)-oriented epitaxial PbTiO₃ films with film thickness ranging from nano- to micrometer order grown on (100)CaF₂ substrates by metal organic chemical vapor deposition", *Journal of Materials Research*, Vol. 28, No. 5, (2013), 696-701. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.441>
20. Liu, B., Sun, T., He, J., Dravid, V. P., "Sol-gel-derived epitaxial nanocomposite thin films with large sharp magnetoelectric effect", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 11, (2010), 6836-6842. <https://doi.org/10.1021/nn101952q>
21. Li, Z., Foster, C. M., Guo, D., Zhang, H., Bai, G. R., Baldo, P. M., Rehn, L. E., "Growth of high quality single-domain single-crystal films of PbTiO₃", *Applied Physics Letters*, Vol. 65, No. 9, (1994), 1106-1108. <https://doi.org/10.1063/1.112112>
22. Matsubara, S., Shohata, N., Mikami, M., "Epitaxial growth of PbTiO₃ on MgAl₂O₄/Si substrates", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 24, No. S3, (1985), 10-12. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.24S3.10>
23. Borodavka, F., Gregora, I., Bartasyte, A., Margueron, S., Plausinaitiene, V., Abrutis, A., Hlinka, J., "Ferroelectric nanodomains in epitaxial PbTiO₃ films grown on SmScO₃ and TbScO₃ substrates", *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, No. 18, (2013), 187216 1-7. <https://doi.org/10.1063/1.4801966>
24. Deki, S., Aoi, Y., Okibe, J., Yanagimoto, H., Kajinami, A., Mizuhata, M., "Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 7, No. 9, (1997), 1769-1772. <https://doi.org/10.1039/A700628D>
25. Deki, S., Iizuka, S., Akamatsu, K., Mizuhata, M., Kajinami, A., "Novel fabrication method for Si_{1-x}Ti_xO₂ thin films with graded composition profiles by liquid phase deposition", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, No. 4, (2001), 984-986. <https://doi.org/10.1039/B100615K>

CONTENTS

Fabrication of PMMA-SiO₂ Super-Hydrophilic Transparent Nanocomposite Coating	1-8
Hamideh Shahroudi, Mohammad Reza Vaezi, Akbar Eshaghi, Asghar Kazemzadeh	
Removal of Phosphate from Aqueous Media by Lanthanum Modified Nanochitosan	9-18
Samira Salehi, Mojtaba Hosseini-fard	
Investigation the In Vitro and Bactericidal Properties of Magnesium and Copper Containing Bioactive Glasses	19-33
Amir Hossein Moghanian, Mohammad Amin Zohour Fazeli	
Effect of Different Types of Electrochemical Methods on the Super Capacitor Properties of Thin Graphene Oxide Reduced by Electrochemical Method	35-42
Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian	
Investigation of Morphology and Particle Size of γ' in Nickel Base Superalloy X-750 under Different Aging Temperatures	43-51
Mahya Shamsian, Hossein Arabi, Mohammad Ali Boutorabi	
Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Zein-Modified Kaolin	53-61
Mahdieh Namvar-Mahboub	
Fabrication of Cordierite Glass Ceramic with the Use of Silicone Resin and Investigating Its Mechanical Properties	63-71
Hamid Reza Zareie, Loghman Namaki Gharenav, Akbar Cheraghi	
Investigation of Microstructure and Ferroelectric Domain of Epitaxial PbTiO₃ Thin Film Grown by Liquid Phase Deposition	73-79
Amin Yourdkhani	

Journal of Advanced Materials and Technologies



Vol. 9, No. 2, Summer 2020

ISSN : 2783-0810
e-ISSN : 2783-0829

Fabrication of PMMA-SiO₂ Super-Hydrophilic Transparent Nanocomposite Coating Hamideh Shahroudi, Mohammad Reza Vaezi, Akbar Eshaghi, Asghar Kazemzadeh	1-8
Removal of Phosphate from Aqueous Media by Lanthanum Modified Nanochitosan Samira Salehi, Mojtaba Hosseini-fard	9-19
Investigation the In Vitro and Bactericidal Properties of Magnesium and Copper Containing Bioactive Glasses Amir Hossein Moghanian, Mohammad Amin Zohour Fazeli	20-34
Effect of Different Types of Electrochemical Methods on the Super Capacitor Properties of Thin Graphene Oxide Reduced by Electrochemical Method Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian	35-43
Investigation of Morphology and Particle Size of γ' in Nickel Base Superalloy X-750 under Different Aging Temperatures Mahya Shamsian, Hossein Arabi, Mohammad Ali Boutorabi	44-53
Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Zein-Modified Kaolin Mahdieh Namvar-Mahboub	54-62
Fabrication of Cordierite Glass Ceramic with the Use of Silicone Resin and Investigating Its Mechanical Properties Hamid Reza Zareie, Loghman Namaki Gharenav, Akbar Cheraghi	63-71
Investigation of Microstructure and Ferroelectric Domain of Epitaxial PbTiO₃ Thin Film Grown by Liquid Phase Deposition Amin Yourdkhani	72-79