



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۱۰، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

- ۱-۱۳ مواد و فناوری های ساخت پره توربین بادی محور افقی کوچک
عباس اکبری جوچی، ابوالفضل پوررجبیان، سعید رهگذر، مازیار دهقان
- ۱۵-۲۴ بررسی خاصیت ضدباکتریایی نانوکلوئید دی اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه های پنبه ای
تاریخی
الهام پوراحمدی، هایده خمسه، امیرعلی یوزباشی
- ۲۵-۳۳ بررسی تولید هیدروکسی آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال
جلال الدین حسین زاده، صاحبعلی منافی
- ۳۵-۴۴ بهینه سازی ساختاری سرامیک های کوردیریتی ساخته شده از پلیمر و پودر TiO_2 به روش پرس ایزواستاتیک سرد
حمیدرضا زارعی، لقمان نمکی قره ناو، اکبر چراغی
- ۴۵-۵۵ بررسی اثر الکترولیت بر ریزساختار و ریخت شناسی پوشش های اکسایش الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم
الهام آهون بر، سید محمد موسوی خویی، مصطفی اورگن
- ۵۷-۶۵ سنتز هیدروترمال و کارایی شبه خازنی نانومیله های $\beta\text{-NiMoO}_4$
مهدی کزازی، مینا عطایی
- ۶۷-۷۸ بررسی خواص الکتریکی و نوری CZTS با آلایندگی عناصر گروه پنجم جدول تناوبی: مطالعه ای بر پایه نظریه تابع چگالی
میلاذ براتی، نیما نوری، نگین معنوی زاده
- ۷۹-۸۸ سنتز نانوذرات اکسید روی/گزنه به روش شیمیایی مرطوب و بررسی فعالیت ضدباکتریایی آن در برابر استافیلوکوکوس اورئوس های مقاوم به چند دارو، جداسازی شده از زخم های دیابتی
سمانه سالمی نجف آبادی، منیر دودی، آرزو طهمورث پور، زهرا رضایتمند، غلامرضا امیری

فهرست

- ۱-۱۳ مواد و فناوری‌های ساخت پره توربین بادی محور افقی کوچک
عباس اکبری جوچی، ابوالفضل پوررجبیان، سعید رهگذر، مازیار دهقان
- ۱۵-۲۴ بررسی خاصیت ضدباکتریایی نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه‌های
پنبه‌ای تاریخی
الهام پوراحمدی، هایده خمسه، امیرعلی یوزباشی
- ۲۵-۳۳ بررسی تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال
جلال‌الدین حسین‌زاده، صاحبعلی منافی
- ۳۵-۴۴ بهینه‌سازی ساختاری سرامیک‌های کوردیریتی ساخته‌شده از پلیمر و پودر TiO_2 به
روش پرس ایزواستاتیک سرد
حمیدرضا زارعی، لقمان نمکی قره‌ناو، اکبر چراغی
- ۴۵-۵۵ بررسی اثر الکترولیت بر ریزساختار و ریخت‌شناسی پوشش‌های اکسایش الکترولیتی
پلاسمایی روی تیتانیم
الهام آهون‌بر، سیدمحمد موسوی خویی، مصطفی اورگن
- ۵۷-۶۵ سنتز هیدروترمال و کارایی شبه‌خازنی نانومیله‌های $\beta\text{-NiMoO}_4$
مهدی کزازی، مینا عطایی
- ۶۷-۷۸ بررسی خواص الکتریکی و نوری CZTS با آلایدگی عناصر گروه پنجم جدول تناوبی:
مطالعه ای بر پایه نظریه تابع چگالی
میلاد براتی، نیما نوری، نگین معنوی‌زاده
- ۷۹-۸۸ سنتز نانوذرات اکسید روی/گزنه به روش شیمیایی مرطوب و بررسی فعالیت
ضدباکتریایی آن در برابر استافیلوکوکوس اورئوس‌های مقاوم به چند دارو،
جداسازی‌شده از زخم‌های دیابتی
سمانه سالمی نجف‌آبادی، منیر دودی، آرزو طهمورث‌پور، زهرا رضایتمند، غلامرضا امیری



مقاله کامل پژوهشی

مواد و فناوری‌های ساخت پره توربین بادی محور افقی کوچک

عباس اکبری جوجی^۱، ابوالفضل پوررجبیان^{۲*}، سعید رهگذر^۲، مازیار دهقان^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشگاه انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ استادیار، پژوهشگاه انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۲/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۳/۲۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۶/۰۳

کلیدواژه‌ها:

توربین بادی کوچک،

پره،

کامپوزیت،

چوب،

فناوری ساخت

چکیده نظر به پتانسیل مناسب انرژی بادی در ایران، امکان بهره‌گیری از توربین‌های بادی کوچک همانند توربین‌های بزرگ برای تأمین بخشی از برق مورد نیاز کشور وجود دارد. تحقیق حاضر به مواد مورد استفاده در تولید پره توربین بادی محور افقی کوچک و روش‌های ساخت آن می‌پردازد. به این منظور چوب و کامپوزیت، به عنوان دو ماده اصلی مورد استفاده در ساخت پره، بررسی شده‌اند. در ادامه، روش‌های اصلی تولید پره‌های چوبی شامل ماشین‌های براده‌بردار رایانه‌ای، کنترل عددی و کپی تراش و همچنین روش‌های تولید پره‌های کامپوزیتی از جمله لایه‌چینی خیس، پیش‌آغشته، تزریق رزین و قالب‌گیری تحت فشار مطالعه شده‌اند. سپس روش چاپ سه‌بعدی و مواد پلیمری مورد استفاده در آن به منظور تولید پره معرفی شده است. بررسی انجام گرفته نشان می‌دهد که پارامتر خستگی، نقش مهمی در تعیین جنس پره دارد و انتخاب روش ساخت با توجه به نوع کاربرد و تعداد پره مورد نظر، نیازمند تحلیل اقتصادی مرتبط است. با وجود مزایای زیست‌محیطی چوب، پیچیدگی‌ها و هزینه ساخت پره چوبی مانع از تولید سریع و ارزان آن است؛ اما استفاده از کامپوزیت، هرچند که همراه با معضلات زیست‌محیطی است، برای تولید انبوه پره، اقتصادی‌تر است. روش چاپ سه‌بعدی علیرغم ضعف خستگی، روشی سریع و نسبتاً ارزان برای تولید مدل توربین بادی کوچک برای انجام آزمایش‌های تونل باد است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.228466.1087>

URL: https://www.jamt.ir/article_126423.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 1-13

Materials and Manufacturing Techniques of Small Horizontal Axis Wind Turbine Blade

Abbas Akbari Jouchi¹, Abolfazl Pourrajabian^{2*}, Saeed Rahgozar², Maziar Dehghan²

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

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

Paper History:

Received: 2020-04-25

Revised in revised form: 2020-06-09

Accepted: 2021-08-25

Abstract

Regarding the suitable potential for wind energy in Iran, it is possible to employ small wind turbines such as large ones to supply part of the electricity load of the country. The present study deals with materials used in small horizontal axis wind turbine blades and their fabrication methods. To this end, the wood and the composite, as the two main materials used in blades, have been investigated. Then, the main

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: a.pourrajabian@merc.ac.ir

Please cite this article as: Akbari Jouchi, A., Pourrajabian, A., Rahgozar, S., Dehghan, M., "Materials and manufacturing techniques of small horizontal axis wind turbine blade", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 1-13. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.228466.1087>).

2783-0829/© 2021 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:

Small Wind Turbine,
Blade,
Composite,
Wood,
Fabrication Method

methods of producing wooden and composite blades have been analyzed. Finally, the 3D printing method and polymer materials used in this technique have been introduced. The study shows that the fatigue parameter has an important role in determining the blade's material and the fabrication method. Despite the environmental benefits of using wood, the complexity and the manufacturing costs prevent rapid and affordable production of wooden blades. On the other hand, the mass production of composite blades is more economical, although it has environmental impacts. Despite the fatigue issue of the 3D printed blades, the 3D printing method is a fast and relatively inexpensive technique for fabrication of small wind turbine models for wind tunnel tests.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.228466.1087>

URL: https://www.jamt.ir/article_126423.html

۱- مقدمه

در ادامه، معرفی روش‌های ساخت پره، مزایا، معایب و چالش‌های آن‌ها ارائه می‌شود.

۲- روش تحقیق**۲-۱- توربین بادی محور افقی**

توربین‌های بادی محور افقی به دودسته؛ رو به باد و پشت به باد؛ تقسیم‌بندی می‌شوند که در حال حاضر، اکثر آن‌ها رو به باد با تعداد سه پره هستند. چگالی هوا، سرعت باد، هندسه پره به همراه بزرگی آن از مهم‌ترین مؤلفه‌های مؤثر در تولید توان هستند. هندسه آیرودینامیک خاص پره توربین بادی، به منظور استحصال انرژی جنبشی موجود در هوا و تبدیل آن به انرژی مکانیکی است. سهم بخش‌های نزدیک به نوک پره در تولید قدرت از بخش‌های میانی و ریشه پره بیشتر است. گشتاور راه‌اندازی در توربین‌های بزرگ، در تمام طول پره رخ می‌دهد؛ در حالی که در توربین‌های کوچک در ناحیه نزدیک تویی، ناحیه ضخیم با کارایی کم آیرودینامیکی، تولید می‌شود [۸].

سطح مقطع پره به شکل ایرفویل^۲ (شکل ۱) است که برای جذب بیشترین انرژی ممکن از جریان و سرعت سیال اطراف آن طراحی می‌شود. نیروهای اندرکنش سیال و ایرفویل که منتج از نیروهای فشاری و اصطکاکی است، نیروی برآ (عمود بر جریان نسبی) و پسا (هم‌راستا با جریان نسبی) نامیده می‌شوند. در شکل (۲) نیروی برآ، گشتاور آیرودینامیکی حول پره توربین بادی ایجاد می‌کند و انرژی جنبشی جریان هوا را به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کند. انتخاب ایرفویل مناسب نقش مهمی در کارایی پره یک توربین بادی دارد. معیار کارایی ایرفویل، بزرگی نسبت نیروی برآ به پسا است. نیروهای آیرودینامیکی به هندسه ایرفویل، کیفیت صافی سطح و خواص سیال وابسته‌اند. جنس، درجه صافی سطح، تندی انحنای پره و

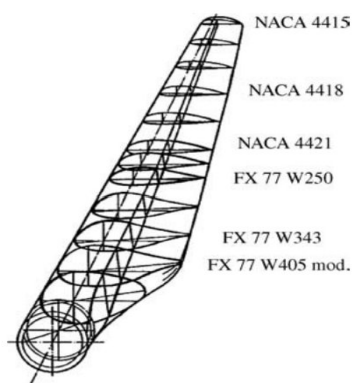
امروزه انرژی‌های تجدیدپذیر، منبعی غیرقابل انکار برای تأمین انرژی محسوب می‌شوند. انرژی بادی در طبقه‌بندی دسترسی و ظرفیت در زمره انرژی‌های تجدیدپذیر، بعد از انرژی‌های خورشیدی و آبی قرار دارد. توان موردنیاز جهان براساس آمار، حدود ۱۸ تراوات است [۱]. این در حالی است که توان قابل‌استحصال از انرژی بادی در سطح خشکی‌ها به میزان ۶۸ تراوات است [۲]. مطابق گزارش REN21^۱ [۳]، توان تولیدشده از انرژی بادی در سال ۲۰۱۸، ۵۹۱ گیگاوات بوده است. این حجم از ظرفیت انرژی بادی، نقش مهمی در ایجاد اشتغال در سطح جهان داشته است [۴].

استحصال انرژی باد به وسیله توربین بادی که خود به دو گروه توربین‌های کوچک و بزرگ تقسیم‌بندی می‌شود، انجام می‌گردد. آمارها نشان می‌دهند که تا پایان سال ۲۰۱۵، ۹۹۰,۰۰۰ توربین بادی کوچک در سطح جهان نصب شده است [۵]. براساس مطالعات، ظرفیت انرژی بادی در ایران حداقل ۶۵۰۰ مگاوات تخمین زده می‌شود [۶]. قابل ذکر است که در ایران تولید برق از انرژی بادی بالغ بر ۹۱ مگاوات [۷] است که فقط از ۱/۴ درصد پتانسیل باد استفاده می‌شود.

استاندارد IEC61400-2، توربین بادی محور افقی را با مساحت جاروب کمتر از ۲۰۰ مترمربع، توربین بادی کوچک تعریف می‌کند [۸]. توربین بادی کوچک، طول پره کمتر از ۸ متر و قدرت خروجی حداکثر ۵۰ کیلووات دارد [۹]. مطالعه حاضر، به معرفی مواد مورد استفاده در پره توربین بادی محور افقی کوچک و بررسی روش‌های ساخت آن می‌پردازد. در این راستا، پس از معرفی توربین بادی محور افقی کوچک و پره آن، به مواد مورد استفاده در پره به‌ویژه چوب و کامپوزیت اشاره می‌شود و ویژگی‌های آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

² Airfoil

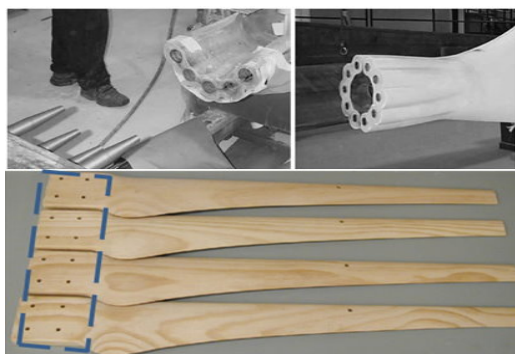
¹ Renewable Energy Policy Network for the 21st



شکل ۳. مقاطع و ایرفویل‌های مختلف در طول پره [۱۲]

ساختمان پره باید هم‌زمان، هم تنش (σ) را تحمل کند و هم کمترین تغییرشکل را برای جلوگیری از برخورد با برج توربین داشته باشد. شکل ریشه پره برای اتصال به توپی، مناسب ساخته می‌شود تا بیشترین بارها را تحمل کند.

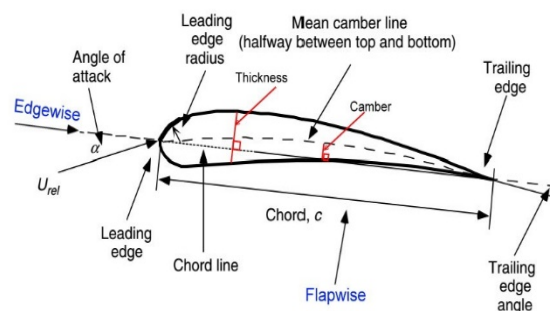
از آنجاکه بارهای وارده به شدت متغیر، متناوب و تغییر جهت‌دهنده هستند، خستگی مصالح پره توربین بادی، مشکل بسیار اساسی است [۱۱]. به این منظور برای کاهش تنش‌ها، ریشه در جهت خمسو (flap-wise)، تا حد ممکن ضخیم ساخته می‌شود. همچنین اتصال بین ریشه پره و توپی از حساسیت ویژه‌ای برخوردار است و پرهیز از نقاط مستعد تمرکز تنش در قسمت اتصال پره به توپی مهم است. سکویی در ریشه پره‌ها، با شکل مناسب و متناسب با جنس پره (کامپوزیت یا چوب)، برای امکان اتصال پره به توپی ایجاد می‌شود (شکل ۴).



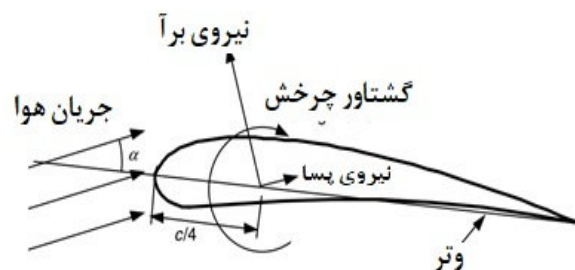
شکل ۴. اتصال پره کامپوزیتی (بالا) و چوبی (پایین) به توپی [۱۱-۱۲]

روش ابداعی هوتر^۱ [۱۲] برای افزایش تحمل اتصال پره توربین‌های بزرگ به توپی، مطابق شکل (۵) به کار می‌رود. رشته‌های الیاف شیشه در این روش، از بدنه پره به ناحیه ریشه

نوع ایرفویل، همچنین دما، فشار و سرعت سیال مؤلفه‌های تولید الگوی جریان در اطراف ایرفویل هستند. خانواده ایرفویل‌های NACA و SG [۹-۱۰] از جمله ایرفویل‌های متداول مورد استفاده می‌باشند. به‌طورکلی ایرفویل‌ها با کارایی بالای آیرودینامیکی در نزدیکی نوک پره و ایرفویل‌های ضخیم به‌منظور تحمل بارهای خمشی در ریشه پره استفاده می‌شوند [۱۱].



شکل ۱. هندسه مقطع پره (ایرفویل) و پارامترهای آن [۱۲]



شکل ۲. نیروهای وارد بر مقطع پره [۱۲]

۲-۱-۱- پیکره‌بندی پره

براساس اصول آیرودینامیک، طول وتر ایرفویل از ریشه به سمت نوک پره کاهش می‌یابد و گاهی با تغییر خانواده ایرفویل (شکل ۳) در طول پره همراه است [۱۲]. تغییر در خانواده ایرفویل در طول پره توربین‌های کوچک به‌علت پیچیدگی تولید و هزینه بالا، کمتر استفاده می‌شود [۱۱].

پارامتر مهم دیگر، تغییرات زاویه تاب (twist) پره (زاویه بین صفحه چرخش توربین و خط وتر ایرفویل) در راستای طولی پره است. به‌منظور استفاده بهینه از ایرفویل و قرارگیری آن در زاویه حمله ایده‌آل (جهت تولید بیشینه گشتاور آیرودینامیکی)، تغییرات زاویه تاب به‌تدریج از ریشه به سمت نوک پره کاهش می‌یابد.

¹ Hütter

ساختمان این ناحیه را با یک چالش ویژه روبه‌رو می‌کند. برای این پره‌ها، با افزایش فاصله پره نصب‌شده از برج، اهمیت انعطاف پره کمتر می‌شود.

در کنترل غیرفعال، پره باید دارای جنس و فیزیک قابل‌انعطاف باشد. با جاگذاری الیاف کربن در بین الیاف شیشه با ترتیبی خاص و متقارن نسبت به الیاف شیشه، قابلیت کنترل غیرفعال در پره الیاف شیشه‌ای ایجاد می‌شود. روش دیگر کنترل غیرفعال، ایجاد پیش‌خمش در پیکره‌بندی پره برای خودتنظیمی حین کارکرد تحت بارهای آیرودینامیکی است. در توربین‌های رو به باد، پیش‌خمش به سمت باد و دور شدن از صفحه چرخش است که درحین کار، پره به صفحه چرخش باز می‌گردد و در موقعیت و شرایط تنظیم مناسب قرار می‌گیرد. اعمال و چگونگی چنین روش‌هایی به جنس پره بستگی دارد. وضعیت برای پره‌های چوبی ساده‌تر و برای پره‌های کامپوزیتی (شکل ۷) پیچیده‌تر است.

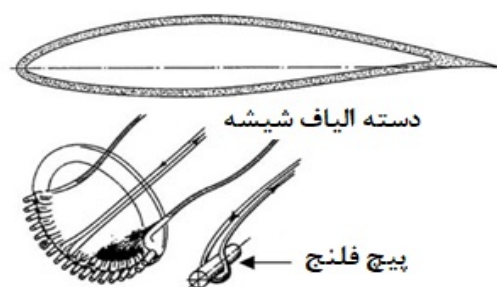
۲-۱-۲- آزمایش‌ها و آزمون‌های پره توربین بادی

در طراحی توربین باد که براساس استاندارد شماره IEC61400-1 انجام می‌شود [۱۲]، شناخت خواص مصالح مورد استفاده، ضروری است. در این راستا، آزمایش‌ها با بازرسی مواد اولیه خام و اجزاء تولیدی مانند چوب، الیاف، رزین، فوم و دیگر مواد صورت می‌گیرد.

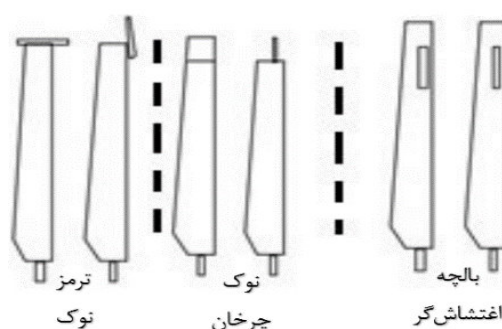
آزمون‌های پره توربین برای تأیید استحکام نهایی و خستگی، تحت استاندارد شماره IEC61400-23 انجام می‌شود. هدف از این آزمون‌ها، بررسی تحمل پره است که با بارگذاری پره یا مقطعی از آن انجام می‌شود. در شکل (۸) آزمون بارگذاری ایستا و خستگی نشان داده شده است. لازم به ذکر است که آزمون‌ها در دو گروه مخرب و غیرمخرب با ارجحیت غیرمخرب انجام می‌شوند [۱۲]. آزمون خستگی از نوع مخرب است و آزمایش با مقدار واقعی تنش، برحسب نوع ماشین، تا چندین ماه طول می‌کشد. کاهش زمان با به‌کارگیری روش‌های آماری، امکان‌پذیر است که پیش‌بینی دقیق را با اندازه واقعی تنش فراهم می‌کند. با به‌کارگیری قانون ماینر^۳، مدت‌زمان یک آزمایش برای عمر ۲۰ ساله می‌تواند به ۱ ماه کاهش یابد [۱۳].

امتداد می‌یابد و با قالب‌گیری و ایجاد شکل مناسب برای اتصال به توپی و تزریق رزین، ساختمانی مطمئن ایجاد می‌شود.

کنترل توان توربین بادی به دو روش، فعال و غیرفعال، به کمک پره‌ها و تجهیزاتی مانند موتور و دستگاه‌های کنترل انجام می‌شود. هدف کلی تنظیم مقدار گشتاور آیرودینامیکی در طول پره، نگهداری توان توربین در سطحی مشخص است. در کنترل فعال، پره به‌وسیله موتور و دستگاه‌های کنترلی حول محور خود می‌چرخد و با قرارگیری سطح مقطع‌های پره (ایرفویل‌ها) در زوایای حمله مشخص، مقدار گشتاور کل آیرودینامیکی و در نتیجه توان توربین قابل‌کنترل است. در روش کنترل غیرفعال، توربین‌ها به دستگاه تنظیم واماندگی^۱ مجهزند و مشخصه‌های آیرودینامیکی روتور^۲ به کمک انواع ترمزهای بالک (flap) آویخته آیرودینامیکی، تغییر می‌کند و سطح توان کنترل می‌شود (شکل ۶).



شکل ۵. ریشه پره کامپوزیتی جهت اتصال به توپی [۱۲]



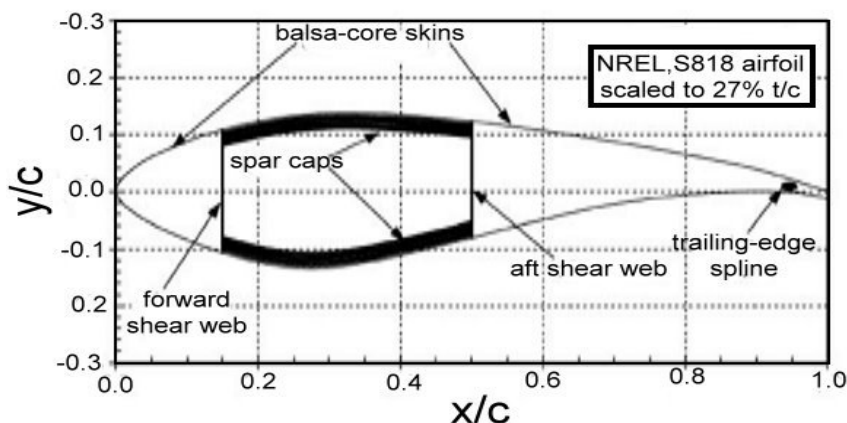
شکل ۶. ادوات کنترل توان خروجی به کمک روش غیرفعال [۱۲]

توربین‌های بادی کوچک برای به‌حداقل رسیدن هزینه، معمولاً فاقد دستگاه‌های کنترلی فعال هستند. نصب و مراقبت از پره‌های کوچک در نبود سازوکار کنترل فعال، آسان‌تر است؛ ولی به پره نازک‌تر نزدیک توپی، نیاز است که طراحی

¹ Stall-Regulated

² Rotor

³ Miner's Rule



شکل ۷. نمایش معماری داخلی و مقطع عرضی نوعی پره کامپوزیت [۱۲]



شکل ۸. آزمون ایستایی (چپ) و خستگی (راست) پره توربین [۱۱]

۲-۲- مواد کاربردی در پره

برای تولید پره و به‌ویژه پره توربین بادی کوچک، آشنایی با اصول مقاومت مصالح، خواص مصالح، انواع بارگذاری و طراحی اجزاء مکانیکی الزامی است [۱۵-۱۴]. مشخصات زیر از ویژگی‌های اصلی مصالح پره توربین بادی می‌باشند.

- بالاترین استحکام برای مقاومت در برابر بیشترین بارها؛
- بالاترین سفتی جهت مقاومت در مقابل تغییر شکل برای حفظ شکل آیرودینامیکی و عدم برخورد با برج و نیز عدم تغییر شکل‌های موضعی و شکست در مقابل بارهای فشاری (قابلیت انعطاف با حفظ سفتی مطلوب از مشخصات مصالح پره در توربین‌هایی با کنترل غیرفعال است)؛
- بالاترین تحمل در مقابل بارهای خستگی؛
- کمترین چگالی (ρ) برای کاهش وزن و به‌دنبال آن کاهش لختی به‌ویژه هنگام راه‌اندازی توربین بادی کوچک [۱۱]؛

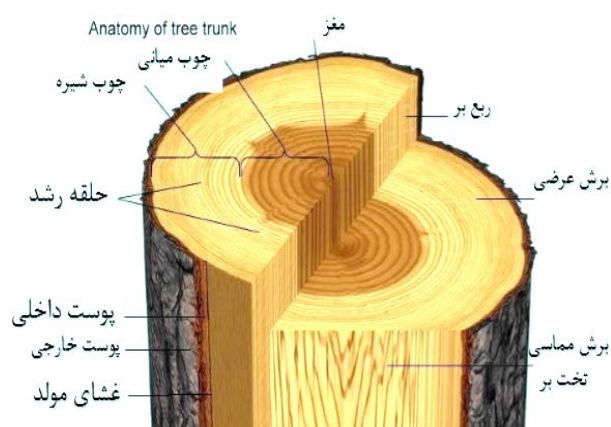
- مقاومت در برابر شرایط محیطی؛

- شکل‌پذیری مناسب در مراحل تولید و ساخت.

پره‌های توربین بادی کوچک نسبت به توربین‌های بزرگ با مصالح و روش‌های متنوع‌تری تولید می‌شوند؛ هرچند که فناوری مصالح پره‌های بزرگ قابل بسط به پره‌های کوچک است. کامپوزیت‌های مسلح به الیاف شیشه و کربن، مصالح غالب در ساخت اکثر پره‌ها، به‌ویژه با طول بیش از ۴۰ متر هستند [۱۶]. تنوع مصالح پره‌های کوچک در توربین‌هایی تا توان ۵۰ کیلووات و طول پره حدود ۸ متر، نسبت به توربین‌های بزرگ بیشتر است. تجربه نشان می‌دهد در توربین‌های کوچکی که طول عمر پره آن‌ها بیش از ۲۰ سال و با سرعت گردشی بیشتر و تحت بارهای ترکیبی ایستایی-نوسانی فراتر از 10^8 سیکل کار می‌کنند، توجه بیشتر به مشخصه خستگی، ضروری است [۱۷].

۲-۲-۱- چوب

چوب به عنوان مصالح مهندسی پایدار و سبز، ساده، مفید، مؤثر و بادوام، در گستره وسیعی مانند لوازم خانگی، کشتی، ملخ هواپیما، پره توربین بادی و کامپوزیت‌های پیشرفته کاربرد دارد. در شکل (۹)، قسمت‌های مقطع بریده شده از تنه یک درخت با خواص منحصربه‌فرد نشان داده شده است [۱۸].



شکل ۹. جزئیات تنه درخت و نوع برش‌ها

شعاعی، مماسی و عرضی (مقطعی) برای دستیابی به بهترین خواص موردنیاز انجام می‌شود (شکل ۹) [۱۸]. در پره چوبی تطبیق امتداد رگه‌ها با امتداد طول پره منجر به استفاده بهینه از خاصیت ناهمسانگردی چوب می‌شود [۱۹].

عیوب و بی‌نظمی‌ها موجب کاهش استحکام، دوام و ارزش‌های کاربردی و نیز خرابی ظاهر چوب می‌شود. گره‌ها، چاکچه شعاعی و چاکچه محیطی مواردی از عیوب هستند (شکل ۱۰). عیوب انقباضی که ناشی از ضعف در عملیات است، عبارت‌اند از: شکم عرضی یا طولی، شمشیری شدن و پیچش در چوب.



شکل ۱۰. عیوب چاک شعاعی و محیطی در چوب.

چوب ماده‌ای ناهمسانگرد است که برای پایداری ابعادی، به مراقبت نیازمند است. مؤثرترین مؤلفه در پایداری ابعادی، تغییرات رطوبت است. رطوبت بر خواص چوب و کاربرد آن در تولیدات چوبی بسیار تأثیرگذار است. با تغییر رطوبت چوب، ابعاد و هندسه آن تغییر می‌کند. جذب رطوبت در چوب همراه با چاقی است و تغییرات ابعادی به علت ناهمسانگردی، غیرقابل پیش‌بینی خواهد بود.

چگالی از خواص مهم چوب، به شدت به میزان رطوبت موجود در آن وابسته است که معمولاً رطوبت، کمتر از یک بوده و فقط در بعضی از چوب‌های نواحی گرمسیری این مقدار از یک بیشتر است.

انتخاب الوار مناسب برای تولید پره باید بسیار دقیق و با توجه به ظرایف رفتار چوب (با مطالعه مراجع معتبر) انجام شود. ترکیبی از دو گروه سلول‌های طولی و شعاعی در تنه یک درخت، یک بافت سلولی را ایجاد می‌کند که استحکام و خواص چوب را به وجود می‌آورد. سلول‌های طولی در امتداد بدنه رگه‌ها (مهم‌ترین مشخصه ساختاری چوب) و سلول‌های شعاعی، عمود بر سلول‌های طولی هستند.

اره‌کاری چوب مطابق با جهت سلول‌ها، در سه جهت

۲-۲-۱-۱- استحکام چوب

مقاومت به خستگی چوب، عالی است و مشخصه نسبت استحکام به چگالی آن بسیار رضایت‌بخش است؛ هرچند تعیین و تشخیص دقیق خواص آن با اطمینان بالا، به علت رشد طبیعی و غیر قابل مراقبت، مقدور نیست [۱۹]. خواص مکانیکی چوب (شامل چگالی، مدول کشسانی (E)، مدول شکست و تنش مجاز) با آزمون روی چوب با رگه مستقیم و بدون داشتن گره، رگه‌های عرضی، چاک، ترک و شکاف به دست می‌آید.

۲-۲-۲- کامپوزیت

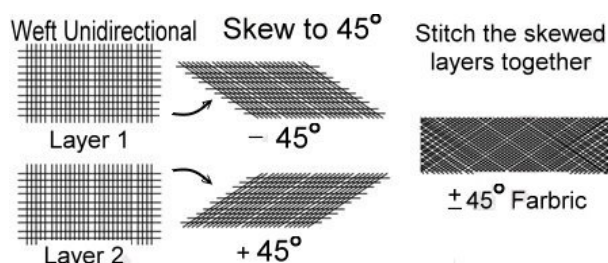
کامپوزیت، مصالحی چندجزئی است که شامل حداقل دو نوع ماده غیرمشابه، مواد تسلیج یا تقویت‌کننده و یک پرکننده چسبنده در زمینه یا بستر است. در شکل (۱۱) خواص متفاوت مخلوط اجزاء، با خواص هر یک از اجزاء اولیه مقایسه شده است [۲۰]. بستر کامپوزیت‌ها به سه گروه فلزی، سرامیکی و پلیمری تقسیم می‌شوند که فقط گروه پلیمری در

۲-۲-۲-۱- الیاف کاربردی در کامپوزیت پلیمری پرها

پرکاربردترین الیاف شیشه در زمینه پلیمر، E-glass است که جنس آن کلسیم آلومینوسیلیکات شیشه است و ارزان قیمت، دارای استحکام کششی و فشاری قابل قبول و دارای ضعف نسبی در مقاومت به ضربه است [۲۱].

رشته کربن با استحکام دو برابر فولاد و در نسبت استحکام به چگالی، پنج برابر قوی‌تر از فولاد است. همچنین استحکام الیاف کربن تقریباً دو برابر و سفتی آن سه برابر E-glass است [۲۱]. در حال حاضر کامپوزیت پلیمری الیاف کربن بیشتر در پره‌های بسیار بزرگ برای کاهش وزن استفاده می‌شود [۲۴].

شکل و ریخت الیاف برحسب موضوع متفاوت است و به صورت رشته‌ای، دسته‌رشته و پارچه، مورد مصرف قرار می‌گیرد. کاربرد الیاف به صورت تک رشته‌ای، دسته‌ای یا پارچه‌ای است. برای ایجاد استحکام در جهت‌های مختلف مانند شکل (۱۲)، الیاف در جهت‌های معین ۴۵ یا ۹۰ درجه، به تناوب قرار می‌گیرند. ترکیب نمودن الیاف با جنس‌های متفاوت برای دستیابی به مزایای استحکامی و اقتصادی نیز، معمول است.



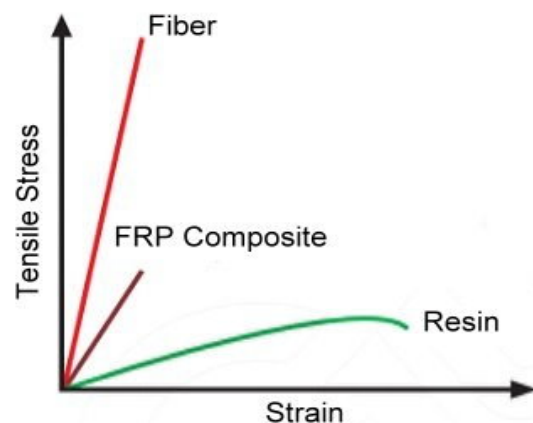
شکل ۱۲. جهت‌دهی الیاف برای رسیدن به استحکام بهینه [۲۰]

۲-۲-۲-۲- ساندویچ پانل‌های کامپوزیتی

در بارهای محوری خالص، کل مقطع قطعه تنش یکسانی را تجربه می‌کند. ساندویچ پانل کامپوزیتی، رفتاری شبیه یک تیر برای تحمل بارهای خمشی دارد. ساندویچ پانل از دو پوسته لمینت یکپارچه در دو طرف و یک هسته داخلی از جنسی سبک، فوم پلیمری، چوب بالسا و گاهی لانه زنبوری تشکیل می‌گردد. لمینت‌ها تنش‌های کششی، فشاری و هسته تنش برشی را تحمل می‌نماید. چگالی ماده هسته باید بسیار کمتر از کامپوزیت یکپارچه باشد. چگالی کمتر هسته، امکان

تولید پره به کار می‌رود. عیوب اساسی این کامپوزیت، دمای کار پایین و انعطاف‌پذیری کم در بعضی جهات است. همچنین مسئله زیست محیطی عمده‌ترین چالش پیش روی کامپوزیت‌های پلیمری است. زمینه پلیمر کامپوزیت گرماسخت^۱، تاکنون قابل بازیافت نبوده و تنها شیوه اقتصادی و ناسازگار با محیط زیست، سوزاندن آن‌هاست.

کامپوزیت در مقایسه با فلز، مقاومت به خستگی بسیار بهتری دارد. رفتار خستگی کامپوزیت متأثر از چقرمگی و مقاومت به میکروتکرک‌های رزین است. خواص کلی کامپوزیت تابع خواص الیاف، خواص رزین، نسبت الیاف به رزین، کیفیت درهمکنش سطح الیاف با رزین و هندسه و جهت الیاف است. خواص کامپوزیت به دلیل هندسه و جهت الیاف، ناهمسانگرد است. بارگذاری با در نظر گرفتن ناهمسانگردی از نظر اقتصادی و وزن دارای اهمیت ویژه است و باعث کاهش مقدار مصالح مصرفی و یا حذف مصالح زائد می‌شود [۲۱-۲۲]. خواص اصلی پرکاربردترین کامپوزیت‌ها در جدول (۱) آورده شده است. علاوه بر مشخصات فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌ها، دو مشخصه مدول یانگ و ویژه (E/p) و استحکام ویژه (σ/p) معرفی و تعریف می‌شوند.



شکل ۱۱. خواص نتیجه ترکیب رزین و الیاف [۲۰]

جدول ۱. خواص اصلی پرکاربردترین کامپوزیت‌ها [۲۳]

نوع ماده	چگالی ویژه	مدول یانگ (گیگاپاسکال)	استحکام نهایی (مگاپاسکال)
گرافیت اپوکسی	۱/۶	۱۸۱	۱۴۹۶
شیشه اپوکسی	۱/۸	۳۸/۶	۱۰۶۲

^۱ Thermoset

جایی که خاصیت جاری شدن از دست می رود. مرز سلب سیال بودن، به نقطه انعقاد معروف است. با ادامه سخت شدن رزین بعد از نقطه انعقاد، رزین به سختی کامل خود رسیده و خواص تعریف شده آن بروز می کند. واکنش سخت شدن، گرمازا است که خود عاملی برای سرعت بیشتر واکنش می شود. مدت زمان آغاز تا پایان واکنش، به فرایند پخت رزین معروف است. سرعت پخت در رزین های پلی استر و وینیل استر با مقدار شتاب دهنده، مراقبت و تنظیم می شود. زمان پخت با افزایش دما کاهش می یابد که پخت در دمای اتاق، گاهی تا چندین روز طول می کشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت پره توربین بادی

خواص مکانیکی پره ساخته شده، تابعی از خواص مصالح انتخابی، روش تولید و دقت روش اعمالی است. ساخت پره توربین بادی کوچک در دو گروه چوب و کامپوزیت قابل بررسی است. در این مطالعه، برخی روش های تولید در گروه کامپوزیت و دو روش ساخت به شیوه های ماشین کاری و براده برداری در گروه چوب، مورد بررسی قرار می گیرد. سپس به منظور ساخت پره توربین بادی کوچک، روش جدید چاپ سه بعدی معرفی و مورد تحلیل قرار خواهد گرفت.

۳-۱-۱- تهیه داده های ساخت

گام اول در تولید یک پره، شناسایی و تعیین مختصات هندسی ایرفویلی است که در مرحله طراحی آیرودینامیک انتخاب شده است. همچنین براساس اطلاعات طراحی آیرودینامیکی، طول وتر ایرفویل و زاویه تاب در راستای پره، محاسبه خواهد شد [۱۱]. براساس داده های حاصل، مدل سازی هندسی در یکی از نرم افزارهای مرتبط انجام می شود تا این مدل به عنوان ورودی ماشین های سی ان سی در تولید مستقیم پره چوبی یا مدل و قالب کامپوزیت، مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۱-۲- ساختمان و ساخت پره کامپوزیتی

ساختمان پره مطابق شکل (۷) از دو بخش اساسی

افزایش ضخامت را فراهم می کند. ساندویچ پانل ها در بخش قابل توجهی از بدنه یک پره بزرگ بکار گرفته می شوند. همچنین فوم ها از مواد مصنوعی مختلفی مانند پلی وینیل کلراید، پلی استایرن، پلی اورتان، پلی متیل متاکریل آمید و پلی اتریمید تولید می شوند [۲۱].

۲-۲-۲- پرکننده بستر

انواع رزین بستر و پرکننده کامپوزیت های پلیمری عبارت اند از: پلی استرهای اشباع نشده، اپوکسی ها، وینیل استرها، فنولیک ها، اکریلیک و اورتان. این رزین ها در فرایند لایه چینی کامپوزیت به حالت مایع استفاده می شوند که بعد از پخت (Curing) جامد می گردند. تأثیر ماده پرکننده بر مقاومت به خستگی کامپوزیت، بیشتر از الیاف است و تنش برشی بین لایه ای در یک لمینت توسط رزین تحمل می شود. سه معیار مهم در انتخاب یک سامانه رزین برای تولید کامپوزیت عبارت است از: خواص چسبندگی، خواص مکانیکی و مقاومت به تخریب در مقابل ورود آب.

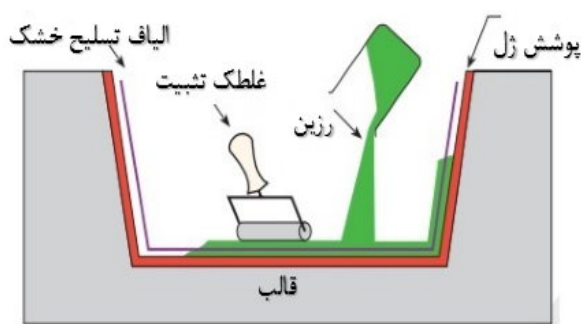
خاصیت چسبندگی رزین مهم ترین مؤلفه تأمین استحکام کامپوزیت است. ویژگی چسبندگی به ترتیب در رزین پلی استر، وینیل استر و اپوکسی افزایش می یابد. استحکام پیوند بین رزین و الیاف صرفاً به خاصیت چسبندگی رزین وابسته نیست و تحت تأثیر اندودش الیاف تسلیح نیز قرار می گیرد. انقباض رزین بعد از پخت معیار مهم دیگری است.

۲-۲-۲- اتصال و پیوند اجزاء کامپوزیت

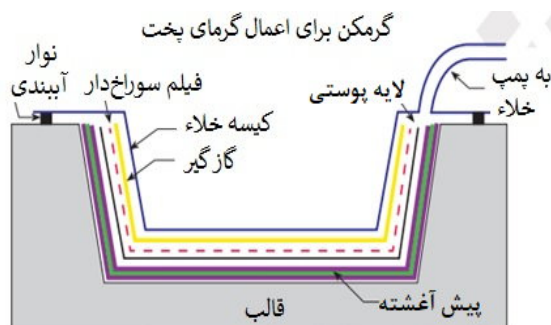
در صنعت کامپوزیت، سازوکار چسب بین الیاف رزین و اتصال بین اجزاء یک مجموعه کامپوزیتی، حیاتی است. از کامپوزیت ها بیشتر در کاربردهایی با وزن بحرانی استفاده می شود و باید برای اتصال بین آنها، کمترین وزن پیوند به مجموعه اضافه شود که مناسب ترین نوع اتصال، چسب است. در اتصال با چسب، دو پایه اتصال و یک فیلم از ماده چسب شرکت دارند. هرچه ضخامت فیلم چسب کمتر باشد، اتصال قوی تری به وجود می آید. اتصال پایدار چسب، اتصالی است که شکست در ناحیه پایه های اتصال و نه در فیلم چسب رخ دهد. با ادامه افزایش مقدار سخت کننده یا کاتالیست در رزین، میزان گرانروی آن در حین فرایند پخت افزایش یافته، تا

(شکل ۱۵) انجام می‌شود.

سایر روش‌های تولید قطعات کامپوزیتی که می‌توانند در ساخت پره مورد استفاده قرار گیرند، عبارت‌اند از: پیش‌آغشته گرم‌خانه اتمسفریک (Oven)، تزریق رزین با حالت‌های لایه‌چینی با نایلون تحت خلأ، انتقال رزین به قالب، فرایندهای تزریق ترکیبی و همچنین قالب‌گیری تحت فشار. شکل (۱۶) نمونه یک نیمه‌پره خارج‌شده از قالب کامپوزیت لایه‌چینی‌شده با نایلون تحت خلأ را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴. لایه‌چینی خیس با دست [۲۱]



شکل ۱۵. گرم‌خانه پخت روش پیش‌آغشته [۲۱]



شکل ۱۶. نمونه نیم‌پره کامپوزیت خارج‌شده از قالب [۲۵]

۳-۲-۱-۳- برآورد و انتخاب مصالح کامپوزیتی

انتخاب نوع مواد و مصالح در تولید یک قطعه کامپوزیتی، براساس دو معیار خواص و قیمت انجام می‌شود و در مصالحه و بهینه‌سازی، بهترین مواد با خواص مطلوب و با

پوسته بیرونی (حافظ ساختار آیرودینامیک و تحمل‌کننده بارهای آیرودینامیک) و دکل^۱ یا هسته داخلی (تحمل‌کننده بارهای انتقال‌یافته از طریق پوسته) تشکیل می‌شود. در پره‌های کوچک‌تر، هسته داخلی حذف شده و پوسته هر دو وظیفه؛ حفظ هندسه آیرودینامیک و تحمل بار را انجام می‌دهد. پره‌های کوچک برخلاف پره‌های بزرگ، غالباً توپر^۲ هستند.

معمولاً پره کامپوزیت نیازمند قالب است و شرایط قالب برحسب اندازه و تعداد تولید و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی تعیین می‌شود. در ادامه، اجزاء پره کامپوزیت به‌طور مجزا ساخته شده و به‌وسیله چسب به یکدیگر متصل می‌شوند. در شکل (۱۳) ساختار ترکیبی قسمت‌های مختلف پره، شامل لمینت‌ها و ساندویچ پانل‌ها نشان داده شده است [۲۴].



شکل ۱۳. ساختار جزئیات پره با دکل و پوسته خارجی [۲۴]

۳-۲-۱-۳- روش تولید کامپوزیت- لایه‌چینی خیس

در روش لایه‌چینی خیس^۳ (شکل ۱۴) چند لایه الیاف در چیدمان لایه به لایه با رزین و سخت‌کننده بصورت دستی در داخل قالب قرار می‌گیرند [۲۱]. بعد از هر لایه‌چینی، زمان کافی به مجموعه برای پخت در دمای محیط داده می‌شود.

۳-۲-۱-۳- روش تولید کامپوزیت- پیش‌آغشته

در روش پیش‌آغشته^۴، الیاف با ریخت نواری، هنگام تولید با رزین کاملاً آغشته می‌شوند. مزیت این روش، نسبت مناسب رزین به الیاف است و نتایج خوبی به دست می‌آید [۲۱]. سپس پخت با گرمادهی تحت فشار^۵ یا شرایط محیط

^۱ Spar

^۲ Solid

^۳ Wet Lay-Up

^۴ Pre-Preg

^۵ Auto Clave

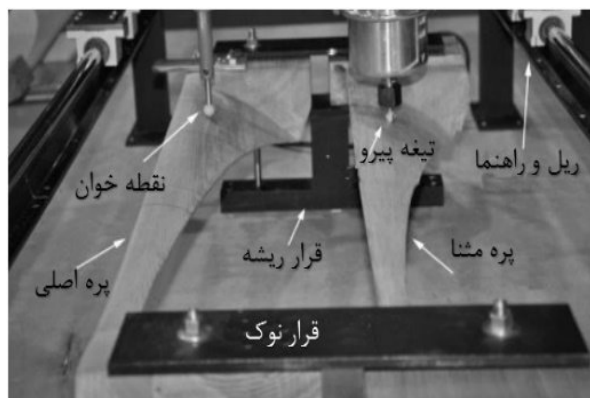
مواد قابل ذوب، پلیمر یا فلز، با فناوری‌های گوناگون و متعدد امکان‌پذیر است. این روش به فرایند ساخت افزایشی معروف است و در چهار مرحله کلی که در ادامه آورده شده، انجام می‌شود [۲۵].

- ایجاد فایل CAD و استخراج فایل با فرمت STL از نرم‌افزار مدل‌سازی؛

- انتقال فایل به ماشین ساخت افزایشی و تنظیم ماشین؛

- ساخت قطعه براساس ایجاد لایه‌ها با منظری پلکانی؛

- جدا کردن محصول و انجام عملیات نهایی مانند پوشش‌دهی، پرداخت سطحی، پولیش، رنگ‌آمیزی و عملیات حرارتی.



شکل ۱۷. ماشین کپی‌تراش در حال تولید پره توربین بادی کوچک

[۱۹]

در روش ساخت افزایشی، محدودیت‌های حداقل و حداکثر ابعاد در مقایسه با دیگر روش‌ها بیشتر است. همچنین سرعت تولید انبوه آن در مقایسه با روش‌های دیگر بالا نیست. در مقابل، تولید قطعات بسیار پیچیده با فضاهای تودرتو با این روش امکان‌پذیر است.

نوع مواد اولیه مورد استفاده و حالت فیزیکی آن (مانند ورق جامد، رزین مایع، فلز و یا سرامیک پودری) در تعیین خواص نهایی موردنظر نقش اساسی دارد. باتوجه به خواص ناهمسانگرد و دیگر خواص، کیفیت محصولات ساخت افزایشی نسبت به روش‌های متداول ساخت، می‌تواند متفاوت باشد [۲۶]. خاصیت ناهمسانگرد چاپ سه‌بعدی ناشی از ضعف شدیدتر استحکام در امتداد رشد و لایه سازی است. در صورت تطبیق امتداد لایه سازی با امتداد طول پره توربین‌های باد امکان ساخت پره (باتوجه به تنش وارده در جهت مذکور)

کمترین هزینه انتخاب خواهند شد. درعمل، به کارنما، فهرست راهنمای اشیاء^۲ و مدارک فنی بسیار گسترده‌ای برای انتخاب نیاز است و برآورد مقدار مصالح براساس روابط محاسباتی انجام می‌شود؛ درعین‌حال، ضرایب تجربی خاص هر کارگاه در این محاسبات مؤثر است [۲۱].

۳-۱-۳- ساختمان و ساخت پره چوبی

پره چوبی، قطعه‌ای توپر و یکپارچه است که فاقد پیچیدگی‌های پره کامپوزیتی است و تنها محدودیت عملی آن، اندازه است. پره‌های چوبی معمولاً به روش‌های براده‌برداری با فرز سی‌ان‌سی، کپی‌تراش^۳ و دست‌ساز قابل تولیدند. تولید پره چوبی با فرز سی‌ان‌سی گران‌ترین و دقیق‌ترین روش است. این روش برای ساخت مدل و قالب پره کامپوزیت یا مدل اصلی در روش کپی‌تراشی نیز مناسب است. ساخت پره چوبی به‌وسیله ابزار دستی نیز امکان‌پذیر بوده؛ اما ابعاد و هندسه پره حاصله دارای دقت کافی نیست. در این روش به تعداد کافی الگوی (شابلون) مقطع ایرفویل از نقاط طولی پره نیاز است.

تولید پره چوبی به شیوه کپی‌تراشی (شکل ۱۷) روشی نسبتاً دقیق، ارزان و سریع بوده و دقت ابعادی آن تا $\pm 0.5\%$ میلی‌متر قابل حصول است. این روش به پره‌ای از جنس ماده مقاوم به سایش و دقیق به‌عنوان مدل اصلی نیاز دارد که با فرز سی‌ان‌سی ساخته شده باشد. کپی‌تراش نیازمند کارور با مهارت ویژه جهت تأمین دقت موردنیاز است [۱۹]. توجه به هم‌زمانی حرکت‌های مدل با پره، تنظیم باردهی براده‌برداری، حذف انعطاف ناشی از اختلاف سفتی مدل با چوب، سفتی ساختار کپی‌تراش و میزان خیز در اجزاء طویل کپی‌تراش بسیار مهم است.

۳-۱-۴- چاپ سه‌بعدی

فناوری چاپ سه‌بعدی، یک فرایند ساخت لایه‌ای خودکار برای تولید قطعات از مواد قابل ذوب است که به‌طور مستقیم از نقشه مدل سه‌بعدی اولیه آن‌ها و بدون دخالت ابزار واسطه انجام می‌شود. در این روش، تولید قطعات مختلف از

^۱ Brochure

^۲ Catalogue

^۳ Copying-Router

۴- نتیجه‌گیری

باوجود پتانسیل قابل‌توجه انرژی بادی در ایران، بهره‌گیری مناسبی از این انرژی پاک در کشور انجام نمی‌شود و به فعالیت‌های گسترده و بیشتری در این زمینه نیاز است. دراین‌راستا، پژوهش حاضر به بررسی مواد و روش‌های ساخت پره توربین بادی محور افقی کوچک پرداخت. از جمله کاربرد این نوع توربین‌ها، تولید برق در مناطق شهری و همچنین دورافتاده، پمپ آب و آسیاب کردن غلات است. تولید پره توربین بادی، براساس الگوریتم معین و مشخص انجام‌پذیر است و آگاهی، شناخت دقیق از علوم مرتبط با طراحی آیرودینامیک، مواد مورد استفاده (شامل چوب، کامپوزیت و پلیمرها) و روش‌های ساخت مرتبط با هر یک از مواد مذکور، امری لازم و ضروری است. بارهای متناوب وارده بر پره توربین همراه با خستگی بوده که انتخاب مواد را بااهمیت می‌کند. انتخاب نوع مصالح و روش تولید پره تابعی از مؤلفه‌های مختلف است. اولین عامل تأثیرگذار بر عملکرد پره در بازه زمانی کاری، طراحی آیرودینامیکی آن و دومین عامل، نوع جنس پره است. در پره چوبی جزئیات هندسه، نوع چوب و همچنین اصول مهندسی چوب بر مسئله حاکم است؛ در حالی‌که پارامترهای مهم و اثرگذار در پره‌های کامپوزیتی عبارت‌اند از: الیاف و کیفیت پرکننده. باوجود مزایای استفاده از چوب (به‌ویژه مسائل زیست‌محیطی)، پیچیدگی‌ها و هزینه ساخت مانع از تولید سریع و ارزان پره می‌شود. از طرف دیگر کامپوزیت‌ها مصالحی بسیار انعطاف‌پذیرند و باتوجه‌به خواص مکانیکی و وزن، اقتصادی‌ترین مصالح برای تولید انبوه پره محسوب می‌شوند. بااین‌وجود مسائل زیست‌محیطی مرتبط با مواد کامپوزیت یکی از محدود عیوب آن است. از مقایسه چوب با کامپوزیت، باید گفت در جایی که امکان کاربرد کامپوزیت به دلایل فنی و اقتصادی فراهم نباشد، چوب جایگزین می‌شود. همچنین با افزایش طول پره در توربین‌های بادی، امکان کاربرد چوب وجود ندارد. در کنار چوب و کامپوزیت، مواد پلیمری نیز اخیراً در چاپگرهای سه‌بعدی به‌منظور ساخت پره توربین بادی کوچک مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ازآنجاکه مواد مورد استفاده در چاپگرهای سه‌بعدی، عملکرد مناسبی از منظر خستگی (معضل اصلی پره‌های توربین

با محدودیت روبه‌رو است. بااین‌وجود در مورد پره‌های توربین‌های محور عمودی، موفقیت بیشتری قابل حصول است. اولین رزین‌های مورد استفاده در روش چاپ سه‌بعدی، اغلب پایه اکریلی بودند و به‌واسطه وجود انقباض و پیچش بالای آن‌ها حین فرایند، محصولات نهایی دارای استحکام کم و دقت ابعادی نامناسب بودند [۲۵]. رزین‌های پایه اپوکسی توانایی تولید قطعاتی سخت‌تر، دقیق‌تر و با استحکام بالاتری را نسبت به گونه اکریلی دارند. برای رفع بعضی از مشکلات رزین‌های اپوکسی، افزودن رزین اکریلی به‌منظور دستیابی به قطعات مستحکم با سرعت ساخت بالا و بدون اعوجاج حین فرایند تولید، در بسیاری از کاربردها ضروری است. رزین‌های اپوکسی حساسیت بیشتری نسبت به رطوبت دارند.

از گروه پلی‌آمیدها دو نوع PA11 و PA12 در چاپ سه‌بعدی به‌کارمی‌روند و PA6 نیز در حال توسعه است. از دیگر مواد پلیمری، گروه‌های پلی‌کربنات، پلی‌استایرن و ABS^۱ می‌باشند [۲۷]. مواد ABS^۲ و PLA^۲ در چاپ سه‌بعدی پرکاربردند و دارای استحکام نهایی ۲۸/۵ و ۵۵/۶ مگاپاسکال می‌باشند [۲۸]. مقایسه این مقادیر با جدول ۱ (خواص کامپوزیت)، در طراحی و انتخاب جنس پره مفید است.

از مزایای روش چاپ سه‌بعدی در تولید پره توربین بادی، استفاده از آن در کاهش هزینه‌ها برای کمک به روش‌های سنتی است. امکان ساخت مدل اصلی^۳ برای کپی‌تراشی به روش چاپ سه‌بعدی وجود دارد؛ به‌طوری‌که بعد از عملیات تکمیلی مانند پرداخت سطح یا انجام ماشین‌کاری، این مدل با کیفیت قابل‌قبول به‌دست می‌آید. ساخت قالب‌های پره‌های کامپوزیت به روش لایه‌چینی خیس یا پیش‌آغشته و ساخت پره‌های کوچک به روش چاپ سه‌بعدی برای انجام آزمایش‌ها در تونل باد، انجام شده است [۲۹]. لازم به ذکر است که ابعاد قطعات تولیدی به روش چاپگر سه‌بعدی در مقایسه با طول‌های موردنیاز پره، بسیار کوچک است و نیاز به اتصال آن‌ها پس از چاپ می‌باشد [۳۰]. محدودیت اساسی دیگر در مورد پره، تفاوت بسیار فاحش اندازه وتر و ضخامت با طول پره است [۳۱].

^۱ Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)

^۲ Poly Lactic Acid (PLA)

^۳ Master

8. Pourrajabian, A., Ebrahimi, R., Mirzaei, M., "Applying micro scales of horizontal axis wind turbines for operation in low wind speed regions", *Energy Conversion and Management*, Vol. 87, (2014), 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.003>
9. Giguère, P., Selig, M. S., "New airfoils for small horizontal axis wind turbines", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 120, No. 2, (1998), 108. <https://doi.org/10.1115/1.2888052>
10. Pourrajabian, A., Afshar, P. A. N., Mirzaei, M., Ebrahimi, R., Wood, D. H., "Hollow blades for small wind turbines operating at high altitudes", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 138, No. 6, (2016). <https://doi.org/10.1115/1.4034333>
11. Wood, D., *Small Wind Turbines*, Springer, London, (2012). <https://doi.org/10.1007/978-1-84996-175-2>
12. Manwell, J. F., McGowan, J. G., Rogers, A. L., *Wind Energy Explained: Theory, Design and Application*, John Wiley & Sons, (2010). <https://doi.org/10.1002/9781119994367>
13. Bechly, M. E., Clausen, P. D., "Some dynamic strain measurements from the blade of a small wind turbine", *Wind Engineering*, Vol. 23, No. 1, (1999), 15-22. <https://www.jstor.org/stable/43749720>, (Accessed: 11 July 2019).
14. Pourrajabian, A., Afshar, P. A. N., Ahmadiadeh, M., Wood, D., "Aero-structural design and optimization of a small wind turbine blade", *Renewable Energy*, Vol. 87, (2016), 837-848. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.002>
15. Shigley, J. E., Mischke, C. R., *Mechanical Engineering Design*, McGraw-Hill, Inc., Singapore, (1989). <https://www.amazon.com/Mechanical-engineering-design-McGraw-Hill-mechanical/dp/007056888X>
16. Burton, T., Sharpe, D., Jenkins, N., Bossanyi, E., *Wind Energy Handbook*, John Wiley & Sons, (2001). https://books.google.com/books/about/Wind_Energy_Handbook.html?id=XFYrEAAAQBAJ&printsec=frontcover&source=kp_read_button
17. Peterson, P., Clausen, P. D., "Timber for high efficiency small wind turbine blades", *Wind Engineering*, Vol. 28, No. 1, (2004), 87-96. <https://doi.org/10.1260/02F0309524041210865>
18. Ross, R. J., *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*, Madison, (2010). <https://doi.org/10.2737/FPL-GTR-113>
19. Astle, C., Burge, I., Chen, M., Herrler, T., Kwan, L., Zibin, N., Wood, D., "Timber for small wind turbine blades", *Energy for Sustainable Development*, Vol. 17, No. 6, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.esd.2013.03.001>
20. Gurit Holding, A. G., *Guide to Composites*, (2000). https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjZjrm6LDxAhXlg_0HHVAmDz0QFjAAegQIBBAD&url=https%3A%2F%2Fwww.gurit.com%2F%2Fmedia%2FGurit%2FDatasheets%2Fguide-to-composites.pdf&usq=AOvVaw0I4UcAlXzhgQzgI24vcVw
21. *Guide to Composites*, (2016). https://composites.ugent.be/home_made_composites/documentati/on/SP_Composites_Guide.pdf, (Accessed: 15 July 2019).
22. Kaw, A., *Mechanics of Composite Materials*, CRC Press, (2005). https://books.google.com/books?id=MwHLBQAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Mechanics+of+Composite+Materials+kaw+A+2005&hl=en&sa=X&ved=2ahUKewiQo_bW57DxAhU0h0HHWFIAjEQ6AEwAXoECAoQAq#v=onepage&q=Mechanics%20of%20Composite%20Materials%20kaw%20A%202005&f=false
23. Kaw, A., "Macromechanical analysis of a lamina Tsai-Wu failure theory", (2015). https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewjknvyB6LDxAhWWgP0HHfmOBioQFjAAegQIBBAD&url=http%3A%2F%2Fwww.eng.usf.edu%2F-ka%2FcompositesOCW%2Fppts%2Fchapter2_revised%2FChapter2_8_6_tsaiwu%2520failure%2520theory.pdf&usq=AOvVaw1WxLpX6i6B4KT9ucVOPuRY
24. Thomsen, O. T., "Sandwich materials for wind turbine blades-Present and future", *Journal of Sandwich Structures and Materials*, Vol. 11, No. 1, (2009), 7-26. <https://doi.org/10.1177/02F1099636208099710>
25. Mandri, G., "Blade manufacturing of small wind turbine within the Moroccan context", (2016). https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjpitWb6LDxAhWT_7sIHZA8BjwQFjAAegQIBBAD&url=https%3A%2F%2Fwww.res

بادی) ندارند، گسترش استفاده از روش چاپ سه‌بعدی جهت ساخت پره توربین بادی با محدودیت همراه است؛ با این وجود به کمک این روش می‌توان هزینه‌های روش‌های سنتی را تا حد امکان کاهش داد. در این راستا، چاپ سه‌بعدی برای ساخت قالب‌های پره‌های کامپوزیت و ساخت مدل اصلی مورد استفاده در کپی تراش مؤثر است. همچنین به کمک چاپ سه‌بعدی امکان تولید پره‌های کوچک به منظور انجام آزمایش در تونل باد در زمان کوتاه وجود دارد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب جنس و روش ساخت پره توربین بادی کوچک، به کاربرد و حجم تولید (تعداد محدود یا در مقیاس انبوه) بستگی دارد و نیازمند تحلیل اقتصادی مرتبط و جامع است.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از راهنمایی‌های ارزنده جناب آقای دکتر دیوید وود، استاد دانشگاه کلگری، در تهیه این پژوهش کمال قدردانی و سپاس را دارند.

مراجع

1. Lakshmi, G. S., Rathore, G. S., Sharma, R., Anand, A., Sharma, S., Hada, A. S., *Energy statistics*, (2017). https://smartnet.niua.org/sites/default/files/resources/energy_statistics_2017r.pdf.pdf, (Accessed: 11 Dec. 2018).
2. Miller, L. M., Gans, F., Kleidon, A., "Estimating maximum global land surface wind power extractability and associated climatic consequences", *Earth system dynamics*, Vol. 2, No. 1, (2011), 1-12. <https://doi.org/10.5194/esd-2-1-2011>
3. Appavou, F., Brown, A., Epp, B., Leidreiter, A., Lins, C., Murdock, H. E., Musolino, E., Petrichenko, K., Farrell, T. C., Krader, T. T., Tsakiris, A., *Renewables 2017 global status report*, REN21, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, REN21 Secretariate, Paris, (2017). https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewih4vW36bDxAhV3_7sIHUaAq0QFjADegQIAxAD&url=https%3A%2F%2Fwww.ren21.net%2Fwp-content%2Fuploads%2F2019%2F05%2F2FGSR2017_Full-Report_English.pdf&usq=AOvVaw0tL-6lnsf9PxZLihDzPWB, (Accessed: 20 Dec. 2018).
4. Hales, D., *Renewables 2018-gobal status report*, REN21, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, REN21 Secretariate, Paris, (2018). <https://www.energia.org/renewables-2018-global-status-report-ren21/>, (Accessed: 10 Jan. 2019).
5. *Small wind turbine market*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/small-wind-turbine-market>, (Accessed: 11 Jan. 2019).
6. Mohammadi, K., Mostafaepour, A., Sabzpooshani, M., "Assessment of solar and wind energy potentials for three free economic and industrial zones of Iran", *Energy*, Vol. 67, (2014), 117-128. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.024>
7. Pourrajabian, A., Mirzaei, M., Ebrahimi, R., Wood, D., "Effect of air density on the performance of a small wind turbine blade: A case study in Iran", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 126, (2014), 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jweia.2014.01.001>

- München, (2016).
https://books.google.com/books/about/Additive_Manufacturing.html?id=nu-gDAAAQBAJ&source=kp_book_description
29. Tymrak, B. M., Kreiger, M., Pearce, J. M., "Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions", *Materials & Design*, Vol. 58, No. 2, (2014), 242-246. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.038>
 30. Akour, S. N., Al-Heydari, M., Ahmed, T., Khalil, K. A., "Experimental and theoretical investigation of micro wind turbine for low wind speed regions", *Renewable Energy*, Vol. 116, (2018), 215-223. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.076>
 31. Pourrajabian, A., Dehghan, M., Javed, A., Wood, D., "Choosing an appropriate timber for a small wind turbine blade: A comparative study". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 100, (2019), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.010>
 26. Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Khorasani, M., *Additive Manufacturing Technologies*, Springer, New York, (2014). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>
 27. Bandyopadhyay, A., Bose, S., *Additive Manufacturing*, CRC Press, (2015). https://books.google.com/books?id=70W4DwAAQBAJ&dq=Additive+Manufacturing+Bandyopadhyay,+A.,+Bose,+S.,&hl=en&sa=X&ved=2ahUKewjT-Jji5rDxAhVwgP0HHRMxA_4Q6AEwAHoECAgQAg
 28. Gebhardt, A., Hötter, J. S., *Additive Manufacturing 3D Printing for Prototyping and Manufacturing*, Carl Hanser Verlag, http://www.carcartechgate.net/%2Fprofile%2FLorenzo_Berto2%2Fpost%2FWhat_kind_of_materials_and_processes_are_involved_in_small_scale_VAWT_blades_manufacturing_How_to_give_an_early_estimate_of_the_costs%2Fattachment%2F5a267d27b53d2f0bba41c6e0%2FAS%253A568162263330816%25401512471847497%2Fdownload%2Fblade%2Bmanufacturing%2Bof%2Bsmall%2Bwind%2Bturbine%2Bwithin%2Bthe%2Bmoroccan%2Bcontext.pdf&usg=AOvVaw1Cz-Ww16-WLbXr8V6dQaqh



مقاله کامل پژوهشی

بررسی خاصیت ضدباکتریایی نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی

الهام پوراحمدی^۱، هایده خمسه^۲، امیرعلی یوزباشی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده معماری و هنر، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

^۲ استادیار، گروه باستان‌شناسی، واحد ابهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ابهر، زنجان، ایران

^۳ استادیار، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

چکیده در این پژوهش، روشی جدید برای ضدباکتریایی کردن پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی ارزیابی شد. با توجه به این‌که تاکنون نتایج مطلوبی از کاربرد نانومواد در حوزه حفاظت از منسوجات تاریخی ایران ثبت نشده است، خاصیت ضدباکتریایی نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم روی پارچه‌های پنبه‌ای تاریخی بررسی شد. نمونه آزمایشی با شبیه‌سازی نمونه مطالعاتی، تهیه و سپس نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم روی آن، افشانش شد و نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در شرایط پیرسازی قرار گرفتند. برای مشاهده چگونگی توزیع نانوذرات روی سطح الیاف پارچه، از میکروسکوپ الکترونی روشی-نشر میدانی (FE-SEM) و برای کنترل خاصیت ضدباکتریایی آن، از کشت باکتری در محیط پایه نمکی آگار مغذی استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی، وجود نانوذرات روی سطح الیاف پارچه را به خوبی نشان داد. در ادامه، کشت باکتری‌های سودوموناس آئروژینوزا و باسیلوس سابتیلیس در محیط پایه نمکی، ۶۰ درصد کاهش رشد سودوموناس آئروژینوزا و ۳۰ درصد کاهش رشد باکتری باسیلوس سابتیلیس در حضور نانومواد را حاصل کرد که با بهینه‌سازی روش، کیفیت و مقدار نانوذرات، قابل ارتقا است. در ضمن، با توجه به تغییر رنگ مشاهده شده در پارچه پس از پیرسازی نمونه‌ها و اهمیت این امر در حفاظت آثار تاریخی، بهینه‌سازی محلول کلوئیدی استفاده شده، ضروری به نظر می‌رسد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۷/۰۸

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۱۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۷/۱۹

کلیدواژه‌ها:

ضدباکتریایی،

پارچه پنبه‌ای،

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم،

FE-SEM،

آگار مغذی



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.249037.1123>

URL: https://www.jamt.ir/article_126416.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 15-24

Investigation of Antibacterial Properties of Titanium Dioxide Nano Colloids on the Surface of Historical Cotton Fabrics

Elham Poorahmadi¹, Hayedeh Khamseh^{2*}, Amirali Youzbashi³

¹ M. Sc., Faculty of Architecture and Art, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Archeology, Abhar Branch, Islamic Azad University, Abhar, Zanjan, Iran

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

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، زنجان، ابهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ابهر، گروه باستان‌شناسی، تلفن: ۰۹۱۲۲۳۹۲۸۹۶، دورنگار: -

پیام نگار: hkhamseh72@yahoo.com

Please cite this article as: Poorahmadi, E., Khamseh, H., Youzbashi, A. A., "Investigation of antibacterial properties of titanium dioxide nano colloids on the surface of historical cotton fabrics", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 15-24. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.249037.1123>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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



Paper History:

Received: 2020-09-29

Revised in revised form: 2020-11-02

Accepted: 2021-10-11

Keywords:Antibacterial,
Cotton Fabric,
Titanium Oxide Nanoparticles,
FE-SEM,
Nutrient Agar

Abstract In this study, a new method for antibacterialization of historical cotton fabrics was evaluated. Due to the fact that the desired results of the application of nanomaterials in the field of protection of historical textiles in Iran have not been recorded so far, the antibacterial properties of titanium dioxide nanocloid on historical cotton fabrics were investigated. The experimental sample was prepared by simulating a study sample and then sprayed titanium dioxide nanocloid on it and the samples were aged for 72 hours. Scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to observe the distribution of nanoparticles on the surface of fabric fibers and to control its antibacterial properties, bacterial culture was used in nutrient agar-based salt medium. Electron microscopy showed the presence of nanoparticles on the surface of the fabric fibers. Subsequently, culturing *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis* in saline medium resulted in 60 % reduction in *Pseudomonas aeruginosa* growth and 30 % reduction in *Bacillus subtilis* in the presence of nanomaterials, which can be improved by optimizing the method, quality and number of nanoparticles. In addition, due to the observed color change in the fabric after aging of the samples and the importance of this in the preservation of historical monuments, optimization of the colloidal solution used is necessary.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.249037.1123>
[URL: https://www.jamt.ir/article_126416.html](https://www.jamt.ir/article_126416.html)
۱- مقدمه

حفاظت از میراث فرهنگی، به‌عنوان بارزترین گنجینه هر ملت، اهمیت به‌سزایی دارد. بسیاری از این آثار تاریخی، در گذر زمان، در معرض تخریب و فرسایش قرار می‌گیرند [۱-۳]. در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری نانو [۴]، به‌منظور حفظ و نگهداری از آثار تاریخی، بسیار مطرح شده است. از مثال‌های کاربردی آن روی آثار تاریخی، می‌توان به استحکام‌بخشی، بهبود مقاومت خوردگی و آب‌گریزی و در کاربرد غیرپوششی آن نیز می‌توان به برداشتن لایه‌های پیرشده پلیمری از روی آثار، اشاره کرد [۵-۷].

انواع مختلف نانوذرات، از جمله نانوذرات آهک (کلسیم هیدروکسید) [۸-۱۰]، اکسید مس [۱۱]، تیتانیا [۱۲-۱۴] و سیلیکا [۱۴-۱۶]، به‌عنوان پوشش استحکام‌بخش، برای حفاظت آثار تاریخی، استفاده شده‌اند [۱۷]. پوشش‌های پلیمری با ترکیبات آکریلی فلئوئوردارشده، برای استحکام‌بخشی سنگ، به‌طور رضایت‌بخشی استفاده شده‌اند [۱۸ و ۱۹].

تاکنون، در حوزه حفاظت از منسوجات تاریخی، نتایج مثبتی در زمینه استفاده از فناوری نانو گزارش نشده است، ولی به استفاده از نانومواد با خاصیت کاتالیست نوری همچون TiO_2 [۲۰ و ۲۱] و ZnO [۲۲ و ۲۳] در فراوری کالاهای نساجی بسیار توجه شده است. از آنجایی که میانگین اندازه انواع باکتری در حدود چند میکرون است، استفاده از مواد ضدباکتریایی با ابعاد نانومتری، زمینه به‌کارگیری فناوری نانو در ترکیبات ضدباکتریایی مؤثر را فراهم ساخته است. سازوکار ضدباکتریایی نانومواد، با نسبت سطح به حجم زیاد این مواد ارتباط دارد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد کاهش ابعاد نانوذرات، با افزایش کارایی ضدباکتریایی آن‌ها ارتباط مستقیم دارد. به‌طور کلی، فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات، از سطح ویژه

زیاد، ساختار بلوری غیرمعمول و وجود مناطقی با احتمال برهم‌کنش بیشتر (لبه و گوشه نانوذرات) ناشی می‌شود [۲۴]. نانوذراتی مانند اکسیدهای فلزی و سرامیک‌ها، در فرایند تکمیلی پارچه‌ها، برای تغییر خواص سطحی و انتقال ویژگی‌های افزوده به الیاف پارچه به‌کار می‌روند. ذرات نانومتری، به‌دلیل شفاف‌بودن، رنگ و براقت الیاف پارچه را محو و تیره نمی‌کنند و بنابراین، در مقایسه با ذرات میکرومتری، کارایی بیشتری دارند. البته، لازم است، برای رسیدن به کارایی مورد نظر، از تجمع نانوذرات جلوگیری شود. برای نمونه، پارچه تهیه‌شده با نانوذرات TiO_2 و MgO ، جایگزین پارچه‌های حاوی کربن فعال شده است که در گذشته، به‌عنوان مواد محافظت‌کننده در برابر عوامل شیمیایی و زیستی استفاده می‌شد. فعالیت این نانوذرات، سبب شکستن و تجزیه عوامل شیمیایی و زیستی سمی می‌شود که با روش پوشش‌دهی با افشانش^۱ یا روش الکترواستاتیکی، به الیاف پارچه می‌چسبند [۲۵].

از نانوساختارهای معدنی ضدباکتریایی می‌توان به‌طور مستقیم یا از طریق بارگذاری در سامانه‌هایی به‌عنوان حامل^۲، به‌منظور اصلاح منسوجات، استفاده کرد. این نانوساختارها به دو گروه تقسیم می‌شوند:

۱- نانوساختارهای معدنی، فلزی و نانوکامپوزیت‌ها: در این گروه، می‌توان به نانوذرات یا نانوکامپوزیت‌های تیتانیا [۲۶]، نانوساختارهای نقره [۲۷] و اکسید روی [۲۸]، سیلیکا، نانوبلورهای مس [۲۷]، ترکیبات آلومینیوم و آهن، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، نانولوله‌های کربنی و نانولایه‌های خاک رس [۲۷ و ۲۹]، اشاره کرد [۳۰].

^۱ Spray^۲ Carrier

به حداقل رساندن آلودگى ميكروبي، برهم زدن شرايط زندگى ميكروارگانيسم هاست [۳۴]. امروزه، علم مواد، درباره پاك سازى، مرمت و حفاظت مواد سازنده يك اثر منحصر به فرد تاريخى، شناخت و اطلاعات درست و عميقى در اختيار ما قرار مى دهد. بنابر اين، نانوفناورى، به كمك علم حفاظت آمده است تا نيازهاى خاص اين رشته را تأمين و محقق كند [۳۵].

با توجه به اين كه منسوجات تاريخى عموماً دچار آسيب هستند و استفاده از هر روش ضدباكتريايى امكان پذير نيست، بايد از ساده ترين و مؤثرترين روش ضدباكتريايى منسوجات كه آسيب بيشترى وارد نكند و پايدارى نسبتاً خوبى داشته باشد، استفاده كرد.

تركيبات نانوذرات كلوئيدى در يك پارچه مى توانند به افزايش مقاومت كششى، مدول كششى، استحكام خمشى و همچنين مقاومت در برابر گرما، مواد شيميايى و جريان برق منجر شوند و توانايى جلوگيرى از اشعه ماوراءبنفش را نيز دارند [۳۵]. نانوذرات اكسيد فلزى مانند ZnO , MgO , Al_2O_3 و TiO_2 ، توانايى ارائه خواصى همچون كاتاليس نورى، رسانايى الكترىكى، جذب اشعه ماوراءبنفش و اكسيدكنندگى در برابر گونه هاى شيميايى و زىستى را دارند. هدف اصلى پژوهش ها، استفاده از نانوذرات اكسيد فلزى است كه كاربردهاى ضدباكتريايى، خوددفع فونى شوندى و جلوگيرى از جذب اشعه ماوراءبنفش دارد [۳۵].

با توجه به مطالب فوق و با هدف يافتن روشى آسان با كمترين ميزان آسيب به الياف پنبه اى تاريخى، اين پژوهش، يعنى بررسى و ارزىابى كاربرد نانوكلوئيد دى اكسيد تيتانيوم به روش پاشش افشانه اى بر سطح الياف پارچه انجام شد.

۲- روش تحقيق

نمونه مطالعاتى (شكل ۱)، روبنده اى زنانه متعلق به دوران قاجار (از ابتداى دوره مظفرى تا پايان دوره قاجار) است كه در طبقه دوم موزه مردم شناسى كاخ گلستان در سالن پوشاك، ويترين زن قاجار، در معرض نمايش عموم قرار گرفته و با شماره ۱۴۴۵ در اين موزه به ثبت رسيده است. روبنده، بخشى از پوشش بيرونى زنان، از جنس پارچه كتان و ظريف (قميص)، سفيد رنگ و مستطيل شكل بوده كه در قسمت

۲- نانوساختارهاى باردهى شده در حامل هاى آلى: اين گروه، شامل ميكروكپسول ها و نانوكپسول هاى حامل مواد معدنى هستند كه نانوساختارهاى معدنى، به عنوان ميه مان در بستر ميزبان آلى، بارگذاري مى شوند. در برخى موارد، از ژوليت ها به عنوان حامل استفاده مى شود. اما به دليل سازگارى بيشتر سامانه هاى آلى-معدنى با بستر و سطوح پليمرى و منسوجات، از حامل هاى آلى استفاده مى شود. از بسترهاى پليمرى، همچون نانوكوى ها، نانو كپسول ها و ميكروكپسول ها، درخت سان ها^۱ و حامل هاى لپيدى مانند نانولپوزوم ها و ميكرولپوزوم ها و مولكول هاى نظير سيكلودكسترين ها، به عنوان حامل هاى آلى نانوساختارهاى معدنى استفاده مى شود [۳۰].

در صنعت نساجى، در مرحله تكميل منسوجات، يعنى در فرايند رنگرزي و چاپ يا در تكميل نهايى پارچه، نانومواد را به مواد مورد استفاده اضافه مى كنند يا در خصوص الياف مصنوعى، در مرحله توليد الياف، آن را به محلول يا مذاب ريسندگى مى افزايند. اما در حوزه حفاظت از منسوجات تاريخى، با توجه به قدمت پارچه و آماده بودن آن، اين شرايط ميسر نيست. بنابر اين، از اين مواد براى ضدباكتريايى كردن منسوجات تاريخى، به منظور محافظت در برابر فرسايش ناشى از عوامل زىستى، استفاده نشده است. به طور كلى، روش هاى رايج در حفاظت منسوجات تاريخى، روش هاى شيميايى هستند كه علاوه بر اسيدى كردن ماده، به نمونه آسيب مى زنند و براى محيط زىست و كاربر نيز مضرند [۱۷].

بافته هاى تاريخى، به لحاظ ماهيت آلى، در برابر شرايط محيطى، بسيار حساس و آسيب پذيرند و به حفاظت و نگهدارى دقيق ترى نياز دارند. عواملى مانند نور، رطوبت، گازهاى مخرب موجود در هوا (مانند دى اكسيد سولفور) و حمله حشرات (مانند مورپانه و بيد) موجب آسيب هاى همچون پارگى، چرك ها، لكه ها و از بين رفتن رنگينه هاى طبيعى پارچه و موارد مشابه مى شود. معمول ترين آسيب هاى كه به منسوجات وارد مى شود صدمات فيزيكى و آسيب هاى شيميايى است [۳۱-۳۳]. يكي از آسيب هاى منسوجات، ميكروارگانيسم ها هستند كه بهترين روش براى ممانعت يا

¹ Dendrimers

گرم‌مثبت هوازی باسیلوس سوبتیلیس^۳ و باکتری گرم‌منفی هوازی سودوموناس آئروژینوزا^۴ از شرکت تجهیزات پزشکی ابوسینا تهیه شد و در محیط کشت پایه نمکی آگار مغذی^۵ استفاده شدند. پس از کشت باکتری، تعداد باکتری‌های موجود، شمارش و خاصیت ضدباکتریایی نانوماده، بررسی شد.

۲-۲- تهیه نمونه آزمایشی

شناسایی جنس الیاف نمونه مطالعاتی، پس از شست‌وشوی نمونه الیاف پارچه (غوطه‌ورسازی در آب مقطر به مدت یک ساعت و خشک کردن با کاغذ خشک‌کن)، به وسیله آزمایش شعله و میکروسکوپ نوری، انجام شد. در جدول ۱، مشاهدات آزمایش شعله، ارائه شده است. پس از آزمایش شعله، الیافی سلولزی به دست آمد. برای تعیین نوع لیف سلولزی، با استفاده از میکروسکوپ نوری، مقطع طولی الیاف تاروپود، با بزرگ‌نمایی‌های مختلف مشاهده شد.

جدول ۱. نتایج آزمایش شعله روی الیاف تار و پود نمونه مطالعاتی

بررسی	الیاف تار	الیاف پود
قبل از شعله	به سمت شعله	به سمت شعله
در شعله	به شدت می‌سوزد	به شدت می‌سوزد
بعد از شعله	خودسوزی دارد	خودسوزی دارد
بو	بوی کاغذ سوخته	بوی کاغذ سوخته
شکل خاکستر	سبک و پرماند	سبک و پرماند
نتیجه	الیاف سلولزی	الیاف سلولزی

شکل روبان پیچ‌خورده در تصاویر نشان می‌دهد که الیاف، پنبه هستند (شکل ۲). از آنجاکه تصویر میکروسکوپی، نتیجه را به طور کامل مشخص کرد، نیازی به انجام آزمایش‌های شیمیایی نبود. بنابراین، با دو روش شعله و میکروسکوپ، نتیجه شناسایی الیاف نمونه مطالعاتی، مشخص و قطعی شد. الیاف تاروپود نمونه مطالعاتی از جنس پنبه بود.

با شناسایی جنس نمونه مطالعاتی، پارچه پنبه‌ای مناسب تهیه شد. سپس، پارچه به منظور آهارگیری شسته شد و پس از خشک‌شدن، به منظور شبیه‌سازی با نمونه مطالعاتی، به مدت

چشم‌ها، توردوزی‌ای (چشمه‌دوزی) به شکل شش‌گوشه (مسدس) دارد و توسط دو مادگی قیطانی کوچک، از دو طرف به چنگال یا قلاب روبنده متصل می‌شود تا روبنده را روی سر نگه دارد و یک سگک یا قلاب از جنس طلا، نقره یا برنج که چگونگی شکل و نوع آن مشخص‌کننده طبقه اجتماعی فرد بوده، در پشت سر، محکم بسته می‌شده است [۳۶]. روبنده مورد مطالعه، دارای ابعاد ۱۲۰×۶۶ سانتی‌متر بوده و ابعاد قسمت توردوزی شش‌گوشه (مسدس)، به طول ۱۷ و پهنای ۱۰ سانتی‌متر، به منظور دیدن تعبیه شده است.



شکل ۱. روبنده قجر متعلق به موزه مردم‌شناسی کاخ گلستان

۲-۱- مواد و تجهیزات

با توجه به اهمیت و ارزشمند بودن منسوجات تاریخی و عدم امکان استفاده از آن‌ها به عنوان نمونه آزمایشی، ابتدا، نمونه آزمایشی تهیه شد. از این رو، الیاف پارچه نمونه مطالعاتی، از طریق آزمایش شعله و بررسی میکروسکوپ نوری مدل BK-POLT ساخت چین مجهز به نور پلاریزان با بزرگ‌نمایی تا ۶۰۰ برابر، شناسایی شد و با توجه به اطلاعات به دست آمده، پارچه مناسب، تهیه و به روش فلر^۱، پیرسازی شد [۳۷].

پس از پیرسازی، پاشش نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم متعلق به شرکت آرمان جست‌وجوگران انرژی نور نانو (ASEPE Nano) روی نمونه انجام گرفت.

به منظور اطمینان از حضور نانوماده روی سطح الیاف پارچه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده شد.

برای کنترل خاصیت ضدباکتریایی نانوماده، از دو نمونه باکتری گرم‌منفی و گرم‌مثبت که دارای فعالیت تجزیه‌کنندگی مواد نشاسته‌ای و کربوهیدرات‌ها هستند، استفاده شد. باکتری

³ *Bacillus Subtilis*

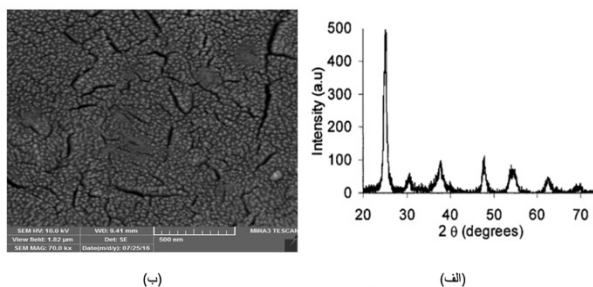
⁴ *Pseudomonas Aeruginosa*

⁵ Nutrient Agar

¹ Feller

² Field Emission Scanning Electron Microscopy

تیتانیوم، با دو غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام و به‌وسیله یک دستگاه آب‌پاش روی نمونه‌های پارچه با تعداد پمپ یکسان، به‌گونه‌ای که سطح کل نمونه خیس شود، افشانش شد. پس از خشک‌شدن نمونه‌ها، وزن آن‌ها، در شرایط محیطی (دمای ۲۸ سلسیوس و رطوبت ۴۰ درصد)، ثبت شد (جدول ۳).



شکل ۳. الف) آنالیز XRD نمونه آناتاز نانوکلوئید TiO_2 و ب)

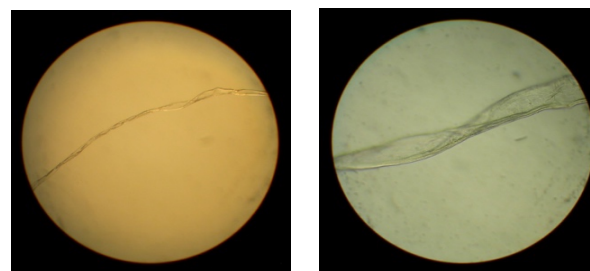
تصویر SEM نانوکلوئید ASEPE Nano- TiO_2 [۳۹]

جدول ۳. وزن نمونه‌های TiO_2 و درصد نانوماده روی آن‌ها

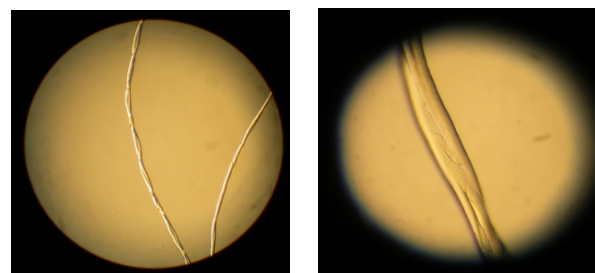
نمونه	غلظت TiO_2 (پی پی ام)	وزن اولیه (گرم)	وزن بعد از پاشش* (گرم)	درصد نانو**
۱	۸۰۰۰	۰/۹۰	۰/۹۵	۵/۵
۲	۸۰۰۰ / پیرسازی	۰/۹۰	۰/۹۵	۵/۵
۳	۴۰۰۰	۰/۹۰	۰/۹۳	۳/۳
۴	۴۰۰۰ / پیرسازی	۰/۹۰	۰/۹۳	۳/۳
* منظور از وزن بعد از پاشش، وزن نمونه پس از اعمال نانوماده است.				
** درصد نانو، میزان برداشت نانو توسط نمونه است که از فرمول $100 \times (\text{وزن اولیه} / \text{وزن ثانویه}) - 1$ به‌دست می‌آید.				

قبل از آزمایش کشت باکتری، به‌منظور کنترل پایداری نانوذرات بر سطح الیاف پارچه، تعدادی از نمونه‌ها، به‌مدت ۷۲ ساعت، در شرایط پیرسازی قرار گرفتند. نمونه‌ها، پس از اعمال نانومواد، در مقایسه با نمونه شاهد، تغییر رنگ ظاهری نداشتند. پس از پیرسازی نیز، نمونه نانوکلوئید TiO_2 ، با غلظت ۴۰۰۰ پی پی ام، تغییر رنگی را نشان نداد. اما نمونه نانوکلوئید TiO_2 ، با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام، در مقایسه با نمونه شاهد پیرسازی‌شده، تغییر رنگ نسبی را نشان داد (شکل ۴).

۴۰۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس [۳۷] و رطوبت ۳۰ درصد، پیرسازی و نمونه آزمایشی تهیه شد.



(بزرگنمایی ۱۰۰ X) الیاف تار (بزرگنمایی ۶۰۰ X)



(بزرگنمایی ۱۰۰ X) الیاف پود (بزرگنمایی ۶۰۰ X)

شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نوری مقطع طولی الیاف تار و پود به شکل روبان پیچ‌خورده است

۲-۳- تهیه نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم

نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم [۳۸] مورد آزمایش، با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام از شرکت ASEPE Nano تهیه شد و با افزودن آب مقطر، به غلظت ۴۰۰۰ پی پی ام رسید. ویژگی‌های این ماده، در جدول ۲ و تصاویر طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و SEM در شکل ۳ ارائه شده است.

جدول ۲. ویژگی‌های نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم [۳۹]

نوع	کلوئید	وزن مولکولی	وزن مولکولی
اندازه	۱-۲۰ نانومتر	غلظت	۸۰۰۰ پی پی ام
رنگ	سفید-شیری	چگالی	۷۸/۲۳-۳/۴ گرم بر میلی‌لیتر
فرمول	TiO_2	ماندگاری	تا یک سال پایدار
خلوص	۹۹/۹	شرایط انبار کالا	طبیعی

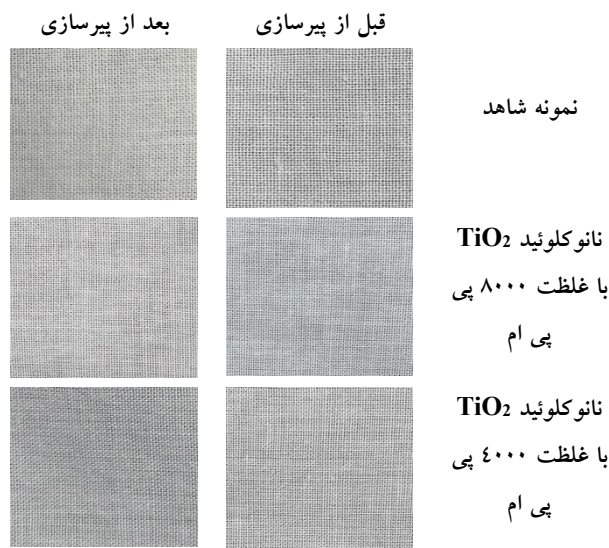
۲-۴- شرح آزمایش

فرایند آزمایش در شرایط محیطی با دمای ۲۸ درجه سلسیوس و رطوبت ۴۰ درصد انجام شد. برای اجرای آزمایش، چهار نمونه در نظر گرفته شد. قبل از اعمال نانوماده، ابتدا، وزن هر نمونه ثبت شد. سپس، نانوکلوئید دی‌اکسید

باکتریایی، شامل باکتری گرم‌مثبت هوازی باسیلوس سوبتیلیس و باکتری گرم‌منفی هوازی سودوموناس آئروژینوزا استفاده شد که باسیلوس سوبتیلیس، به صورت پلیت^۱ [۴۰]، با سویه^۲ استاندارد ATCC 6633 و باکتری سودوموناس آئروژینوزا با سویه استاندارد ATCC 27853، از شرکت تجهیزات پزشکی ابوسینا تهیه شد. برای کشت باکتری روی نمونه‌های آماده‌شده پارچه، ابتدا، نمونه‌ها در ابعاد یکسان، برش زده و در اتوکلاو، به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس، استریل شد [۴۱]. سپس، نمونه‌ها در محیط کشت پایه نمکی (شامل ۲ گرم نیترات سدیم (NaNO_3)، یک گرم دی‌پتاسیم فسفات (K_2PO_4)، ۰/۵ گرم سولفات منیزیم (MgSO_4)، ۰/۵ گرم کلرید پتاسیم (KCl)، ۰/۰۱ گرم سولفات آهن (FeSO_4)، ۲۰ گرم آگار و ۰/۵ گرم عصاره مخمر با یک لیتر آب مقطر)، به منظور کشت باکتری، قرار گرفت [۴۲]. در میکروبیولوژی استاندارد مک فارلند [۴۳]، سولفات باریم (BaSO_4) با غلظت 10^8 – 10^7 میلی‌لیتر، به عنوان مرجع، با هدف مطابقت دادن کدورت ناشی از سوسپانسیون باکتری‌ها، استفاده می‌شود. در نتیجه، پس از تهیه غلظت نیم مک فارلند از هر سوش باکتریایی، مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون باکتری‌ها، روی پارچه‌های قرارداده‌شده در محیط کشت پایه نمکی پخش شد و در نهایت، به مدت ۵ روز، در دمای ۳۷ درجه سلسیوس انکوبه شد. شایان ذکر است که در این مطالعه، از نمونه‌های فاقد نانوذرات به عنوان کنترل منفی استفاده شد [۴۲]. پس از ۵ روز انکوباسیون، تعداد باکتری‌ها به روش آزمون AATCC 100: 2012 [۴۴]، مشخص شد. هر نمونه، در ۲۰ میلی‌لیتر سرم فیزیولوژی استریل به مدت ۲۰ دقیقه، شست‌وشو و از هر نمونه یک سری رقت تهیه شد و مقدار ۰/۰۱ میلی‌لیتر از آن، در محیط کشت آگار مغذی کشت داده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، انکوبه شد و سپس، تعداد باکتری‌های

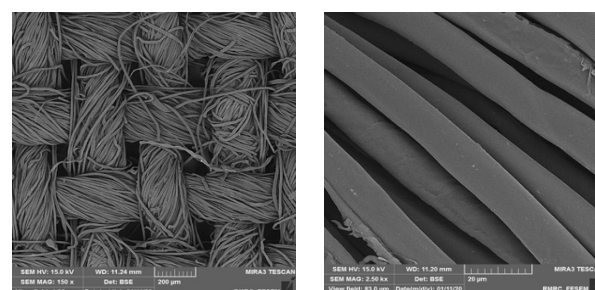
^۱ ظروف پلاستیکی یا شیشه‌ای دوجداره که محیط کشت باکتری، در جداره کوچک ریخته و از جداره بزرگ به عنوان درب پلیت استفاده می‌شود. پلیت‌ها، محلی برای رشد میکروارگانیسم در کشت‌های ساخته‌شده هستند که پس از کشت، به صورت وارونه انکوبه می‌شوند. این عمل، مانع جمع شدن آب در محیط کشت و پخش شدن کلنی‌ها می‌شود.

^۲ سویه، به سلول‌هایی گفته می‌شود که با سویه‌های دیگر، کمتر از ۱۲ درصد تفاوت ژنتیکی داشته باشد.

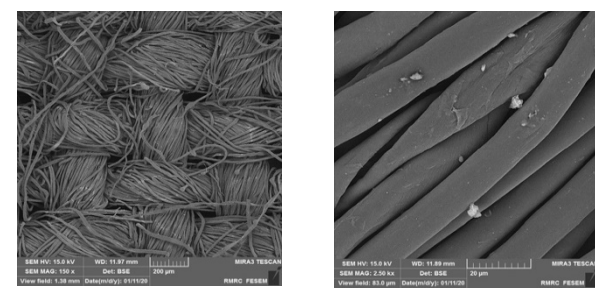


شکل ۴. مقایسه رنگ نمونه‌های نانوماده و نمونه‌های شاهد قبل و بعد از پیرسازی

به منظور مشاهده نحوه قرارگیری نانوذرات روی پارچه، نمونه‌های شاهد و نمونه‌های حاوی غلظت بالاتر نانوذرات، به وسیله FE-SEM، بررسی شد (شکل‌های ۵ و ۶). سپس، به منظور بررسی خاصیت ضدباکتریایی این نانوذرات، آزمایش کشت باکتری انجام شد.



شکل ۵. تصاویر FE-SEM نمونه‌های شاهد



شکل ۶. تصاویر FE-SEM نمونه نانوکلئید TiO_2 با غلظت ۸۰۰۰ پی ام

پی ام

به منظور سنجش خاصیت ضدباکتریایی نانومواد استفاده‌شده در این پژوهش، از دو سوش استاندارد (ATCC)

موجود، شمردۀ و درصد كاهش باكتري از طريق معادله ۱ [۴۵]
محاسبه و در جدول هاى ۴ و ۵ ثبت شد. مراحل كشت باكتري
در شكل ۷ نمايش داده شده است.
R: (CFU)، N: تعداد باكتري در نمونه نانوماده (نمونه / CFU) و
درصد كاهش رشد باكتري مى باشد. در ميكروبيولوژى، واحد
تشكيل كلنى (CFU) به واحدى گفته مى شود كه براى تخمين
تعداد سلول هاى باكتريايى يا قارچى زنده، در يك نمونه به كار
مى رود.

$$R = \left[\frac{(N_0 - N)}{N_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا، N_0 : تعداد باكتري در نمونه كنترل (نمونه/

جدول ۴. نتايج فعاليت ضدباكتريايى نانوذرات روى باكتري سودوموناس آئروژينوزا ATCC27853

نمونه	غلظت TiO_2 (پى پى ام)	پيرسازى	تعداد كلونى هاى نمونه كنترل (CFU/mL)	تعداد كلونى هاى نمونه آزمائيشى (CFU/mL)	ضريب كاهش رشد (%)
۱	۸۰۰۰	قبل	$2/4 \times 10^7$	1×10^7	۵۸
۲		بعد	$5/3 \times 10^7$	$2/1 \times 10^7$	۶۰
۳	۴۰۰۰	قبل	$2/4 \times 10^7$	$1/58 \times 10^7$	۳۴
۴		بعد	$5/3 \times 10^7$	3×10^7	۴۳

جدول ۵. نتايج فعاليت ضدباكتريايى نانوذرات روى باكتري باسيلوس سابتيليس ATCC6633

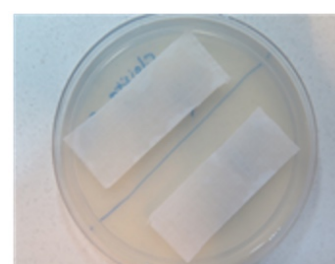
نمونه	غلظت TiO_2 (پى پى ام)	پيرسازى	تعداد كلونى هاى نمونه كنترل (CFU/mL)	تعداد كلونى هاى نمونه آزمائيشى (CFU/mL)	ضريب كاهش رشد (%)
۱	۸۰۰۰	قبل	4×10^6	$2/8 \times 10^6$	۳۰
۲		بعد	$6/1 \times 10^6$	$4/6 \times 10^6$	۲۴
۳	۴۰۰۰	قبل	4×10^6	$3/3 \times 10^6$	۱۷
۴		بعد	$6/1 \times 10^6$	$5/4 \times 10^6$	۱۱



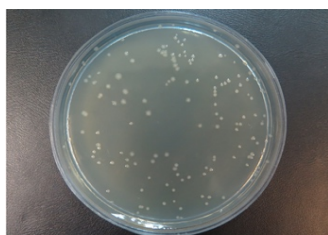
۳- رقت سازى از نمونه هاى باكتريايى
شسته شده از پارچه ها



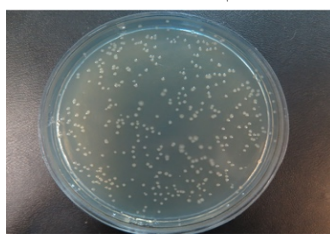
۲- شست و شوى نمونه هاى آغشته به باكتري
در سرم فيزيولوژى استريل



۱- انكوباسيون نمونه ها در محيط كشت پايه
نمكى به مدت ۵ روز



۵- شمارش كلونى هاى باكتريايى رشد كرده روى محيط آگار مغذى



شكل ۷. مراحل كشت باكتري و شمارش آن



۴- كشت روى محيط آگار مغذى

۳- نتایج و بحث

آزمایش‌های متعددی با هدف بررسی خاصیت ضدباکتریایی الیاف پارچه پنبه‌ای پوشش داده‌شده با نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم شرکت ASEPE Nano، با دو غلظت متفاوت، انجام شد که عبارت‌اند از:

آزمایش پیرسازی، به‌منظور کنترل پایداری نانوذرات، به‌مدت ۷۲ ساعت انجام پذیرفت؛ زیرا در حوزه حفاظت از منسوجات و آثار تاریخی، ماده ضدباکتریایی باید پایدار و باثبات و با رنگ کالا سازگار باشد، موجب تغییر رنگ نشود، در شرایط نگهداری معمولی خاصیت خود را حفظ کند و دوام لازم را داشته باشد. بنابراین، پیرسازی ثانویه، با هدف کنترل ثبات رنگی و ماندگاری نانوذرات، انجام شد. پس از پیرسازی، با بررسی ظاهری پارچه‌ها پس از پوشش با نانوذرات، هیچ‌یک از آن‌ها، در مقایسه با نمونه شاهد، تغییر رنگ نداشتند. پس از پیرسازی نیز، پارچه پوشش داده‌شده با غلظت ۴۰۰۰ پی پی ام، فاقد تغییر رنگ بود. اما نمونه نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم، با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام، در مقایسه با نمونه شاهد پیرسازی‌شده، تغییر رنگ داشت که در حوزه حفاظت، همان‌طور که بیان شد، بیانگر بی‌ثباتی رنگی است.

همان‌طور که در تصاویر شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان مشاهده کرد، نانوذرات، روی الیاف پارچه پنبه‌ای قرار دارند که با افزایش غلظت، مقدار نانوذرات روی سطح الیاف نیز افزایش می‌یابند. نتایج، حاکی از ماندگاری و پایداری نانوذرات روی سطح پارچه، قبل و بعد از پیرسازی است.

به‌منظور بررسی خاصیت ضدباکتریایی، آزمایش کشت باکتری در محیط پایه نمکی آگار مغذی انجام شد. نمونه‌های آزمایشی، در محیط کشت پایه نمکی آگار مغذی، به‌وسیله دو باکتری *سودوموناس آئروژینوزا* ATCC27853 و *سابتیلیس* ATCC6633، بررسی شدند که نتایج کشت باکتری، مطابق جدول‌های ۴ و ۵، نشان داد بیشترین ضریب کاهش رشد باکتری، مربوط به نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام در هر دو نمونه باکتری است. ضریب کاهش رشد باکتری *سودوموناس آئروژینوزا* روی نمونه آزمایش، قبل از پیرسازی، ۶۰ درصد و بعد از پیرسازی، ۵۸ درصد بود که این درصدها در خصوص باکتری *باسیلوس سابتیلیس*،

به‌ترتیب، ۳۰ درصد و ۲۴ درصد بود.

۴- نتیجه‌گیری

پژوهش تجربی انجام‌شده به‌منظور بررسی و ارزیابی کاربرد نانوکلوئیدهای دی‌اکسید تیتانیوم در ضدباکتری کردن الیاف پارچه پنبه‌ای، به‌عنوان روشی ساده و بدون آسیب‌رساندن به اثر، به نتایج زیر منجر شد:

۱. استفاده از روش پاشش افشانه‌ای برای نشان دادن نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم به‌صورت پایدار روی سطح الیاف پارچه پنبه‌ای، حتی پس از پیرسازی، موفقیت‌آمیز بود.
۲. آزمایش‌های کشت باکتری نشان داد حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف پارچه، به کاهش محسوس رشد باکتری منجر می‌شود و این کاهش، با افزایش غلظت نانوذرات از ۴۰۰۰ پی پی ام به ۸۰۰۰ پی پی ام، به‌مراتب افزایش می‌یابد که خود حاکی از عملکرد مثبت نانوذرات در ضدباکتری کردن الیاف پارچه است.

۳. کاهش رشد باکتری *سودوموناس آئروژینوزا* ATCC27853 در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام، به‌مراتب، از مقادیر مربوط به باکتری *باسیلوس سابتیلیس* ATCC6633 (تقریباً سه برابر) بیشتر بود.

۴. بررسی رشد باکتری روی سطح الیاف پارچه پنبه‌ای آغشته‌شده با غلظت ۸۰۰۰ پی پی ام نانوذرات اکسید دی‌تیتانیوم پس از پیرسازی، تغییر رنگ نسبی الیاف پارچه را نشان داد که بنا بر اهمیت آن در خصوص پارچه‌های تاریخی، نیاز به بهینه‌سازی دارد.

۵. پاشش افشانه‌ای نانوکلوئید دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف پنبه‌ای، به بروز خاصیت ضدباکتریایی محسوسی منجر شد، هرچند به‌منظور حصول نتایج بهتر در استفاده از این روش برای ضدباکتریایی کردن الیاف پارچه پنبه‌ای تاریخی، لازم است بهینه‌سازی، به‌خصوص برای سنتز نانوذرات اکسید تیتانیوم در ابعاد، ریخت‌شناسی و غلظت‌های مطلوب، پارامترهای مؤثر در روش پاششی و شرایط عملیات پیرسازی و غیره، انجام شود.

۵- سپاسگزاری

- "Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants", *Catalysis Today*, Vol. 281, (2017), 85-100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.048>
13. Abdollahi, H., Ershad-Langroudi, A., Salimi, A., Rahimi, A., "Photocatalyst nanocomposite hybrid coatings based on TiO₂-SiO₂ core/shell nanoparticles: Preparation and investigation of weathering and corrosion resistance", *Journal of Color Science and Technology*, Vol. 3, (2013), 151-164. http://jcsst.icrc.ac.ir/article_76089_ce73ab783c9283afbdc33_dfile61dc0d.pdf
 14. Kapridaki, C., Maravelaki-Kalaitzaki, P., "TiO₂-SiO₂-PDMS nanocomposite hydrophobic coating with self-cleaning properties for Marble protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, No. 2-3, (2013), 400-410. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.006>
 15. Ershad-Langroudi, A., Rahimi, A., "Synthesis and characterization of nanosilica-based coatings for protection of antique articles", *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 6, No. 10-11, (2009), 915-925. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2009.027555>
 16. Luo, Y., Xiao, L., Zhang, X., "Characterization of TEOS/PDMS/HA nanocomposites for application as consolidant/hydrophobic products on sandstones", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 16, No. 4, (2015), 470-478. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.08.002>
 17. Ershad-Langroudi, A., Fadaei, H., Ahmadi, K., "A survey on applications of polymeric nanomaterials for conservation of artworks", *Iranian Journal of Polymer Science & Technology*, Vol. 30, No. 5, (December 2017-January 2018), 371-389. <https://doi.org/10.22063/IJPST.2017.1530>
 18. Alessandrini, G., Toniolo, L., Colombo, C., "Partially fluorinated acrylic copolymers as coating for calcareous stone materials", *Studies in Conservation*, Vol. 45, (2000), 1-6. <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.1>
 19. Toniolo, L., Della Volpe, C., Brugnara, M., Poli, T., "Partially fluorinated acrylic copolymers as coatings for stone protection: Characterization and surface properties", *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, Cambridge University, Volume 712, Symposium II-Materials Issues in Art and Archaeology VI, (2002), II.3.3. <https://doi.org/10.1557/PROC-712-II.3.3>
 20. Karimi, L., Mirjalali, M., Yazdanshenas, M. E., Nazari, A., "Effect of nano TiO₂ on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 86, No. 5, (2010), 1030-1037. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00756.x>
 21. Montazer, M., Morshedi, S., "Photo bleaching of wool using nano TiO₂ under daylight irradiation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 1, (2014), 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.04.023>
 22. Ibanescu, M., Musat, V., Textor, T., Badilita, V., Mahltig, B., "Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 610, (2014), 245-249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.138>
 23. Nazari, A., Montazer, M., Dehghani-Zahedani, M., "Mothproofing of wool fabric utilizing ZnO nanoparticles optimized by statistical models", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 6, (2014), 4207-4214. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.112>
 24. "Antimicrobial textiles", Collection of Nanotechnology Industrial Reports, Report No. 49, (2015). (In Farsi). https://nano.ir/index.php?ctrl=paper&actn=paper_view&id=3623&lang=1
 25. "Application of nanotechnology in the textile industry", Collection of Nanotechnology Industrial Reports, Special Headquarters for Nanotechnology Development, (2011). (In Farsi). <http://indnano.ir/wp-content/uploads/11-Nanotextile.pdf>
 26. Montazer, M., Seifollahzadeh, S., "Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 87, No. 4, (2011), 877-883. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00917.x>
- مطالعات انجام‌شده، در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد، توسط پژوهشگران تهیه شد. از سرکار خانم مینایی، امین اموال موزه مردم‌شناسی کاخ گلستان، برای در اختیار قرار دادن نمونه مطالعاتی، همچنین از بنیاد علوم کاربردی رازی و پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی و فرهنگی، به‌ویژه خانم دکتر نوحی باباجان و خانم دکتر مدنی، در خصوص انجام آزمایش‌ها، تشکر و قدردانی می‌شود.
- ### مراجع
1. Pinto, A. F., Rodrigues, J. D., "Stone consolidation: The role of treatment procedures", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 9, No. 1, (2008), 38-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
 2. Ershad-Langroudi, A., Rahimi, A., *Introduction on Hybrid Nanocomposite Coatings*, Naghsh Bian, Tehran, (2010). (In Farsi). <https://lib1.ut.ac.ir:8443/site/catalogue/145037>
 3. Horie, V., *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Second Edition, Routledge Taylor & Francis Group (T&F), Thames, Oxfordshire, England, UK, (2010). <https://www.abebooks.co.uk>
 4. Mirzaei, M., "Nanotechnology for science and engineering", *Advanced Journal Science and Engineering*, Vol. 1, No. 3, (2020), 67-68. <https://doi.org/10.22034/AJSE2013067>
 5. Beheshtifar, M., Ershad-Langroudi, A., Fadaei, H., "Conservation evaluation of three protective siloxane coatings on a limestone sample", *Proceedings of Second Conference on Materials Science and Protection of Historical and Cultural Monuments, Iranian Research Institute for Cultural Heritage*, Tehran, Iran, (2-3 May, 2016). <http://www.richt.ir/>
 6. Ershad-Langroudi, A., Fadaei, H., Ahmadi, K., Beheshtifar, M., "Superhydrophobic siloxane based coating for enhanced protection of historical limestone surfaces", *Proceedings of 12th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Islamic Azad University, Tehran, Iran, (2-5 November, 2016). <https://civilica.com/doc/577924>
 7. Ershad-Langroudi, A., Fadaei, H., Ahmadi, K., Beheshtifar, M., "Consolidation of historical stone by silane/siloxane treatment", *Proceedings of 12th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Islamic Azad University, Tehran, Iran, (2-5 November, 2016). <https://civilica.com/doc/577926>
 8. Sierra-Fernandez, A., Gomez-Villalba, L. S., Rabanal, M. E., Fort, R., "New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review", *Materiales de Construcción*, Vol. 67, No. 325, (2017), 107-125. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.07616>
 9. Borsoi, G., Lubelli, B., Hees, R. V., Veiga, R., Silva, A. S., "Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 18, (2016), 242-249. http://pure.tudelft.nl/ws/files/7547980/Borsoi_2015.pdf
 10. Rodriguez-Navarro, C., Suzuki, A., Ruiz-Agudo, E., "Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation", *Langmuir*, Vol. 29, No. 36, (2013), 11457-11470. <https://doi.org/10.1021/la4017728>
 11. Zarzuela, R., Carbú, M., Gil, M. A., Cantoral, J. M., Mosquera, M. J., "CuO/SiO₂ nanocomposites: A multifunctional coating for application on building stone", *Material & Design*, Vol. 114, (2017), 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.009>
 12. Petronella, F., Truppi, A., Ingrosso, C., Placido, T., Striccoli, M., Curri, M. L., Agostiano, A., Comparelli, R.,

- Research, No. 4, (2008), 7-22. (In Farsi). <https://www.noormags.ir/view/fa/creator/140506>
35. Zafarnia, N. S., Habibi, S., "A review of new applications of nanotechnology in the textile industry", *Proceedings of National Conference on Nanostructure, Nanoscience and Science*, (February 2017). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/651914/>
36. Koolivand, Z., Institute for Iranian Contemporary Historical Studies. <http://www.iichs.ir/s/5101>
37. Feller R. L., *Accelerated Aging Photochemical and Thermal Aspects, Thermally Induced Oxidative Deterioration*, The Getty Conservation Institute, The J. Paul Getty Trust, United States of America, (1994). http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/aging.pdf
38. Mirjalali, F., Manafi, S., Farahbakhsh, I., "Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles prepared by Sol-Gel method", *Advanced Ceramics Progress* (ACERP), Vol. 3, No. 3, (Summer 2017), 38-47. <https://doi.org/10.30501/ACP.2017.90757>
39. Website of Arman Light Energy Researcher Company. <http://Asepe-company.com>
40. "Antimicrobial completion of textiles using nanomaterials, part II", Comprehensive Nano Training System, (2018). (In Farsi). <https://nanoeducation.ir/article-detail/%D8%AA%DA%A9%D9%85%DB%8C%D9%84/djFSZUNRYXBWUFWcmkxWVtXVhPQT09/>
41. Website of Iran Environmental Health. <http://www.environmentalhealth.ir/>
42. "Instructions for preparation, preparation and quality control of culture media", Health Reference Laboratory, Ministry of Health and Medical Education, (2018). (In Farsi). <https://ta.mui.ac.ir/sites/ta.mui.ac.ir/files/%D8%AF%D8%B3%D8%AA%D9%88%D8%B1%D8%A7%D9%84%D8%B9%D9%85%D9%84%20%D8%A2%D9%85%D8%A7%D8%AF%D9%87%20%D8%B3%D8%A7%D8%B2%DB%8C%D8%8C%20%D8%AA%D9%87%DB%8C%D9%87%20%D9%88%20%DA%A9%D9%86%D8%AA%D8%B1%D9%84%20%DA%A9%DB%8C%D9%81%DB%8C%20%D9%85%D8%AD%DB%8C%D8%B7%20%D9%87%D8%A7%DB%8C%20%DA%A9%D8%B4%D8%AA%0.pdf>
43. Fazel, M., Farbodi, M., "Preparation of polyaniline-carboxymethyl cellulose-TiO₂ hybrid nanocomposite and investigation of its physicochemical & antibacterial properties", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 2, (2016), 31-39. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70329>
44. AATCC 100-Antimicrobial Fabric Test. <http://microchemlab.com/test/aatcc-100-antimicrobial-fabric-test>
45. Zarrabian, M., Aligholi, M., Loghmani Nejad, N., "Evaluation of reduction in intracanal bacteria by three instrumentation technique: K-type manual system file, rotary Race and Profile system", *Journal of Dentistry (Tehran University of Medical Sciences)*, Vol. 18, No. 2, (2005), 44-52. <http://jdm.tums.ac.ir/article-1-321-en.html>
27. Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M., "Polymeric materials with antimicrobial activity", *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, No. 2, (2012), 281-339. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.005>
28. Noorian, S. A., Hemmatinejad, N., Bashari, A., "One-pot synthesis of Cu₂O/ZnO nanoparticles at present of folic acid to improve UV-protective effect of cotton fabrics", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 91, No. 3, (2015), 510-517. <https://doi.org/10.1111/php.12420>
29. Zhou, N. L., Liu, Y., Li, L., Meng, N., Huang, Y. X., Zhang, J., Wei, S. H., Shen, J., "A new nanocomposite biomedical material of polymer/clay-Cts-Ag nanocomposites", *Current Applied Physics*, Vol. 7, No. 1, (2007), e58-e62. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.11.016>
30. Dastjerdi, R., Montazer, M., *Metal and mineral nanostructures in antimicrobial and multifunctional modification of textiles and polymers*, Yazd University Publishing Center, (2012). (In Farsi). <https://yazd.ac.ir/VP-000154-001-HC16>
31. Zarrineh, H., "Protection and preservation of textiles", Moghaddam Museum of University of Tehran, (2007). (In Farsi). <http://museums.ut.ac.ir/Images/UserFiles/1/file/%D8%AD%D9%81%D8%A7%D8%B3%D8%AA%20%D8%A7%D8%B2%20%D9%85%D9%86%D8%B3%D9%88%D8%AC%D8%A7%D8%AA.pdf>
32. Planderlit, H. J., Werner A. I. A., *Restoration of Artistic and Historical Works*, Translated by Dr. Rasoul Vatandoost, University of Arts Press, (2012). (In Farsi). <https://press.art.ac.ir/?product=%D8%ad%D9%81%D8%a7%D8%b8%D8%aa%D8%8c-%D9%86%da%af%D9%87%D8%af%D8%a7%D8%b1%db%8c-%D9%88-%D9%85%D8%b1%D9%85%D8%aa-%D8%a2%D8%ab%D8%a7%D8%b1-%D9%87%D9%86%D8%b1%db%8c-%D9%88-%D8%aa%D8%a7%D8%b1%db%8c%D8%ae>
33. Pardo Tula, Robinson Jane, *Illustrated Guide to The Care and Maintenance of Woven and Clothing Collections*, Translated by Mansoureh Azadvari, Published by the Research Institute for the Preservation and Restoration of Historical and Cultural Monuments, Tehran, (2006). (In Farsi). <http://book.richt.ir/product/147/%D8%B1%D8%A7%D9%87%D9%86%D9%85%D8%A7%DB%8C-%D9%85%D8%B5%D9%88%D8%B1-%D9%85%D8%B1%D8%A7%D9%82%D8%A8%D8%AA-%D9%88-%D9%86%DA%AF%D9%87%D8%AF%D8%A7%D8%B1%DB%8C-%D8%A7%D8%B2-%D9%85%D8%AC%D9%85%D9%88%D8%B9%D9%87-%D9%87%D8%A7%DB%8C-%D8%A8%D8%A7%D9%81%D8%AA%D9%87-%D9%88-%D9%BE%D9%88%D8%B4%D8%A7%DA%A9>
34. Attari, M., "The place of new science and technologies (especially nanotechnology) in The preservation and protection of cultural heritage (with interdisciplinary systems approaches)". *Art and Architecture, Repair and*



بررسی تولید هیدروکسی آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال

جلال‌الدین حسین‌زاده^۱، صاحبعلی منافعی^{۲*}^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، سمنان، ایران^۲ استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، سمنان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۰۶

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۷/۲۸

کلیدواژه‌ها:

هیدروکسی آپاتیت،

استخوان ماهی،

پراش پرتو ایکس (XRD)،

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)،

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

چکیده در این پژوهش، بررسی و تولید هیدروکسی آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال در دو دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با استفاده از مواد افزودنی آب و الکل انجام شد. برای بررسی ساختار فازی، شناسایی ترکیبات آلی پودر و ریخت‌شناسی ذرات، به ترتیب از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج XRD نشان داد که پیک‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت، در محدوده ۲θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه قرار دارند. باتوجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که برای تشکیل ساختار هیدروکسی آپاتیت، به حداقل دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب نیاز است. نتایج FTIR نیز نشان داد که پیک 1032 cm^{-1} ، مربوط به گروه شیمیایی $(\text{PO}_4)^{3-}$ و پیک 560 cm^{-1} ، مربوط به $(\text{OH})^-$ است. در نتیجه، پودر هیدروکسی آپاتیت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ به دست آمده، می‌تواند در کارهای پزشکی مورد استفاده قرار گیرد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>URL: https://www.jamt.ir/article_126464.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 25-33

Investigation of Hydroxyapatite Production from Yellow Fish Bones by Hydrothermal Method

Jalaladdin Hosseinzadeh¹, Sahebali Manafi^{2*}¹ M. Sc., Faculty of Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Semnan, Iran² Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Semnan, Iran

Paper History:

Received: 2020-11-11

Revised in revised form: 2021-01-25

Accepted: 2021-10-20

Keywords:

Hydroxyapatite,
Fish Bone,
X-Ray Diffraction (XRD),
Infrared Spectroscopy (FTIR),
Scanning Electron Microscopy (SEM)

Abstract

In this study, hydroxyapatite was produced and produced from yellow fish bones by hydrothermal method at two temperatures of 150 and 200 °C using water and alcohol additives. X-ray diffraction (XRD) analysis, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the fuzzy structure, identification of powder organic compounds and particle morphology, respectively. XRD results showed that the peaks related to hydroxyapatite are in the range $2\theta = 30 - 40^\circ$. According to the obtained results, it was found that to form the structure of hydroxyapatite, a minimum temperature of 200 degrees Celsius with water additive solution is required. The FTIR results also showed that the peak of 1032 cm^{-1} belongs to the chemical group $(\text{PO}_4)^{3-}$ and the peak of 560 cm^{-1} belongs to $(\text{OH})^-$. As a result, the obtained hydroxyapatite powder $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ can be used in medical work.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>URL: https://www.jamt.ir/article_126464.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، سمنان، شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۵۳۰، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۰۵۳۷

پیام نگار: ali_manafi2005@yahoo.com

Please cite this article as: Hosseinzadeh, J., Manafi, S., "Investigation of hydroxyapatite production from yellow fish bones by hydrothermal method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 25-33. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>).



۱- مقدمه

انسان، در معرض انواع بی‌شماری از بیماری‌ها قرار دارد که برخی از آن‌ها منجر به آسیب‌دیدگی استخوان، مفاصل و دندان‌ها می‌شود. در چنین موارد ناگواری، برای بهبود زندگی بیماران یا قربانیان و آسایش بیشتر آن‌ها، از انواع درمان‌ها و اقدامات مقابله‌ای استفاده شده است. با پیشرفت تحقیقات در جهت یافتن راه‌حل‌های سودمند برای رفع این مسائل، مواد مختلفی با کاربردهای متنوعی تهیه شده است که بیشتر آن‌ها در طیف ترکیبات کلسیم فسفات (CaP) قرار دارند که یکی از مهم‌ترین آن‌ها هیدروکسی‌آپاتیت^۱ (HA) است. معمولاً این ترکیب فسفات کلسیم، به‌طور طبیعی در بخش معدنی دندان‌ها، پوسته‌ها و استخوان‌های بسیاری از موجودات زنده یافت می‌شود. هیدروکسی‌آپاتیت، غالب ساختار استخوان انسان را تشکیل می‌دهد، مینای دندان را می‌سازد و در بعضی از قسمت‌های مغز، به مقدار کمی جمع می‌شود [۱]. هیدروکسی‌آپاتیت، ماده‌ای معدنی با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، ترکیبی از کلسیم و فسفر، دارای دو ساختار بلوری هگزاگونال و مونوکلینیک و یک زی‌سرامیک^۲ زیست‌سازگار و زیست‌فعال است. هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار بلوری هگزاگونال، غیراستوکیومتری است و در حالت استوکیومتری، به‌صورت مونوکلینیک تشکیل می‌شود. هر دو شکل بلوری هگزاگونال و مونوکلینیک، از نظر انرژی برای هیدروکسی‌آپاتیت مناسب هستند [۲ و ۳]. مواد معدنی استخوان، نوعی هیدروکسی‌آپاتیت غیراستوکیومتری است که حدود ۷۰ درصد وزن و بیش از نیمی از حجم استخوان‌های انسان را تشکیل می‌دهد [۱ و ۴]. با گذشت سال‌ها، رشد مجدد استخوان‌های شکسته و بافت سخت بیمار، همچنان یک نگرانی اساسی در تحقیقات پزشکی است. در حال حاضر، هیدروکسی‌آپاتیت به‌دلیل زیست‌سازگاری استثنایی، در بیشتر زمینه‌های پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده، در زمینه‌های مختلف پزشکی مانند ابزار پزشکی، تحویل دارو، پرکننده‌های استخوان و دندان، پروتز^۳، ارتز^۴ و کاشتینه‌های آزمایشگاهی کاربرد دارد [۴ و ۵].

هیدروکسی‌آپاتیت با خواص مطلوب، به‌عنوان مهم‌ترین ماده زیستی، جایگزین مناسبی برای بافت‌های سخت آسیب‌دیده بدن انسان است. در درجه اول، به‌عنوان یک ماده فعال زیستی^۶ مهم، در بازسازی استخوان استفاده می‌شود [۶]. همچنین، به‌عنوان یک ماده رمینرالیزه‌کننده^۷، در سطح مینای دندان کاربرد دارد. ویژگی‌هایی همچون زیست‌سازگاری، پتانسیل رمینرالیزاسیون و اثربخشی آن در کاهش انحلال مینای دندان در شرایط اسیدی (به‌دلیل جذب بیشتر کلسیم روی سطح دندان با ضایعات اولیه پوسیدگی و کاهش ریزش در حفرات دندانی) باعث شده تا این ماده در تحقیقات جدید، مورد توجه فراوان قرار گیرد [۶-۱۱]. ذرات هیدروکسی‌آپاتیت موجود در استخوان و دندان، به‌ترتیب دارای ریخت‌شناسی‌های صفحه‌ای و سوزنی با ابعاد نانو هستند. هیدروکسی‌آپاتیتی که در ساختار طبیعی استخوان و دندان وجود دارد، تحت عنوان هیدروکسی‌آپاتیت سنتزی شناخته می‌شود. توانایی هیدروکسی‌آپاتیت برای تبدیل سریع به یک قطعه الکتریکی در زیر قطبش کم (۱ کیلوولت بر سانتی‌متر)، آن را به‌عنوان یک جایگزین عالی برای کاشتینه‌های پروتز فعال تبدیل می‌کند [۷-۱۹]. با توجه به کاربردهای ارتوپدی، هیدروکسی‌آپاتیت مصنوعی بیولوژیکی مرتبط، به ماده‌ای بسیار جذاب برای استفاده در حوزه پزشکی تبدیل شده است. با این حال، منابع بسیار کمی از پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت در مقیاس زیر میکرون وجود دارند که مقرون به‌صرفه‌اند [۱۶-۲۰]. هیدروکسی‌آپاتیت را می‌توان با انواع فن‌هایی که به‌طور گسترده به پنج روش طبقه‌بندی می‌شوند، سنتز کرد: (۱) روش‌های خشک: شامل حالت جامد و واکنش‌های مکانیکی و شیمیایی؛ (۲) روش‌های گرمایی: استفاده از محلول‌های آبی با دما و فشار بالا، به‌عنوان مثال می‌توان به روش‌های هیدروترمال، امولسیون، میکروامولسیون و سونوشیمیایی اشاره کرد؛ (۳) فرایندهای دما بالا: شامل احتراق و تجزیه در اثر حرارت؛ (۴) سنتز مبتنی بر منابع زیست‌زاد^۸. می‌تواند از استخوان‌های ماهی، پوسته تخم‌مرغ و استخوان‌های گاو، در حضور بیومولکول‌ها یا بیومرگ‌ها^۹ استخراج شود؛ و

^۵ Implant^۶ Biological^۷ Remineralizing^۸ Biogenic^۹ Biomberg^۱ Hydroxyapatite^۲ Bioceramic^۳ Protez^۴ Ortez

می‌تواند راحت‌تر انجام شود. در این پژوهش، بررسی و تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال انجام شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، از استخوان ماهی زرد برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت به روش هیدروترمال، استفاده شد. استخوان‌ها از ماهی زرد که نوعی ماهی از گونه‌های نادر موجود در سد شهید کاظمی بوکان ($36^{\circ}31'16''N$ $46^{\circ}12'32''E$) از شهرهای کردنشین در جنوب استان آذربایجان غربی ایران است، تهیه شد. به‌منظور تهیه استخوان‌های عاری از هرگونه گوشت و چربی، ابتدا، ماهی‌ها در آب به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شد تا گوشت و چربی‌ها کاملاً جدا شوند. سپس، استخوان‌ها، (با زدودن گوشت و چربی از آنها) تمیز شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، خشک شدند. درنهایت، استخوان‌ها به‌وسیله هاون، تکه‌تکه شدند و در خشک‌کن به مدت ۳ ساعت در دمای $180^{\circ}C$ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا رطوبت استخوان‌ها حذف شود. برای حذف رطوبت و خشک‌کردن استخوان‌ها، از کوره صنعتی و الکتریکی Memmert با مشخصات Beschickung-loading Model استفاده شد. پس از خردکردن استخوان‌ها، به محفظه 100-800 آسیاب، منتقل شدند. به‌منظور پودرکردن استخوان‌ها به‌طور یکجا، از دستگاه آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای^۶ مدل MPM-107 ساخت شرکت امین آسیا فناوری پارس^۷ و محفظه آسیاب حاوی گلوله‌های فلزی ریز و درشت با نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۲۰ به ۱، با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. در این پژوهش، از آب و الکل به‌عنوان حلال در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. نمونه پودر شده در داخل اتوکلاو در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با الکل اتانول و در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، ترکیب و به مدت ۲ ساعت در داخل کوره صنعتی قرار داده شد. نمونه‌ها از محفظه اتوکلاو، خارج و از صافی، عبور داده شد و در دمای اتاق گذاشته شد تا خشک شوند. برای حذف کامل رطوبت، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای $110^{\circ}C$

(۵) ترکیبی از روش‌های فوق‌الذکر [۲۴-۱۰]. معمولاً با استفاده از روش هیدروترمال، می‌توان به پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت با درجه بلورینگی و نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به مقدار استوکیومتری دست یافت. البته پودرهای به‌دست‌آمده معمولاً کلوخه هستند و توزیع ذرات آن‌ها در محدوده وسیعی قرار دارد. بنابراین، توزیع اندازه ذرات به‌سادگی نمی‌تواند در شرایط هیدروترمال کنترل شود [۲۵-۱۵].

مارلیانا^۱ و همکارانش، سنتز و ویژگی‌های هیدروکسی‌آپاتیت تهیه‌شده از ضایعات استخوان ماهی را مورد ارزیابی قرار دادند و به خواص زیست‌سازگاری مناسبی دست یافتند [۲۵]. رامش^۲ و همکاران، از روش هیدروترمال آسان برای تولید ذرات هیدروکسی‌آپاتیت با استفاده از پوسته تخم‌مرغ، به‌عنوان پیش‌ساز^۳ کلسیمی و عصاره زباله میوه (پوست موز)، به‌عنوان قالب‌های بیومولکولی، استفاده کردند. نتایج نشان داد که پکتین استخراج‌شده از عصاره‌های پوست موز، به تنظیم رشد بلور برای دستیابی به پودر هیدروکسی‌آپاتیت همگن، کمک می‌کند [۲۶]. نگوین کیم نگا^۴ و همکارانش، اولین مطالعه دقیق در مورد آزمایش‌های بیولوژیکی هیدروکسی‌آپاتیت حاصل از پوسته‌های تخم‌مرغ را انجام دادند و سنتز آسان نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت را (که آپاتیت بیولوژیکی را با استفاده از پوسته‌های تخم‌مرغ، به‌عنوان یک پیش‌ساز بیولوژیکی کلسیم، تقلید می‌کند) با استفاده از روش هیدروترمال و با کمک برمید ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم^۵ برای مهندسی بافت استخوان ارائه کردند [۲۷].

سنتز هیدروترمال، روشی برای تهیه نانومواد است که واکنش در محلول مایع در داخل یک دستگاه پرفشار به نام اتوکلاو انجام می‌شود. دما در اتوکلاو می‌تواند بالای نقطه جوش آب تنظیم شود تا به فشار بخار اشباع برسد. سنتز هیدروترمال به‌طور گسترده برای تهیه نانوذرات سرامیکی به‌کار می‌رود. در این روش، کنترل اندازه دانه، ریخت‌شناسی ذرات، فازهای بلوری و شیمی سطح، از طریق تنظیم ترکیب محلول، دما و فشار واکنش، خواص حلال، افزودنی‌ها و زمان پیرسازی،

¹ Marliana

² Ramesh

³ Precursor

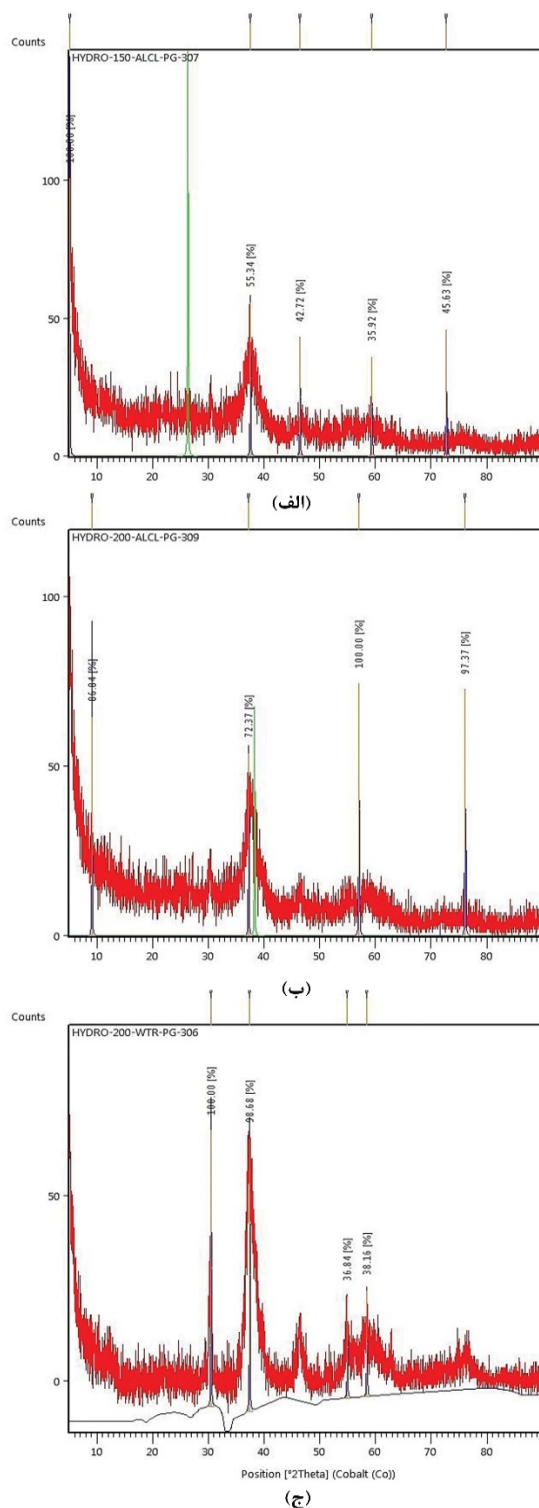
⁴ Nguyen Kim Nga

⁵ Cetyltrimethylammonium Bromide

⁶ Planetary Ball Mill

⁷ Amin Asia Fanavar Pars Company

دارد. شدت پیک‌ها در بازه 2θ برابر با 30° تا 40° درجه در شکل ۱(ج) در مقایسه با شکل‌های ۱(الف) و ۱(ب)، نشان‌دهنده رشد بلور هیدروکسی‌آپاتیت است.



شکل ۱. نمودار پراش پرتو ایکس از پودر هیدروکسی‌آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (الف) در دمای 150°C درجه سلسیوس با الکل، (ب) در دمای 200°C درجه سلسیوس با الکل و (ج) در دمای 200°C درجه سلسیوس با آب

درجه سلسیوس، داخل کوره صنعتی قرار داده شد و وقتی که نمونه‌ها کاملاً خنک شدند، با هاون کوبیده تا پودر یکدستی حاصل شود. برای شناسایی اثر زمان، دما و غلظت آب بر ساختار نانوذرات پودر و استخوان ماهی و تعیین و بررسی تغییرات فاز و آنالیز فازی در هر نمونه آزمایش، از دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل PW3710 استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس $\text{Cu K}\alpha$ با طول‌موج 1.54 آنگستروم استفاده شد. زمان توقف در هر گام، 12 ثانیه، اندازه گام، 0.02° درجه و محدوده روبش، 10° تا 100° درجه انتخاب شد. شناسایی فازها توسط نرم‌افزار کامپیوتری X-Pert High Score صورت گرفت. به‌منظور تعیین ریخت‌شناسی ذرات در ابعاد میکرونی و نانومتری، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. در راستای بررسی ساختار ترکیبات و پیوندهای شیمیایی، از دستگاه طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه^۳ (FTIR) مدل Vector33 ساخت شرکت بروکر کشور آلمان، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۱(الف) و ۱(ب)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر استخوان ماهی زرد هیدروترمال‌شده را به ترتیب در دمای 150°C و 200°C درجه سلسیوس با ماده افزودنی الکل اتانول نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، زمان کافی برای تشکیل پیک‌های فاز هیدروکسی‌آپاتیت وجود نداشته است. شکل ۱(ج)، الگوی XRD نمونه را در دمای 200°C درجه سلسیوس با ماده افزودنی آب نشان می‌دهد.

به‌نظر می‌رسد با افزایش دما از 150°C به 200°C درجه سلسیوس، شدت پیک رخ می‌دهد؛ به‌طوری‌که در دمای ستنز 200°C درجه سلسیوس با آب، واکنش هیدروترمال به‌طور کامل انجام شده است و شدت پیک‌ها و تیز بودن آن‌ها، نشان‌دهنده آن است که فاز هیدروکسی‌آپاتیت به‌طور کامل بلوری شده و به‌صورت تک‌فاز بدون هیچ‌گونه ناخالصی در نمونه وجود

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Scanning Electron Microscope

^۳ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت نشان داد که شرایط فرایند در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس، بهترین نتیجه را برای تولید سنتز HA داشته است [۲۸]. نتایج پژوهش سونیل^۲ و جاگاناثامب^۳ روی تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی به‌وسیله عملیات حرارتی نشان داد که تولید هیدروکسی‌آپاتیت از دمای ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس انجام شده است [۲۹]. رکن‌آبادی و همکاران با بررسی اثر افزودن نانوبلور هیدروکسی‌آپاتیت طبیعی روی خواص مکانیکی و ریزساختاری سیمان سولر دریافتند دمای تولید هیدروکسی‌آپاتیت، ۱۱۰۰ درجه سلسیوس بوده است [۳۰]. بهزاد و محمد چهکندی که روی بهبود خلوص نانوپودرهای هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده با استفاده از فرایند سل-ژل کار کردند، دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس را به‌عنوان دمای بلورینگی برای تهیه نانوپودرهای هیدروکسی‌آپاتیت اعلام کردند [۳۱].

همچنین، یونسی و همکاران با تولید سرامیک زیست‌سازگار هیدروکسی‌آپاتیت از خاکستر استخوان، به بررسی اثر دمای فرایند تولید بر خلوص فازی و ترکیب شیمیایی آن پرداختند که به دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت هم از نظر توزیع اندازه بلورها و هم از نظر خلوص و ترکیب شیمیایی دست پیدا کردند [۳۲]. با توجه به اطلاعات و پژوهش‌های به‌دست‌آمده، کمترین دمایی که تاکنون برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت به‌کار رفته، دمای بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس است. نوآوری پژوهش حاضر، این است که دما برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت به حداقل رسانده شد و نویسندگان با استفاده از روش هیدروترمال، به تولید پودر هیدروکسی‌آپاتیت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس که پایین‌ترین دما تاکنون است، نائل شدند.

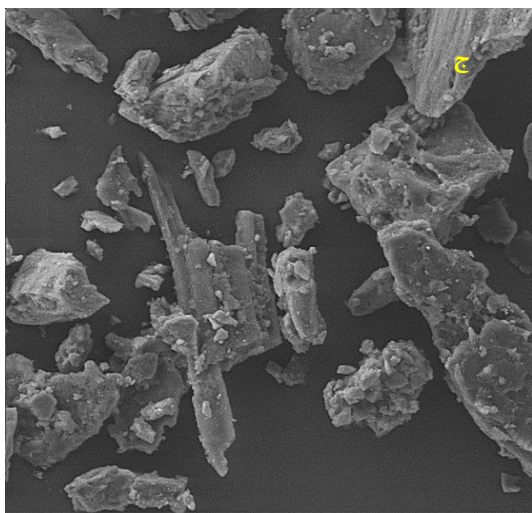
شکل ۲ و ۳، تصاویر SEM نمونه عملیات حرارتی شده در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس (از بخشی از نمونه با بیشترین توزیع اندازه ذرات) را نشان می‌دهد که در شکل ۲(الف) با بزرگنمایی ۲۰، شکل ۲(ب) با بزرگنمایی ۵ و شکل ۲(ج) با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر قابل مشاهده است و همچنین در شکل ۳(الف) با بزرگنمایی ۱، شکل ۳(ب) با بزرگنمایی ۵

پیک‌های مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت در محدوده 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه، کاملاً مشخص شده است. همان‌طور که در این تصاویر ملاحظه می‌شود، حداقل دما برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت، ۲۰۰ درجه سلسیوس است که برای افزایش درجه بلورینگی، می‌توان دما را افزایش داد. روش مورد استفاده در این پژوهش، براساس رابطه شرر است:

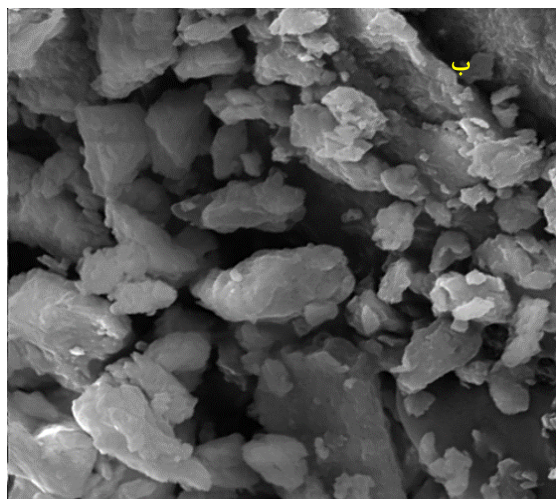
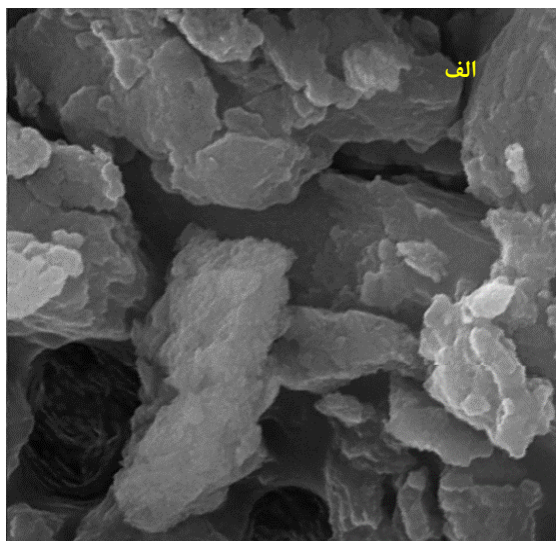
$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D، اندازه بلورک‌ها برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر، B، پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب درجه است. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های بلوری، کمتر از ۰/۱ میکرومتر (۱۰۰۰ آنگستروم) باشد. اندازه دانه‌های محاسبه‌شده با کمک رابطه شرر، تخمینی خواهد بود. با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط به کرنش و خطای دستگاه، می‌توان دقت این روش را بهبود داد. محاسبات شرر نشان می‌دهد که اندازه بلورک نمونه هیدروکسی‌آپاتیت که به مدت ۲۴ ساعت حرارت دیده، حدود ۱۸ نانومتر است. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که در پودر هیدروکسی‌آپاتیت تولیدی در بازه 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه، ناخالص‌های معدنی با کمترین درصد وزنی وجود دارند و هیدروکسی‌آپاتیت تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب، از لحاظ ساختاری پایدار است. همچنین نتایج نشان داد که حداقل زمان و دمای لازم برای تشکیل فاز هیدروکسی‌آپاتیت به روش هیدروترمال، ۲ ساعت و ۲۰۰ درجه سلسیوس و برای از بین بردن رطوبت کامل پس از هیدروترمال، ۳ ساعت و ۱۱۰ درجه سلسیوس است. پیک‌های تیز، باریک و واضح، به‌طور کامل مربوط به فاز هیدروکسی‌آپاتیت موجود در پودر استخوان ماهی زرد هیدروترمال‌شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب است و نشان‌دهنده خلوص و بلوری شدن بالای هیدروکسی‌آپاتیت تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس است. در همین راستا و مشابه با پژوهش حاضر، نتایج پژوهش باتیستا^۱ و همکاران روی مدل‌سازی و بهینه‌سازی سنتز احتراقی

² Sunila³ Jagannathamb¹ Batista

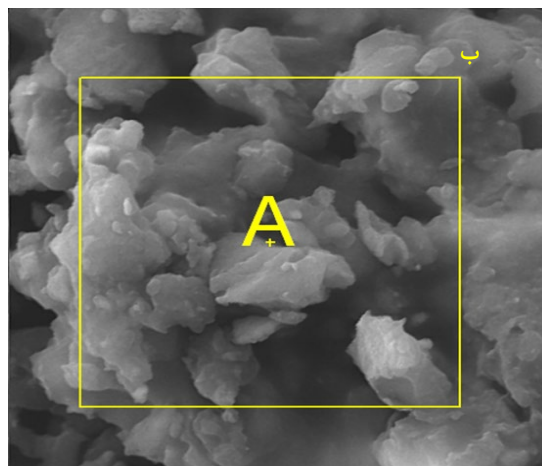
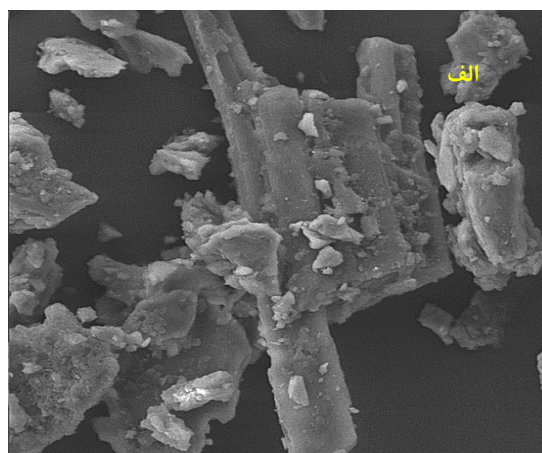


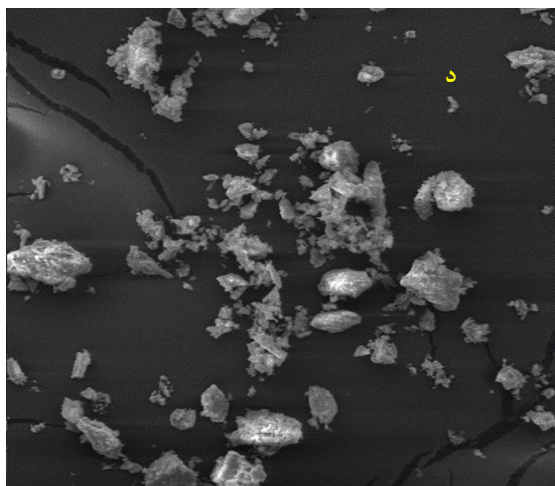
شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس با الکل، با بزرگنمایی الف) ۲۰ میکرومتر، ب) ۵ میکرومتر و ج) ۵۰ میکرومتر



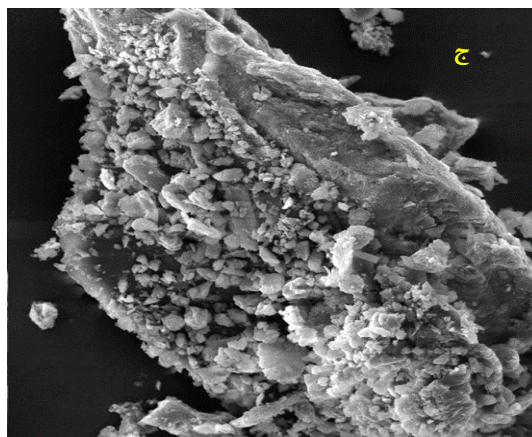
و شکل ۳(ج) با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر دیده می‌شود. شکل‌های ۲ و ۳، ریخت‌شناسی تقریباً مشابهی دارند؛ اما شکل ۴، ریخت‌شناسی متفاوتی نسبت به آن‌ها دارد. اطلاعات به دست‌آمده نشان می‌دهد که اندازه قطر ذرات، در بازه ۱ تا ۱۰۰ میکرون قرار دارد. ریخت‌شناسی ذرات در اثر عملیات حرارتی در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس که به مدت‌زمان مشخص در آزمایشگاه انجام شده، به‌صورت چندضلعی‌های نامشخص به‌دست آمده است. همچنین توزیع اندازه و شکل ذرات، یکنواخت نیست و در حول و حوش اندازه خاصی قرار نگرفته‌اند و ریخت‌شناسی محصول تولیدشده با الکل در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس، از مشخصات ظاهری مناسبی برخوردار نیست و نمی‌توان از آن در کاربردهای پزشکی استفاده کرد.

شکل ۴، تصاویر SEM نمونه عملیات حرارتی‌شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس (از قسمتی با بیشترین توزیع اندازه ذرات) را نشان می‌دهد.

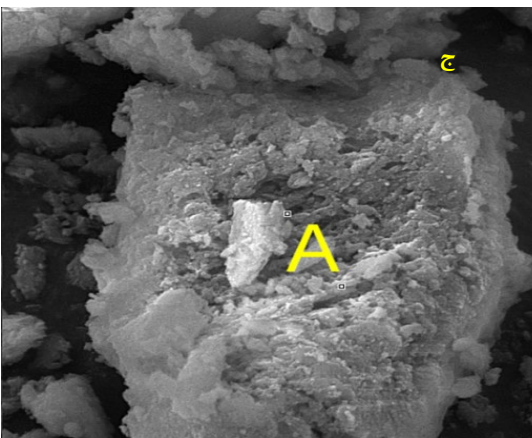
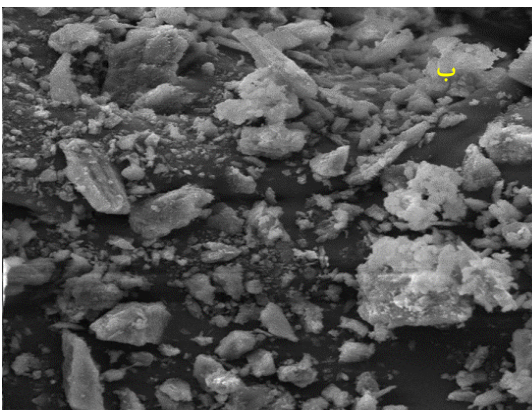
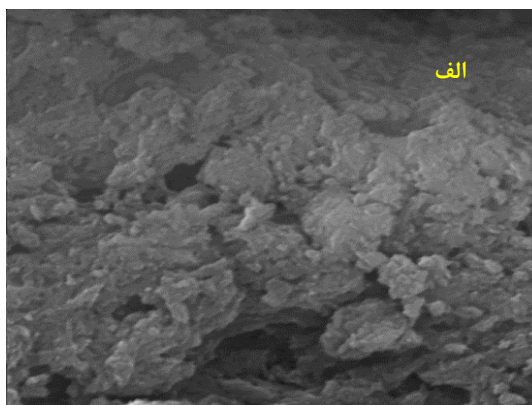




شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، با بزرگنمایی (الف) ۱ میکرومتر، (ب) ۲۰ میکرومتر، (ج) ۵ میکرومتر و (د) ۱۰۰ میکرومتر



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با الکل، با بزرگنمایی (الف) ۱ میکرومتر، (ب) ۵ میکرومتر و (ج) ۲۰ میکرومتر



اطلاعات به‌دست‌آمده، نشان می‌دهد که اندازه قطر ذرات، در بازه ۱ تا ۱۰۰ میکرون قرار دارد. ریخت‌شناسی ذرات عملیات حرارتی شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با مدت‌زمان مشخص، کروی است. همچنین، توزیع اندازه و شکل ذرات، به‌طور نسبی یکنواخت است و در محدوده اندازه خاصی قرار دارد؛ ازاین‌رو محصول تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، از مشخصات ظاهری مناسبی برخوردار است و در کاربردهای پزشکی می‌توان از آن استفاده کرد.

شکل ۵ (الف) تا ۵ (ج)، طیف‌های FTIR نمونه‌های آزمایش شده را در حالت‌های مختلف و با شرایط محیطی مشخص‌شده (در دمای ۲۲ درجه سلسیوس و رطوبت ۱۷ درصد)، مطابق روش آزمون ASTM1252 مورد‌استفاده در آزمایشگاه، نشان می‌دهد. در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) مشاهده می‌شود که در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، تغییرات چندانی در پیک‌ها مشاهده نمی‌شود. در شکل ۵ (ج) که آب افزوده شده است، تغییراتی در پیک‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که در محور افقی در بازه ۱۰۰۰ تا 500 cm^{-1} ، پیک‌های 1032 cm^{-1} و 560 cm^{-1} ، نشان‌دهنده تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت است.

بررسی طیف استخوان ماهی در شکل‌های ۵ (الف) تا ۵ (ج)، نشان‌دهنده آن است که پیک 1571 cm^{-1} ، مربوط به گروه کربنات است. مقایسه طیف FTIR استخوان، حاکی از

در این پژوهش، تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی زرد با استفاده از روش هیدروترمال با مطالعه اثر دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی الکل و نیز دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب در ترکیب با استخوان ماهی، انجام شد و نتایج زیر بدست آمد:

۱. در روش هیدروترمال در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب، پیک‌های مشخصه هیدروکسی‌آپاتیت در طیف XRD در محدوده 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه ظاهر می‌شود که این دما، حداقل دما برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت است.

۲. ریخت‌شناسی ذرات در نمونه‌های به‌دست آمده در اثر عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، به‌صورت ذرات کروی با توزیع اندازه و شکل نسبتاً یکنواختی است.

۳. طیف FTIR نمونه تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب، تغییر پیک‌ها در بازه 1000 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} ، پیک 1032 cm^{-1} مشخصه گروه شیمیایی $(\text{PO}_4)^{3-}$ و پیک 560 cm^{-1} مربوط به $(\text{OH})^-$ را نشان می‌دهد که مؤید تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت است.

۴. برای تشکیل ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، به حداقل دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب نیاز است. افزایش زمان و دما، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها و درجه بلورینگی پودر هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود و بخشی از پودر به‌صورت کلوخه در می‌آید. این پودرها به‌دلیل ریخت‌شناسی مناسبی که دارند، می‌توانند در نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان فاز تقویت‌کننده به‌کار روند و به‌دلیل مشابهت با بخش معدنی استخوان و دندان، می‌توانند به‌عنوان محرک استخوان‌سازی در ترمیم استخوان و دندان به‌کار روند.

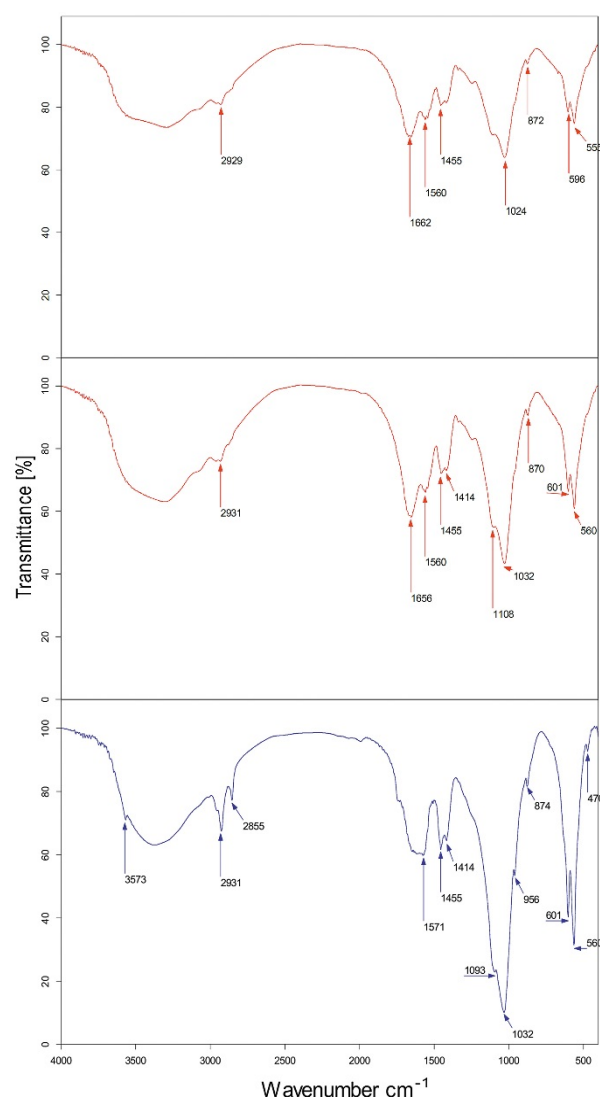
۵- سپاسگزاری

این مقاله از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با شناسه ۰۱۰۴۴۰۷۳۰۹۷۱۰۰۲ استخراج شده و محل اجرای آزمایش‌ها، در پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت کرج بوده است.

مراجع

1. Agbeboh, N. I., Oladele, I. O., Daramola, O. O., Adediran, A. A., Olasukanmi, O. O., Tanimola, M. O., "Environmentally sustainable processes for the synthesis of hydroxyapatite", *Heliyon*, Vol. 6, No. 4, (2020), e03765. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03765>

حذف ترکیبات آلی حین عملیات حرارتی است. باتوجه به نتایج حاصل از FTIR، دمای بهینه برای اطمینان از حذف کامل ترکیبات آلی هنگام تبدیل استخوان ماهی زرد به هیدروکسی‌آپاتیت، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با مواد افزودنی در آب است و به‌همین‌خاطر هیدروکسی‌آپاتیت تولیدی در این دما، هیدروکسی‌آپاتیت طبیعی نامیده می‌شود. شدت پیک‌های FTIR در حالت ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، معرف تشکیل شبکه هیدروکسی‌آپاتیت با بلورینگی مناسب در این دما است.



شکل ۵. طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) (الف) در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز نشده، (ب) در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز نشده و (ج) در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن آب، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده

۴- نتیجه‌گیری

17. Ge, Z., Baguenard, S., Lim, L. Y., Wee, A., Khor, E., "Hydroxyapatite chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes", *Journal of Biomaterials*, Vol. 25, (2014), 1049-1058. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00612-4)
18. Jarcho, M., Bolen, C. H., Thomas, M. B., Bobick, J., Kay, J. F., Doremus, R. H., "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *Journal of Materials Science*, Vol. 11, (1976), 2027-2035. <https://doi.org/10.1007/BF02403350>
19. Abhinav S., Kakimoto K. I., Kumar-Dubey A., "Polarization induced dielectric and electrical response of electrovector hydroxyapatite and ferroelectric sodium potassium niobate ceramics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 53, No. 39, (2020), 395402. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab946d>
20. Mitchell, C., Kennard, R., Roozbahani, S., Min-Kim, S., Kuk, K., Mason, M., "One-step hydrothermal synthesis with in situ milling of biologically relevant hydroxyapatite", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 113, (2020), 110962. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110962>
21. Umit, E., Dogan, M., Aysegul, U., Serdar-Baglar, M., Mustafa, B., Turk, M., Nezir, S., "Hydroxyapatite-based nanoparticles as a coating material for the dentine surface: An antibacterial and toxicological effect", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 1 (2020), 270-280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.260>
22. Singha, B., Bar, N., Das, S. K., "The use of artificial neural network (ANN) for modeling of Pb (II) adsorption in batch process", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 211, No. 2, (2015), 228-232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.002>
23. Dean-Mo, L., Troczynski T., Tseng, J. W., "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: Process development", *Biomaterials*, Vol. 22, No. 13, (2001), 1721-1730. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00332-X)
24. Wen, H. B., Van den Brink, J., De Wijn, J. R., Cui, F. Z., De Groot, K., "Crystal growth of calcium phosphate on chemically treated titanium", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 186, No. 4, (1998), 616-623. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00824-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00824-5)
25. Marlana, A., Fitriani, E., Ramadhan, F., Suhandono, S., Yuliani, K., Windarti, T., "Synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bone waste", *Proceedings of AIP Conference*, AIP Publishing LLC, Vol. 1699, No. 1, (2015), 040006. <https://doi.org/10.1063/1.4938321>
26. Ng, C. K., Ng, Z. L., Ramesh, S., Tan, C. Y., Ting, C. H., Chuah, Y. D., Sutharsini, U., "Synthesis and properties of bio-waste-based hydroxyapatite via hydrothermal process", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 51, No. 6, (2020), 706-712. <https://doi.org/10.1002/mawe.202000010>
27. Nguyen Kim, N., Nguyen Thi, T. C., Pham Hung, V., "Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles mimicking biological apatite from eggshells for bone-tissue engineering", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 172, (2018), 769-778. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.039>
28. Hudson, A. B., Silva, N. F., Lisboa, M. H., Costa, F. M. C., "Modeling and optimization of combustion synthesis for hydroxyapatite production", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, (2020), 11638-11646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.194>
29. Ratna Sunila, B., Agannathamb, M. J., "Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment", *Materials Letters*, Vol. 185, (2016), 411-414. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.039>
30. Rayat Roknabadi, F., Monshi, A., Mirjalili, F., "Investigating the effect of adding natural nano crystalline hydroxyapatite on microstructure and mechanical properties of sorel cement", *Advanced Processes In Materials Engineering*, Vol. 9, No. 1, (2015), 107-117. http://ma.iaumajlesi.ac.ir/article_511096.html
31. Chehkandi, B., Chehkandi, M., "Improving the purity of hydroxyapatite nanopowders synthesized using sol-gel process", *Nanomaterials*, Vol. 3, No. 7, (2011) 16-22. (In Farsi). <https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=209158>
32. Younesi M., Javidi, M., Fooladfar, H. R., "Production of biocompatible ceramic hydroxyapatite from bone ash and investigation of the effect of production process temperature on fuzzy purity and its chemical composition", *New Processes in Materials Engineering*, Vol. 2, No. 7, (2008), 68-63. (In Farsi). <https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=116331>
2. Jones, F. H., "Teeth and bones: Application of surface science to dental materials and related biomaterials", *Surface Science Reports*, Vol. 42, No. 3-5, (2001), 75-205. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00011-X)
3. Couteney-Harris, R. G., Kayser, M. V., Downes, S., "Comparison of the early production of extracellular matrix on dense hydroxyapatite and hydroxyapatite-coated titanium in cell and organ culture", *Journal of Biomaterials*, Vol. 16, No. 6, (1995), 489-495. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)98823-W](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)98823-W)
4. Junqueira, L. C., Carneiro, J., *Basic Histology, Text & Atlas*, Foltin, J., Lebowitz, H., Boyle, P. J. (Eds.), 10th Ed., McGraw-Hill Companies, (2003), 144. <https://www.amazon.com/Basic-Histology-Text-Atlas-10th/dp/0071378294>
5. Mohd Pu'ad, N. A. S., Abdul Haq, R. H., Mohd Noh, H., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., Lee, T. C., "Nano-size hydroxyapatite extracted from tilapia scale using alkaline heat treatment method", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 29, No. 1, (2020), 218-222. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.537>
6. Singh, G., Singh Jolly, S., Pal Singh, R., "Cerium substituted hydroxyapatite mesoporous nanorods: Synthesis and characterization for drug delivery applications", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 28, No. 3, (2020), 1460-1466. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.821>
7. Khalid, H., Chaudhry, A. A., "Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications", In *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, (2020), 85-115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5>
8. Mozaffari, M., Johari, N., Fathi, M. H., "Poly (ε-caprolactone)/hydroxyapatite scaffold: Evaluation of the effect of the amount of hydroxyapatite particles, compare of the effect of nanoscale and microscale particles and the effect of them on mechanical and biodegradable properties of bone tissue engineering scaffold", *Journal of New Materials*, Vol. 5, No. 4 (20), (2015), 129-139. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?ID=510431>
9. Sakka, S., Bouaziz, J., Ben Ayed, F., "Mechanical Properties of Biomaterials Based on Calcium Phosphates and Bioinert Oxides for Applications in Biomedicine", In *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, IntechOpen Book Series, (2013), 23-50. <https://doi.org/10.5772/53088>
10. Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., Menezes, R. R., "A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine", *Cerâmica*, Vol. 65, No. 374, (2019), 282-302. <http://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>
11. Basiri, H., Mehri, A. A., Bakhshi, F., "Synthesis and characterization of magnesium hydroxyapatite nanopowders for enamel remineralization of initial caries lesions", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, No. 4, (2017), 1-10. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2018.70376>
12. Mohd Pu'ad, N. A. S., Abdul-Haq, R. H., Mohd Noh, H., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., Lee, T. C., "Synthesis method of hydroxyapatite: A review", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 29, No. 1, (2020), 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>
13. Vahdat, A., Ghasemi, B., Yousefpour, M., "Mechanical properties of the hydroxyapatite and magnetic nanocomposite of hydroxyapatite adsorbents", *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 33, (2020), 90-94. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.05.007>
14. Diganta, G., Shanmugamani, A. G., Rao, S. V. S., Kumar, T., Sinha, P. K., "Studies on removal of cobalt from an alkaline waste using synthetic calcium hydroxyapatite", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 298, No. 1, (2013), 337-344. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2378-6>
15. Selvam, S., Vasantharaj, S., LewisOscar, F., Selvaraj, R., Brindhadevi, K., Pugazhendhi, A., "Natural organic and inorganic-hydroxyapatite biopolymer composite for biomedical applications", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147 (2020), 105858. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105858>
16. Hench, L. L., "Bioceramics: From concept to clinic", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 74, (1991), 1487-1510. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105858>



مقاله یادداشت پژوهشی

بهینه‌سازی ساختاری سرامیک‌های کوردیریتی ساخته‌شده از پلیمر و پودر TiO_2 به روش پرس ایزواستاتیک سرد

حمیدرضا زارعی^{۱*}، لقمان نمکی قره‌ناو^۲، اکبر چراغی^۳

^۱دانشیار، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، تهران، ایران

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

^۳استادیار، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۲۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۵

کلیدواژه‌ها:

کوردیریت،

خواص مکانیکی،

پرس ایزواستاتیک سرد،

اکسید تیتانیوم

چکیده سرامیک‌های کوردیریتی از جمله سرامیک‌هایی هستند که از ترکیب اکسیدهای آلومینیوم، منیزیم و سیلیسیوم به دست می‌آیند. با توجه به این که سرامیک‌های کوردیریتی دارای ویژگی‌هایی نظیر ضریب انبساط حرارتی بسیار کم، ثابت دی‌الکتریک پایین، چگالی پایین، سختی بالا، ضریب تلفات کم، دیرگدازی و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسبی هستند، می‌توان از آن‌ها برای کاربرد در دماهای بالا و ساخت ابزار استفاده نمود. در این پژوهش، برای ساخت نمونه آزمایشگاهی سرامیک کوردیریتی، از روش سنتز حالت جامد پودرهای اکسیدی و رزین سیلیکونی و در ادامه، روش پرس ایزواستاتیک سرد، برای تولید محصولی با تراکم یکنواخت استفاده شد. آزمون‌های فازیابی پراش پرتو ایکس، تعیین چگالی، ریزسختی سنجی، استحکام خمشی و تعیین ثابت دی‌الکتریک روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد که فاز α -کوردیریت سنتز شده است و دارای چگالی $2/5$ گرم بر سانتیمتر مکعب، سختی $1151/6$ ویکرز، استحکام خمشی $6 \pm 131/4$ مگاپاسکال، ثابت دی‌الکتریک $3/15$ و تانژانت اتلاف $0/0048$ در محدوده بسامد $8-12/5$ گیگاهرتز است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.256496.1140>

URL: https://www.jamt.ir/article_127883.html

Research Note Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 35-44

Structural Optimization of Cordierite Ceramics Prepared via Cold Isostatic Pressing of Polymer and TiO_2

Hamid Reza Zareie^{1*}, Loghman Namaki Gharenav², Akbar Cheraghi³

¹ Associate Professor, Department of Aerospace Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

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

³ Assistant Professor, Department of Aerospace Engineering, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، دانشکده مهندسی هوافضا، تلفن: ۰۲۱-۶۴۰۳۲۱۷۳، دورنگار: -

پیام نگار: zareie@ssau.ac.ir

Please cite this article as: Zareie, H. R., Namaki Gharenav, L., Cheraghi, A., "Structural optimization of cordierite ceramics prepared via cold isostatic pressing of polymer and TiO_2 ", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 35-44. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.256496.1140>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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



Paper History:

Received: 2020-11-15

Revised in revised form: 2021-01-26

Accepted: 2021-11-16

Keywords:Cordierite,
Mechanical Properties,
Cold Isostatic Press,
TiO₂

Abstract Cordierite ceramics are ceramics obtained from a combination of aluminum, magnesium, and silicon oxides. Given that cordierite ceramics have properties such as very low thermal expansion coefficient, low dielectric constant, low density, high hardness, low loss ratio, refractoriness, and good chemical and mechanical stability, they can be used for high temperature applications and tool making. In this study, solid-state synthesis method using oxide powders and silicone resin, followed by cold isostatic press (CIP) method was applied to produce cordierite ceramic with uniform density. Phase detection by X-ray diffraction and determination of density, microhardness, flexural strength, and dielectric constant was performed. The results showed that the α -cordierite phase was synthesized with a density of 2.5 gr/cm³, hardness of 1151.6 HV, flexural strength of 131.4 $\pm$ 6 MPa, dielectric constant of 3.15, and loss tangent of 0.0048 in the frequency range of 8-12.5 GHz.

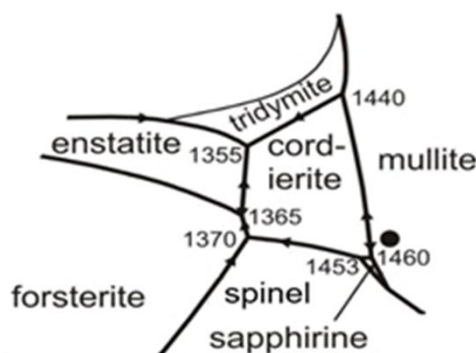

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.256496.1140>
[URL: https://www.jamt.ir/article_127883.html](https://www.jamt.ir/article_127883.html)
۱- مقدمه

باتوجه به این‌که سرامیک‌های کوردیریتی دارای ویژگی‌هایی همچون ضریب انبساط حرارتی بسیار کم، ثابت دی‌الکتریک پایین (۱ مگاهرتز در $\epsilon_r \approx 4$)، چگالی پایین (۲/۶ تا ۲/۶۶ گرم بر سانتیمتر مکعب)، سختی بالا (۷ تا ۷/۵ موس)، ضریب تلفات کم، دیرگدازی و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسبی هستند، می‌توان از آن‌ها برای ساخت کوره‌های صنعتی و تجهیزات موردنیاز کوره‌ها، مبدل‌های حرارتی مورد استفاده در توربین‌های گازی، ظروف مقاوم به شوک حرارتی، پرکننده‌های نسوز، الکتروسرامیک‌ها، پوشش‌های دیرگداز روی زیرلایه‌های فلزی و غیره استفاده کرد [۵-۱].

از آنجاکه سرامیک کوردیریت معمولاً ارزان‌قیمت است، مسیر سنتز و انتخاب مواد اولیه، اهمیت اساسی دارد. مهم‌ترین مسیر سنتز سرامیک کوردیریت، تفجوشی^۱ ترکیبات مختلف پودرهای معدنی اکسیدی و هیدروکسیدی در دمای بالاست [۶].

یکی از مشکلات اصلی در سنتز کوردیریت، ناحیه کوچکی است که کوردیریت در آن قرار دارد. این فاز، نزدیک به ۶ فاز متنوع با ساختارهای گوناگون دارد (شکل ۱ و جدول ۱). باتوجه به ترکیب استوکیومتری، تغییری کوچک می‌تواند واکنش‌های ثانویه غیرمطلوب ایجاد کند. در نتیجه، در فرایند سنتز کوردیریت، پیش‌بینی ترکیباتی که به دست می‌آید، دشوار است؛ زیرا رابطه بین فازها، به دما، زمان و همچنین فعالیت مکانیکی و شیمیایی ساختار بستگی دارد [۷].

کوردیریت به سه حالت بلوری متفاوت^۲ وجود دارد که این فازها به تفکیک در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۱. منطقه کوچک کوردیریت در نمودار فازی

[A] SiO₂-Al₂O₃-MgO

جدول ۱. نقاط فازهایی که زمینه کوردیریت را احاطه کرده‌اند

فازها	نوع استحاله	دما (°C)
پروتوانستاتیت ^۳ - تردیمیت ^۴ - کوردیریت	یوتکتیک ^۵	۱۳۵۵
تریدیمیت - مولایت ^۶ - کوردیریت	پری تکتیک ^۷	۱۴۴۰
مولایت - سافیرین ^۸ - کوردیریت	پری تکتیک	۱۴۶۰
سافیرین - اسپینل ^۹ - کوردیریت	پری تکتیک	۱۴۵۳
اسپینل - فورستریت ^{۱۰} - کوردیریت	پری تکتیک	۱۳۷۰
فورستریت - پروتوانستاتیت - کوردیریت	یوتکتیک	۱۳۶۵

پری تکتیک اولین فاز متبلور کوردیریت، در دمای ۸۰۰

درجه سلسیوس، μ -کوردیریت است. در دماهای بالاتر از ۸۰۰

³ Protoenstatite

⁴ Tridimite

⁵ Eutectic

⁶ Mullite

⁷ Peritectic

⁸ Saphirine

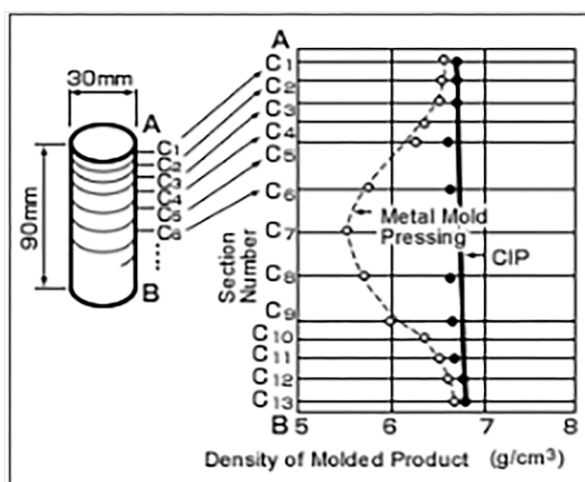
⁹ Spinel

¹⁰ Forsterite

¹ Sintering

² Polymorph

به‌صورت مستقیم، فشار مایع به پودر اعمال شود. سپس با اعمال فشار به مایع داخل مخزن، بدنه قالب به‌طور یکنواخت در کل سطح فشرده می‌شود [۱۹]. پس فرایندهای فشار در این دو روش، متفاوت است؛ CIP، فشار ایزواستاتیک را با استفاده از فشار مایع، روی مواد اعمال می‌کند؛ درحالی‌که قالب پرس فلزی، فقط فشار تک‌محوره را اعمال می‌کند؛ بنابراین، CIP به دلیل عدم وجود اصطکاک پودر با قالب فلزی و عدم وجود اصطکاک پودرها با یکدیگر، می‌تواند محصولی را با تراکم یکدست و یکنواخت تولید کند. توزیع چگالی دو محصول تولیدشده توسط CIP و پرس تک‌محوره، در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۰ و ۲۱].



شکل ۲. توزیع چگالی دو محصول تولیدشده توسط CIP و پرس تک‌محوره [۲۰]

۲- روش تحقیق

برای ساخت قالب CIP در این پژوهش، از یک قالب^۳ فلزی با سختی و مقاومت به سایش بالا (به‌دلیل سخت بودن پودرهای سرامیکی و خاصیت سایندگی بالای آن‌ها و همچنین فشار زیادی که در موقع پرس کردن به قالب وارد می‌شود) استفاده شد. برای ساخت کیسه و درپوش، به‌دلیل نرمی و استحکام در برابر پارگی بالا، از پلی‌اورتان استفاده شد. طراحی و ساخت قالب به‌شیوه‌ای انجام شد که نمونه‌های حاصل، شکل کله‌قندی داشته باشند. از ماشین‌کاری CNC برای ساخت قالب با دقت بالا استفاده شد که در نتیجه،

درجه سلسیوس، این فاز به فاز β تبدیل می‌شود که پایدارترین شکل بلوری کوردیریت است. با افزایش دما، شکل β و μ به فاز α تبدیل می‌شوند که این تبدیل فاز با کاهش حجم زیادی همراه است. این فاز فقط در دماهای بالا پایدار باقی می‌ماند. یکی از روش‌های تشخیص فازهای α و β ، استفاده از پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) است. با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ، حداقل ۳ قله برای فاز β -کوردیریت در محدوده دامنه 2θ برابر با ۲۹ تا ۳۰ درجه ظاهر می‌شود؛ درحالی‌که برای فاز α -کوردیریت، تنها یک قله قابل مشاهده است [۸].

جدول ۲. ساختمان‌های بلوری متفاوت کوردیریت [۸-۱۰]

حالت	پایداری	فاز	ساختار	دمای سنتز (°C)
۱	نیمه پایدار	μ	رومبهدرال	۸۰۰-۹۰۰ طی زمان بسیار طولانی
۲	پایدار	β	اورتورومبیک	کمتر از ۹۵۰
۳	پایدار	α	هگزاگونال	۱۳۰۰-۱۴۶۰

چالشی که در سنتز α -کوردیریت وجود دارد، این است که با افزایش دما، فاز β و μ به α تبدیل می‌شوند. این تبدیل فاز با کاهش حجم زیادی همراه است که باعث افزایش تخلخل در قطعه می‌شود [۸]. برای جلوگیری از افزایش 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 [۱۱ و ۱۲]. همچنین تعدادی از محققان در پژوهش‌های خود، آثار افزودنی‌های مختلف مانند ZnO ، ZrO_2 ، TiO_2 ، P_2O_5 ، B_2O_3 ، SrO و غیره را روی کاهش تخلخل و افزایش خواص مکانیکی آن، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار دادند [۱۸-۱۳]. راه دیگر برای کاهش تخلخل، استفاده از روش پرس ایزواستاتیک سرد^۲ (CIP) به‌جای پرس تک‌محوره است. این روش، از اصل تغییر فشار بر مایع محصورشده داخل مخزن و انتقال همه‌جانبه این فشار به قالب استفاده می‌کند. در این روش، پودر مواد در یک قالب آب‌بندی‌شده که مقاومت کمی در برابر تغییر شکل دارد (یک کیسه لاستیکی)، ریخته می‌شود تا

^۱ X Ray Diffraction

^۲ Cold Isostatic Press

^۳ Mandrel

رزین کاهش داده می‌شود در نتیجه، مقدار SiO_2 کم می‌شود که برای رسیدن به استوکیومتری، باید این مقدار جبران شود؛ برای جبران SiO_2 ، از نانوپودر SiO_2 با درصد مشخص استفاده شد. درصدهای وزنی این ترکیب‌ها در جدول ۳ به صورت دقیق ذکر شده است.

جدول ۳. درصد وزنی ترکیب‌ها براساس تغییر درصد رزین

ترکیب	پودر	درصد وزنی
A	SiO_2	رزین ۴۰٪
		SiO_2 ۶۰٪
	Al_2O_3	
	MgO	
B	SiO_2	رزین ۲۰٪
		SiO_2 ۸۰٪
	Al_2O_3	
	MgO	
C	SiO_2	رزین ۱۰٪
		SiO_2 ۹۰٪
	Al_2O_3	
	MgO	
D	SiO_2	
	Al_2O_3	
	MgO	
	MgO	

پودرهای ترکیب‌شده به صورت زیر بود:

۱. ترکیب A بدون چسب PVA

۲. ترکیب B بدون چسب PVA

۳. ترکیب C بدون چسب PVA

۴. ترکیب C + ۴ درصد وزنی چسب PVA

۵. ترکیب D + ۸ درصد وزنی چسب PVA

۶. پودر نمونه سنتز شده ترکیب ۵ + ۷ درصد وزنی

چسب PVA

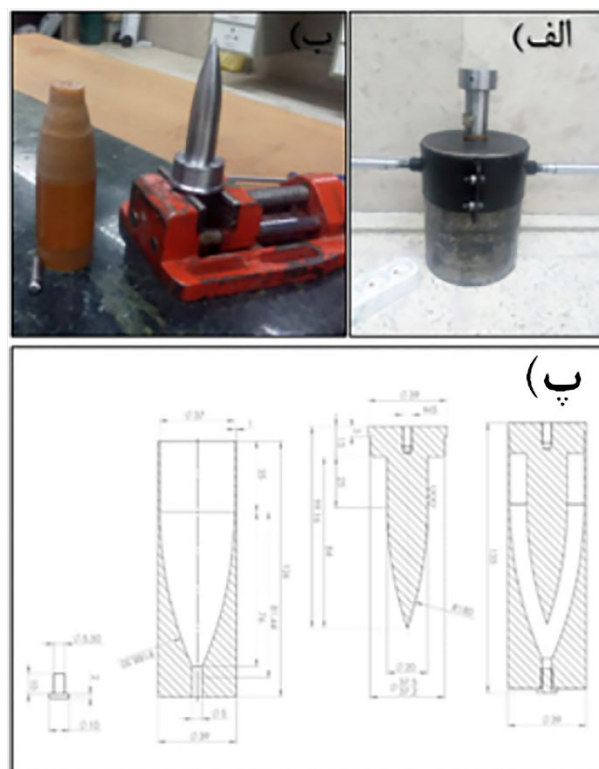
به تمامی ترکیب‌ها، ۹ درصد وزنی کل ترکیب پودرهای

سرامیکی، پودر TiO_2 اضافه شد تا خواص مکانیکی افزایش یابد.

پودرهای اکسیدی با درصدهای مشخص، در محفظه

تفلونی و با گلوله‌های آلومینایی با استفاده از آسیای سیاره‌ای

قالبی با صافی سطح بالا و ابعادی دقیق بدست آید. نقشه و تصویر قالب در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. تصویر تجهیزات CIP، (الف) مخزن، (ب) قالب و (پ) نقشه قالب

کوردیریت از سه جزء Al_2O_3 ، MgO و SiO_2 با نسبت مولی ۲، ۲ و ۵ تشکیل شده است. در این پژوهش، از پودرهای اکسیدی برای تأمین اجزای تشکیل دهنده کوردیریت استفاده شد. برای این منظور، از پودرهای Al_2O_3 ، SiO_2 و MgO (به ترتیب با شناسه‌های ۱۰۱۰۹۵، ۱۱۳۱۲۶ و ۱۰۵۸۶۷ محصول شرکت مرک^۱)، پودر TiO_2 (با شناسه ۱۰۰۸۰۸ محصول شرکت مرک) به عنوان افزودنی، رزین سیلیکونی به عنوان تأمین کننده جزء SiO_2 و پلیمر پیش ساز و از ایزوپروپانول^۲ (با شناسه ۱۰۹۶۳۴ شرکت مرک) به عنوان حلال رزین سیلیکونی استفاده شد.

به منظور بررسی تأثیر رزین سیلیکونی بر فرایند CIP و سنتز کوردیریت، ترکیب‌هایی با درصدهای متفاوت از رزین و چسب پلی وینیل الکل^۳ (PVA) ساخته شد. زمانی که درصد

¹ Merck

² Isopropyl Alcohol

³ Polyvinyl Alcohol



شکل ۴. تصویر نمونه پیش‌تفجوشی بسته‌شده به دستگاه تراش

نمونه‌های تراش داده‌شده، در داخل کوره با دماهای مختلف ۱۴۳۰، ۱۴۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۷ درجه سلسیوس بر دقیقه در محیط اکسیژن به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند. سپس نمونه‌ها در داخل کوره به آرامی تا دمای محیط سرد شدند. پس از تفجوشی، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس تعیین شد.

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) جهت فازبندی با استفاده از دستگاه (D8-Advance Bruker CuK α 0.15406 nm) و در طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر انجام شد.

آزمون ریزسختی سنجی به منظور بررسی سختی فاز سنتز شده، با استفاده از دستگاه Koopa براساس استاندارد ASTM C1327-15 صورت گرفت.

جهت بررسی استحکام خمشی نمونه‌ها، آزمون خمش سه‌نقطه‌ای براساس استاندارد ASTM C1161-13 انجام شد.

به منظور اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک نمونه سنتز شده، امواج با بسامد ۸ تا ۱۲/۵ گیگاهرتز به نمونه تابیده شد و از تحلیل بخش برگشتی و عبوری موج، ثابت دی‌الکتریک محاسبه شد.

برای آماده‌سازی نمونه‌های آزمون خمش سه‌نقطه‌ای و ثابت دی‌الکتریک، نمونه‌های تفجوشی‌شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس با دستگاه میکروکاتر به اندازه‌های موردنظر برش داده شدند. سپس با دستگاه سنباده‌زنی، ابعاد و سطح نمونه‌ها طبق استاندارد، آماده شد.

به صورت تر همگن شدند. نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۴ بود و آسیاکاری با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت انجام شد.

لازم به ذکر است که در مراحل بعدی، نمونه‌های سنتز شده ترکیب ۵ نیز، با استفاده از محفظه تفلونی، گلوله‌های آلومینایی و آسیای سیاره‌ای، با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۵ و سرعت دوران ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۸ ساعت پودر شدند. پودرهای به دست آمده از الک مش ۱۷۰ (۸۸ میکرومتر) عبور داده شدند.

رزین در ایزوپروپانول با نسبت ۱:۴ با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه و چسب PVA نیز در آب مقطر با نسبت ۱:۱۰ با استفاده از همزن مغناطیسی همگن شد.

سپس پودرهای همگن شده با درصد مناسب چسب، ترکیب شدند. به منظور حذف حلال، سوسپانسیون به دست آمده در داخل خشک‌کن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. کلوخه‌زدایی با استفاده از هاون آلومینایی انجام شد و پودر از الک با مش ۴۰ (۴۰۰ میکرومتر) عبور داده شد. پودرهای به دست آمده داخل قالب CIP طراحی شده، ریخته شدند. سپس با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محوره و محفظه CIP، با فشار ۱۰۰ مگاپاسکال پرس شدند.

نمونه‌های خام ثابت دی‌الکتریک و خمش سه‌نقطه‌ای (قرص‌هایی با قطر ۵۰۰ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر) نیز با استفاده از دستگاه پرس و قالب فلزی به شکل قرص درآمدند.

سطح نمونه‌های خام پرس شده در فرایند CIP به دلیل وجود کیسه پلاستیکی در طراحی قالب، زبرند. اگر این نمونه‌ها تفجوشی شوند، فرایند ماشین‌کاری آن‌ها سخت و هزینه‌بر خواهد بود. از طرفی ماشین‌کاری نمونه‌های خام به دلیل استحکام کمی که دارند، امکان‌پذیر نیست. به این منظور، نمونه‌ها در داخل کوره الکتريکی قرار داده شدند و برنامه پیش‌تفجوشی با نرخ گرمایش ۴ درجه سلسیوس بر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و ماندگاری ۲ ساعته در آن دما، انجام شد. سپس، نمونه‌ها در داخل کوره به آرامی سرد شدند تا به دمای محیط برسند. در نهایت، سطح خارجی نمونه‌های پیش‌تفجوشی‌شده با استفاده از دستگاه تراش و سنباده با مش ۴۰۰-۱۰۰، مسطح شد (شکل ۴).

۳- نتایج و بحث

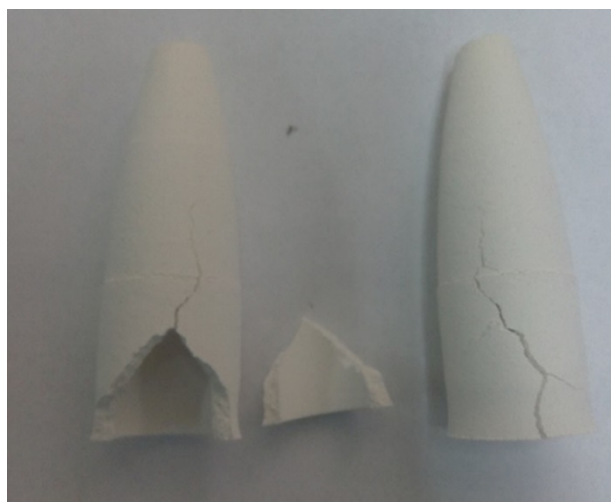
در این بخش، نتایج فعالیت‌های آزمایشگاهی، به ترتیب بیان می‌شوند. ابتدا تأثیر درصد وزنی چسب بر شکل‌گیری نمونه‌ها، سپس نتایج پراش پرتو ایکس و در آخر نیز همراه با نتایج، در مورد آزمون‌های ریزسختی سنجی و خمش سه نقطه‌ای بحث می‌شود.

۳-۱- تأثیر درصد وزنی چسب بر شکل‌گیری نمونه‌ها

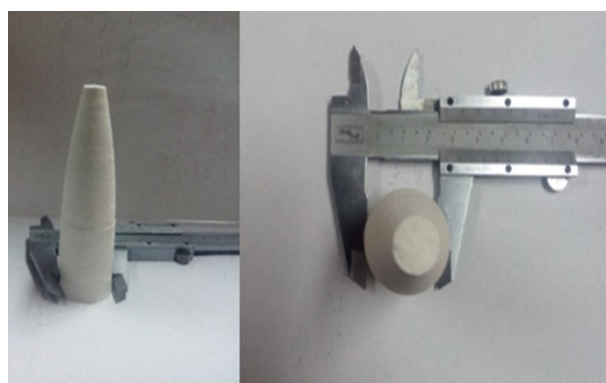
پس از پرس کردن پودرهای ترکیب‌شده، مشاهده شد که ترکیب‌های ۱، ۴، ۵ و ۶، شکل قالب را به خود گرفته و استحکام خام مطلوبی دارند (شکل ۵)؛ اما ترکیب‌های ۲ و ۳ به دلیل درصد پایین چسب که به وسیله رزین به ترکیشان اضافه شد، دارای شکستگی در قسمت بالای نمونه بوده و عملاً نمونه‌ها قابل استفاده نبودند (شکل ۶).

ترک‌ها که بر اثر تجزیه رزین در دمای بالا به وجود می‌آید، به دلیل ویژگی شیمیایی رزین است که این ویژگی‌ها برای هر رزین، منحصربه‌فرد و کاملاً متفاوت است. تصویر این نمونه پس از فرایند پیش‌تفجوشی در شکل ۷ آورده شده است. زمانی که رزین سیلیکونی تجزیه می‌شود، فشار گاز بالایی دارد و چون تجزیه رزین در دمایی رخ می‌دهد که قطعه هنوز تفجوشی نشده و استحکام ندارد، پس این فشار گاز بالا، به راحتی می‌تواند باعث ترک نمونه شود [۲۲]. بنابراین برای حذف ترک‌ها باید درصد وزنی رزین به گونه‌ای کم شود که استحکام نمونه خام نیز حفظ شود.

نمونه‌های ترکیب ۴ و ۵ پس از فرایند پیش‌تفجوشی هیچ گونه ترک یا عیبی نداشتند و عملیات ماشین‌کاری روی آن‌ها انجام شد. تصویر این نمونه‌ها پس از ماشین‌کاری در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۷. تصویر نمونه ترکیب ۱ پس از مرحله پیش‌تفجوشی



شکل ۵. تصویر نمونه‌های پرس‌شده ترکیب ۱، ۴، ۵ و ۶



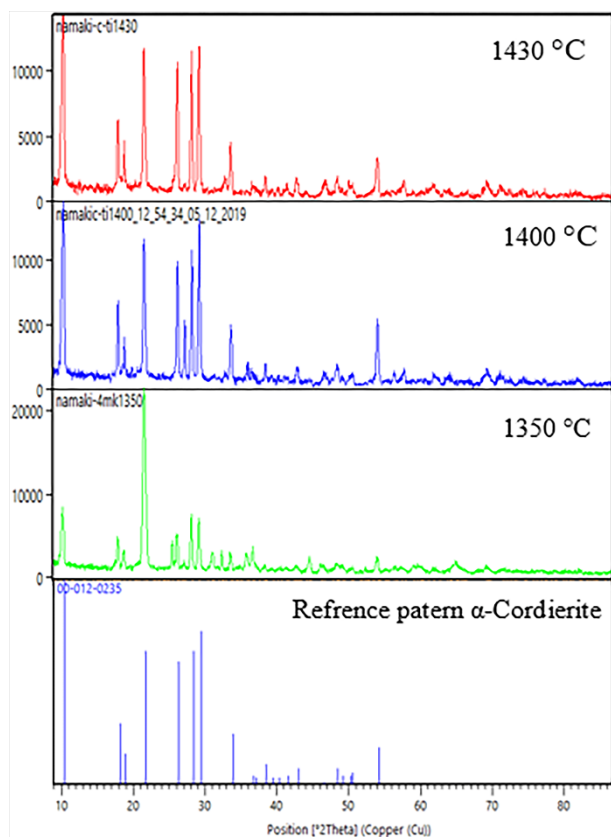
شکل ۸. تصویر نمونه‌ها ترکیب ۴ و ۵ پس از ماشین‌کاری



شکل ۶. تصویر نمونه‌های پرس‌شده ترکیب ۲ و ۳

پس از مرحله پیش‌تفجوشی نمونه پرس‌شده ترکیب ۱ که دارای بیشترین درصد وزنی رزین بود، مشاهده شد که نمونه، ترک‌خورده و عملاً هیچ گونه استحکامی ندارد. این

که با افزایش دمای تفجوشی، خلوص فاز کوردیریت افزایش یافته و در دمای ۱۴۳۰ درجه سلسیوس، فازهای ثانویه به‌طور چشمگیری کاهش یافته و تقریباً حذف شده‌اند (شکل ۱۱).



شکل ۱۱. مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه‌های ترکیب ۶

تفجوشی شده در دماهای مختلف

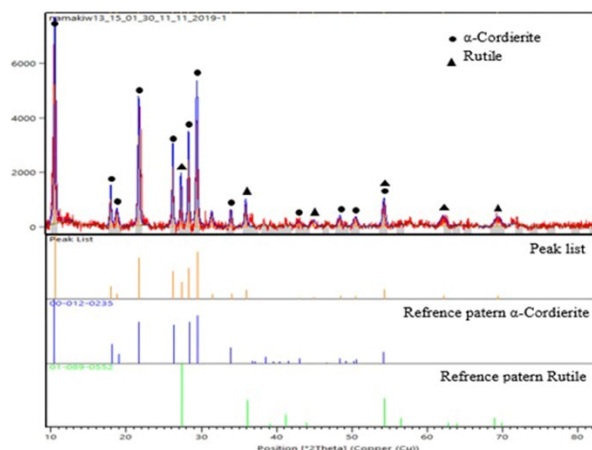
۳-۳- نتایج چگالی و انقباض

نتایج انقباض نمونه‌ها (جدول ۴) نشان داد که در نمونه‌های ترکیب ۴ و ۵، بیشترین انقباض رخ داده است. این انقباض ناشی از تفجوشی شدن نمونه و تشکیل فاز کوردیریت است. همان‌طور که توضیح داده شد، تبدیل فاز β و μ به فاز α با کاهش حجم همراه است. این کاهش حجم، موجب افزایش تخلخل در نمونه می‌شود. تصویر این دو نمونه در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همچنین این نتایج نشان می‌دهند که در نمونه ترکیب ۶، با افزایش دمای تفجوشی، انقباض افزایش یافته است. براساس نتایج چگالی نمونه‌ها (جدول ۴)، بیشترین چگالی مربوط به ترکیب نمونه ۶ (تفجوشی شده در دمای ۱۴۳۰ درجه سلسیوس است؛ اما

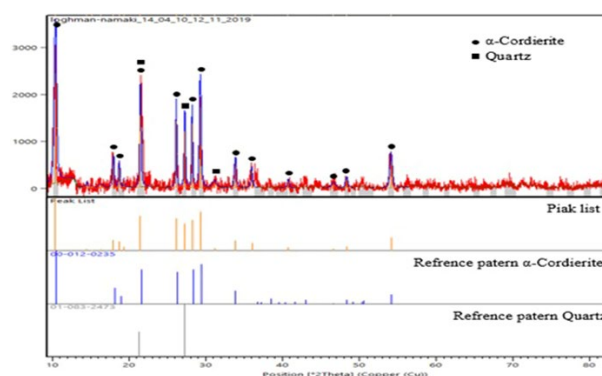
۲-۳- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور بررسی تأثیر رزین سیلیکونی بر سنتز کوردیریت، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ترکیب ۴ و ۵ که در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تفجوشی شده‌اند، مقایسه شد.

باتوجه به الگوهای پراش به‌دست‌آمده، مشاهده شد که در ترکیب نمونه ۴، کوردیریت به‌همراه روتایل و در ترکیب نمونه ۵، کوردیریت به‌همراه کوارتز تشکیل شده است؛ اما با توجه به شدت قله‌های تشکیل شده در الگوی پراش ترکیب ۴ نسبت به ترکیب ۵، ثابت شد که کوردیریت در ترکیب ۴ به مقدار بیشتری تشکیل شده است؛ پس پودر رزین سیلیکونی تأثیر مثبتی در سنتز کوردیریت داشته است. تصویر پراش پرتو ایکس و تفسیر قله‌های این دو نمونه، به‌ترتیب، در شکل ۹ و شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۹. پراش پرتو ایکس و تفسیر قله‌های نمونه ترکیب ۴



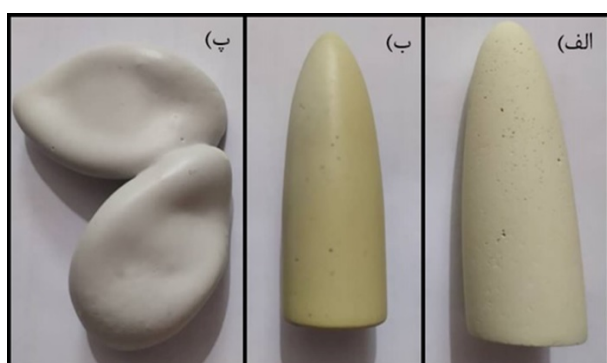
شکل ۱۰. پراش پرتو ایکس و تفسیر قله‌های نمونه ترکیب ۵

نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های ترکیب ۶ نشان داد

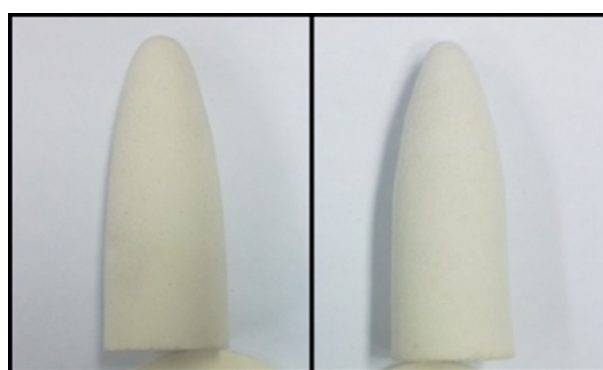
به دلیل تغییر شکل در نمونه (شکل ۱۳(ب))، عملاً نمی‌توان از این دما استفاده کرد. پس ترکیب نمونه ۶ تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس (شکل ۱۳(ب)) با بالاترین چگالی قابل استفاده است.

جدول ۴. نتایج انقباض و چگالی نمونه‌ها براساس دمای تف‌جوشی

نمونه	ترکیب	دمای تف‌جوشی (°C)	چگالی (gr/cm^3)	انقباض (%)	توضیحات
۱	۴	۱۴۰۰	۲/۳	۲۰	متخلخل‌زبری سطح
۲	۵	۱۴۰۰	۲/۳۵	۱۷/۵	متخلخل
۳	۶	۱۳۵۰	۲/۱۶	۳/۴	تف‌جوشی نشده
۴	۶	۱۴۰۰	۲/۵	۱۱/۷۶	تف‌جوشی شده
۵	۶	۱۴۳۰	۲/۶	-	دمای تف‌جوشی بالا-تغییر شکل نمونه



شکل ۱۳. تصویر نمونه ترکیب ۶ تف‌جوشی شده در دماهای مختلف، الف) تف‌جوشی در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس، ب) تف‌جوشی در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس و پ) تف‌جوشی در دمای ۱۴۳۰ درجه سلسیوس



شکل ۱۲. تصویر دو نمونه ترکیب ۴ (سمت چپ) و ترکیب ۵ (سمت راست) پس از تف‌جوشی در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

۳-۴- نتایج آزمون ریزسختی سنجی

باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده از آزمونهای پراش پرتو ایکس، چگالی و انقباض، نمونه ترکیب ۶ تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، دارای بیشترین مقدار کوردیریت، بالاترین چگالی و بالاترین صافی سطح بود؛ به همین دلیل این نمونه برای انجام آزمون سختی سنجی انتخاب شد.

نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون در جدول ۵ قابل مشاهده است. براساس نتایج، متوسط سختی به‌دست‌آمده برابر با ۱۱۵۱/۶ ویکرز (۱۱/۵۱۶ گیگاپاسکال) است که در محدوده سختی کوردیریت معدنی قرار دارد.

جدول ۵. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون میکروویکرز نمونه ترکیب ۶ تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

شماره	d_1 (μm)	d_2 (μm)	متوسط قطر (μm)	عمق اثر (μm)	نیرو (kg)	سختی (HV)
۱	۴۰/۲	۴۱/۲	۴۰/۷	۸/۲	۱	۱۱۱۹/۵
۲	۳۹/۸	۳۹/۲	۳۹/۵	۸/۰	۱	۱۱۸۸/۵
۳	۴۰/۷	۳۹/۷	۴۰/۲	۸/۱	۱	۱۱۴۷/۵
۴	۳۹/۲	۴۰/۶	۳۹/۹	۸/۱	۱	۱۱۶۴/۸
۵	۴۰/۴	۴۰/۴	۴۰/۴	۸/۲	۱	۱۱۳۶/۲
۶	۴۰/۲	۴۰/۰	۴۰/۱	۸/۱	۱	۱۱۵۳/۲

۳-۵- نتایج آزمون خمشی

برای به‌دست آوردن استحکام خمشی نمونه‌ها از استاندارد ASTM C1161-13 و رابطه زیر استفاده شد.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (۱)$$

که در آن S ، استحکام (مگاپاسکال)، P ، نیروی شکست (نیوتون)، L ، طول نگه‌دارنده (میلی‌متر)، b ، عرض نمونه (میلی‌متر) و d ، ضخامت نمونه (میلی‌متر) می‌باشد.

لازم به ذکر است براساس استاندارد مربوطه، عرض، ضخامت و طول نگه‌دارنده نمونه‌ها، به ترتیب، ۲ میلی‌متر و ۱/۵ میلی‌متر و ۲۰ میلی‌متر بود. مقادیر نیروی شکست و استحکام خمشی به‌دست‌آمده از ۱۰ بار آزمون (تعداد آزمون‌ها براساس استاندارد مربوطه) برای نمونه‌های ترکیب ۶ تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس در جدول ۶ آورده شده است.

براساس این نتایج، متوسط استحکام خمشی و انحراف معیار به‌دست‌آمده برابر با 6 ± 131 مگاپاسکال است که نسبت به پژوهش قبلی [۲۳]، استحکام، افزایش چشمگیری داشته است. این افزایش استحکام به‌دلیل افزودن ۹ درصد وزنی پودر TiO_2 به ترکیب استوکیومتری کوردیریت است.

جدول ۶. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون خمشی سه‌نقطه‌ای نمونه

ترکیب ۶ تف‌جوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس

نمونه	نیروی شکست (gr)	استحکام خمشی (MPa)
۱	۱۹۹۰	۱۳۲/۶۶
۲	۲۰۹۸	۱۳۹/۸۶
۳	۱۸۵۷	۱۲۳/۸۰
۴	۲۰۸۳	۱۳۸/۸۶
۵	۱۹۲۵	۱۲۸/۳۳
۶	۱۸۲۵	۱۲۱/۶۶
۷	۱۹۶۶	۱۳۱/۰۶
۸	۱۹۸۵	۱۳۲/۳۳
۹	۲۰۴۸	۱۳۶/۵۳
۱۰	۱۹۳۴	۱۲۸/۹۳

۴- نتیجه‌گیری

از روش سنتز حالت جامد مخلوط پودرهای SiO_2 ، Al_2O_3 ، MgO و رزین سیلیکونی، به‌طور موفقیت‌آمیزی برای سنتز نمونه کله‌قندی کوردیریت به روش CIP استفاده شد. درصد بهینه چسب، به‌گونه‌ای که از ترک خوردن نمونه در مرحله پرس و تف‌جوشی جلوگیری کند و استحکام خام مطلوب نیز حاصل شود، تعیین شد. با افزایش دمای تف‌جوشی تا ۱۴۳۰ درجه سلسیوس، خلوص فاز کوردیریت افزایش یافت و فازهای ثانویه به‌صورت چشمگیری حذف شدند. چگالی کوردیریت سنتز شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس برابر با ۲/۵ گرم بر سانتیمتر مکعب بود. سختی کوردیریت سنتز شده برابر با ۱۱۵۱/۶ ویکرز بود که در محدوده سختی کوردیریت معدنی قرار دارد و سختی بالایی به‌حساب می‌آید. استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای کوردیریت سنتز شده، ۱۳۱/۴ مگاپاسکال با انحراف معیار ۶ به‌دست آمد که نسبت به پژوهش قبلی [۲۳] (۶۲ مگاپاسکال)، مقدار بسیار بالاتری بود و پس از افزودن ۹ درصد وزنی TiO_2 به ترکیب کوردیریت، به‌طور چشمگیری افزایش یافت. ثابت شد که برای بهبود خواص مکانیکی، ابتدا باید کوردیریت سنتز و سپس با استفاده از افزودن پودر TiO_2 ، نمونه، پرس و تف‌جوشی شود. α -کوردیریت نمونه‌های سنتز شده در محدوده بسامد امواج رادیویی موشک، دارای ثابت دی‌الکتریک ۳/۱۵ و تانژانت اتلاف ۰/۰۰۴۸ بود.

۵- سپاسگزاری

از همکاری صمیمانه استاد گرامی جناب آقای دکتر مجتبی قطعی عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود و همه اساتید بزرگوار دانشگاه

۳-۶- نتایج آزمون ثابت دی‌الکتریک

نتایج آزمون ثابت دی‌الکتریک ترکیب ۶ تف‌جوشی شده

- nano-scale: A review", *Materials*, Vol. 7, No. 3, (2014), 1927-1956. <https://doi.org/10.3390/ma7031927>
12. Colombo, P., Bernardo, E., Parciannello, G., "Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized active fillers", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 3, (2013), 453-469. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.006>
 13. Yalamaç, E., Akkurt, S., "Additive and intensive grinding effects on the synthesis of cordierite", *Ceramics International*, Vol. 32, No. 7, (2006), 825-832. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.06.006>
 14. Goren, R., Gocmez, H., Ozgur, C., "Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina", *Ceramics International*, Vol. 32, No. 4, (2006), 407-409. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.016>
 15. Goren, R., Ozgur, C., Gocmez, H., "The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures", *Ceramics International*, Vol. 32, No. 1, (2006), 53-56. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.01.001>
 16. Wu, J., Hwang, S., "Effects of (B_2O_3 , P_2O_5) additives on microstructural development and phase-transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 5, (2000), 1259-1265. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01364.x>
 17. Oliveira, F. A. C., Fernandes, J. C., "Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites", *Ceramics International*, Vol. 28, No. 1, (2002), 79-91. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00061-X)
 18. Belous, A. V., Marikkannan, S. K., Ayyasamy, E. P., Belous, A. V., Marikkannan, S. K., Ayyasamy, E. P., "Synthesis, characterisation and sintering behaviour influencing the mechanical, thermal and physical properties of cordierite-doped TiO_2 ", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 2, No. 3, (2013), 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.016>
 19. Koizumi, M., "Hot isostatic pressing theory and applications", Proceedings of Third International Conference on Hot Isostatic Pressing, Osaka, Japan, (1991). <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2900-8>
 20. "Technologies and Applications || KOBELCO STEEL, LTD". <https://www.kobelco.co.jp/english/products/ip/technology/cip.html>
 21. Le, T. T., Valdez-Nava, Z., Lebey, T., Mazaleyra, F., "Influence of cold isostatic pressing on the magnetic properties of Ni-Zn-Cu ferrite", *AIP Advances*, Vol. 8, No. 4, (2018), 47-54. <https://doi.org/10.1063/1.4994210>
 22. Parciannello, 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>
 23. 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*, Vol. 9, No. 2, (2020), 60-68. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.204979.1051>

هوایی شهید ستاری که بنده را در انجام این پژوهش یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

مراجع

1. El-Buaishi, N. M., Janković-Častvan, I., Jokić, B., Veljović, D., Janačković, D., Petrović, 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>
2. Tang, B., Fang, Y. W., Zhang, S. R., Ning, H. Y., Jing, C. Y., "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. https://www.researchgate.net/publication/285532678_Preparation_and_characterization_of_cordierite_powders_by_water-based_sol-gel_method
3. Chowdhury, A., Maitra, S., Das, H. S., Sen, A., Samanta, G. K., Datta, P., Helmers, H., Lustenhouwer, W. J., "Synthesis, properties and applications of cordierite ceramics, Part 2", *InterCeram: International Ceramic Review*, Vol. 24, No. 2, (2007), 245-248. <https://doi.org/10.1144/sjg24030245>
4. 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/10.1144/sjg24030245>
5. Radev, L., Samunova, 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>
6. Parciannello, G., "Advanced ceramics from preceramic polymers and fillers", Doctoral dissertation, University of Padua, (2011). <http://www.padua-research.cab.unipd.it/4600>
7. De Aza, S., Espinosa de los Monteros, J., "Materiales cerámicos de cordierita", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 6, No. 6, (1967), 731-744. <http://www.boletines.secv.es/upload/196706731.pdf>
8. Benito, J. M., Turrillas, X., Cuello, G. J., De Aza, A. H., De Aza, S., Rodríguez, 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>
9. Zhang, L., "Foam and bulk cordierite ceramics: Preparation, characterization and modelling", Master Thesis, Universidade de Aveiro, (2010). <http://www.hdl.handle.net/10773/3526>
10. Yalamaç, E., "Preparation of fine spinel and cordierite ceramic powders by mechano-chemical techniques", M. Sc. Thesis, (2004). <https://www.gcris.iyte.edu.tr/handle/11147/3292>
11. Bernardo, E., Fiocco, L., Parciannello, G., Storti, E., Colombo, P., "Advanced ceramics from preceramic polymers modified at the



مقاله کامل پژوهشی

بررسی اثر الکترولیت بر ریزساختار و ریخت‌شناسی پوشش‌های اکسایش الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیم

الهام آهونبار^۱، سیدمحمد موسوی خویی^{۲*}، مصطفی اورگن^۴

^۱دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، تهران، ایران

^۲دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، تهران، ایران

^۳مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، تهران، تهران، ایران

^۴استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فنی استانبول، استانبول، استانبول، ترکیه

چکیده لایه‌های سرامیکی متخلخل حاوی TiO_2 به روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی (PEO) با استفاده از محلول‌های پایه هیدروکسید، استات و فسفات، روی تیتانیم سنتز شدند. تأثیر الکترولیت‌های مختلف بر آرایش فازها و ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌های سرامیکی به وسیله پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از الکترولیت پایه هیدروکسید پتاسیم می‌تواند به یک ساختار ناهمگن منجر شود؛ درحالی‌که لایه ایجادشده با استفاده از محلول پایه استاتی، دارای حفره‌های بزرگ یکنواخت در زمینه‌ای آمیخته از فازهای روتایل و تیتانات کلسیم است. استفاده از محلول پایه فسفاتی می‌توانست به تشکیل لایه متخلخل بهینه‌ای متشکل از آنتاز متتهی شود. نتایج سطح مقطع پوشش‌ها نشان داد که استفاده از محلول پایه استاتی منجر به تشکیل پوششی شامل دو لایه متفاوت می‌شود. در نهایت، سازوکار تشکیل پوشش و ریزساختار به دست آمده با استفاده از الکترولیت پایه فسفاتی، مورد بحث قرار گرفت و به صورت نموداری نشان داده شد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

کلیدواژه‌ها:

تیتانیم،

پوشش سرامیکی،

اکسایش الکترولیتی پلاسمایی،

الکترولیت فسفاتی،

ریزساختار



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154> URL: https://www.jamt.ir/article_140943.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 45-55

Investigation of the Effect of Electrolyte on Microstructure and Morphology of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti

Elham Ahounbar¹, Seyed Mohammad Mousavi Khoei^{2,3*}, Mustafa Ürgen⁴

¹ Ph. D., Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Tehran, Iran

³ Center for International Scientific Studies and Collaboration (CISSC), Ministry of Science, Research and Technology, Tehran, Tehran, Iran

⁴ Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Istanbul, Turkey

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۶۴۵۴۲۹۵۹، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۹۶۷۴۰۸

پیام نگار: mmousavi@aut.ac.ir

Please cite this article as: Ahounbar, E., Mousavi Khoei, S. M., Ürgen, M., "Investigation of the effect of electrolyte on microstructure and morphology of the plasma electrolytic oxidation coatings on Ti", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 45-55. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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



Paper History:

Received: 2021-02-09

Revised in revised form: 2021-05-08

Accepted: 2021-11-29

Keywords:Titanium,
Ceramic Coating,
Plasma Electrolytic Oxidation,
Phosphate-Based Electrolyte,
Microstructure

Abstract The porous ceramic layers of TiO_2 were synthesized on Titanium through Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, using three different electrolytes including hydroxide-based, acetate-based, and phosphate-based solutions. The effects of utilizing different electrolytes on the phase arrangement and microstructural characteristics of the ceramic coatings were then studied using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The results showed that utilizing a KOH-based electrolyte can lead to a heterogeneous structure while the layer that is formed during the PEO process in the acetate-based electrolyte can provide large homogeneous pores in the matrix of rutile- TiO_2 and CaTiO_3 phases. Using the phosphate-based electrolyte could cause an optimum porous layer consists of anatase- TiO_2 . The results of cross-section of the samples showed that utilizing the acetate-based electrolyte can lead to formation of the PEO coating including two sublayers. The formation mechanism and microstructural outcome of using phosphate-based electrolyte were finally discussed and graphically illustrated.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.272365.1154>
[URL: https://www.jamt.ir/article_140943.html](https://www.jamt.ir/article_140943.html)
۱- مقدمه

روش PEO که به نام آندش (آندایزینگ)^۲ جرقه‌ای نیز

شناخته می‌شود، کم‌وبیش، شرایطی مشابه روش آندش معمولی دارد؛ با این تفاوت که ولتاژ اعمالی در این روش، از حد شکست دی‌الکتریک لایه اکسیدی فراتر رفته و منجر به تشکیل جرقه در سطح نمونه می‌شود [۱۲]. رنگ، شدت، تعداد و محل وقوع جرقه‌های به‌وجود آمده، در طول فرآیند PEO دستخوش تغییراتی می‌شود [۱۳]. با تشکیل جرقه، بخشی از زیرلایه، به صورت موضعی ذوب شده که می‌تواند با یون‌های در دسترس در کانال تخلیه، ترکیب شود. مذاب حاصل همانند آتش‌فشان، فوران کرده و در تماس با الکترولیت، سرد می‌شود. تشکیل فازهای آمورف و یا بلورین در پوشش، به سرعت سرد شدن، تمرکز حرارتی و ترکیب شیمیایی مناطق مختلف بستگی دارد [۱۴]. به‌علاوه، ساختار پوشش‌های PEO تحت تأثیر نوع الکترولیت، ولتاژ/جریان اعمالی و زمان فرایند قرار می‌گیرند [۱۵ و ۱۶].

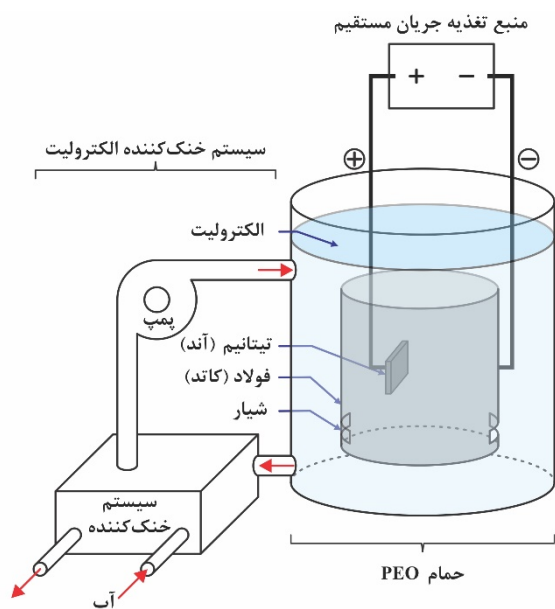
در طول سال‌ها، پژوهش‌های ارزشمند بسیاری برای شناخت و تعیین اثر پارامترهای مؤثر انجام شده است [۱۷]؛ اما به‌دلیل گستره وسیع عوامل اثرگذار در فرایند PEO، همچنان چالش‌هایی باقی مانده است؛ از این‌رو، تحقیقات بیشتری برای شناخت و تنظیم پارامترها در دستیابی به پوشش‌های بهینه، نیاز است. مطالعه رفتار جرقه‌ها و بررسی فازی و ریزساختاری پوشش می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد تشریح سازوکار فرایند PEO و تشکیل پوشش ارائه دهد و امکان تنظیم پارامترهای فرایند را برای سنتز پوشش‌هایی با ویژگی‌های مشخص، به‌وجود آورد. نظر به این‌که در میان پارامترهای اثرگذار، الکترولیت مورد استفاده و به‌تبع آن، یون‌های موجود در محلول، نقش مهمی در ساختار پوشش دارند [۱۸ و ۱۹]،

تیتانیم و آلیاژهای آن به سبب دارا بودن ویژگی‌های منحصربه‌فرد، همچون نسبت استحکام مکانیکی به وزن بالا و مقاوم بودن به خوردگی، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده‌اند. قطعات تیتانیم در صنایع گوناگونی از جمله هوافضا، حمل و نقل، دریایی، پزشکی و ... به‌کار می‌روند. [۱]. در بسیاری از کاربردها نظیر مصارف پزشکی، علاوه بر ویژگی‌های کلی ماده مانند سبکی و استحکام، ویژگی‌های خاصی در سطح قطعه مانند مقاومت به خوردگی، زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری مورد نیاز است که در راستای رفع این نیاز، پژوهش‌های گسترده‌ای انجام شده و همچنان در برخی از شاخه‌ها ادامه دارد [۲].

تاکنون روش‌های مختلفی برای بهبود خواص سطحی تیتانیم و تشکیل ترکیبات سرامیکی روی آن، به‌کار رفته است [۳]. عملیات سطحی انجام‌شده را می‌توان به چند دسته مختلف، شامل روش‌های مکانیکی (ماسه‌پاشی) [۴]، فیزیکی (رسوب فیزیکی بخار، پاشش پلاسما، کندوپاش) [۵ و ۶]، شیمیایی (غوطه‌وری در محلول قلیایی، رسوب شیمیایی بخار) [۷] و الکتروشیمیایی (اکسایش آندی) [۸] تقسیم‌بندی کرد. بیشتر روش‌های یادشده، مشکلاتی را به همراه دارند از قبیل: تحمیل دمای بالا به نمونه تیتانیمی و تغییر ناخواسته خواص آن، عدم تشکیل پوشش یکنواخت، دشواری کنترل فرایند، نیاز به فرایندهای تکمیلی پرهزینه و عدم ایجاد چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه [۹ و ۱۰]. در سال‌های اخیر، استفاده از روش نوین اکسایش الکترولیتی پلاسمایی^۱ (PEO) توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱۱].

² Anodizing¹ Plasma Electrolytic Oxidation

برای انجام پوشش‌دهی، الکترولیت در محفظه پلاستیکی آبگرد که به یک پمپ برقی و مبدل حرارتی متصل بود و به واسطه آن، دما کمتر از ۳۰ درجه سلسیوس نگه داشته می‌شد، جریان داشت. یک منبع تغذیه جریان مستقیم با توان ۳۰ کیلووات برای اعمال ولتاژ استفاده شد. یک استوانه از جنس فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ با دو دریچه برای جریان یافتن الکترولیت به‌عنوان کاتد و نمونه‌های تیتانیومی به‌عنوان آنود مورد استفاده قرار گرفت. فاصله آنود-کاتد و نسبت سطح آنود به کاتد به‌ترتیب ۷ و ۰/۴ سانتی‌متر انتخاب شد. طرح‌واره‌ای از تجهیزات فرایند PEO با جزئیات فنی آن در شکل ۱، ارائه شده است.



شکل ۱. طرح‌واره تجهیزات مورد استفاده در فرایند PEO

الکترولیت‌های فرایند PEO، از انحلال مقدار مشخصی نمک‌های مختلف شامل هیدروکسید پتاسیم، استات کلسیم و تری‌فسفات سدیم (ساخت شرکت زحل شیمی) در آب دی‌یونیزه، تهیه شدند. همچنین pH و هدایت الکتریکی هر محلول با استفاده از دستگاه Atron PET 103 اندازه‌گیری شد. باتوجه به این‌که به‌کارگیری محلول‌های مختلف منجر به تغییر pH و هدایت الکتریکی و به‌تبع آن رفتار و ولتاژ جرقه‌زنی می‌شود [۲۰]، استفاده از ولتاژ ثابت برای پوشش‌دهی به معنای ثابت نگه داشتن پارامتر ولتاژ نیست؛ درواقع، اعمال ولتاژ ثابت در محلول‌های مختلف، بسته به ولتاژ جرقه‌زنی هر محلول،

مطالعه اثر الکترولیت، به‌دلیل تأثیرگذاری بر بسیاری از پارامترهای آشکار و پنهان، مهم است. در این مقاله، سه نوع الکترولیت مختلف بر پایه هیدروکسید پتاسیم، استات کلسیم و تری‌فسفات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ پوشش‌دهی در هر الکترولیت (به مقدار مشخصی) بالاتر از ولتاژ شروع جرقه‌زنی انتخاب شد تا اثر الکترولیت از طریق تغییر ولتاژ جرقه‌زنی کاهش یابد که تاکنون در مقالات مرتبط دیده نشده است. همچنین، ساختار سطح و مقطع پوشش‌ها، آنالیز فازی، رفتار جریان و ولتاژ در طول فرایند PEO، همچنین سازوکار تشکیل پوشش به‌صورت مرحله‌ای برای پوشش منتخب، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و روش‌ها

در این تحقیق نمونه‌های تیتانیوم گرید ۲ به ابعاد $10 \times 10 \times 1$ میلی‌متر مکعب به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول ۱، ارائه شده است. نمونه‌های تیتانیومی با استفاده از کاغذ سنباده شماره P1200 ساخت شرکت Matador با ذرات ساینده کاربید سیلیسیم به قطر متوسط $15/3$ میکرومتر پرداخت شدند و در ادامه، به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی و چربی، با استون و آب مقطر شستشو و در پایان، با جریان هوای گرم خشک شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیوم گرید ۲

عنصر	مقدار (درصد وزنی)
کروم	۰/۰۱
منگنز	۰/۰۱
نیوبیم	۰/۰۱
سیلیسیم	۰/۰۱
مس	۰/۰۲
مولیبدن	۰/۰۳
وانادیم	۰/۰۵
قلع	۰/۰۵
آهن	۰/۰۵۵
تیتانیوم	۹۹/۸

طول فرایند PEO، قابل تخمین است [۲۱]. ویژگی‌های محلول‌ها و شیوه کدگذاری نمونه‌ها در جدول ۲، ارائه شده است.

پس از انجام پوشش‌دهی، هریک از نمونه‌ها با آب مقطر شستشو و با جریان هوای گرم خشک شد. سپس مورد ارزیابی‌های ساختاری قرار گرفت.

انرژی محرکه متفاوتی ایجاد می‌کند؛ به‌همین دلیل در این تحقیق، در راستای همسان‌سازی شرایط آزمایش، موارد زیر ثابت در نظر گرفته شد: نرخ افزایش ولتاژ تا رسیدن به ولتاژ پوشش‌دهی، اختلاف بین مقدار ولتاژ جرقه‌زنی و ولتاژ اعمالی (ΔV) و همچنین زمان پوشش‌دهی. مقادیر ولتاژ جرقه‌زنی برای هر محلول، کم‌وبیش از رفتار جریان نسبت به زمان در

جدول ۲. نظام کدگذاری نمونه‌ها و ویژگی‌های الکترولیت، ولتاژ و زمان فرایند PEO

شناسه نمونه	K	A	P
نوع نمک	هیدروکسید پتاسیم (KOH)	استات کلسیم (Ca(CH ₃ COO) ₂)	تری‌فسفات سدیم (Na ₃ PO ₄)
غلظت نمک (مول بر لیتر)	۰/۱	۰/۴	۰/۰۲۶
هدایت الکتریکی (میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر)	۲۶	۱۴	۷/۹۵
pH	۱۳/۷	۱۰	۱۲
ولتاژ جرقه‌زنی (ولت)	۲۱۰	۲۳۰	۳۴۰
ولتاژ اعمالی (ولت)	۳۰۰	۳۲۰	۴۳۰
اختلاف ولتاژ (ولت)	۹۰	۹۰	۹۰
زمان (دقیقه)	۷	۷	۷

۲-۲- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

آنالیز فازی پوشش‌ها به‌وسیله دستگاه طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس با منبع تشعشع (λ برابر با ۱/۵۴۱۸۷۴ آنگستروم) Cu-K α به همراه تجهیزات جانبی EQuniox 3000 (INEL, France) انجام شد و الگوهای پراش به‌دست آمده با استفاده از نرم‌افزار PANalytical X'Pert HighScore plus تحلیل شد. ارزیابی ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM, TESCAN Czech Mira3, Republic (Oxford instruments) EDS^۱ انجام شد. همچنین، تصاویر FESEM^۲ از سطح و مقطع پوشش‌ها با استفاده از نرم‌افزار ImageJ از نظر چگالی و قطر متوسط حفره‌ها بررسی شد. برای محاسبه چگالی حفره‌ها، تعداد آن‌ها در سطح شمارش شد و با واحد تعداد بر میکرومتر مربع گزارش شد. همچنین، قطر متوسط حفره‌ها اندازه‌گیری و مقدار متوسط آن برای هریک از نمونه‌ها ارائه شد.

۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌ها، در شکل ۲، ارائه شده است. ساختار متخلخل که مشخصه PEO است، شامل حفره‌هایی (مناطق سیاه‌رنگ) در زمینه‌ای روشن است که کم‌وبیش در تمام پوشش‌ها دیده می‌شود. درواقع، به‌دنبال وقوع تخلیه هنگام پوشش‌دهی، حفره‌ها به‌وجود می‌آیند. پوشش K در مقیاس میکروسکوپی، ساختار غیریکنواختی را شامل حفره‌هایی با ابعاد مختلف در مواضع مشخصی از سطح نشان می‌دهد (شکل ۲(الف)). مشاهدات ظاهری حین انجام پوشش‌دهی نیز، تشکیل گروهی از جرقه‌های موضعی پایدار را تأیید کرد که در طول فرایند به‌صورت جمعی روی سطح حرکت می‌کنند.

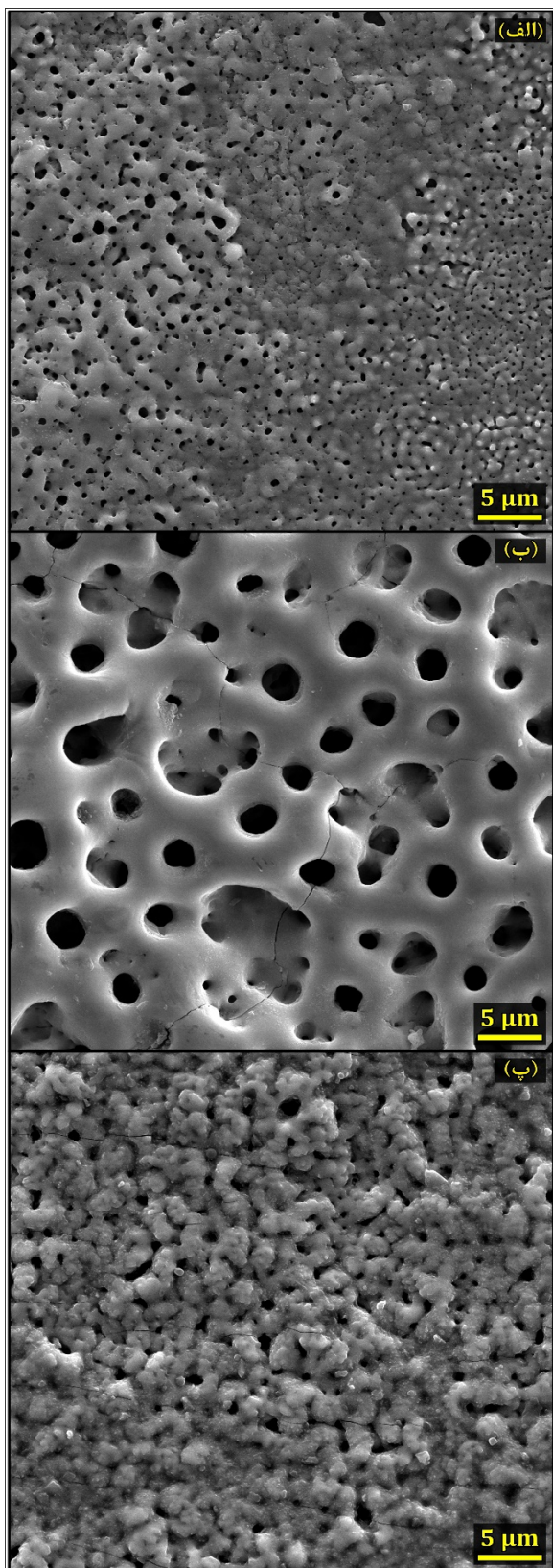
باتوجه به شکل ۲(ب)، بیشتر حفرات در پوشش A به شکل دایره‌های یکنواخت‌اند؛ در حالی‌که پوشش P، شامل حفره‌های غیریکنواخت با ابعاد مختلف است (شکل ۲(پ)).

هنگام پوشش‌دهی نمونه A، مات بودن الکترولیت، مانع

^۱ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy

به سرعت سرد می‌شود؛ از این رو، تشکیل ترک در سطح پوشش بسیار رایج است. چنین ترک‌هایی در نتایج پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۲۲].

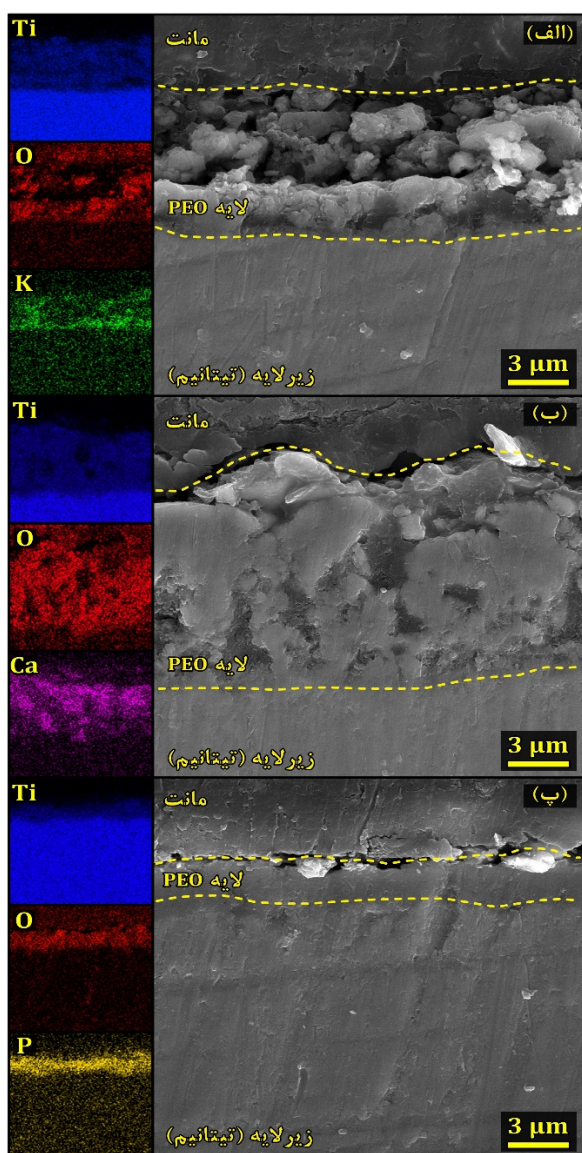


شکل ۲. تصاویر FESEM سطح، (الف) پوشش K، (ب) پوشش A و (پ) پوشش P

از مشاهده جرقه‌ها شد اما جرقه‌های بسیار ریز و فراگیر در سرتاسر نمونه P، قابل رؤیت بود که با پیشروی فرایند، بر شدت آن‌ها افزوده و از تعدادشان کاسته شد. چنین رفتاری همخوانی خوبی با یافته‌های دیگر دارد [۲۲]. نتایج آنالیز کمی حفره‌ها با استفاده از نرم‌افزار تصویری ImageJ در شکل ۳، نشان داده شده است که بر اساس آن، پوشش‌های P و K، تعداد حفره بیشتر و پوشش A، کمترین تعداد حفره را در واحد سطح دارد. از طرفی، میانگین قطر حفره‌ها در پوشش A، بیشترین و در پوشش K، کمترین مقدار است. از آنجایی که منشأ تشکیل حفره‌ها در سطح پوشش، وقوع جرقه و فوران آتش‌فشانی مذاب از کانال‌های تخلیه است، می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط پوشش‌دهی، تعداد زیادی جرقه نسبتاً ریز در سطح نمونه P تشکیل می‌شود. از طرفی، تعداد جرقه‌های به وجود آمده در پوشش K بسیار زیاد است و علی‌رغم وجود حفره‌های بزرگ در بخش‌هایی از سطح نمونه، قطر متوسط حفره، کمتر از نمونه‌های دیگر است. علت این امر، در تعداد حفره‌های بسیار ریز در نمونه نهفته است. همچنین، نمونه تیتانیومی در محلول پایه استات کلسیم (نمونه A)، تعداد محدودی جرقه‌های بزرگ را تجربه کرده است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌ها به شدت تحت تأثیر رفتار، تعداد و شدت جرقه‌ها در فرایند PEO قرار می‌گیرند که در این میان، الکترولیت مورد استفاده، نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. بر اساس یافته‌های ایکونوپیسو^۱ [۲۰]، عوامل مختلفی بر پدیده جرقه‌زنی، تعداد، شدت و نوع جرقه‌ها اثرگذار است؛ از جمله: زیرلایه مورد استفاده، ترکیب الکترولیت و هدایت الکتریکی آن. در واقع، هرچه هدایت الکتریکی الکترولیت بالاتر باشد، جرقه‌زنی در ولتاژ پایین‌تری آغاز می‌شود و در طول فرایند PEO ادامه می‌یابد. بر این اساس، ولتاژ جرقه‌زنی در نمونه K، از دیگر نمونه‌ها پایین‌تر است. به علاوه، ترک‌هایی در سطح نمونه‌های A و P دیده می‌شود که در شکل‌های ۲(ب) و ۲(پ)، با پیکان سفید مشخص شده‌اند. جرقه‌های به وجود آمده در فرایند PEO، موجب ذوب موضعی نمونه می‌شوند که در پی آن، مذاب از طریق کانال‌های تخلیه، فوران کرده و در مواجهه با الکترولیت،

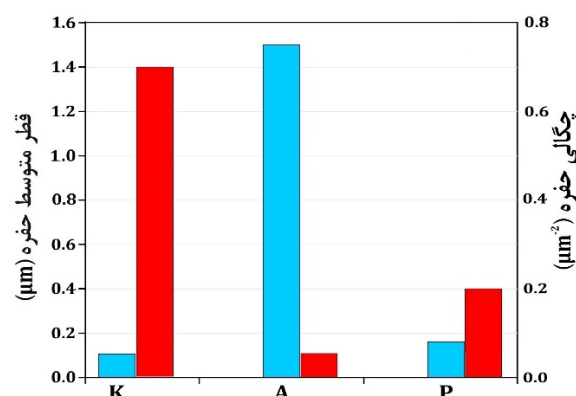
¹ Ikonopisov

است و تحت تأثیر رفتار آتش‌فشانی مذاب و انجماد آن در برخورد با الکترولیت سرد قرار می‌گیرد. توزیع عناصر در مقطع پوشش نیز تراکم بالاتر عنصر کلسیم را در بخش بیرونی پوشش تأیید می‌کند. محلول فسفاتی در نمونه P، منجر به تشکیل پوششی نازک و پیوسته می‌شود (شکل ۴پ)). به نظر می‌رسد پارامترهای PEO مورد استفاده برای نمونه P (شامل الکترولیت، ولتاژ و زمان فرایند)، نمونه را در حالت پایداری قرار داده که به موجب آن، پوششی همگن و یکنواخت به وجود می‌آید. گفتنی است که تغییر پارامترهای فرایند همانند ولتاژ در محلول فسفاتی مورد استفاده، می‌تواند منجر به وقوع تخلیه‌های الکتریکی نسبتاً شدید شود که غیریکنواختی، دگرگونی ساختاری و ویژگی‌های پوشش را به دنبال دارد [۲۶].



شکل ۴. تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه‌های (الف) پوشش K،

(ب) پوشش A و (پ) پوشش P همراه با نقشه توزیع عناصر



شکل ۳. نتایج آنالیز کمی حفره‌ها در سطح نمونه‌های K، A و P، چگالی حفره (قرمز) و قطر متوسط حفره (آبی)

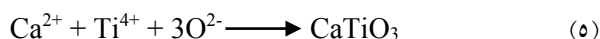
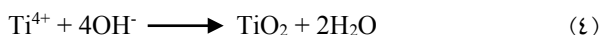
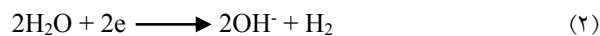
تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌های یادشده همراه با نقشه توزیع عناصر (با استفاده از EDS) و نیز مقدار ضخامت پوشش‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

در همخوانی با یافته‌های پیشین از سطح نمونه‌ها و همچنین مشاهده جرقه‌ها حین پوشش‌دهی، پوشش K، ضخامت و پیوستگی ساختاری کمی دارد (شکل ۴الف)). بر اساس نتایج تحقیقات یروخین^۱ درباره رفتار الکترولیت‌های مختلف [۲۳]، محلول KOH باعث انحلال سریع فلز می‌شود و در نتیجه، انتظار نمی‌رود لایه‌ای ضخیم و یکنواخت تشکیل شود. متیس^۲ [۲۴] نیز در یافته‌های خود، به دشواری‌های تشکیل پوشش یکپارچه با استفاده از این نوع محلول اشاره کرد. در مقابل، همان‌طور که در شکل ۴(ب) دیده می‌شود، مقطع پوشش A، از دو لایه کم‌وبیش مجزا، شامل لایه‌ای با تراکم بالاتر نزدیک به زیرلایه و لایه‌ای متخلخل در بخش بیرونی پوشش، تشکیل شده است و ضخامت بیشتری نسبت به نمونه K دارد (شکل ۵). حسین و همکارانش [۲۵]، در تلاشی برای تشکیل پوشش PEO روی منیزیم دریافتند که مقطع پوشش به دست آمده از دو بخش فرعی، شامل یک لایه درونی چگال و یک لایه بیرونی متخلخل به وجود آمده است. بر اساس یافته‌های این پژوهشگران، بخش داخلی پوشش، بیشتر در اثر نفوذ یون‌های اکسیژن و تشکیل اکسید با یون‌های تیتانیم به وجود می‌آید و رشد لایه به داخل را تحت تأثیر قرار می‌دهد، حال آنکه، بخش بیرونی پوشش شامل تخلخل‌های قابل توجه

^۱ Yerokhin

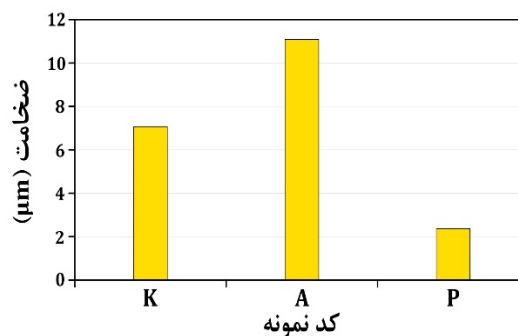
^۲ Mathis

(تیتانیم) حرکت کرده و در ساختار پوشش مشارکت کنند؛ حتی با دیگر اجزای موجود، ترکیبات پیچیده را تشکیل دهند [۲۹ و ۳۰].



گفتنی است که شرایط تشکیل فازهای آاناتاز و روتایل، متفاوت است. روتایل، از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است و در دمای بالا تشکیل می شود؛ درحالی که آاناتاز، فاز نیمه پایداری است که نیروی محرکه کمی برای تشکیل نیاز دارد [۳۱]. باتوجه به وجود حفره های بزرگ در سطح پوشش A، می توان نتیجه گرفت که جرقه های پراثری که حین فرایند PEO تشکیل می شوند، انرژی حرارتی زیادی ایجاد می کنند (شکل ۲(ب)). تشکیل جرقه های پراثری می تواند به دلیل هدایت الکتریکی بالای محلول استاتی باشد. از طرفی، باتوجه به این که لایه سرامیکی انتقال حرارت کمی دارد، حرارت ایجاد شده به واسطه وقوع جرقه ها در پوشش A نمی تواند به راحتی از لایه ضخیم PEO عبور کرده و منتقل شود [۳۲] (شکل ۴(ب))؛ در نتیجه، شرایط برای تشکیل فاز روتایل مساعد می شود که با نتایج XRD^۲ (شکل ۶(الف)) این نمونه، تطابق خوبی دارد.

همان گونه که تصاویر FESEM از سطح و مقطع پوشش P نشان داده شد (شکل ۲(پ) و ۴(پ))، جرقه های تشکیل شده، کوچک اند و انرژی حرارتی کمی ایجاد می کنند. به علاوه، ضخامت کم پوشش، امکان انتقال حرارت سریع تر از زیر لایه و الکترولیت را فراهم می کند [۲۶ و ۳۲]. در چنین شرایطی که پوشش به سرعت سرد می شود، احتمال تشکیل فاز نیمه پایدار آاناتاز افزایش می یابد که با نتایج XRD نمونه P تطابق خوبی دارد (شکل ۶(ب)). همچنین، حضور عنصر فسفر در ساختار TiO_2 ، استحاله تبدیل آاناتاز به روتایل را به تعویق می اندازد [۳۱].



شکل ۵. ضخامت پوشش های K، A و P

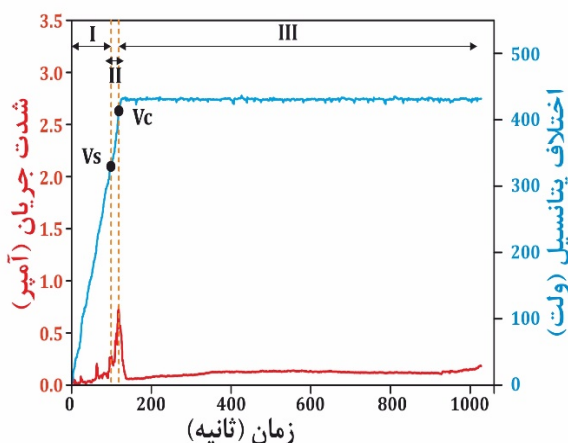
با توجه به این که نمونه K از دیدگاه ساختار و پیوستگی، نمی تواند نیازمندی های یک پوشش مناسب را تأمین کند، ساختار فازی دو پوشش دیگر (نمونه های A و P) به وسیله پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶، ارائه شده است.

بر اساس این نتایج، حضور چندریختی های روتایل و آاناتاز دی اکسید تیتانیم تأیید شد که هریک، ویژگی ها و کاربردهای خاص خود را دارد [۲۷]. وجود یون های Ti^{2+} (زیر لایه)، OH^- و O^{2-} (الکترولیت) مطابق با واکنش های ۱ تا ۴، منجر به تشکیل فازهای بلورین و یا آمورف دی اکسید تیتانیم می شود. همان طور که در شکل ۶(الف) مشاهده می شود، در پوشش A، علاوه بر روتایل، شرایط برای تشکیل فاز بلورین تیتانات کلسیم (CaTiO_3) نیز فراهم شده است. در استفاده از محلول پایه استاتی، علاوه بر Ti^{4+} (زیر لایه)، Ca^{2+} نیز امکان تشکیل دارد که در طول فرایند PEO، می تواند با کاتیون ها و آنیون های موجود طبق واکنش ۵، ترکیب مورد نظر را تشکیل دهد؛ هر چند با استفاده از محلول فسفاتی، هیچ نوع فاز بلوری ناخواسته ای در الکترولیت که شامل فسفر یا عناصر دیگر باشند، مشاهده نشد (شکل ۶(ب)). همچنین، احتمال مشارکت عنصر فسفر در تشکیل فاز آمورف وجود داشت که با نتایج به دست آمده توسط دیگر پژوهشگران تطابق خوبی دارد [۲۸]. در واقع، تشکیل جرقه در فرایند PEO، می تواند منجر به دی یونیزه شدن اجزای الکترولیت شود. بنابراین، احتمال تشکیل آنیون های HPO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، OH^- و O^{2-} در الکترولیت فسفاتی هنگام پوشش دهی وجود دارد. آنیون ها می توانند از طریق نفوذ، همرفتی و مهاجرت الکتریکی، به سمت آند

^۲ X-Ray Diffraction

^۱ Polymorph

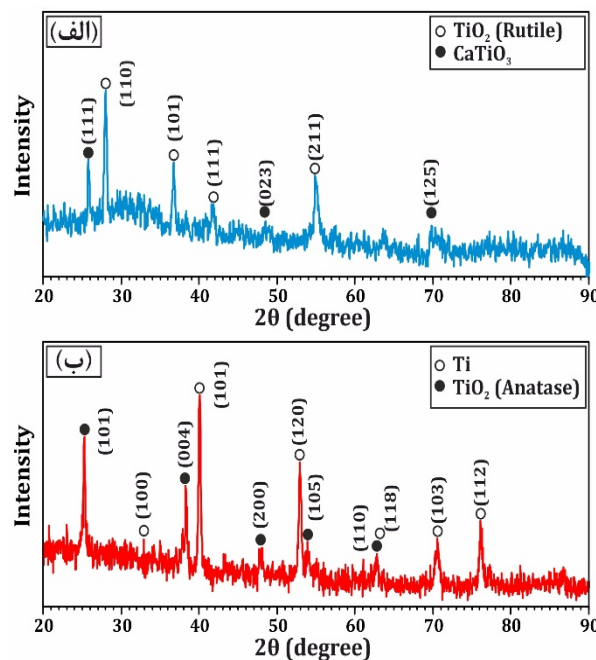
می‌شود. ولتاژ جرقه‌زنی که به عواملی مانند هدایت الکتریکی و pH محلول وابسته است، نقشی کلیدی را در فرایند PEO ایفا می‌کند [۲۰، ۲۱ و ۳۳]. در ادامه، با گذشت زمان و افزایش اختلاف پتانسیل، بار دیگر پیکی در نمودار جریان آشکار می‌شود که این بار به وقوع ریزتخلیه‌ها مربوط است و ولتاژ اعمالی متناظر با این پیک، در فرایندهای ولتاژ ثابت، به‌عنوان ولتاژ پوشش‌دهی در نظر گرفته می‌شود (مرحله III). درواقع، با افزایش ولتاژ فراتر از ولتاژ جرقه‌زنی، نرخ اکسایش تیتانیم، افزایش می‌یابد و به‌تبع آن، ضخامت لایه اکسیدی در حال رشد، به‌تدریج افزایش می‌یابد. عبور جریان در این مرحله، به‌دلیل افزایش مقاومت الکتریکی لایه اکسیدی، منوط به وقوع تخلیه‌های بزرگ‌تر است [۱۳ و ۲۲]. جرقه‌های این منطقه که از سفید به زرد و نارنجی تغییر رنگ می‌دهند، قوی‌تر بوده و تعداد کمتری دارند. درواقع، میان تعداد تخلیه‌ها و شدت آن‌ها، تعادل ایجاد می‌شود [۱۳]. به‌دنبال اعمال ولتاژ پوشش‌دهی (۴۳۰ ولت برای نمونه P) در زمان‌های طولانی‌تر، فرایند PEO، با تشکیل تعداد محدودی جرقه‌های شدید، در حالتی نسبتاً پایدار، ادامه می‌یابد [۲۳].



شکل ۷. نمودار ترکیبی جریان-زمان و ولتاژ-زمان نمونه P

طرح‌واره‌ای از سازوکار تشکیل پوشش PEO به‌صورت گام‌به‌گام و نیز تصویر FESEM از سطح نمونه P در بزرگنمایی بالا، به‌ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده است.

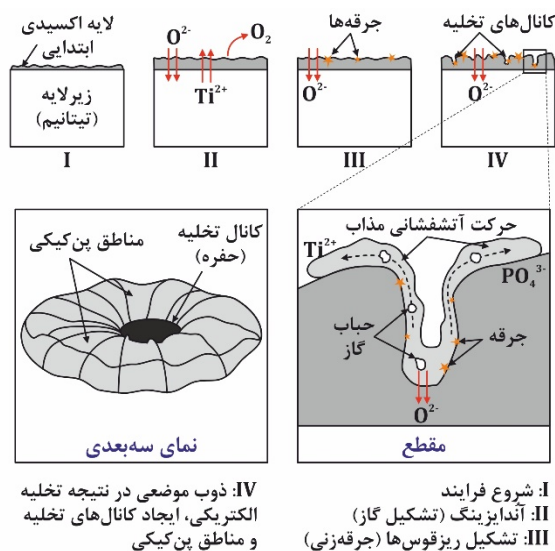
همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، سطح تیتانیم به‌سرعت با لایه پیوسته‌ای از دی‌اکسید تیتانیم آمورف پوشیده می‌شود. تشکیل چنین لایه‌ای بر اساس نسبت پیلینگ-بدورث



شکل ۶. الگوی XRD پوشش‌های (الف) A و (ب) P

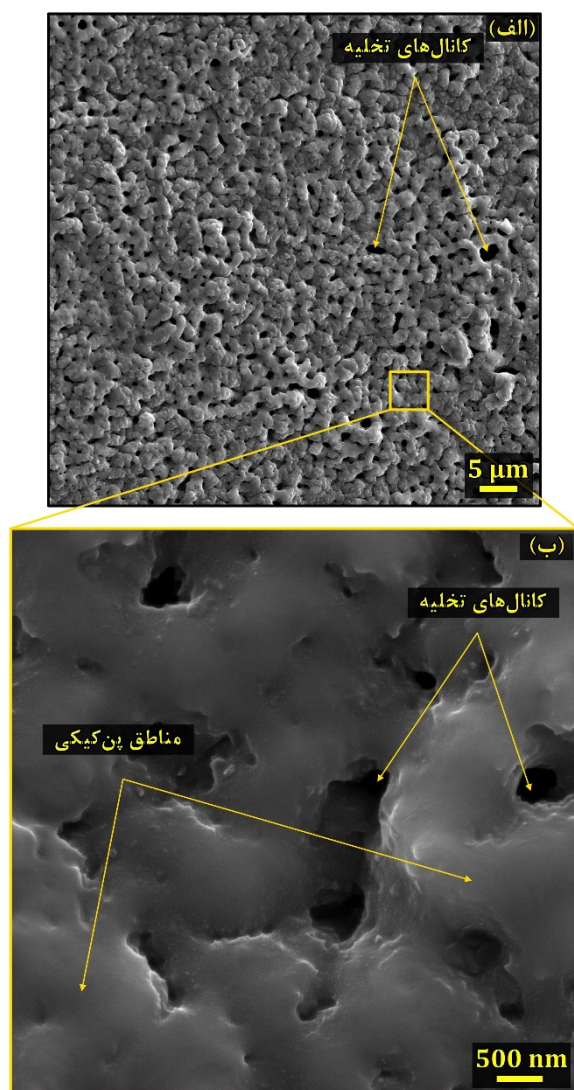
نظر به این‌که نمونه P، ویژگی‌های برجسته‌ای از نظر ریزساختار و فازهای مطلوب نشان داده بود، در ادامه، این نمونه برای بررسی رفتار جرقه‌ها و سازوکار تشکیل پوشش حین فرایند PEO، مورد مطالعه قرار گرفت.

نمودار رفتار ترکیبی جریان-زمان و ولتاژ-زمان نمونه P در طول فرایند PEO، در شکل ۷، ارائه شده است. باتوجه به نمودار شکل ۷، سه مرحله اصلی در سازوکار فرایند PEO قابل تشخیص است که با تحلیل یروخین [۲۳] مطابقت دارد. در آغاز، افزایش ولتاژ منجر به بالا رفتن تدریجی جریان می‌شود. در این حالت، در اختلاف پتانسیل مشخصی که همان پتانسیل خوردگی تیتانیم است، لایه رویین تشکیل‌شده شروع به انحلال می‌کند. با افزایش اختلاف پتانسیل، رویین شدن مجدد رخ می‌دهد و یک لایه اکسیدی متخلخل، روی سطح را می‌پوشاند که درواقع یادآور فرایند آندش معمولی است و یک پیک مشخصه در نمودار جریان شکل ۶ دارد (مرحله I). مرحله دوم با یک پیک کوچک در نمودار جریان شروع می‌شود که با جرقه‌های ریز سفیدرنگی در سرتاسر نمونه همراه است (مرحله II). جرقه‌های به‌وجود آمده، طول عمر کوتاهی دارند و در ادامه، منجر به کاهش جریان می‌شوند [۱۳]. اختلاف پتانسیلی که در اثر اعمال آن، جرقه‌زنی رخ داده است، به نام ولتاژ جرقه‌زنی (۳۴۰ ولت در این مطالعه) شناخته



شکل ۸. طرحواره ای از سازوکار تشکیل پوشش های متخلخل PEO

حاوی TiO_2 [۲۱]



شکل ۹. تصاویر FESEM نمونه P شامل کانال های تخلیه و مناطق

پن کیکی در بزرگنمایی (الف) ۳۰۰۰ برابر و (ب) ۳۳۰۰۰ برابر

(۱/۷۳) برای اکسید تیتانیم)، قابل پیش بینی است (مرحله یک). در مرحله بعدی، مطابق با آنچه در فرایند آندش رخ می دهد، افزایش ولتاژ، منجر به ضخیم تر شدن پوشش می شود. این مرحله ممکن است با آزاد شدن گاز (حباب) همراه باشد (شکل ۸، مرحله دو) که در بزرگنمایی های بالا، به صورت تخلخل های ریز گرد در سطح پوشش دیده می شوند و از حفره های مربوط به کانال های تخلیه قابل تشخیص اند. افزایش ولتاژ به میزانی بالاتر از حد شکست دی الکتریک لایه TiO_2 ، به تشکیل جرقه ها روی سطح بیرونی پوشش منجر می شود (مرحله سه). در این مرحله، تعداد فراوانی جرقه های بسیار ریز با عمر کوتاه، به صورت فراگیر روی سطح به وجود می آیند. در ادامه، ضخامت لایه اکسیدی به صورت پیوسته افزایش می یابد؛ به همین دلیل، ادامه فرایند با تشکیل تخلیه های شدیدتر میسر می شود. در اثر تخلیه های قوی تر، انرژی حرارتی بالاتری به پوشش منتقل می شود که نه تنها می تواند موجب ذوب موضعی تیتانیم شود بلکه باعث یونیزه شدن اجزای الکترولیت شامل آب و تری فسفات سدیم می شود. یون های فسفات، هیدروکسیل و اکسیژن می توانند از طریق مهاجرت الکتریکی و سازوکارهای نفوذ، به سمت زیرلایه تیتانیمی منتقل شوند. TiO_2 حاوی فسفر از طریق کانال های تخلیه به سطح پوشش فوران می کند. چنین رفتار آتش فشانمانندی تحت تأثیر عواملی همچون پلاسمای موضعی، میدان الکتریکی، شدت و تعداد تخلیه ها و یون های در دسترس در کانال های تخلیه قرار می گیرد (مرحله چهارم). فوران مذاب در تماس با الکترولیت، به سرعت سرد شده و مناطق پن کیکی در دهانه کانال های تخلیه به وجود می آیند [۳۴] (شکل ۹). در نمونه فسفاتی مورد مطالعه این تحقیق، سرعت سرد شدن بالا و نیز حضور فسفر در ساختار دی اکسید تیتانیم [۲۶ و ۳۱]، تشکیل فاز بلوری آناز را ترغیب می کند. گفتنی است که با توجه به ضخامت کم پوشش و انتقال حرارت مناسب در طول فرایند PEO، امکان تشکیل مناطق تمرکز حرارت و به دنبال آن تشکیل فاز روتایل و یا وقوع استحاله فازی تبدیل آناز به روتایل وجود ندارد [۳۱] که تطابق خوبی با نتایج پراش اشعه ایکس نمونه دارد (شکل ۶). مناطق ذکر شده شامل حفره ها و مناطق پن کیکی در دهانه کانال های تخلیه، در شکل ۹ (تصویر FESEM نمونه P)، به خوبی قابل رؤیت است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر ترکیب الکترولیت بر ویژگی‌های جرقه، ریزساختار و ترکیب فازی پوشش‌های PEO روی سطح تیتانیوم، مورد بررسی قرار گرفت.

- تغییر ترکیب الکترولیت می‌تواند بر تعداد، اندازه و شدت جرقه‌ها و ولتاژ جرقه‌زنی تأثیرگذار باشد. نتایج این تحقیق نشان داد که کمترین و بیشترین ولتاژ جرقه‌زنی، به ترتیب مربوط به محلول پایه هیدروکسید پتاسیم و الکترولیت پایه فسفاتی است که باتوجه به هدایت الکتریکی محلول‌های مورد استفاده، به‌راستی منطقی است.

- نتایج FESEM از سطح و مقطع پوشش‌های PEO ایجادشده نشان داد که با استفاده از محلول پایه هیدروکسید پتاسیم، سطح و مقطع پوشش، غیریکنواخت است؛ درحالی‌که استفاده از استات کلسیم در محلول، منجر به تشکیل پوشش متخلخل با حفره‌های دایره‌ای یکنواخت و بزرگ می‌شود. در مقطع چنین پوششی، دو لایه مجزا قابل تشخیص است؛ لایه متخلخل بیرونی که بازتابی از فوران آتش‌فشانی مذاب و انجماد آن است و لایه متراکم درونی که بیشتر در اثر نفوذ اکسیژن تشکیل می‌شود. اگرچه، نمونه پوشش داده‌شده در الکترولیت فسفاتی، با اعمال ΔV یکسان، سطح مقطع یکنواختی را ارائه می‌دهد.

- آنتاز و روتایل، فازهای بلوری تشکیل‌شده حین فرایند PEO هستند که تحت تأثیر شدت جرقه‌ها و انرژی حرارتی به‌وجودآمده، سرعت انتقال حرارت و ضخامت پوشش قرار دارند. در پوشش فسفاتی، حضور فسفر از یک‌سو و ضخامت کم از سوی دیگر، شرایط را برای تشکیل آنتاز فراهم می‌کند؛ درحالی‌که در محلول استاتی نه‌تنها جرقه‌های پرنرژی، انرژی حرارتی قابل‌توجهی را به پوشش وارد می‌کنند، بلکه ضخامت بالای پوشش، مانع از انتقال حرارت شده و به تشکیل فاز روتایل منتهی می‌شود. به‌علاوه، حضور یون‌های کلسیم و شرایط دمایی به‌وجودآمده به‌واسطه تخلیه‌های پرنرژی، تشکیل فاز بلوری تیتانات کلسیم

را ممکن می‌کند.

- باتوجه به این‌که در کاربردهای مختلف، ویژگی‌های متفاوتی مطلوب است، اعلام الکترولیت بهینه به صورت کلی، امکان‌پذیر نیست. نمونه P، به‌دلیل دارا بودن فاز بلوری آنتاز که زیست‌سازگاری مناسبی دارد و نیز وجود حفره‌های ریز که می‌تواند رفتار سلولی را در تعامل با بدن انسان بهبود دهد، برای کاربردهای زیستی، مناسب‌تر خواهد بود.

۵- سپاسگزاری

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است.

مراجع

- Gosavi, S. S., Gosavi, S. Y., Alla, R., "Titanium: A miracle metal in dentistry", *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, Vol. 27, No. 1, (2013), 42-46. <https://www.biomaterials.org.in/tibao/index.php/tibao/article/view/239>
- Uporabo, B., "A review of the surface modifications of titanium alloys for biomedical applications", *Materiali in Tehnologije*, Vol. 51, (2017), 181-193. <https://doi.org/10.17222/mit.2015.348>
- Ghorbani, M., Afshar, A., Ehsani, N., Saeri, M., Sorrell, C., "Interface characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coat on ti-6al-4v", *International Journal of Engineering Transactions B*, Vol. 15, No. 2, (2002), 173-182. http://www.ije.ir/article_71359_7d6084c2529a48cd3153f53ea18b2d24.pdf
- Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M., Otsuka, Y., "Surface modifications and their effects on titanium dental implants", *BioMed Research International*, Vol. 2015, Article ID 791725, (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/791725>
- Podlesak, H., Pawlowski, L., Haese, R., Laureyns, J., Lampke, T., Bellayer, S., "Advanced microstructural study of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 19, (2010), 657-664. <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9471-6>
- Samiee, M., Seyedraoufi, Z. S., Eshraghi, M. J., "Investigation of properties of TiO₂/MgO dual layer thin film formed by magnetron sputtering on Mg alloy", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 9, (2020), 1-9. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.211991.1063>
- Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 47, No. 3-4, (2004), 49-121. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- Civantos, A., Martinez-Campos, E., Ramos, V., Elvira, C., Gallardo, A., Abarrategi, A., "Titanium coatings and surface modifications: Toward clinically useful bioactive implants", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, Vol. 3, No. 7, (2017) 1245-1261. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00604>
- Spriano, S., Yamaguchi, S., Baines, F., Ferraris, S., "A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria

- and *Bioinformatics*, Vol. 2, No. 6, (2012), 421. <https://doi.org/10.7763/IJBBB.2012.V2.146>
23. Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, No. 2-3, (1999), 73-93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
 24. Mathis, A., Rocca, E., Veys-Renaux, D., Tardelli, J., "Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential", *Electrochimica Acta*, Vol. 202, (2016), 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.027>
 25. Hussein, R., Nie, X., Northwood, D., "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", *Electrochimica Acta*, Vol. 112, (2013), 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137>
 26. Ahounbar, E., Mousavi Khoei, S. M., Urgen, M., Shokouhimehr, M., "Characteristics of the hierarchical porous TiO₂ layer synthesized on Ti via plasma electrolytic oxidation: Role of the applied voltage", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 6, (2021), 8279-8289. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.189>
 27. Mirjalili, F., Manafi, S., Farahbakhsh, I., "Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 3, No. 3, (2017), 38-47. <https://doi.org/10.30501/ACP.2017.90757>
 28. Khan, R. H., Yerokhin, A., Matthews, A., "Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation", *Philosophical Magazine*, Vol. 88, No. 6, (2008), 795-807. <https://doi.org/10.1080/14786430801968603>
 29. Zhang, W., Du, K., Yan, C., Wang, F., "Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 16, (2008), 5216-5223. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.047>
 30. Wang, Y., Zeng, L., Zhang, H., Xiang, J., Zhang, S., Chang, W., Zhang, R., Wang, Q., Sheng, Y., Zhao, Y., "Investigation of zinc and phosphorus elements incorporated into micro-arc oxidation coatings developed on Ti-6Al-4V alloys", *Materials*, Vol. 11, No. 3, (2018), 344. <https://doi.org/10.3390/ma11030344>
 31. Hanaor, D. A., Sorrell, C. C., "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, Vol. 46, No. 4, (2011), 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
 32. Chu, P. J., Yerokhin, A., Matthews, A., He, J., "Microstructural characterisation of porous TiO₂ ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation of Ti", *Advanced Ceramic Coatings and Materials for Extreme Environments III, Ceramic Engineering and Science Proceedings*, edited by Lin, H. T., Hwang, T., Kirihaara, S., Widjaja, S., Proceedings of 37th International Conference Expo on 'Advanced Ceramics and Composites', (2013), 117-127. <https://doi.org/10.1002/9781118807651.ch12>
 33. Venkateswarlu, K., Rameshbabu, N., Sreekanth, D., Sandhyarani, M., Bose, A., Muthupandi, V., Subramanian, S., "Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti", *Electrochimica Acta*, Vol. 105, (2013), 468-480. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.032>
 34. Erfanifar, E., Aliofkhaezai, M., Fakhr Nabavi, H., Sharifi, H., Sabour Rouhaghdam, A., "Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 185, (2017), 162-175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.019>
 - contamination", *Acta Biomaterialia*, Vol. 79, (2018), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.013>
 10. Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, No. 2-3, (2000), 195-206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00719-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00719-2)
 11. Salehi, D. D., Ehteshamzadeh, M., Asadi, Z. M., "Microstructure and corrosion performance of silica coatings on aluminum surface prepared by plasma electrolysis technique", *International Journal of Engineering*, Vol. 22, No. 3, (2009), 291-298. http://www.ije.ir/article_71804_cdf65ff844e087788b147388d569e144.pdf
 12. Baghdadabad, D. M., Baghdadabad, A. R. M., Khoei, S. M. M., "Characterization of bioactive ceramic coatings synthesized by plasma electrolyte oxidation on AZ31 magnesium alloy having different Na₂SiO₃. 9H₂O concentrations", *Materials Today Communications*, Vol. 25, (2020), 101642. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101642>
 13. Fattah-Alhosseini, A., Keshavarz, M. K., Molaei, M., Gashti, M. O., "Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 49, (2018), 4966-4979. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4824-8>
 14. Curran, J., "Plasma electrolytic oxidation for surface protection of aluminium, magnesium and titanium alloys", *Transactions of the IMF*, Vol. 89, No. 6, (2011), 295-297. <https://doi.org/10.1179/174591911X13188464808830>
 15. Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K. U., Zheludkevich, M. L., "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, (2016), 1165-1182. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>
 16. Sobolev, A., Kossenko, A., Borodianskiy, K., "Study of the effect of current pulse frequency on Ti-6Al-4V alloy coating formation by micro arc oxidation", *Materials*, Vol. 12, No. 23, (2019), 3983. <https://doi.org/10.3390/ma12233983>
 17. Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., Lampke, T., "Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications", *Coatings*, Vol. 10, No. 7, (2020), 628. <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>
 18. Simchen, F., Sieber, M., Lampke, T., "Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 315, (2017), 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.041>
 19. Blawert, C., Heitmann, V., Dietzel, W., Nykyforchyn, H., Klappkiv, M., "Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 21, (2007), 8709-8714. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.169>
 20. Ikonopisov, S., "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films", *Electrochimica Acta*, Vol. 22, No. 10, (1977), 1077-1082. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80042-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80042-X)
 21. Ahounbar, E., Khoei, S. M. M., Omidvar, H., "Characteristics of in-situ synthesized hydroxyapatite on TiO₂ ceramic via plasma electrolytic oxidation", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 3, (2019), 3118-3125. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.206>
 22. Venkateswarlu, K., Hari, J., Sreekanth, D., Sandhyarani, M., Bose, A., Rameshbabu, N., "Effect of micro arc oxidation treatment time on in-vitro corrosion characteristics of titania films on Cp Ti", *International Journal of Bioscience, Biochemistry*

سنتز هیدروترمال و کارایی شبه‌خازنی نانومیله‌های β -NiMoO₄مهدی کزازی^{۱*}، مینا عطایی^۲^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران^۲ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۰/۱۳

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۱۰

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن‌ها،

نیکل مولیبدات،

روش هیدروترمال،

نانومیل،

عملکرد الکتروشیمیایی

چکیده در این پژوهش، ماده فعال نانوساختار نیکل مولیبدات (NiMoO_4)، به‌طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش ساده هیدروترمال سنتز شد. مشخصه‌یابی ساختاری، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون‌قرمز (FTIR) و بررسی ریخت‌شناسی سطحی ماده حاصل به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. نتایج نشان داد که ماده الکترودی به‌دست‌آمده، ساختار نانومتری، ریخت‌شناسی میله‌ای‌شکل و ساختار بلوری فاز β دارد. بررسی‌های الکتروشیمیایی با استفاده از آزمون‌های ولتاژمتری چرخه‌ای در نرخ روبش‌های مختلف و شارژ-تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان‌های مختلف نشان داد که ماده فعال نیکل مولیبدات دارای ظرفیت ویژه بالای معادل ۷۳۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم و ابقای ظرفیت حدود ۶۳/۲ درصد با افزایش ده برابری چگالی جریان به ۱۰ آمپر بر گرم است. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن است که نانومیل‌های نیکل مولیبدات سنتز شده می‌توانند کاندیدای مناسبی برای ماده الکترودی ابرخازن‌هایی با کارایی بالا باشند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>URL: https://www.jamt.ir/article_126401.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 57-65

Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitive Performance of β -NiMoO₄ NanorodsMahdi Kazazi^{1*}, Mina Ataie²¹ Assistant Professor, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran² M. Sc., Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran

Paper History:

Received: 2020-12-05

Revised in revised form: 2021-01-02

Accepted: 2021-12-01

Keywords:

Supercapacitors,
Nickel Molybdate,
Hydrothermal Route,
Nanorods,
Electrochemical Performance

Abstract In this research, nanostructured nickel molybdate (NiMoO_4) active material was successfully synthesized by a simple hydrothermal route. Structural characterizations were performed using X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and surface morphology of the as-prepared material was obtained by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The results showed that the as-prepared electrode material has a nanometric and rod-shaped structure and their crystal structure was β -phase. Electrochemical evaluations using cyclic voltammetry at various potential scanning rates and galvanostatic charge-discharge at various current densities show that nickel molybdate active material has the high specific capacitance of 730 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹ and a capacity retention of about 63.2 % even with a 10-fold increase in current density to 10 A g⁻¹. The obtained results imply that

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، همدان، ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۸۳۵۳۵۶۱۱، دورنگار: -

پیام نگار: m_kazazi@malayeru.ac.irPlease cite this article as: Kazazi, M., Ataie, M., "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitive performance of β -NiMoO₄ nanorods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 57-65. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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

the as-synthesized NiMoO₄ nanorods could be a promising candidate as electrode material for high performance supercapacitors.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>

URL: https://www.jamt.ir/article_126401.html

۱- مقدمه

بررسی سامانه‌های جدید ذخیره‌کننده انرژی با کارایی بالا، هزینه پایین و دوستدار محیط‌زیست، با افزایش تقاضای شدیدی مواجه شده است که این به دلیل نیازهای جامعه مدرن و توسعه دستگاه‌های جدید مانند خودروهای الکتریکی و هیبریدی، لپ‌تاپ‌ها و غیره است [۱]. ابرخازن‌ها^۱ در مقایسه با دیگر دستگاه‌های ذخیره‌کننده انرژی، مانند باتری‌ها و پیل‌های سوختی^۲، به دلیل چگالی توان بالا، فرایند شارژ-تخلیه سریع، طول عمر بالا، دوستدار محیط‌زیست بودن و ایمنی، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲ و ۳]. ابرخازن‌ها که خازن‌های الکتروشیمیایی نیز نامیده می‌شوند، انرژی را می‌توانند به دو صورت در خود ذخیره کنند: (۱) با جذب یون‌های الکترولیت در سطح مواد فعال موجود در الکتروود (خازن‌های الکتروشیمیایی لایه دوگانه^۳) و (۲) انجام واکنش‌های اکسایش/کاهش سطحی بسیار سریع (شبه‌خازن‌های الکتروشیمیایی^۴) [۴ و ۵]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های فراوانی در زمینه توسعه مواد فعال ابرخازنی جدید که دارای چگالی توان و چگالی انرژی بیشتری باشند، انجام گرفته است. بر اساس یافته‌های محققان، عقیده بر این است که پیشرفت فناوری ابرخازن‌ها، در گروی توسعه مواد الکتروودی نانوساختار به جای مواد سنتی است [۱]. مواد فعال نانوساختار، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار بالا، سبب کاهش مسیر انتقال یون و الکترون و در نتیجه افزایش سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۶].

به خوبی پذیرفته شده است که شبه‌خازن‌ها، بار الکتریکی را در چند نانومتر اول سطح ماده فعال، ذخیره می‌کنند و بنابراین می‌توان گفت که توسعه مواد الکتروودی نانوساختار، هدف نسل بعدی ابرخازن‌ها با کارایی بالاست [۷ و ۸]. به بیان دقیق‌تر، در مواد فعال نانوساختار، به دلیل افزایش مساحت سطح به حجم ماده، استفاده الکتروشیمیایی کامل‌تری

از سطح ماده به عمل می‌آید که این نشان‌دهنده افزایش ظرفیت ویژه عملی آن است [۹-۱۱]؛ بنابراین، توسعه روش‌هایی که به صورت ساده و کم‌هزینه منجر به تولید مواد نانوساختار شوند، از درجه اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های متنوعی برای تولید مواد نانوساختار توسعه یافته‌اند که می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال^۵، رسوب بخار فیزیکی، رسوب بخار شیمیایی، روش پلاسمای RF، روش لیزر پالسی، روش سونوشیمیایی و روش احتراقی اشاره کرد. از بین این روش‌ها، سنتز تک‌مرحله‌ای هیدروترمال، به دلیل مزایای فراوان آن، شامل کنترل اندازه نانومتری مواد، کنترل ریخت‌شناسی دلخواه، توزیع یکنواخت اندازه و شکل ذرات، انجام فرایند در دمایی نسبتاً پایین‌تر، کاهش میزان کلوخه شدن ذرات و افزایش بلورینگی مواد، بسیار مورد توجه است. سنتز هیدروترمال به روشی اطلاق می‌شود که واکنش‌های شیمیایی مواد در محلولی انجام می‌شود که در یک محیط بسته و آب‌بند قرار دارد. بنابراین، با حرارت دادن این راکتور، فشار داخلی به شدت افزایش می‌یابد. در این روش، به دلیل شرایط مناسب جوانه‌زنی هموژن در فشار بالا و در همه نقاط محلول، تعداد بسیار زیادی جوانه در زمان کوتاه به وجود می‌آیند که این، سبب توزیع یکنواختی از ذرات بسیار کوچک در محصول می‌شود. باین وجود، روش هیدروترمال معایبی نیز دارد که می‌توان به موضوعاتی مانند نیاز به تجهیزات و اتوکلاو گران‌قیمت، عدم توانایی برای مشاهده و نظارت بر مرحله رشد بلورها و مشکلات اجرای روش به شکل صنعتی اشاره کرد.

اکسیدهای فلزات انتقالی، مانند NiO، Co₃O₄، MnO₂ و MoO₃، به عنوان مواد فعال خازنی با کارایی بالا شناخته شده‌اند [۱۲ و ۱۳]. ثابت شده است که اکسیدهای فلزات دوگانه، مانند NiCo₂O₄، دارای حالت‌های اکسیداسیون چندگانه‌ای هستند که می‌تواند سبب تقویت واکنش‌های الکتروشیمیایی و بهبود فرایند ذخیره‌سازی انرژی شود. در نتیجه می‌توان گفت که اکسیدهای فلزات چندگانه، دارای ظرفیت خازنی بالاتری نسبت به نوع ساده خود هستند [۱۴]. ترکیب‌های نیکل

¹ Supercapacitors

² Fuel Cells

³ Electrochemical Double-Layer Capacitors

⁴ Electrochemical Pseudocapacitors

⁵ Hydrothermal

هیدروترمال و سپس عملیات حرارتی تکلیس^۵، سنتز شد. همه مواد اولیه مورد استفاده در مرحله سنتز، از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۶ آلمان خریداری شدند. برای سنتز، ۲/۵ میلی مول Na_2MoO_4 در ۴۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر با کمک همزن مغناطیسی حل شد و درحالی که هم زدن ادامه داشت، ۲/۵ میلی مول $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، به این محلول اضافه شد تا همه مواد، به طور کامل در آب مقطر حل شوند. سپس، محلول حاصل، در اتوکلاو با غلاف^۷ PTFE ریخته شد و پس از بستن در آن، اتوکلاو در کوره با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره، اتوکلاو از کوره خارج شد و رسوب تشکیل شده در آن، به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شد و چندین بار با آب مقطر شستشو شد. رسوب حاصله ابتدا در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طول شب خشک شد و سپس در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد تا ماده نیکل مولیبدات مورد نظر حاصل شود.

۲-۲- مشخصه یابی مواد فعال

آنالیز فازی ماده نیکل مولیبدات سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (Unisant XMD-300) با منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ با نرخ روبش ۲/۴ درجه در دقیقه انجام شد. ساختار ماده حاصله با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Perkinelmer – FT-IR) در بازه فرکانس $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد مطالعه قرار گرفت. به علاوه، ریخت شناسی سطحی ماده فعال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، Mira3-XMU) بررسی شد. همچنین از آنالیز عنصری^۸ (EDS) نیز برای بررسی عناصر موجود در مواد فعال استفاده شد.

۲-۳- آماده سازی الکترودها و بررسی های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی رفتار ذخیره سازی انرژی در ماده فعال تهیه شده، الکترودهای دایره ای شکل به قطر ۱ سانتی متر از آن ساخته شدند. به این منظور، ۷۵ درصد وزنی از پودرهای سنتز

مولیبدات، به طور گسترده ای برای کاربرد در باتری های لیتیم یون، مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته اند. در پژوهشی، نانوسیم های نیکل مولیبدات، ظرفیت برگشت پذیر بسیار خوب ۵۲۰ میلی آمپر ساعت بر گرم را پس از ۲۰ چرخه ارائه دادند [۱۵]. نیکل مولیبدات، در مقایسه با دیگر مولیبدات های فلزی، دارای مزایای فراوانی از جمله پایداری شیمیایی، هزینه پایین و کارایی الکتروشیمیایی بالاست [۱۸-۱۶].

وان^۱ و همکاران [۱۹]، در پژوهشی موفق شدند نانومیله های نیکل مولیبدات را به روش میکروویو^۲ سنتز کنند. ماده فعال به دست آمده، کارایی شبه خازنی مناسبی با ظرفیت ویژه ۶۸۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم نشان داد. در پژوهش دیگری، لو^۳ و همکاران [۲۰]، توانستند نانومیله های نیکل مولیبدات را با استفاده از روش واکنش شیمیایی حالت جامد سنتز کنند که ظرفیت ویژه ۵۵۵ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم نشان داد. همچنین، فنگ^۴ و همکاران [۲۱]، در پژوهشی موفق شدند با استفاده از یک روش دومرحله ای نسبتاً پیچیده، نانوکامپوزیت نیکل مولیبدات/نانورقه های گرافن را به صورت لایه تهیه کنند که در مرحله اول، گرافن به روش رسوب بخار شیمیایی و در مرحله بعد، نانورقه های نیکل مولیبدات به روش هیدروترمال لایه نشانی شدند. الکترود به دست آمده، ظرفیت بسیار خوب ۱۹۱۳ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم تحویل داد. در این پژوهش، ماده فعال شبه خازنی نیکل مولیبدات بلوری (NiMoO_4) با استفاده از یک روش تک مرحله ای هیدروترمال، به آسانی تهیه شد. در ادامه، مشخصه یابی ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی ذخیره سازی انرژی در نانومیله های نیکل مولیبدات تهیه شده، به طور دقیق مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز نانومیله های نیکل مولیبدات

در این پژوهش، ماده فعال نیکل مولیبدات، به روش

^۵ Calcination

^۶ Merck

^۷ Polytetrafluoroethylene

^۸ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

^۱ Wan

^۲ Micriwave

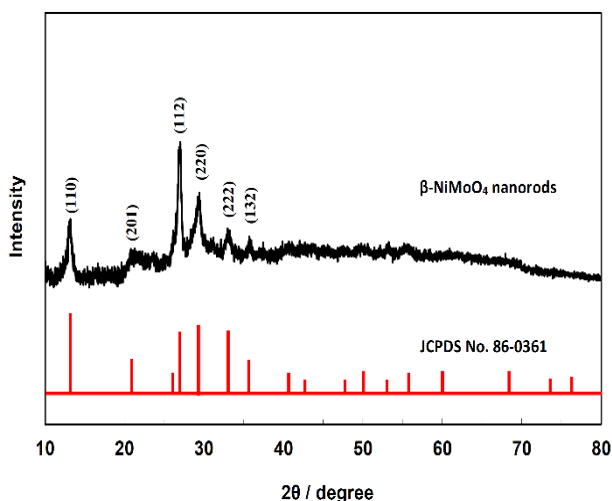
^۳ Lu

^۴ Feng

محصول به‌دست‌آمده، مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس ماده نیکل مولیبدات سنتز شده به روش هیدروترمال پس از عملیات حرارتی تکلیس، در شکل ۱، نشان داده شده است. همه پیک‌های قابل مشاهده می‌توانند به ساختار مونوکلینیک NiMoO_4 یا گروه فضایی $C2/m$ (شماره کارت ۸۶-۰۳۶۱) نسبت داده شوند. پیک‌های پهن به‌دست‌آمده، نشان‌دهنده بلورینگی نسبتاً ضعیف و اندازه کوچک بلورک‌های نانومیله‌های نیکل مولیبدات است. شایان ذکر است که پیک مشخصه (112) در 2θ درجه، پیک مرسوم $\beta\text{-NiMoO}_4$ است که نشان می‌دهد ماده فعال سنتز شده، در واقع فاز بتای نیکل مولیبدات است [۱۶ و ۲۳]. مورنو^۲ و همکاران [۲۳]، گزارش کرده‌اند که فاز بتای نیکل مولیبدات در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی مانند NiO ، دارای هدایت الکتریکی بسیار خوبی است. اندازه بلورک‌های نمونه فعال سنتز شده، با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد [۲۴]:

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{w \times \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن d ، میانگین اندازه بلورک‌هاست، λ طول موج $\text{Cu K}\alpha$ از اشعه ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است، θ ، زاویه پراش براگ و w ، پهنای پیک در نصف شدت پیک بر حسب رادیان است. طبق محاسبات، اندازه بلورک‌های نمونه نیکل مولیبدات تهیه شده، ۱۲/۳ نانومتر به‌دست آمد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نانومیله‌های نیکل مولیبدات

شده، ۱۵ درصد کربن استیلنی به‌عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به‌عنوان چسب^۱ مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrrolidone) پراکنده شدند. دوغاب حاصل، روی الکترودهای فویل نیکلی به قطر ۱۰ میلی‌متر پوشش داده شد. برای پوشش‌دهی مواد فعال روی سطح ورق نیکل، دوغاب حاصله به‌صورت قطره‌قطره و به‌آرامی روی سطح زیرلایه گذاشته می‌شد و پس از تبخیر حلال، قطره بعدی دوغاب ریخته می‌شد تا در نهایت به ضخامت مطلوب دست یافته شود. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. به‌منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکتروده، وزن هر الکتروده قبل و بعد از فرایند پوشش‌دهی، با دقت ۰/۱ میلی‌گرم، اندازه‌گیری شد. همه آزمون‌های الکتروشیمیایی در سلول سه الکترودی Swagelok انجام گرفت که در آن الکتروده تهیه شده؛ به‌عنوان الکتروده کار؛ دیسک فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L؛ به‌عنوان الکتروده شمارنده و الکتروده استاندارد Ag/AgCl ؛ به‌عنوان الکتروده مرجع؛ مورد استفاده قرار گرفتند. الکترولیت مورد استفاده در بررسی‌های الکتروشیمیایی، محلول آبی ۶ مولار KOH بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) در نرخ روبش ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و در بازه ۰ تا ۰/۶ ولت نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl و آزمون‌های شارژ-تخلیه در جریان‌های ثابت مختلف از ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم و در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت نسبت به Ag/AgCl انجام شدند. مقدار کمی ظرفیت ویژه (C_s) برای هر الکتروده با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲]:

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

که در آن I ، جریان ثابت به آمپر، Δt ، زمان تخلیه به ثانیه، ΔV ، پتانسیل تخلیه به ولت و m ، جرم ماده فعال به گرم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی ماده فعال نیکل مولیبدات

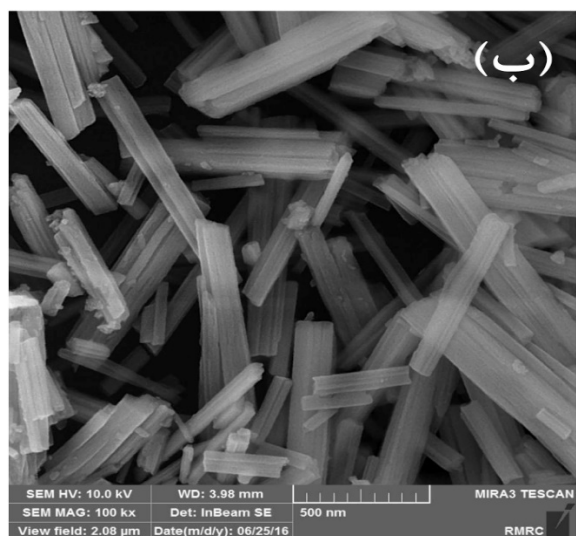
پراش اشعه ایکس، به‌منظور بررسی ساختار فازی

² Moreno

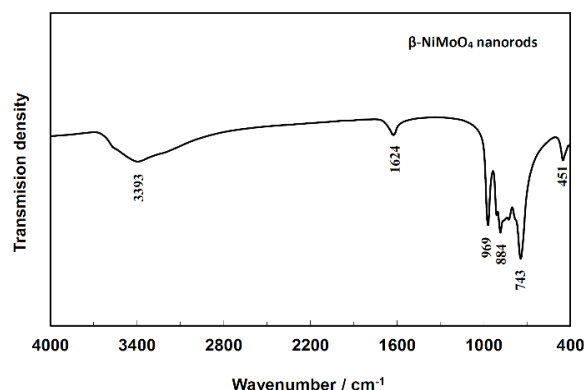
¹ Binder

در واکنش اکسایش-کاهش است. ایجاد ساختارهای نانومتری، منجر به کاهش مسیر نفوذ یون و الکترون و در نتیجه، استفاده بهتر از ماده فعال در واکنش ذخیره‌سازی بار الکتریکی می‌شود که این خود، سبب افزایش ظرفیت ویژه و بهبود نرخ جریان‌دهی ماده فعال خواهد شد. بر اساس تصاویر به‌دست‌آمده از FESEM، قطر نانومیل‌ها حدوداً در محدوده ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر قرار دارد.

شکل ۳(ج)، آنالیز عنصری نانومیل‌های نیکل مولیبدات را نشان می‌دهد که می‌تواند نمایانگر حضور نیکل و درصد آن در ساختار ماده سنتز شده باشد. همان‌گونه که در آنالیز عنصری ماده سنتز شده مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود به Mo، Ni و O مربوط هستند که نشان می‌دهد ماده تهیه‌شده، عمدتاً از این عناصر تشکیل شده است و ناخالصی قابل‌توجهی به چشم نمی‌خورد. نسبت مولی نیکل به مولیبدن، تقریباً برابر است که مطابق با نسبت استوکیومتری آن در ترکیب NiMoO_4 است.



برای بررسی دقیق‌تر و حصول اطمینان از سنتز نیکل مولیبدات با فاز بتا، از طیف FTIR^1 استفاده شد. شکل ۲، طیف FTIR ماده سنتز شده را پس از عملیات حرارتی تکلیس در 400°C درجه سلسیوس نشان می‌دهد. نوارهای موجود در حدود 969 cm^{-1} و 884 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه Mo-O هستند. همچنین، ارتعاش‌های پیچشی گروه Mo-O-Mo را می‌توان در حدود 451 cm^{-1} مشاهده کرد. نوار تشکیل‌شده در حدود 743 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش Mo-O-Ni است. در نهایت، نوارهای تشکیل‌شده در حدود 3393 cm^{-1} و 1624 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه O-H هستند. لازم به ذکر است که نوارهای تشکیل‌شده در این زوایا نشان‌دهنده تشکیل فاز بتای NiMoO_4 است [۲۳].



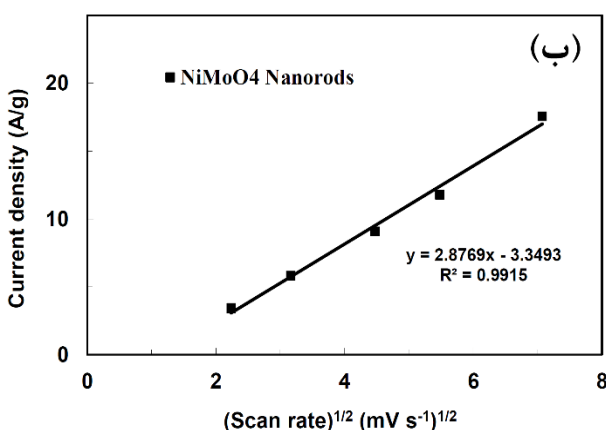
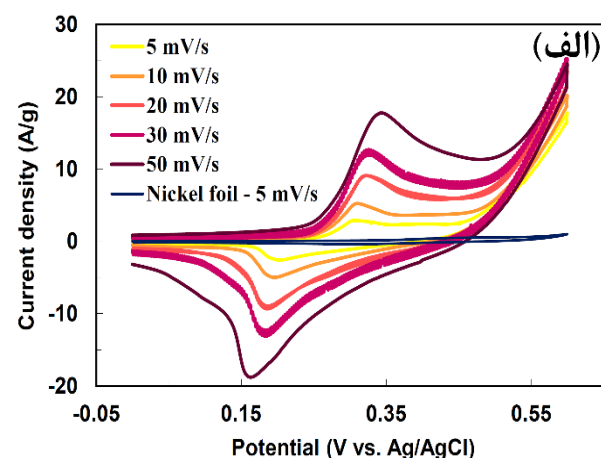
شکل ۲. طیف FTIR نانومیل‌های نیکل مولیبدات

ریخت‌شناسی نانوپودر تهیه‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به‌دست آمد و تصاویر حاصل در شکل ۳ (الف و ب) با بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده‌اند. تصاویر FESEM^2 نشان می‌دهند که ریخت‌شناسی نمونه تهیه‌شده به‌صورت نانومیل است. همچنین، مشاهده می‌شود که به‌دلیل شکل تیغه‌ای‌مانند ماده تهیه‌شده، ذرات کلوخه شده‌اند که این می‌تواند به‌دلیل مساحت ویژه بالا در این ذرات باشد. یکی از مشکلات مواد فعال اکسیدی، استفاده کم الکتروشیمیایی از آن‌هاست که این امر منجر به کاهش ظرفیت عملی نسبت به ظرفیت نظری آن‌ها می‌شود. علت چنین بهره الکتروشیمیایی پایینی مربوط به عدم نفوذ الکترون‌ها به داخل ماده فعال و در نتیجه، عدم شرکت بخش عمده‌ای از مواد فعال

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

² Field Emission Scanning Electron Microscopy

الکترودهای تهیه‌شده، فعالیت الکتروشیمیایی بالایی از خود بروز نمی‌دهد.

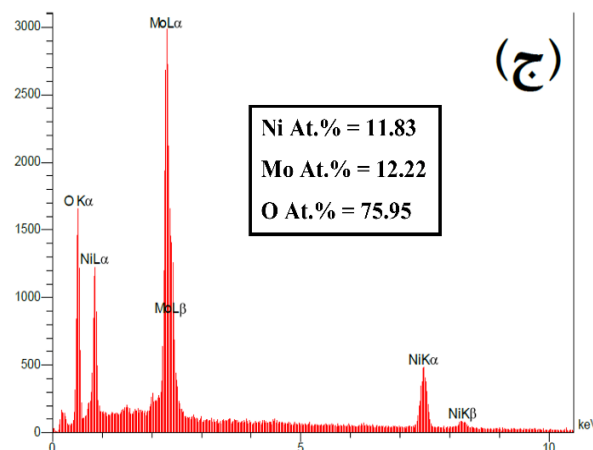


شکل ۳. الف) منحنی‌های CV نانومیله‌های نیکل مولیبدات در

نرخ‌های روبش پتانسیل مختلف و (ب) رابطه چگالی جریان پیک آندی نسبت به جذر نرخ روبش پتانسیل

به‌منظور آنالیز اصول واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسایش-کاهش نانومیله‌های نیکل مولیبدات، رابطه بین چگالی جریان پیک آندی (I_p) و نرخ روبش پتانسیل، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳(ب) مشخص می‌کند که چگالی جریان پیک آندی، یک رابطه خطی با جذر نرخ روبش پتانسیل دارد که نشان‌دهنده طبیعت تحت کنترل نفوذ واکنش‌های اکسایش-کاهش در الکترودهای تهیه‌شده است [۲۸]. بر اساس گزارش پیشین ما [۲۹]، در چنین موردی، نرخ نفوذ یون‌های الکترولیت به داخل ساختار الکتروده می‌تواند از شیب منحنی $I_p - \nu^{1/2}$ و بر اساس رابطه Randles-Sevcik به دست آید:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times \sqrt{D} \times C_0 \times \sqrt{\nu} \quad (3)$$

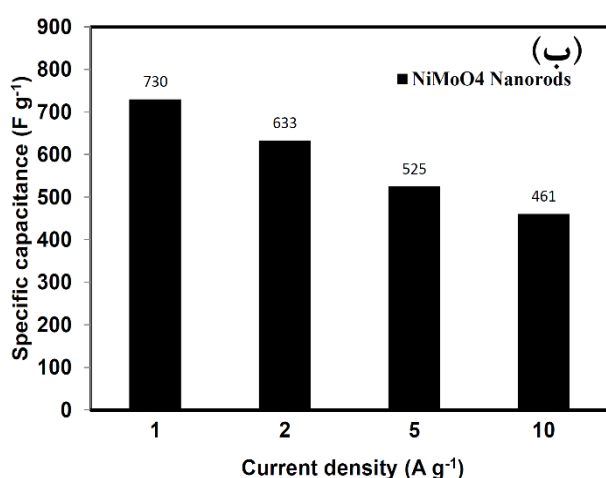
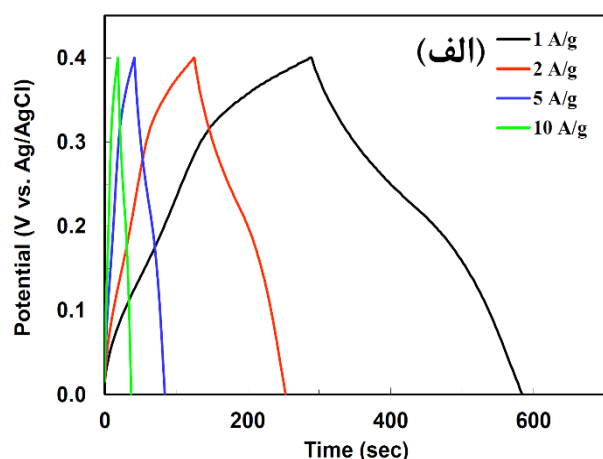


شکل ۳. الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و (ج) آنالیز عنصری نانومیله‌های نیکل مولیبدات

۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانومیله‌های نیکل مولیبدات

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی و تعیین سازوکار ذخیره‌سازی بار الکتریکی در نانومیله‌های نیکل مولیبدات سنتز شده، آزمون ولتامتری چرخه‌ای^۱ (CV) در سلول استاندارد سه الکترودی حاوی محلول الکترولیت ۶ مولار KOH بر روی الکترودهای تهیه‌شده از ماده فعال انجام شد. شکل ۳(الف)، منحنی‌های CV به‌دست‌آمده را در نرخ روبش پتانسیل ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر منحنی CV دارای دو پیک اکسایش و کاهش است که نشان‌دهنده مشخصه شبه‌خازنی ماده الکترودی تهیه‌شده است [۲۵]. چنین پیک‌های اکسایش-کاهش قوی، به واکنش فارادیک برگشت‌پذیر تبدیل Ni(II)/Ni(III) نسبت داده می‌شوند [۲۶ و ۲۷]. همچنین، مشاهده می‌شود هنگامی که نرخ روبش پتانسیل از ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش می‌یابد، پتانسیل پیک آندی به مقدار بسیار اندکی از ۰/۳۳ به ۰/۳۵ ولت افزایش می‌یابد. افزایش جزئی در پتانسیل پیک آندی منحنی‌های CV، با وجود ۱۰ برابر شدن نرخ روبش پتانسیل، نشان‌دهنده برگشت‌پذیری و سینتیک خوب و کم بودن پلاریزاسیون الکترودهاست. برای مقایسه بهتر، منحنی ولتامتری سیکلی فویل نیکل بدون پوشش ماده فعال نیکل مولیبدات نیز در شکل ۳(الف) در نرخ ۵ میلی‌ولت بر ثانیه آورده شده است. به‌خوبی مشاهده می‌شود که فویل نیکل در مقایسه با

^۱ Cyclic Voltammetry



شکل ۵. (الف) منحنی های شارژ-تخلیه نانومیله های نیکل مولیبدات در چگالی جریان های مختلف و (ب) ظرفیت ویژه الکتروکاتود نیکل مولیبدات در چگالی جریان های مختلف

باتوجه به این که طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، روشی قوی برای تجزیه و تحلیل مقاومت انتقال بار و رفتار نفوذی الکترودهای ذخیره کننده انرژی محسوب می شود، این آزمون بر روی الکتروکاتود نیکل مولیبدات تهیه شده انجام شد. شکل ۶، منحنی نایکوئیست طیف امپدانس ac را برای این الکتروکاتود نشان می دهد. همان طور که به خوبی مشاهده می شود، منحنی از یک شبه نیم دایره در بازه بسامدهای بالا و یک خط مستقیم در بازه بسامدهای پایین تشکیل شده است که به ترتیب، نشان دهنده مقاومت انتقال بار واکنش های الکتروشیمیایی فارادیک (R_{ct}) و مقاومت نفوذی واریورگ (R_{diff}) هستند. به علاوه، محل تقاطع منحنی روی محور حقیقی امپدانس، بیانگر ترکیبی از مقاومت ذاتی ماده فعال الکتروکاتود، مقاومت الکترولیت و مقاومت تماسی بین الکتروکاتود و الکترولیت (R_s) است. طیف نایکوئیست به دست آمده، با استفاده از مدار معادل

که در آن n تعداد الکترون مبادله شده به ازای هر مولکول ماده فعال، A ، مساحت سطح در معرض الکتروکاتود و C_0 ، غلظت الکترولیت است. بر اساس رابطه (۳) و باتوجه به شیب خط برازش شده در شکل ۴(ب)، نرخ نفوذ یون های الکترولیت به داخل بدنه الکتروکاتود برابر $3/18 \times 10^{-12}$ سانتی مترمربع بر ثانیه محاسبه شد.

برای اندازه گیری ظرفیت ویژه الکتروکاتود نیکل مولیبدات تهیه شده، آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت نسبت به $Ag/AgCl$ انجام شد. منحنی های GCD^1 به دست آمده، در شکل ۵(الف) نشان داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود، رفتار شارژ و تخلیه الکتروکاتود، کاملاً مطابق با پیک های اکسایش و کاهش منحنی های CV است. منحنی ها دارای یک فلات ولتاژ^۲ پایا در مرحله شارژ و یک فلات ولتاژ پایا در مرحله تخلیه هستند که به ترتیب، متناسب با پیک های اکسایش و کاهش در منحنی های CV و نشان دهنده انجام واکنش های الکتروشیمیایی فارادیک هستند. ظرفیت های ویژه الکتروکاتود در نرخ جریان های مختلف با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شدند که نتایج به دست آمده، در شکل ۵(ب) نشان داده شده است. مشاهده می شود که الکتروکاتود نیکل مولیبدات با افزایش ۱۰ برابری جریان تخلیه (۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم)، حدود ۶۳/۲ درصد ظرفیت خود را حفظ کرده است که این، نشان دهنده نرخ جریان دهی بالای الکتروکاتود است. این ویژگی به دست آمده برای الکتروکاتود $NiMoO_4$ را می توان به اندازه نانومتری ذرات و هدایت الکتریکی خوب $\beta-NiMoO_4$ نسبت داد که مسیر انتقال یون های الکترولیت و بار الکتریکی را به سمت ماده فعال تسهیل کرده و به تسریع سینتیک واکنش های ذخیره سازی بار در ماده فعال و کاهش مقاومت داخلی الکتروکاتود منجر می شود [۳۰]. لازم به ذکر است که حفظ ظرفیت نسبی در چگالی جریان های بالا، یکی از عوامل کلیدی برای کاربردهای عملی الکترودهای ذخیره کننده انرژی محسوب می شود. ظرفیت های ویژه به دست آمده، ظرفیت های بالایی برای ابرخازن های اکسایشی-کاهشی هستند که می تواند به دلیل استفاده از ماده فعال با ظرفیت خوب و ساختار نانومتری و متخلخل آن ها باشد.

¹ Galvanostatic Charge-Discharge

² Voltage Plateau

شدند. بررسی ریخت شناسی، نشانگر ساختار نانومیله‌ای متخلخل ماده‌ای فعال با سطح ویژه بالا برای کاربرد الکتروشیمیایی بهینه بود. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان داد که NiMoO_4 سنتز شده، ماده الکترودی جالب توجهی برای ابرخازن‌هاست. ماده فعال به‌دست‌آمده، سینتیک و برگشت پذیری بسیار خوب، ظرفیت ویژه بالا و نرخ جریان‌دهی مناسبی را نشان داد. رفتار الکتروشیمیایی خوب نیکل مولبدات سنتز شده، به ابعاد نانومتری ذرات و هدایت الکتریکی خوب آن نسبت داده شد.

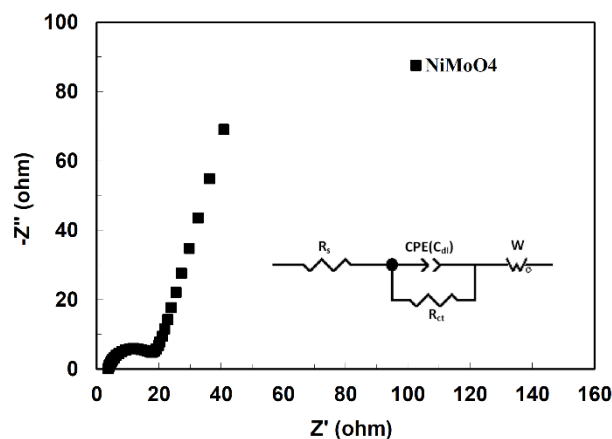
۵- سپاسگزاری

از گروه شیمی دانشگاه ملایر که در انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی همکاری بسیاری کردند، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

1. Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., Schalkwijk, W. V., "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Materials*, Vol. 4, (2005), 366-377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
2. Huang, Y., Liang, J., Chen, Y., "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors", *Small*, Vol. 8, (2012), 1805-1834. <https://doi.org/10.1002/sml.201102635>
3. Karami, R., Kazazi, M., "Synthesis, characterization and electrochemical performance of nanostructured cobalt oxide and nickel cobalt oxide active materials for supercapacitors", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, (2017), 61-68. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70372>
4. Liu, C., Li, F., Ma, L. P., Cheng, H. M., "Advanced materials for energy storage", *Advanced Materials*, Vol. 22, (2010), E28-E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
5. Choi, D., Blomgren, G. E., Kumta, P. N., "Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors", *Advanced Materials*, Vol. 18, (2006), 1178-1182. <https://doi.org/10.1002/adma.200502471>
6. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
7. Wang, J., Polleux, J., Lim, J., Dunn, B., "Pseudocapacitive contributions to electro-chemical energy storage in TiO_2 (anatase) nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, (2007), 14925-14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
8. Jia, H., Sun, T., Li, C., Ma, J., "Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin MnO_2 nanoflakes with enhanced supercapacitive performances", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, (2012), 2751-2756. <https://doi.org/10.1039/C1JM14732C>
9. Yuan, C., Yang, L., Hou, L., Shen, L., Zhang, X., Lou, X. W., "Growth of ultra thin mesoporous Co_3O_4 nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors", *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, (2012), 7883-7887. <https://doi.org/10.1039/C2EE21745G>
10. Liu, D., Wang, X., Wang, X., Tian, W., Liu, J., Zhi, C., He, D., Bando, Y., Golberg, D., "Ultrathin nanoporous Fe_3O_4 -carbon nanosheets with enhanced supercapacitor performance", *Journal*

نشان داده شده در حاشیه شکل ۶، شبیه‌سازی شد و مقادیر R_s و R_{ct} به ترتیب برابر با $3/7$ و $14/8$ اهم بر سانتی متر مربع به‌دست آمد. مقادیر پایین این دو مقاومت می‌تواند نشان‌دهنده هدایت الکتریکی خوب ماده فعال $\beta\text{-NiMoO}_4$ سنتز شده باشد.



شکل ۶. منحنی نایکوئیست الکتروکود نیکل مولبدات به همراه مدار معادل الکتروشیمیایی آن

الکتروکود تهیه شده در این پژوهش، در مقایسه با سایر الکتروکودهای خالص و کامپوزیتی نیکل مولبدات، ظرفیت ویژه و همچنین نرخ جریان‌دهی قابل قبولی را نشان داد. جدول ۱، خلاصه‌ای از نتایج سایر پژوهش‌های مربوط به الکتروکود خازنی نیکل مولبدات را در مقایسه با الکتروکود تهیه شده در این پژوهش نشان می‌دهد.

جدول ۱. مقایسه نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌ها

الکتروکود	ظرفیت در جریان 1 A g^{-1}	ابقای ظرفیت	مرجع
$\beta\text{-NiMoO}_4$	730 F g^{-1}	در $63/2 \%$ 10 A g^{-1}	این پژوهش
$\beta\text{-NiMoO}_4$	680 F g^{-1}	در $57/6 \%$ 10 A g^{-1}	[۱۹]
$\alpha\text{-NiMoO}_4$	555 F g^{-1}	—	[۲۰]
نانوکامپوزیت NiMoO_4 /گرافن	1913 F g^{-1}	در $54/8 \%$ 20 A g^{-1}	[۲۱]

۴- نتیجه گیری

نانومیله‌های $\beta\text{-NiMoO}_4$ با ریخت‌شناسی و توزیع اندازه یکنواخت با استفاده از روش ساده هیدروترمال سنتز

21. Feng, X., Ning, J., Wang, D., Zhang, J., Xia, M., Wang, Y., Hao, Y., "Heterostructure arrays of NiMoO₄ nanoflakes on N-doping of graphene for high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 816, (2020), 152625-152634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152625>
22. Tao, Y., Ruiyi, L., Tingting, Y., Zaijun, L., "Nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres with hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 152, (2015), 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.149>
23. Moreno, B., Chinarro, E., Colomer, M. T., Jurado, J. R., "Combustion synthesis and electrical behavior of nanometric β -NiMoO₄", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, (2010), 4251-4257. <https://doi.org/10.1021/jp907870a>
24. Chen, S., Xing, W., Duan, J., Hu, X., Qiao, S. Z., "Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 2941-2954. <https://doi.org/10.1039/C2TA00627H>
25. Jiang, H., Zhao, T., Li, C., Ma, J., "Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, (2011), 3818-3823. <https://doi.org/10.1039/C0JM03830J>
26. Guo, D., Zhang, P., Zhang, H., Yu, X., Zhu, J., Li, Q., Wang, T., "NiMoO₄ nanowires supported on Ni foam as novel advanced electrodes for supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 9024-9027. <https://doi.org/10.1039/C3TA11487B>
27. Liu, M. C., Kang, L., Kong, L. B., Lu, C., Ma, X. J., Li, X. M., Luo, Y. C., "Facile synthesis of NiMoO₄·xH₂O nanorods as a positive electrode material for supercapacitors", *RSC Advances*, Vol. 3, (2013), 6472-6478. <https://doi.org/10.1039/C3RA22993A>
28. Wu, M. S., Lyu, L. J., Syu, J. H., "Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 297, (2015), 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>
29. Kazazi, M., Faryabi, M., "Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: Towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 449, (2020), 227510. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227510>
30. Singh, A. K., Sarkar, D., Khan, G. G., Mandal, K., "Unique hydrogenated Ni/NiO core/shell 1D nano-heterostructures with superior electrochemical performance as supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 12759-12767. <https://doi.org/10.1039/C3TA12736B>
11. Zhang, G., Lou, X. W., "Controlled growth of NiCo₂O₄ nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors", *Scientific Reports*, Vol. 3, (2013), 1470-1475. <https://doi.org/10.1038/srep01470>
12. Kazazi, M., "Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO₂ electrode", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018), 10863-10870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.138>
13. Kazazi, M., Sedighi, A. R., Mokhtari, M. A., "Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co₃O₄ film on electrophoretically modified graphite electrodes with carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, Vol. 441, (2018), 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.054>
14. Fan, Y., Ma, W., Hea, J., Du, Y., "CoMoO₄ as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for the degradation of organic dyes", *RSC Advances*, Vol. 7, (2017), 36193-36200. <https://doi.org/10.1039/C7RA04761D>
15. Park, K. S., Seo, S. D., Shim, H. W., Kim, D. W., "Electrochemical performance of Ni_{1-x}Co_xMoO₄ (0 ≤ x ≤ 1) nanowire anodes for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letter*, Vol. 7, (2012), 35-41. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-35>
16. Xiao, W., Chen, J. S., Li, C. M., Xu, R., Lou, X. W., "Synthesis, characterization and lithium storage capability of AMoO₄ (A = Ni, Co) nanorods", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, (2010), 746-754. <https://doi.org/10.1021/cm9012014>
17. Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., "General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO₄·nH₂O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties", *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, (2008), 7813-7823. <https://doi.org/10.1021/ic8007975>
18. Senthilkumar, B., Sankar, K. V., Selvan, R. K., Danielle, M., Manickam, M., "Nano α -NiMoO₄ as a new electrode for electrochemical supercapacitors", *RSC Advances*, Vol. 3, (2013), 352-357. <https://doi.org/10.1039/C2RA22743F>
19. Wan, H., Jiang, J., Ji, X., Miao, L., Zhang, L., Xu, K., Chen, H., Ruan, Y., "Rapid microwave-assisted synthesis NiMoO₄·H₂O nanoclusters for supercapacitors", *Materials Letters*, Vol. 108, (2013), 164-167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.099>
20. Lu, X., Jia, W., Chai, H., Hu, J., Wang, S., Cao, Y., "Solid-state chemical fabrication of one-dimensional mesoporous β -nickel molybdate nanorods as remarkable electrode material for supercapacitors", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 534, (2019), 322-331. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.042>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی خواص الکتریکی و نوری CZTS با آلایندگی عناصر گروه پنجم جدول تناوبی: مطالعه ای بر پایه نظریه تابع چگالی

میلاد براتی^۱، نیما نوری^۲، نگین معنوی زاده^{۳*}^۱ دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، گروه مهندسی الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۲/۰۵

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۲۷

کلیدواژه‌ها:

CZTS

انرژی تشکیل،

چگالی حالات الکترون،

خواص نوری

چکیده ماده چهارگانه $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)، به دلیل برخورداری از عناصر سازنده غیرسمی و همچنین فراوانی آن‌ها روی زمین، در زمینه سلول‌های خورشیدی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در این مقاله، خواص نوری و الکتریکی ساختار خالص و آلایش شده CZTS با عناصر گروه پنجم جدول تناوبی به کمک نظریه تابع چگالی و تقریب GGA بررسی شد. مقایسه نمودارهای چگالی حالات الکترون‌ها و ساختار نواری در حالت توده‌ای خالص و آلایش شده با نیتروژن و فسفر، حاکی از کاهش گاف نواری مستقیم ساختار بود. مطالعه خواص نوری نشان داد که ضریب جذب از مقدار $10^4 \times 7/1 \text{ cm}^{-1}$ برای ساختار خالص به مقادیر $10^4 \times 12$ و $10^4 \times 8$ به ترتیب به‌ازای جایگزینی نیتروژن و فسفر با اتم گوگرد، برای فوتون‌های کم‌انرژی افزایش یافت. جانشینی اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به‌جای اتم قلع با کمترین انرژی تشکیل، به دلیل تبهگنی ترازها سبب ایجاد تراز ناخالصی در گاف نواری شد. برای فوتون‌های کم‌انرژی در ساختار خالص، با افزایش تعداد حالات انتقال الکترون از نوار ظرفیت به هدایت، به ضریب جذب تا مقدار متوسط $10^4 \times 2/5 \text{ cm}^{-1}$ افزوده شد. در نتیجه، کاهش گاف نواری در برخی موارد و افزایش ضریب جذب برای فوتون‌های کم‌انرژی بعد از افزودن ناخالصی، سبب بهبود کارایی ساختار CZTS به‌عنوان لایه جذب در سلول‌های خورشیدی می‌شود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129>URL: https://www.jamt.ir/article_127881.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 67-78

Investigation of Electrical and Optical Properties of CZTS with Doping of the Fifth Group Elements of the Periodic Table: A Density Functional Theory Study

Milad Barati¹ ID, Nima Nouri² ID, Negin Manavizadeh^{3*} ID¹ B. Sc. Student, Department of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran² M. Sc. Student, Department of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran³ Associate Professor, Deptment of Electronics, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی برق، گروه مهندسی الکترونیک، تلفن: ۰۲۱-۸۴۰۶۳۳۲۵، دورنگار: ۰۲۱-۸۴۰۶۳۳۲۵

پیام نگار: manavizadeh@kntu.ac.ir

Please cite this article as: Barati, M., Nouri, N., Manavizadeh, N., "Investigation of electrical and optical properties of CZTS with doping of the fifth group elements of the periodic table: A density functional theory study", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 67-78. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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

Paper History:

Received: 2020-10-10

Revised in revised form: 2021-02-23

Accepted: 2021-12-18

Keywords:CZTS,
Formation Energy,
Density of State,
Optical Properties**Abstract**

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), a quaternary material, has attracted the attention of many solar cell researchers due to its non-toxic constituents as well as their abundance on Earth. In this paper, the optical and electrical properties of the pure structure doped with the elements of the fifth group of the periodic table were investigated using the density functional theory and GGA approximation. Comparison of density of states for electrons in addition to band structures in both pure, nitrogen-doped, and phosphorus-doped bulk revealed a reduction in the direct band gap of the structure. The study of the obtained optical properties indicated the absorption coefficient increased from $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for the pure structure to $12.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $8.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, respectively, for the replacement of nitrogen and phosphorus with sulfur atoms considering photons with lower energy. Substitution of arsenic, antimony and bismuth atoms instead of tin atoms, which has the lowest formation energy, causes an impurity level in the band gap due to the degenerated states. As a result, by increasing the number of electron transfer states from the valence to the conduction band, the absorption coefficient is increased to an average of $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for photons with lower energy in the pure structure. Consequently, reducing the gap in some cases, as well as increasing the absorption coefficient for low-energy photons after the addition of impurities, improves the performance of the CZTS plant as an adsorbent layer in solar cells.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251158.1129>
[URL: https://www.jamt.ir/article_127881.html](https://www.jamt.ir/article_127881.html)
۱- مقدمه

اولین گزارش ارائه شده درخصوص مطالعات مربوط به سنتز نیمه‌رساناهای ترکیبی کالکوژنی^۱، به سال ۱۹۵۰ میلادی بر می‌گردد. این مواد، در زمینه الکترونیک نوری کاربرد فراوانی دارند و همواره به‌عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم و درحال توسعه به‌شمار می‌روند. معمولاً عناصر تشکیل‌دهنده نیمه‌رسانای ترکیبی کالکوژنی، از میان عناصر گروه شش جدول تناوبی شامل سولفور، سلنیم، تلوریم و پلوتینیم هستند. ترکیبات کالکوژنی، شامل حداقل یک عنصر کالکوژن و یک عنصر الکترون‌دهنده (یون مثبت) هستند. فلزات، خاصیت الکترون‌دهندگی را به‌عهده دارند و هراندازه مشخصه فلزی عنصر بیشتر باشد، الکترون‌دهندگی آن نیز بیشتر است. تهیه و سنتز نانومواد جدید با قابلیت کنترل روی فرایندهای سنتز و روش‌های رشد نانوساختارها با ریخت‌شناسی^۲ و مشخصات الکتریکی، نوری و دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. از بین انواع نانوساختارهای گوناگون، نانوساختارهای تهیه شده از نیمه‌رساناهای کالکوژنی، به‌دلیل مشخصات فیزیکی وابسته به اندازه و شکل نانوساختارهای آن‌ها به‌ویژه ضریب جذب بالاتر نسبت به نمونه‌های حجمی، در زمینه سلول‌های خورشیدی قابلیت‌های کاربردی دارند.

CIGS^۳، ماده‌ای مرکب از عناصر گروه‌های یک، سه و شش جدول تناوبی شامل مس، ایندیم، گالیم و سلنیم است. سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CIGS نسبت به سایر

فناوری‌های لایه نازک، بازده بالاتری دارند؛ اما مشکلاتی نظیر آلودگی زیست‌محیطی و هزینه زیاد استخراج و تهیه عناصر تشکیل‌دهنده آن مانند ایندیم و گالیم، پژوهشگران را بر آن داشت تا به دنبال جایگزین مناسبی برای آن باشند [۱-۳]. از طرف دیگر، Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)، یک نیمه‌رسانای مرکب چهارعنصری است که با بهره‌مندی از نقاط قوتی مانند شکاف مستقیم انرژی در محدوده ۱/۴ تا ۱/۶ الکترون‌ولت و همچنین ضریب جذب قابل‌توجه در گستره نور مرئی در حدود 10^4 cm^{-1} ، گزینه مناسبی برای جایگزینی با CIGS است [۴-۵]. از آنجا که بازده عملی سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CZTS (برابر با ۳۲ درصد)، اختلاف نسبتاً زیادی با حد نظری شاکلی-کویسر دارد [۶]، پژوهش‌های فراوانی برای افزایش بازده سلول‌ها انجام شده است. در میان پژوهش‌های عملی صورت‌گرفته، کاتو^۴ و همکارانش با استفاده از پوشش ضد انعکاس^۵ برای سلول خورشیدی مبتنی بر CZTS، به بازدهی ۹/۲ درصد رسیدند [۷]. البته بالاترین بازده ثبت‌شده برای سلول‌های خورشیدی مبتنی بر CZTS، ۱۲/۶ درصد است که در ساخت آن از محلول هیدرازین استفاده شده است [۸].

از دلایل اصلی اختلاف قابل‌توجه بین مقدار نظری و عملی بازده، مقدار پایین ولتاژ مدار باز (Voc) سلول است که این مشکل از نقص ذاتی Cu₂Zn ناشی می‌شود [۹-۱۰]. نقص‌های ذاتی در CZTS به‌طور سامانمند توسط محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT^۶) با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA^۷) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از

^۴ Kato^۵ Antireflection Coating^۶ Density Functional Theory^۷ Generalized Gradient Approximation^۱ Chalcogen^۲ Morphology^۳ Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂

روشی معتبر برای بررسی خواص مواد در طبقه‌بندی‌های گوناگون و در ابعاد اتمی شناخته شده است، استفاده شد.

۲- روش تحقیق

آنچه برای بررسی خواص الکترونیکی و نوری یک ماده مورد نیاز است، درک کمی و کیفی رفتار الکترون‌های آن است که با حل معادله شرودینگر برای یک دستگاه بس‌ذره‌ای و به‌دست آوردن تابع چگالی بار الکترون‌ها محقق می‌شود. از آنجاکه حل معادله شرودینگر با در نظر گرفتن همه الکترون‌ها، برهم‌کنش آن‌ها و شرایط مرزی ساختار، به حجم بسیار زیاد محاسبات منتج می‌شود، در روش DFT سعی بر آن است با حدس اولیه تابع چگالی بار الکترون‌ها و جای‌گذاری آن در معادله شرودینگر بس‌ذره‌ای، تابع چگالی بار الکترون‌ها استخراج شود. معادلات پایه‌ای مورد نیاز برای حل مسئله به روش فوق، معادلات کوهن-شم^۲ نام دارد که براساس آن، نرم‌افزار SIESTA برای انجام شبیه‌سازی مبتنی بر روش DFT پیاده‌سازی شده است. از دیگر توانائی‌های SIESTA، می‌توان به محاسبه ساختار الکترونیکی و همچنین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اشاره کرد. استفاده از توابع پایه با تعداد مشخص و بسط تابع موج روی آن‌ها از ویژگی‌های کلیدی این نرم‌افزار است که سبب می‌شود حجم محاسبات نهایی، مستقل از تعداد اتم‌های سلول واحد^۳ باشد؛ از این رو، این نرم‌افزار، قابلیت شبیه‌سازی ساختارهایی را دارد که در سلول واحد خود، تعداد قابل توجهی از اتم‌ها را شامل می‌شود. این توابع پایه، همان اوربیتال‌ها هستند که در این پژوهش، در حالت تابع زتای دوگانه پلاریزه شده (DZP^۴) تنظیم شدند. از دیگر نکات کاهش‌دهنده حجم محاسبات می‌توان به استفاده از شبه‌پتانسیل^۵ برای اتم‌های گوناگون اشاره کرد. در این پژوهش، از شبه‌پتانسیل‌های norm-conserving تهیه‌شده توسط نرم‌افزار SIESTA استفاده شد [۱۵]. به‌طور خلاصه، در این دسته از شبه‌پتانسیل‌ها، شعاع قطعی در نظر گرفته شده است که مجموع بار داخل و خارج برابر است و همچنین توابع موج در حل

رویکردهای اساسی برای برطرف کردن این مشکل، اضافه کردن ناخالصی به ساختار است. ناخالصی‌هایی که برای بهبود خواص ساختار CZTS تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته‌اند، عموماً از عناصر گروه اول جدول تناوبی و یا فلزات واسطه هستند [۱۱].

در میان پژوهش‌های نظری صورت‌گرفته، زمانی‌که سدیم به‌عنوان ناخالصی اضافه شود، انرژی تشکیل نقص NaCu ، نزدیک صفر و منفی بوده و از تشکیل نقص CuZn جلوگیری می‌کند. همچنین انرژی تشکیل نقص NaZn نیز بسیار کم بوده و با شکل‌گیری آن، یک تراز پذیرنده کم‌عمق ایجاد می‌شود که با شرکت در هدایت الکتریکی، باعث بهبود هدایت و درآمد، بازده سلول خورشیدی می‌شود. [۱۲].

در میان فلزات واسطه، معمولاً نقره (Ag) و کادمیم (Cd) با غلظت‌های پایین، آلاینده‌های مناسبی برای بهبود خواص نوری ماده CZTS هستند. جانشینی نقره در ساختار و تشکیل نقص AgZn در شرایط غلظت کم مس، باعث افزایش حفره‌ها می‌شود و همچنین جانشینی کادمیم به‌علت انرژی تشکیل کمتر، از تشکیل نقص مضر CuZn جلوگیری می‌کند و افزایش بازدهی را در سلول خورشیدی به‌دنبال دارد [۱۳].

آلایندگی با برخی از عناصر گروه پنجم جدول تناوبی نیز به‌عنوان یکی از جدیدترین راهکارها برای بهبود خواص نوری و الکتریکی ساختار CZTS مطرح شده است. در میان این عناصر می‌توان به آنتیموان (Sb) اشاره کرد. اضافه کردن اتم آنتیموان اگر از غلظت مشخصی بیشتر باشد، باعث ایجاد یک تراز نیمه‌پر توسط اوربیتال ۵s آن در فاصله ۰/۵ الکترون‌ولت بالای نوار ظرفیت شده که بهینه‌ترین تراز برای CZTS محسوب می‌شود و افزایش جریان نوری را در پی دارد. همچنین ایجاد نقص SbSn مانع از تشکیل نقص مضر CuZn می‌شود [۱۴].

در این مقاله به بررسی خواص نوری و الکتریکی ساختار توده‌ای CZTS^۱ پس از آلایندگی با عناصر گروه پنجم جدول تناوبی پرداخته شده است. در این راستا، برای مطالعه و بررسی ساختار، از روش محاسباتی DFT که امروزه به‌عنوان

^۲ Kohn-Sham

^۳ Unit Cell

^۴ Double Zeta Function Polarized

^۵ Pseudo-Potential

^۱ Bulk

به منظور بهینه‌سازی محاسبات، ساختار آرایش‌نشده به ازای انرژی‌های قطع ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ریدبرگ پایدار شد و انرژی کل به ازای هریک محاسبه گردید. در نهایت مشخص شد که انرژی کل به ازای انرژی قطع ۱۵۰ ریدبرگ، به کمینه مقدار خود می‌رسد و در نتیجه، باقی محاسبات، به ازای این مقدار صورت گرفته است. از آنجا که برای ساده‌سازی محاسبه جملات انتگرالی موجود در انرژی، برخی از محاسبات در فضای معکوس^۳ انجام می‌شود و همچنین مطالعه برخی خواص مانند نوارهای ظرفیت و هدایت، نیاز به مختصات نقاط بحرانی بلور در فضای معکوس دارد، تعداد نقاط کا در فضای معکوس، بهینه شد. به این منظور، انرژی کل ساختار توده‌ای CZTS به ازای تعداد نقاط کا یکسان در همه جهات در حالات یک، چهار، شش و ده نقطه محاسبه شد. تغییر انرژی کل به ازای تعداد نقاط کا بیش از ۴ نقطه در هر راستا، کمتر از $10^{-7} \times 1/6$ درصد است که قابل چشم‌پوشی است و از این رو برای بهینه‌سازی محاسبات، حالت $4 \times 4 \times 4$ انتخاب شد. قابل ذکر است که تعداد نقاط در هر راستا، متناسب با ابعاد ناحیه برلیون^۴ و در نتیجه ابعاد ساختار در فضای حقیقی است [۲۱].

۲-۲- انرژی تشکیل ساختارها

برای یافتن محتمل‌ترین حالت پایدار در میان حالات گوناگون جانمایی یک اتم با اتم‌های گوناگون ساختار CZTS، لازم است انرژی تشکیل هر جایگزینی از طریق معادله (۱) محاسبه شود [۲۲]:

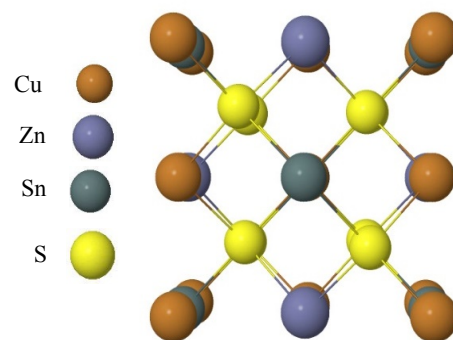
$$E_{\text{formation}} = E_{\text{Total}}^{\text{Defect}} - \left[E_{\text{Total}}^{\text{Defect}} \pm \sum_i \mu_i \right] + q(E_V - E_F) \quad (1)$$

$E_{\text{Total}}^{\text{Defect}}$ ، انرژی کل ساختار دارای نقص (بعد از اضافه شدن ناخالصی)، $E_{\text{Total}}^{\text{Prefect}}$ ، انرژی کل ساختار در شرایط بدون نقص و ایده‌آل، q ، بار الکتریکی ساختار، μ_i ، پتانسیل شیمیایی هر کدام از عناصر ساختار، E_V ، مشخص‌کننده انتها یا لبه نوار ظرفیت و E_F ، نشان‌دهنده انرژی تراز فرمی است.

واقعی (all-electron) و حل با استفاده از شبه‌پتانسیل در فواصل بیشتر از این شعاع، بر هم منطبقند. بنابراین، استفاده از شبه‌پتانسیل‌ها با حفظ دقت محاسبات، از تعداد الکترون‌های سیستم بس‌ذره‌ای و در نتیجه بار محاسباتی شبه‌سازی می‌کاهد. حل ماتریس ضرایب معادلات کوهن-شم از دو طریق محاسبات مرتبه n ام و قطری‌سازی ماتریس امکان‌پذیر است، که در این مطالعه، از قابلیت قطری‌سازی برای به دست آوردن مقادیر ویژه آن استفاده شد. همچنین برای مدل‌سازی برهم‌کنش‌های کوانتومی الکترون‌ها از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) به منظور کاهش خطای ناشی از غیریکنواختی چگالی با الکترون در ساختار نیمه‌رسانای مورد نظر و توابع ترکیبی PBE^۱ استفاده شد [۲۰-۱۶].

۱-۲- سلول واحد ساختار CZTS

سلول واحد تعریف شده برای شبه‌سازی ماده CZTS با ساختار بلوری چهارگوشه^۲، مطابق شکل ۱، در مجموع شامل ۶۴ اتم است که به تفکیک متشکل از ۱۶ اتم مس، ۸ اتم قلع، ۳۳ اتم گوگرد و ۸ اتم روی است. تعداد کمتر اتم‌ها در سلول واحد اولیه به کاهش دقت و تعداد بیشتر آن‌ها، به افزایش بار محاسباتی منجر می‌شود، که در این میان سلول واحد تعریف شده دارای شرایط بهینه است. مشخصه‌های بلوری CZTS شامل ثوابت شبکه برابر با مقادیر $a=b=0.44$ و $c=10.86$ آنگستروم هستند. همچنین، طول پیوند سولفور با روی، مس و قلع، به ترتیب برابر ۲/۳۴، ۲/۲۹ و ۲/۴۶ آنگستروم است و زاویای پیوند در حدود ۱۰۹/۵ درجه است که با مطالعات قبلی مطابقت دارد.



شکل ۱. ساختار سلول واحد CZTS

³ Reciprocal Space

⁴ Brillouin Zone

¹ Perdew-Burke-Ernzerhof

² Tetragonal

ساختار بدون نقص مورد مطالعه قرار گرفت و سپس با استخراج نمودار چگالی حالت‌ها برای هریک از جانشینی‌ها، تغییرات بررسی و توجیه شد. همچنین، ساختار نواری در حالات مورد بررسی رسم و در کنار نمودارهای چگالی حالات، تحلیل شد.

۲-۴- خواص نوری CZTS

برای به دست آوردن خواص نوری ساختار، بازه انرژی فوتون‌ها از ۰ تا ۱۰ الکترون‌ولت که دربرگیرنده نور مرئی است، مشخص شد. این خواص با استفاده از تابع دی‌الکتریک ترکیبی وابسته به بسامد قابل محاسبه است:

$$\xi(\omega) = \xi_1(\omega) + i\xi_2(\omega) \quad (2)$$

$\xi_1(\omega)$ ، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهد که از طریق معادلات کرامر^۱ محاسبه می‌شود:

$$\text{Re}(\xi_{sp}(\omega)) = \delta_{sp} + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im}(\xi_{sp}(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

مقادیر σ و p ، به اجزای جهت‌دار^۲ مربوط می‌شوند. قسمت موهومی نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{Im}(\xi_{sp}(\omega)) = \frac{2\pi e^2}{\Omega_{\xi_0}} \sum_{k, CB, VB} |\langle \psi_k^{VB} | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^{CB} \rangle|^2 \delta(E_k^{CB} - E_k^{VB} - \omega) \quad (4)$$

ω ، بسامد تابش الکترومغناطیس در انرژی یکه، ξ_0 ، ضریب گذردهی خلأ، Ω ، حجم سلول واحد، CB و VB، نشان‌دهنده نوارهای هدایت و ظرفیت، $\vec{u}$ ، بردار قطبش و $\vec{r}$ ، بیان‌کننده بردار موقعیت میدان الکترومغناطیس است. با داشتن تابع دی‌الکتریک، خواص نوری برحسب معادلات زیر محاسبه می‌شوند:

$$\tilde{N} = \sqrt{\xi(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (5)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\xi_1^2 + \xi_2^2} + \xi_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

در ابتدا باید انرژی تشکیل ساختار خالص محاسبه و پتانسیل شیمیایی تک‌تک عناصر تشکیل‌دهنده استخراج شود. برای این کار لازم است تا هر عنصر در پایدارترین حالت بلوری خود شبیه‌سازی شده و پس از پایدار شدن ساختار، انرژی کل ساختار بر تعداد کل اتم‌های موجود در آن تقسیم شود تا پتانسیل شیمیایی از این طریق به دست آید. مطابق معادله (۱)، اگر اتمی به ساختار اضافه شده باشد، پتانسیل شیمیایی آن از انرژی تشکیل کلی کاسته می‌شود و اگر از ساختار حذف شده باشد، پتانسیل شیمیایی آن به انرژی تشکیل کلی افزوده می‌شود. همچنین انرژی تشکیل پس از پایدارسازی برای ساختار بدون نقص نیز به همین روش استخراج می‌شود. سپس تمام حالات ممکن جایگزینی اتم آلاینده با اتم‌های اصلی ساختار، با استفاده از نرم‌افزار، شبیه‌سازی شده و در نتیجه میزان انرژی تشکیل حالت پایدار توسط آن محاسبه می‌شود. جابه‌جایی اتم‌های آلاینده با اتم‌های اصلی ساختار، به دلیل تفاوت در الکترون‌های ظرفیت این عناصر، ممکن است حالت‌های مختلفی از بار خالص به‌ازای هر سلول واحد را حاصل کند. در این مطالعه مقادیر بار از -۲ تا +۲ بررسی می‌شود [۲۳].

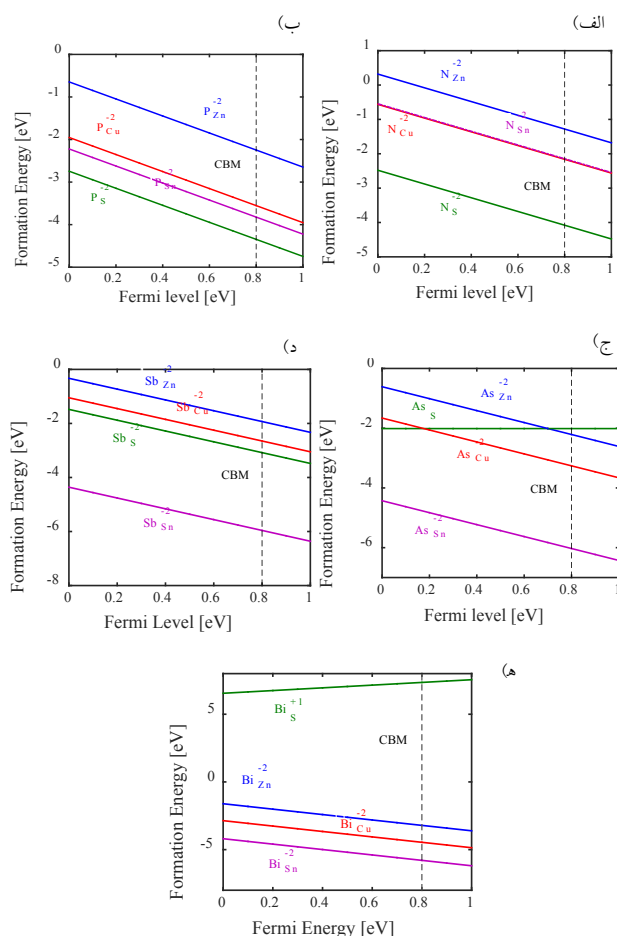
در این مقاله با استفاده از رسم نمودار انرژی تشکیل برای حالات مختلف به کمک معادله (۱)، پایدارترین حالت جانشینی که کمینه انرژی تشکیل را داراست، مشخص شد. برای رسم نمودار انرژی تشکیل، ابتدا لازم است مقدار بیشینه انرژی در لبه نوار ظرفیت به مقدار صفر الکترون‌ولت منتقل شود. سپس انرژی تشکیل را برحسب تغییر انرژی فرمی از لبه نوار ظرفیت تا لبه نوار هدایت رسم کرده و شیب خطوط ترسیم‌شده به‌ازای مقادیر مختلف بار، مورد بررسی قرار گیرد. عرض از مبدأ نمودار نیز میزان اختلاف انرژی کل ساختار آلاینده و انرژی ساختار بدون نقص با احتساب پتانسیل شیمیایی عناصر حذف و اضافه شده است.

۲-۳- چگالی حالت‌های CZTS

لزوم بررسی بسیاری از خواص الکترونیکی مواد فوتوولتاییکی، مانند گاف نواری، نوع p یا n بودن ماده و چگالی بار آن‌ها سبب شده تا مطالعه چگالی حالت‌ها نقش کلیدی در پیشبرد مطالعات داشته باشد. به‌همین منظور، ابتدا

^۱ Kramers-Kronig Equation

^۲ Directional Components



شکل ۲. نمودار انرژی تشکیل برحسب تراز فرمی به‌ازای

جانشینی اتم‌های الف (نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک،

د) آنتیموان و ه) بیسموت به‌جای عناصر CZTS

شکل ۲، نمودار انرژی تشکیل برای حالات مختلف متمایز را نشان می‌دهد. مطابق آن، زمانی که اتم‌های نیتروژن و فسفر به‌عنوان ناخالصی به ساختار CZTS اضافه می‌شوند، جایگزین اتم گوگرد در ساختار شده و کمترین انرژی تشکیل را حاصل می‌کنند؛ درحالی‌که انرژی جایگزینی برای اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت با اتم قلع، مقدار کمینه‌ای دارد. لازم به ذکر است در همه حالات مذکور، جانشینی در موقعیتی با بار خالص ۲- اتفاق می‌افتد.

ابتدائی‌ترین دلیل برای توجیه جانشینی عناصر نام‌برده، نزدیکی شعاع اتمی آن‌ها به اتم هدف است. از میان عناصر ماده CZTS، شعاع اتمی گوگرد به شعاع اتمی نیتروژن و فسفر و نیز شعاع اتمی قلع به آرسنیک، آنتیموان و بیسموت نزدیک‌تر است و این تشابه شعاع‌های اتمی در تعویض آن‌ها با یکدیگر بی‌تأثیر نیست. مهم‌تر از آن، شباهت حالت عناصر است

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\xi_1^2 + \xi_2^2} - \xi_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۷)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (۸)$$

$$a(\omega) = \frac{2k\omega}{c\hbar} \quad (۹)$$

در معادله (۹)، ω ، بسامد تابش الکترومغناطیس در انرژی یک $\hbar$ و ثابت پلانک را مشخص می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان جذب متناسب با ضریب خاموشی k است.

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi} (\omega \xi_2(\omega)) \quad (۱۰)$$

درنتیجه، ماتریس ضرایب جذب، خاموشی، هدایت نوری، شکست و میزان بازتاب‌کنندگی ساختار، قابل استخراجند.

۳- نتایج و بحث

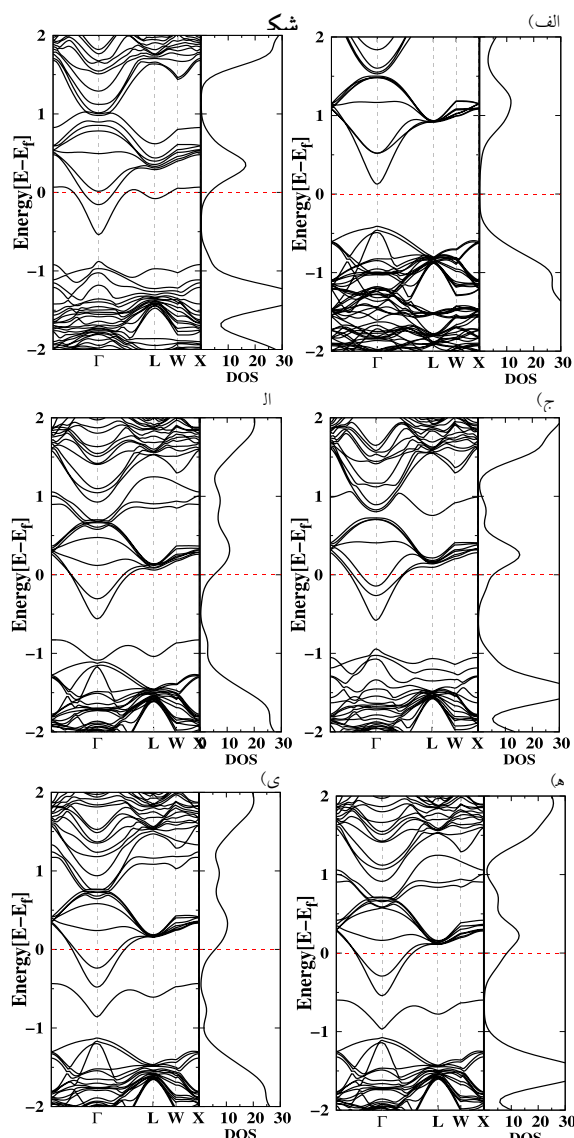
در این بخش تأثیر جانشینی عناصر گروه پنجم در ساختار ماده CZTS بررسی می‌شود. پس از مشخص شدن محتمل‌ترین حالت پایدار برای جایگزینی با عناصر نام‌برده، تغییرات رخ داده نسبت به حالت بدون نقص مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۱- بررسی انرژی تشکیل حالات مختلف جایگزینی

عناصر گروه پنجم به جای عناصر CZTS

زمانی که عناصر گروه پنجم جایگزین عناصر CZTS در ساختار می‌شوند، لازم است تا تمام حالات ممکن اعم از جایگزینی تک‌تک عناصر گروه پنجم با هریک از ۶۴ اتم تشکیل‌دهنده ساختار، مورد بررسی قرار گیرند. خوشبختانه تقارن‌های ساختار بلوری چهارگوشه سبب می‌شود تا تعداد حالت‌های متمایز تا حد قابل توجهی کاهش یابد. درواقع، به دلیل وجود این تقارن‌ها، کافی است مکان‌هایی انتخاب شوند که همسایگی‌های درجه اول آن‌ها با هم متفاوتند.

دست می‌آید، تخمین زده شده است [۲۴].



شکل ۴. ساختارهای نواری به همراه نمودار چگالی حالت الکترون‌ها در الف) ساختار توده‌ای خالص و آلاینشده با ب) نیتروژن، ج) فسفر، د) آرسنیک، ه) آنتیمون و ی) بیسموت

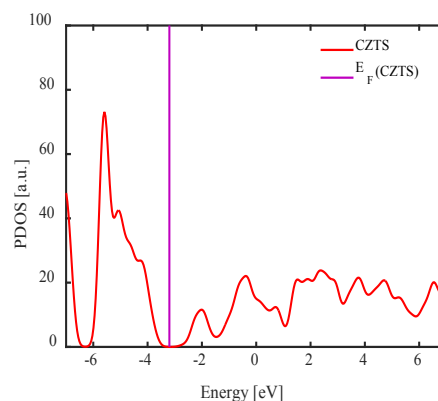
جدول ۱. مقادیر گاف انرژی و تراز فرمی برای ساختار توده‌ای خالص و آلاینشده

ساختار	گاف نواری (eV)	تراز فرمی (eV)
آلاینشده	۰/۵	-۳/۱۹
نیتروژن	۰/۳۴	-۲/۶۴
فسفر	۰/۳۶	-۲/۵۱
آرسنیک	۰/۵	-۲/۴۸
آنتیمون	گاف ۰/۱=۱	گاف ۰/۴=۲
بیسموت	گاف ۰/۲۶=۱	گاف ۰/۳۷=۲

که شباهت رفتار اوربیتالی در لایه ظرفیت آن‌ها را به دنبال دارد. اتم گوگرد مانند اتم‌های نیتروژن و فسفر، حالت غیرفلزی دارد؛ درحالی‌که سایر مواد CZTS، حالت فلزی دارند. همچنین اتم آرسنیک و آنتیمون برخلاف اتم‌های فسفر و نیتروژن، حالت شبه‌فلزی دارد و رفتار اوربیتالی متمایز از اتم گوگرد از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، معمولاً پیوندزنی بین اوربیتال‌های d با p یا s صورت نمی‌گیرد؛ حالتی که در جایگزینی با اتم‌های مس یا روی در ساختار ایجاد می‌شود. از این رو، اتم‌های آرسنیک و آنتیمون، جانشین اتم قلع شده‌اند و توجه مشابهی برای بیسموت نیز که دارای حالت فلزی است و جزو فلزات اصلی محسوب می‌شود، ارائه می‌گردد.

۲-۳- بررسی چگالی حالات الکترون‌ها و ساختارهای نواری

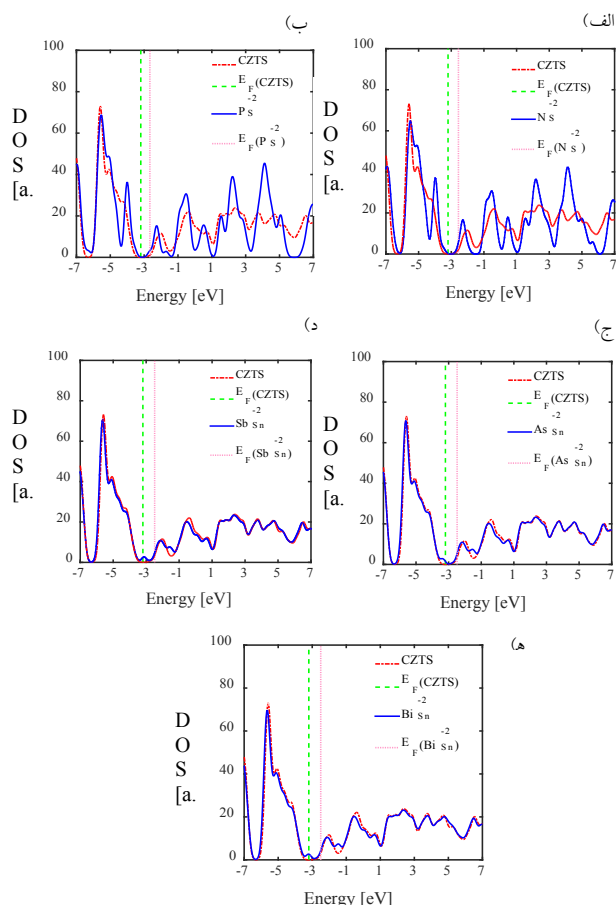
در ابتدا به بررسی نمودار چگالی حالت الکترون‌ها برای ساختار توده‌ای خالص پرداخته شده است. شکل ۳، نمودار چگالی حالت‌ها را برای ساختار بدون آلاینش نشان می‌دهد. انرژی فرمی ساختار برابر با ۳/۱۹- الکترون‌ولت است و بنابراین گاف نواری در محدوده فرمی در دره بین ۲- تا ۴- الکترون‌ولت قرار دارد. برای تعیین دقیق گاف نواری باید به شکل ۴ الف) رجوع کرد. در این شکل، ساختار نواری برای حالت توده‌ای خالص رسم شده است.



شکل ۳. نمودار چگالی حالات CZTS آلاینشده

مقادیر انرژی فرمی و گاف نواری، مطابق جدول ۱ هستند. همان‌طور که انتظار می‌رود، به دلیل استفاده از تابع ترکیبی PBE، گاف نواری به مقداری کمتر از آنچه در عمل به

مجاورت با لبه بیشینه نوار ظرفیت، تغییر اندکی در چگالی حالات الکترون‌ها در انرژی مربوطه ایجاد کرده است. علاوه بر آن، اضافه شدن تراز ناخالصی بر اثر آلایندگی با آنتیموان و بیسموت، سبب ایجاد قله‌ای جدید در ناحیه ممنوعه شده است.



شکل ۵. مقایسه چگالی حالت‌های ساختار توده‌ای خالص و حالات آلایندگی با اتم‌های الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

جابه‌جایی ایجاد شده در انرژی فرمی به سمت انرژی بالاتر و نوار هدایت، به دلیل پایداری ساختار به‌ازای بار خالص ۲- در هر سلول واحد است که در نتیجه آن، تعداد زیادی الکترون به ساختار بسط داده شده اضافه شده است.

۳-۳- بررسی خواص نوری ماده CZTS با اضافه شدن ناخالصی

پس از اضافه شدن ناخالصی به ساختار بدون نقص، با تغییر گاف انرژی و چگالی حالت‌ها، خواص نوری ساختار نیز

علاوه بر این انرژی فرمی به دست آمده برای ساختار آلایش نشده، به کمینه نوار هدایت، نزدیک شده که با نتایج عملی متفاوت است. این رخداد، خطای تابع PBE است و در پژوهش‌های مشابه به آن اشاره شده است [۱۶ و ۲۵]. لازم به ذکر است می‌توان با اضافه کردن توابع ترکیبی دیگر و تنظیم نسبت وزنی آن‌ها در محاسبات، این خطا را پوشش داد که البته به سبب آن، هزینه محاسباتی بالا خواهد رفت [۱].

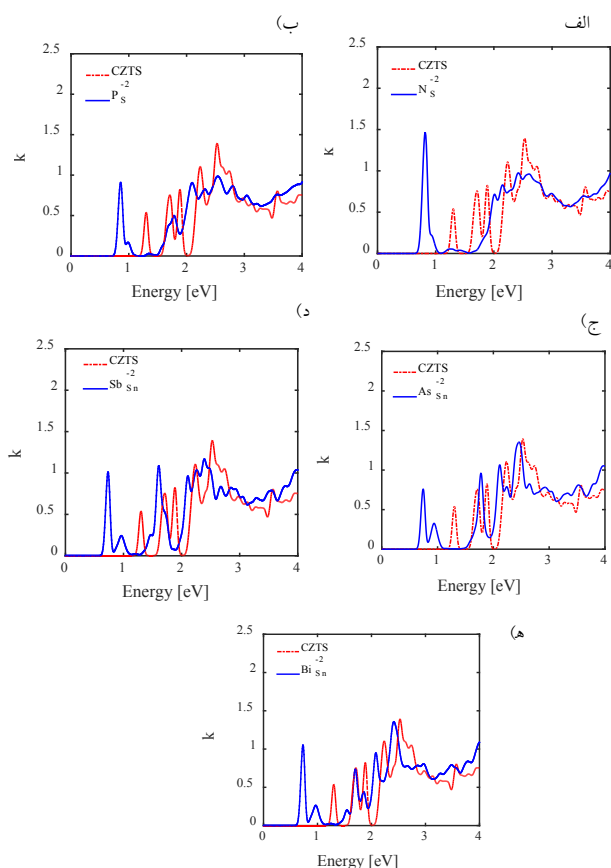
در شکل ۴، ساختارهای نواری مربوط به CZTS آلایش شده با عناصر گروه پنجم قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار نواری در همه حالات، نشان‌دهنده گاف انرژی مستقیم در مرکز ناحیه برلوتین (نقطه گاما) است و مقدار گاف انرژی، کاملاً با نمودارهای چگالی حالت الکترون‌ها مطابقت دارد.

در ساختارهای نواری رسم شده برای آلایندگی با نیتروژن و فسفر، تبهگنی^۱ ترازها مشاهده می‌شود. این اتفاق باعث می‌شود که گاف نواری از مقدار خود در حالت آلایش نشده کمتر باشد. همچنین در حالات آلایندگی با آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، تبهگنی به اندازه‌ای می‌رسد که یک تراز وارد گاف نواری شده و آن را به دو قسمت گاف نواری اول و دوم تقسیم می‌کند. در حالت آلایندگی با آرسنیک، تراز به وجود آمده تقریباً به لبه بیشینه نوار ظرفیت چسبیده است و از این رو، گاف نواری، مانند قبل خواهد بود؛ این در حالی است که آلایش ساختار با آنتیموان و بیسموت، گاف انرژی را تقسیم می‌کند و حالات انتقال را از لبه بیشینه نوار ظرفیت، به تراز ناخالصی، از تراز ناخالصی به لبه کمینه نوار هدایت و یا انتقال مستقیم فراهم می‌کند. این رخداد در پژوهشی بر آلایش ساختار CZTS با سدیم نیز مشاهده شد [۲۶].

در شکل ۵، نمودارهای چگالی حالات الکترون‌ها برای ساختار توده‌ای خالص و آلایش شده با اتم‌های مذکور رسم شده است. از ساختارهای نواری رسم شده، می‌توان عدم ایجاد قله جدید در چگالی حالات الکترون‌ها در گاف نواری به‌ازای آلایندگی با نیتروژن و فسفر را نتیجه گرفت. همچنین کوچک شدن گاف نواری نیز در این حالات مشهود است. تراز ناخالصی ایجاد شده در ساختار نواری آرسنیک نیز به دلیل

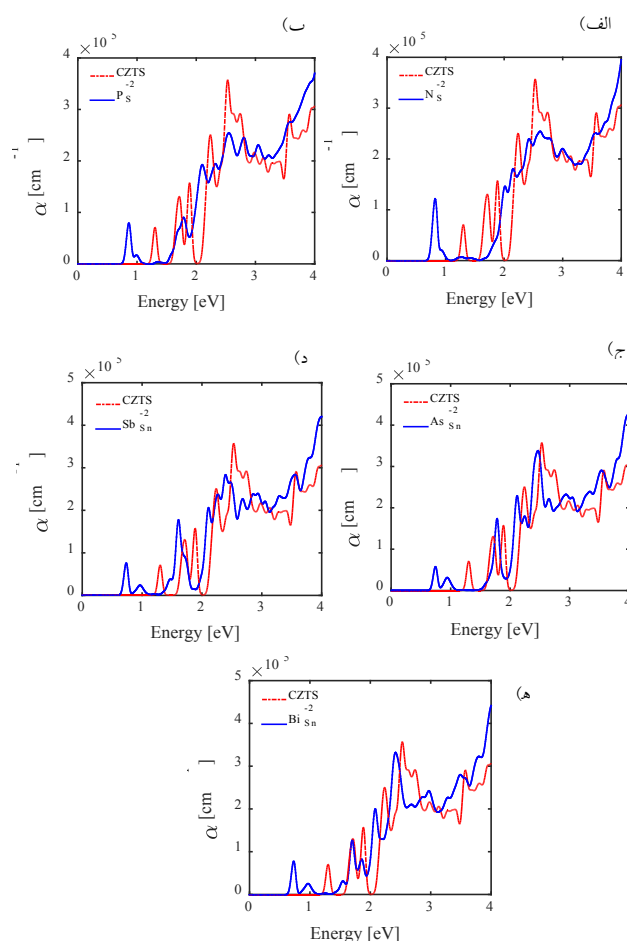
^۱ Degeneracy

و در نتیجه، فوتون‌هایی با انرژی کمتر می‌توانند الکترون‌های نوار ظرفیت را وارد نوار هدایت کنند. بنابراین عمل جذب در انرژی پایین‌تری اتفاق می‌افتد و صرفاً یک جابه‌جایی در قله‌های نمودار رخ می‌دهد؛ این درحالی است که با اضافه شدن اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به ساختار، جذب در انرژی‌های ۰/۷ و ۰/۹ الکترون‌ولت صورت می‌گیرد. مقدار ضریب جذب در این قله‌ها نیز به ترتیب $3/1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ و $2/4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای اتم آرسنیک، $5/6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ و $2/5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای اتم آنتیموان و $7/8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ برای بیسموت است. باتوجه به آنچه که در بخش ۲-۳ بیان شد، هریک از انتقال‌ها سبب ایجاد یک قله جدید به‌زای اختلاف انرژی بین حالت اولیه و ثانویه می‌شود. به‌طور کلی جانشینی عناصر آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، جابجایی قله نمودار جذب را به سمت طول‌موج تابش بیشینه خورشید (۵۰۰ نانومتر معادل ۲/۴۷ الکترون‌ولت) و افزایش آن در ناحیه فروسرخ نزدیک را به همراه دارد.



شکل ۷. مقایسه نمودار ضریب خاموشی برای جانشینی الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

دستخوش تغییر می‌شود. در این بخش سعی بر آن است تا تغییرات رخ داده در ویژگی‌های نوری ماده، بیان و توجیه شوند.

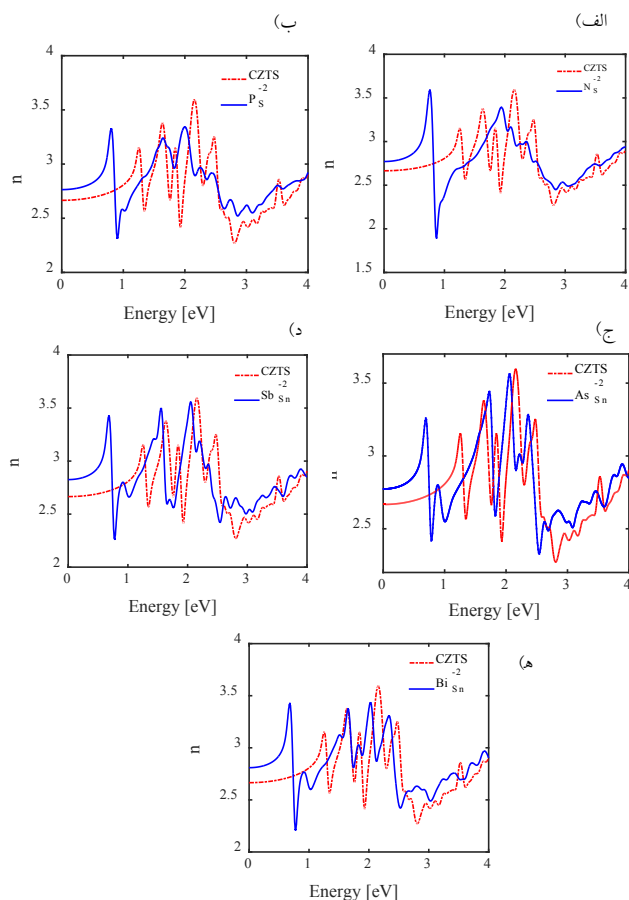


شکل ۶. نمودارهای ضریب جذب به‌زای آلاینده‌گی با اتم‌های الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

باتوجه به شکل ۶، ضریب جذب در طول گاف نواری برای ساختار بدون نقص قله‌ای در انرژی ۱/۳ الکترون‌ولت دارد؛ این درحالی است که بعد از اضافه شدن اتم نیتروژن و یا فسفر به ساختار، این قله به انرژی ۰/۸ الکترون‌ولت انتقال یافته و دامنه آن از $7/1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ به $1/2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ و $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ افزایش یافته است. همچنین در حالات آلاینده‌گی با نیتروژن و فسفر، جذب در طیف مرئی (۱/۷ تا ۳ الکترون‌ولت)، کاهش و در فروسرخ نزدیک (حدود یک الکترون‌ولت)، افزایش پیدا کرده است.

وقتی گاف نواری ساختار کاهش پیدا کند، الکترون‌های نوار ظرفیت با صرف انرژی کمتری وارد نوار هدایت می‌شوند

آلایندگی با آرسنیک و بیسموت، انتقال قله به انرژی معادل طول موج بیشینه تابش خورشید قابل توجه است.

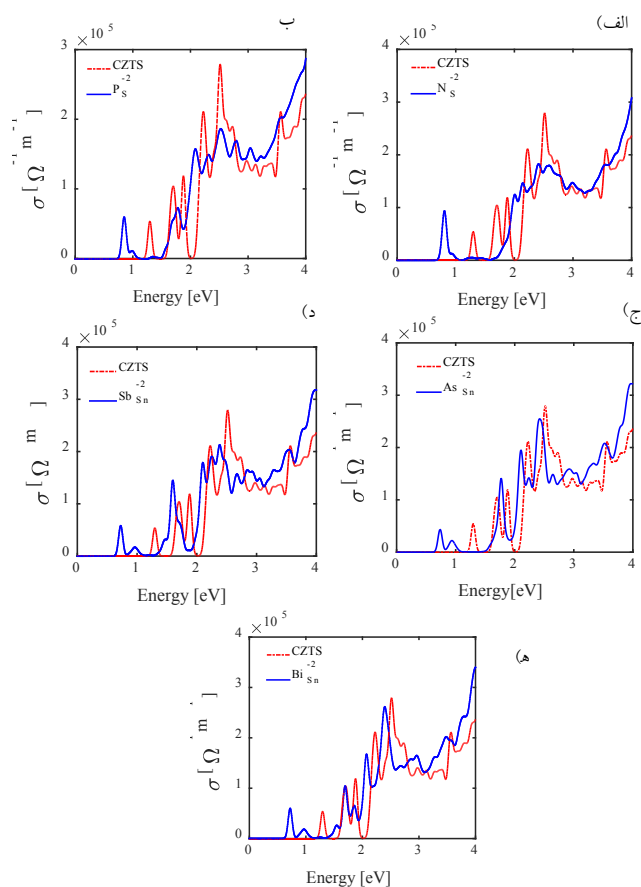


شکل ۹. مقایسه ضریب شکست ساختار توده‌ای خالص و

آلایش شده با (الف) نیتروژن، (ب) فسفر، (ج) آرسنیک، (د) آنتیموان و (ه) بیسموت

مطابق شکل ۹، ضریب شکست ساختار بعد از اضافه شدن اتم‌های نیتروژن و فسفر به ساختار آلایش نشده، از مقدار ۲/۸۲ در گاف نواری به میزان ۲/۷۳ و ۳/۲ رسیده است. ضریب شکست برای آرسنیک، آنتیموان و بیسموت به مقادیر جدید ۲/۹۳ و ۲/۶، ۲/۸ و ۲/۷۳ و ۲/۷۵ و ۲/۷ منتقل شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، ساختار آلایش شده با نیتروژن و فسفر، مقدار بازتاب فوتون‌ها را در بازه مرئی کاهش می‌دهد. در میزان بازتاب ساختارهای آلایش شده با آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. نکته بسیار حائز اهمیت، کاهش چشمگیر میزان بازتاب در انرژی‌های فروسرخ نزدیک (درحدود یک الکترون‌ولت) به‌ویژه در حالات آلایندگی با آنتیموان و بیسموت است. این رخداد به دلیل ایجاد تراز ناخالصی در گاف

در شکل ۷، ضرایب خاموشی مورد بررسی قرار گرفته است. پس از اضافه شدن نیتروژن و فسفر به ساختار، ضریب خاموشی نیز از ۰/۵۴ به ترتیب به ۱ و ۰/۴ افزایش می‌یابد. برای سایر عناصر گروه پنجم نیز، تراز ناخالصی ایجاد شده سبب تشکیل دو قله متوالی در نمودار ضریب خاموشی برای ساختارهای آلایش شده می‌شود. انرژی این قله‌ها به ترتیب برای آرسنیک ۰/۳۲ و ۰/۷۶، برای آنتیموان ۰/۲۴ و ۱ و برای بیسموت ۰/۲۶ و ۱/۱ الکترون‌ولت است.



شکل ۸. مقایسه نمودار هدایت نوری برای جانشینی (الف)

نیتروژن، (ب) فسفر، (ج) آرسنیک، (د) آنتیموان و (ه) بیسموت

مطابق شکل ۸ میزان هدایت نوری که برای ساختار بدون نقص برابر مقدار $10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ و ۵/۴ بوده، با افزودن آلایندگی نیتروژن و فسفر به ساختار، در طیف فروسرخ نزدیک، افزایش یافته و به مقادیر $9/1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ و $6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ می‌رسد. برای اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت نیز این مقادیر، به ترتیب برابر با $2/3 \times 10^4$ و $4/3 \times 10^4$ و $1/7 \times 10^4$ و $5/8 \times 10^4$ و $1/8 \times 10^4$ و $5/98 \times 10^4 \text{ m}^{-1}\Omega^{-1}$ هستند. درمورد

گاف نواری با ایجاد یک تراز ناخالصی در طول آن، باعث انتقال قله‌های ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و هدایت نوری و بازتاب به انرژی کمتر و تقسیم آن به دو مقدار بیشینه در فروسرخ نزدیک می‌شود. به‌طور کلی می‌توان گفت که آلانیدگی با نیتروژن و فسفر سبب کاهش بازتاب در طیف مرئی و افزایش جذب و هدایت نوری در ناحیه فروسرخ نزدیک می‌شود. در میان سه عنصر دیگر، بیسموت با انتقال بیشینه جذب در طیف مرئی به انرژی معادل طول‌موج بیشینه خورشید و افزایش جذب و هدایت نوری در ناحیه فروسرخ نزدیک، بهترین حالت جانشینی را داراست. در نهایت می‌توان اظهار داشت با تغییر عناصر در گروه پنجم از بالا به پایین در جدول تناوبی به‌عنوان آلانیده، میزان بهبود خواص نوری با افزایش کمی و کیفی همراه است؛ به‌طوری‌که بیسموت نسبت به دو عنصر دیگر بهترین حالت جانشینی را داراست.

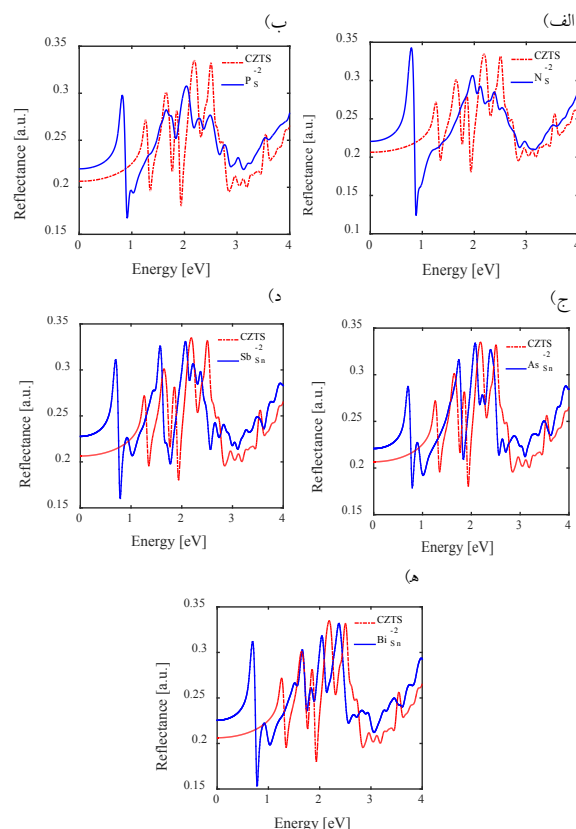
۵- سپاسگزاری

در پایان شایسته است تا از همکاری و پشتیبانی سرویس پردازش موازی دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی برای در اختیار گذاشتن دستگاه‌هایی با قابلیت محاسبه و پردازش بالا برای انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی شود.

مراجع

- Wexler, R. B., Gautam, G. S., Carter, E. A., "Exchange-correlation functional challenges in modeling quaternary chalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 102, No. 5, (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.054101>
- Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., Guha, S., "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, No. 6, (2011), 1421-1436. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>
- Ahluwalia, G. K., *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*, Springer, (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
- Avendaño, C. A. M., Mathews, N. R., Pal, M., Delgado, F. P., Mathew, X., "Structural evolution of multilayer SnS/Cu/ZnS stack to phase-pure Cu₂ZnSnS₄ thin films by thermal processing", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 4, No. 3, (2015), 91-96. <https://doi.org/10.1149/2.0171503jss>
- Dobrozhan, O., Baláz, M., Vorobiov, S., Baláz, P., Opanasyuk, A., "Morphological, structural, optical properties and chemical composition of flexible Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained by ink-jet printing of polyol-mediated nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 842, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155883>
- Ki, W., Hillhouse, H. W., "Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent", *Advanced Energy Materials*, Vol. 1, No. 5, (2011), 732-735. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100140>

نواری و تقسیم آن به دو گاف کوچک‌تر است. در پژوهشی مشابه، آلانیدگی با سدیم، ساختار را به گزینه‌ای مناسب برای آشکارسازهای فروسرخ نزدیک بدل کرده است [۲۷].



شکل ۱۰. مقایسه احتمال بازتاب فوتون تابیده‌شده بر ساختار

توده‌ای خالص و آلایش‌شده با الف) نیتروژن، ب) فسفر، ج) آرسنیک، د) آنتیموان و ه) بیسموت

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی ساختار CZTS بدون نقص و آلایش‌شده با عناصر گروه پنجم و تغییرات به‌وجودآمده در رفتار الکتریکی و نوری ماده پرداخته شد. باتوجه به نتایج شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار SIESTA، مشخص شد که بعد از اضافه شدن اتم نیتروژن و فسفر، گاف نواری ساختار، کاهش پیدا می‌کند و کوچک شدن آن، انتقال بیشینه مقادیر در ضریب جذب، ضریب خاموشی، هدایت نوری، ضریب شکست و بازتاب را به انرژی‌های کوچک‌تر به‌دنبال دارد. همچنین افزایش ضریب جذب و هدایت نوری در طیف فروسرخ نزدیک و کاهش آن در طیف مرئی قابل توجه است. آلایش ساختار با اتم‌های آرسنیک، آنتیموان و بیسموت، باوجود ثبات

- (CZTS) thin films: a DFT study", *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 22, No. 35, (2020), 5786-5791. <https://doi.org/10.1039/d0ce00802h>
17. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., Manavizadeh, N., "Carbon-doped ZnO nanotube-based highly effective hydrogen gas sensor: A first-principles study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 27, (2020), 14174-14182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.050>
 18. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., Manavizadeh, N., Nadimi, E., "Hydrogen gas sensing mechanism in zinc oxide nanowire and nanotube: A density functional theory study", *Proceedings of 27th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, Iran, (2019). <https://doi.org/10.1109/IranianCEE.2019.8786654>
 19. Ghafouri, T., Tahmasebi, R., Manavizadeh, N., Nadimi, E., "Gas sensing properties of silicon nanowires with different cross-sectional shapes toward ammonia: A first-principles study", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 21, No. 7, (2019), 157. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4599-x>
 20. Kalantarian, M. M., Yousefi Mashhour, H., "Evaluating electrical properties, band gaps and rate capability of Li_2MSiO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni) cathode materials using DOS diagrams", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 5, No. 3, (2019), 30-35. <https://doi.org/10.30501/ACP.2019.95358>
 21. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, (1996), 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 22. Van de Walle, C. G., Neugebauer, J., "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides", *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 8, (2004), 3851-3879. <https://doi.org/10.1063/1.1682673>
 23. Barati, M., Nouri, N., Manavizadeh, N., "Investigation of bismuth doping effects on CZTS properties: A density functional theory study", *Proceedings of 28th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, Iran, (2020). <https://doi.org/10.1109/ICEE50131.2020.9261048>
 24. Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R., Kresse, G., "Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material", *Physical Review B*, Vol. 81, No. 11, (2010), 113202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113202>
 25. West, D., Sun, Y. Y., Zhang, S. B., "Importance of the correct fermi energy on the calculation of defect formation energies in semiconductors", *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 8, (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4745779>
 26. Zhao, Z., Zhao, X., "First-principle study on doping effects of sodium in kestrite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Inorganic Chemistry*, Vol. 53, No. 17, (2014), 9235-9241. <https://doi.org/10.1021/ic5013268>
 27. Singh, O. P., Sharma, A., Gour, K. S., Husale, S., Singh, V. N., "Fast switching response of Na-doped CZTS photodetector from visible to NIR range", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 157, (2016), 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.058>
 7. Kato, T., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S., Sugimoto, H., "Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells", *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (2012), 2236-2239. <http://dx.doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-3CO.4.2>
 8. Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., Mitzi, D. B., "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency", *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, No. 7, (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
 9. Zhang, J., Liao, J., Shao, L. X., Xue, S. W., Wang, Z. G., "Lithium/silver-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ with tunable band gaps and phase structures: a first-principles study", *Chinese Physics Letters*, Vol. 35, No. 8, (2018), 083101. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/35/8/083101>
 10. Ojeda-Durán, E., Monfil-Leyva, K., Andrade-Arvizu, J., Becerril-Romero, I., Sánchez, Y., Fonoll-Rubio, R., Guc, M., Jehl, Z., Luna-López, J. A., Muñoz-Zurita, A. L., Hernández-de la Luz, J. A. D., "CZTS solar cells and the possibility of increasing V_{OC} using evaporated Al_2O_3 at the CZTS/CdS interface", *Solar Energy*, Vol. 198, (2020), 696-703. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.009>
 11. Sarswat, P. K., Free, M. L., "The effects of dopant impurities on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ system raman properties", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, No. 4, (2015), 1613-1623. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8722-1>
 12. Xiao, W., Wang, J. N., Zhao, X. S., Wang, J. W., Huang, G. J., Cheng, L., Jiang, L. J., Wang, L. G., "Intrinsic defects and Na doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: A density-functional theory study", *Solar Energy*, Vol. 116, (2015), 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.005>
 13. Gautam, G. S., Senftle, T. P., Carter, E. A., "Understanding the effects of Cd and Ag doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells", *Chemistry of Materials*, Vol. 30, No. 14, (2018), 4543-4555. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00677>
 14. Zhang, X., Han, M., Zeng, Z., Duan, Y., "The role of Sb in solar cell material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 14, (2017), 6606-6612. <https://doi.org/10.1039/C7TA01090G>
 15. Garcia, A., Papiro, N., Akhtar, A., Artacho, E., Blum, V., Bosoni, E., Brandimarte, P., Brandbyge, M., Cerda, J. I., Corsetti, F., Cuadrado, R., Dikan, V., Ferrer, J., Garcia-Fernandez, P., Garcia-Suarez, V. M., Garcia, S., Huhs, G., Illera, S., Korytar, R., Koval, P., Lebedeva, I., Lin, L., Lopez-Tarifa, P., Mayo, S. G., Mohr, S., Ordejon, P., Postnikov, A., Pouillon, Y., Pruneda, M., Robles, R., Sanchez-Portal, D., Soler, J. M., Ullah, J., Wen-Zhe Yu, V., Junquera, J., "Siesta: Recent developments and applications", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 20, (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005077>
 16. Kistanov, A. A., Cao, W., Huttula, M., Khandiullin, S. Kh., Korznikova, E. A., Smirnov, A., Wang, X., Zhuk, S., "Impact of various dopant elements on the electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



مقاله یادداشت پژوهشی

سنتز نانوذرات اکسید روی/گزنه به روش شیمیایی مرطوب و بررسی فعالیت ضدباکتریایی آن در برابر استافیلوکوکوس اورئوس‌های مقاوم به چند دارو، جداسازی شده از زخم‌های دیابتی

سمانه سالمی نجف‌آبادی^۱، منیر دودی^{۲*}، آرزو طهمورث‌پور^۳، زهرا رضایتمند^۴، غلامرضا امیری^۵

^۱ دانشجوی دکتری، گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران

^۲ استادیار، گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران

^۳ دانشیار، گروه علوم پایه پزشکی، دانشکده دندانپزشکی، واحد اصفهان (خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ استادیار، گروه زیست شناسی گیاهی، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران

^۵ دانشیار، گروه علوم پایه، دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، اصفهان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۲۷

کلیدواژه‌ها:

استافیلوکوکوس اورئوس،

اکسید روی،

روش شیمیایی مرطوب،

گزنه،

مقاومت به چند دارو،

نانوذرات

چکیده با ظهور علوم جدیدی مانند فناوری نانو و هم‌سویی آن با علوم مهندسی، زیست‌شناسی و پزشکی، امید به درمان بیماری‌های عفونی افزایش یافته است. از عفونت‌هایی که دامنه وسیعی از افراد جامعه را گرفتار خود کرده، عفونت زخم‌های دیابتی است که یکی از عوامل آن، باکتری استافیلوکوکوس اورئوس است. در این پژوهش، با بهره‌گیری از علم نانو و تلفیق آن با گیاه درمانگر گزنه که گیاه چندساله علفی و دارای ارزش غذایی و دارویی فراوانی است، نانوذرات اکسید روی/گزنه سنتز شد. سنتز نانوذرات اکسید روی/گزنه به روش شیمیایی مرطوب انجام شد. ارزیابی ساختاری و ریزساختاری نانوذرات اکسید روی/گزنه سنتز شده به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) انجام شد. تأثیر ضدباکتریایی این نانوذرات بر استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به آنتی‌بیوتیک جدا شده از زخم دیابتی بررسی شد. عملکرد ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی/گزنه در برابر ایزوله‌های مقاوم به چند داروی (MDR) استافیلوکوکوس اورئوس، از طریق آزمون کیفی انتشار چاهک در آگار در غلظت‌های ۰/۰۳۲ تا ۰/۲۵۶ گرم/میلی‌لیتر نانوذرات سنتز شده انجام شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که اندازه نانوذرات سنتز شده، ۱۰۰ نانومتر و ریخت‌شناسی آن‌ها دوکی شکل بود و بیشترین خاصیت ضدباکتریایی این نانوذرات، در غلظت ۰/۲۵۶ گرم/میلی‌لیتر، روی جدایه‌های استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به آنتی‌بیوتیک، با قطر هاله ۲۰ میلی‌متر و کمترین هاله عدم رشد در غلظت ۰/۰۳۲ گرم/میلی‌لیتر مشاهده شد. با توجه به یافته‌های این پژوهش، به نظر می‌رسد نانوذرات اکسید روی/گزنه، فعالیت ضدباکتریایی بهتری علیه باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به آنتی‌بیوتیک جدا شده از زخم دیابتی داشتند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260476.1146>

URL: https://www.jamt.ir/article_131673.html

Research Note Article

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، اصفهان، فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد فلاورجان، دانشکده علوم زیستی، گروه میکروبیولوژی، تلفن: ۰۳۱-۳۷۴۲۰۱۳۴، دورنگار: -

پیام نگار: doudi@iaufala.ac.ir

Please cite this article as: Salemi Najafabadi, S., Doudi, M., Tahmourespour, A., Rezayatmand, Z., Amiri, Gh. R., "Synthesis of ZnO/urtica dioica nanoparticles by wet chemical procedure and investigation of its antibacterial activity against Multiple Drug Resistant (MDR) *Staphylococcus aureus* isolates of diabetic ulcers", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 79-88. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260476.1146>).



Synthesis of ZnO/Urtica Dioica Nanoparticles by Wet Chemical Procedure and Investigation of Its Antibacterial Activity Against Multiple Drug Resistant (MDR) *Staphylococcus aureus* Isolates of Diabetic Ulcers

Samaneh Salemi Najafabadi¹, Monir Doudi^{2*}, Arezoo Tahmourespour³, Zahra Rezayatmand⁴, Gholam Reza Amiri⁵

¹ Ph. D. Student, Department of Microbiology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran

² Assistant Professor, Department of Microbiology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran

³ Associate Professor, Department of Basic Medical Sciences, Dental College, Isfahan (Khorasgan) Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Isfahan, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Plant Biology, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran

⁵ Associate Professor, Department of Basic Sciences, Faculty of Sciences, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Isfahan, Iran

Paper History:

Received: 2021-02-07

Revised in revised form: 2021-06-27

Accepted: 2021-12-18

Keywords:

Staphylococcus aureus,
ZnO,
Wet Chemical Method,
Urtica Dioica,
Multiple Drug Resistant (MDR),
Nanoparticles

Abstract

The emergence of new sciences such as nanotechnology and its convergence with engineering, biology and medicine, it is raising hopes for the treatment of infectious diseases. One of the infections that has affected a wide range of people in the community infection of diabetic wounds, one of the causes of which is the bacterium *Staphylococcus aureus*. In this study, using nanoscience and combining it with the old herbal medicine plant nettle, which is a perennial herb. And ZnO has great nutritional and medicinal value. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were synthesized by nettle coating. Synthesis of ZnO nanoparticles was performed by wetting the nettle plant by chemical method. Structural evaluation of minster nanoparticles of ZnO synthesized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was performed. The antibacterial effect of this nanoparticle on antibiotic-resistant *Staphylococcus aureus* isolated from diabetic wounds was investigated. The antibacterial performance of ZnO/Urtica dioica nanoparticles against *Staphylococcus aureus* Multi Drug Resistant (MDR) isolates was evaluated by qualitative agar well diffusion test at concentrations of 0.032 to 0.256 g/ml of synthesized nanoparticles. The results of this study showed that the size of the synthesized nanoparticles was 100 nm and spindle-shaped and the highest antibacterial properties of these nanoparticles at a concentration of 0.256 g/ml on antibiotic-resistant *Staphylococcus aureus* isolates with a halo diameter of 20 mm and the lowest an inhibition of growth was observed at a concentration of 0.032 g/ml. According to the findings of this study it seems that ZnO/Urtica dioica nanoparticles had good antibacterial activity against antibiotic-resistant *Staphylococcus aureus* isolated from diabetic wounds.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260476.1146>

URL: https://www.jamt.ir/article_131673.html

۱- مقدمه

از ۴۰ سال قبل، استفاده از ذرات کوچک در تشخیص

آزمایشگاهی آغاز شده است. نانوذراتی که ویژگی‌های مغناطیسی دارند، فرصت‌های نویدبخش جدیدی را فراهم می‌کنند که شامل بهبود کیفیت تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۲ (MRI)، درمان گرمایی برای سلول‌های بدخیم، رساندن دارو به محل خاص و دست‌کاری غشاهای سلولی است [۴].

با استفاده از نانوذرات اکسید روی، این امید وجود دارد که از تجزیه داروها جلوگیری و از دارورسانی مبتنی بر نانوذرات که بهتر از سیستم‌های ذره‌ای در داخل بدن نفوذ می‌کنند، استفاده شود. کاربرد اصلی تولید نانوذرات زیستی، در پزشکی، درمان بیماری دیابت، سرطان، انتقال واکسن و درمان ایدز است. نانوذرات اکسید روی در صنایع الکترونیک، نساجی، لوازم آرایشی، افشانه‌ها، پلاستیک، رنگ‌ها، فیلم‌های محافظ اشعه فرابنفش، حسگرهای شیمیایی و بسته‌بندی مواد

علم و فناوری نانو و هم‌گرایی آن با علوم مهندسی و زیست‌شناسی مولکولی، موجب توسعه ساختارها، وسایل و سیستم‌هایی در دامنه اتمی، مولکولی یا ریزمولکولی^۱ شده است. نانوذرات این توانایی را دارند که به فضای سیتوپلاسمی وارد شوند، از سد غشای سلولی عبور کنند، سازوکارهای انتقالی را فعال کنند و درنهایت، باکتری‌ها را از بین ببرند [۱].

نانوذرات زیستی، در چرخه حیات و اکوسیستم، پایین‌ترین سطح سمیت را از خود نشان داده‌اند. از این‌رو، می‌توان از این مواد برای مبارزه با میکروب‌های بیماری‌زا استفاده کرد. نانوذرات اکسید فلزی، بر اساس نسبت سطح به حجم، خاصیت ضدباکتریایی متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۲]. اختلاف بین بار منفی میکروارگانیزم و بار مثبت نانوذرات، شبیه الکترومغناطیس جاذب بین میکروب و نانوذرات عمل می‌کند و باعث اتصال نانوذرات به سطح سلول و درنتیجه، مرگ سلول می‌شود [۳].

² Magnetic Resonance Imaging

³ Spray

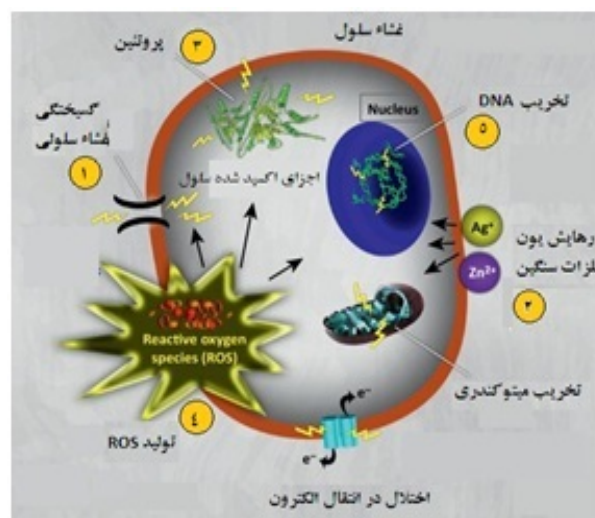
¹ Micromolecular

دسترس، در پوشش‌دهی نانوذرات، توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است [۸]. استفاده از عصاره گیاهان برای پوشش‌دهی نانوذرات فلزی به‌عنوان جایگزین آسان و مناسبی از روش‌های شیمیایی و فیزیکی مطرح شده است. در این پژوهش، از گیاه گزنه استفاده شده است. گیاه گزنه از گیاهان علفی چندساله با ارتفاع ۱۰-۸ سانتی‌متر است. بیشتر اندام‌های آن با پرز پوشیده شده است [۹].

گزنه خاصیت دارویی فراوانی دارد. در طب سنتی، /اورتیکا دیوئیکا^۱، از گونه‌هایی است که در ایران به‌عنوان داروی کمکی برای درمان دیابت مطرح شده است. گزنه یکی از گیاهان مفید در کاهش التهاب مفاصل، کاهش قند خون و درمان زخم بوده و ضد درد و مدر است. ترکیبات موجود در این گیاه، قابلیت فراوانی در از بین بردن میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا دارند. ترکیبات فنلی فلاونوئید^۲ و کافئیک اسید^۳ موجود در مواد مترشحه برگ گزنه می‌توانند اسید آرسیدونیک^۴ را سنتز کنند و موجب مهار لکوترین^۵‌ها می‌شوند. ترکیبات فنلی این گیاه، قدرت ضدباکتریایی بالا و تأثیر چشمگیری بر غشای سیتوپلاسمی و پروتئین‌های غشایی دارند. این ترکیبات با یون‌های فلزی مورد نیاز باکتری‌ها نیز واکنش می‌دهند و در نتیجه، موجب مرگ سلول‌های باکتری می‌شوند [۱۰]. در نتیجه این گیاه خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی بالایی دارد [۱۱].

براساس پیش‌بینی‌های به‌عمل‌آمده، بیماری دیابت و زخم حاصل از آن، در جوامع انسانی رو به افزایش است [۱۲]. ایسکمی^۶، نوروپاتی^۷ و اختلال در سیستم ایمنی، از عوارض زخم دیابتی هستند. باکتری‌های بیماری‌زا، در پدید آمدن عفونت زخم دیابتی بسیار اثرگذارند [۱۳]. وجود باکتری‌های بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک، در زخم‌های دیابتی، از عوامل مرگ‌ومیر و تأخیر در درمان این زخم‌هاست که پزشکی مدرن را در درمان عفونت‌های میکروبی موجود در این زخم‌ها با مشکلات جدی مواجه کرده است. فراوانی و همه‌گیری

غذایی استفاده می‌شوند [۴]. شکل ۱، تأثیر مختلف نانوذرات بر باکتری‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱. تأثیر مختلف نانوذرات بر باکتری‌ها

نانوذرات اکسید روی، فعالیت ضد میکروبی شدیدی در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی دارند. اثربخشی بیشتر در سویه‌های مقاوم به عوامل بیماری‌زای میکروبی، سمیت کمتر و مقاومت در برابر حرارت، از ویژگی‌های نانوذرات اکسید روی است که آن را برای ریشه‌کن کردن باکتری‌ها مناسب می‌کند. اندازه کوچک نانوذرات اکسید روی باعث افزایش توانایی ضد میکروبی آن می‌شود. این ویژگی باعث می‌شود آسان‌تر به دیواره سلولی میکروارگانیسم بچسبند و موجب نابودی و مرگ سلول شوند [۵]. اتصال نانوذرات اکسید روی به سطح غشای میکروارگانیسم‌ها و افزایش تعداد تماس‌ها، به اکسید شدن پروتئین‌های سطحی غشا منجر می‌شود. به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات، میزان چسبندگی به سطح سلول‌ها نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه، قابلیت نفوذپذیری و میکروبی‌کشی آن بالاتر می‌رود [۶]. اگرچه استفاده از مواد شیمیایی برای تولید نانوذرات از قدیم مرسوم بوده است، به‌تازگی از گیاهان برای تولید نانوذرات استفاده می‌شود. از مزایای این روش سنتز، کاهش سمیت نانوذرات، افزایش زیست‌سازگاری، ارزانی، خلوص بالای نانوذرات و نیز افزایش گستره کاربردهای نانوذرات است [۷]. روش‌های شیمیایی سنتز معمولاً موجب می‌شوند که مقداری از واکنشگرهای سمی روی نانوذرات باقی بمانند. به همین دلیل، در سال‌های اخیر، استفاده از گیاهان به‌منزله منابع پایدار و در

¹ *Urtica Dioica*

² Flavonoid

³ Caffeic Acid

⁴ Arachidonic Acid

⁵ Leukotriene

⁶ Ischemia

⁷ Neuropathy

برای تهیه نانوذرات اکسید روی، از پیش‌ماده هیدروکسید سدیم^۴ با خلوص ۹۸ درصد، کلرید روی^۵ با خلوص ۹۸ درصد و ۲-مرکاپتواتانول^۶ با کد ۸۰۵۷۴۰۰۲۵۰ استفاده شد که همگی از شرکت مرک^۷ آلمان بودند.

برای آماده‌سازی عصاره آبی گزنه، از برگ‌های این گیاه استفاده شد که از مرکز تحقیقات پژوهشی زوفه، واقع در قهدریجان اصفهان، با شماره هرباریوم ۰۱۷۰۰۱۰۰۱ خریداری شده بود. آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده، شامل ۱۰ میکروگرم/دیسک ایمپنم^۸، ۳۰ میکروگرم/دیسک سفوکسیتین^۹، ۲۵ میکروگرم/دیسک آموکسی‌سیلین، ۱۵ میکروگرم/دیسک اریترومايسين و ۳۰ میکروگرم/دیسک ونکومايسين برای آزمایش آنتی‌بیوگرام^{۱۰} باکتری‌ها، از شرکت پادتن طب خریداری و در فریزر با دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. محیط کشت‌های بلاد آگار^{۱۱}، مانیتول سالت آگار^{۱۲} برای کشت باکتری‌ها و محیط کشت مولر هیتون آگار^{۱۳} برای آنتی‌بیوگرام استفاده شد. تمامی محیط کشت‌های مورد استفاده متعلق به شرکت مرک آلمان بود.

۲-۲- سنتز نانوذرات

۲-۲-۱- تهیه عصاره آبی گزنه

برگ‌های گیاه گزنه، بعد از شست‌وشو، در تاریکی خشک شد و به‌سیله آسیاب، پودر شد. برای تهیه عصاره آبی، ۳ گرم پودر خشک برگ گزنه به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در حال جوش اضافه شد. عصاره به‌دست‌آمده، به‌مدت ۱۴ دقیقه، با دور ۱۰۰۰ g سانتریفیوژ شد. در مرحله بعد از سانتریفیوژ، دو فاز تشکیل شد که فاز زیرین، برای تهیه نانوذرات اکسید روی/گزنه، در تاریکی خشک شد [۲۳].

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید روی

باکتری‌های مقاوم به چند دارو^۱ (MDR)، در دوران کنونی، یادآور دوران ماقبل آنتی‌بیوتیک است. استافیلوکوکوس اورئوس، از مهم‌ترین باکتری‌هایی است که سهم به‌سزایی در عفونت‌های زخم‌های دیابتی و مقاوم به آنتی‌بیوتیک دارد. استافیلوکوکوس اورئوس، کوکسی گرم مثبت و بی‌هوازی اختیاری است و مهم‌ترین گونه در جنس استافیلوکوکوس‌ها، از نظر پزشکی، به‌شمار می‌رود [۱۴].

استافیلوکوکوس اورئوس از مهم‌ترین باکتری‌های بیماری‌زایی است که در تمام نقاط مختلف بدن انسان و حیوانات یافت می‌شود و یکی از پنج عامل شایع ایجادکننده عفونت‌های زخم دیابتی در افراد به‌شمار می‌آید. پژوهش‌های متعدد نشان داده است که استافیلوکوکوس اورئوس بیشترین عامل عفونت در زخم‌های دیابتی سطحی پوست است [۱۵]. وجود باکتری‌های بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها در بیماران مبتلا به زخم‌های دیابتی، از عوامل مرگ‌ومیر و تأخیر در درمان این زخم‌هاست [۱۶ و ۱۷]. روش‌های متنوعی نظیر رسوب‌نشانی [۱۸]، هیدروترمال^۲ [۱۹]، سل-ژل^۳ [۲۰]، خوداحتراقی [۲۱] و شیمیایی مرطوب [۲۲] برای تولید پوشش‌دهی نانوذرات به‌وسیله گیاهان استفاده شده‌اند.

در این پژوهش، استافیلوکوکوس اورئوس‌های جداسازی‌شده، با بررسی زخم‌های دیابتی افراد و تأیید آن‌ها در این زخم‌ها و با توجه به مقاومت آنتی‌بیوتیکی‌ای که این باکتری‌های جداشده از خود نشان می‌دهند، انتخاب و نانوذرات اکسید روی/گزنه روی آن‌ها اثر داده شد. تاکنون، پژوهش‌هایی مبتنی بر استفاده نانوذرات اکسید روی و بررسی خاصیت ضدباکتریایی آن انجام شده است، اما در خصوص نانوذرات اکسید روی/گزنه پژوهشی انجام نشده است. امید است با این پژوهش، پیشنهاد ساخت داروهای جدید بر پایه نانوذرات اکسید روی با پوشش گیاه گزنه ارائه شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

⁴ Sodium Hydroxide

⁵ Zinc Chloride

⁶ 2-MercaptoEthanol

⁷ MERCK

⁸ Imipenem

⁹ Cefoxitin

¹⁰ Anti-Biogram

¹¹ Blood Agar

¹² Mannitol Salt Agar

¹³ Muller Hinton Agar

¹ Multiple-Drug Resistance

² Hydrothermal

³ Sol-Gel

آلمان، بررسی شد. برای آماده‌سازی نمونه TEM، پودر حاصل از برهم‌کنش، ۳ بار و با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و از رسوب حاصل، عکس‌برداری شد.

۲-۴- ارزیابی میکروبی

۲-۴-۱- تهیه سوسپانسیون باکتریایی

در این پژوهش، از ۳۰ بیمار دارای زخم دیابتی نمونه‌گیری شد و با استفاده از لام مستقیم و آزمایش‌های ریخت‌شناسی و بیوشیمیایی شامل (تست کاتالاز،^۷ تست کواگولاز،^۸ تست دثوکسی ریبونوکلاز،^۹ کشت روی محیط مانیتول سالت آگار و بررسی ویژگی‌های کشت)، باکتری استافیلوکوکوس اورئوس شناسایی شد.

سوسپانسیون میکروبی معادل نیم مک فارلند که معادل 1×10^8 CFU/ml (کلنی در هر میلی‌لیتر) است از باکتری‌های جدا شده تهیه شد و به منظور بررسی مقاومت باکتری‌ها به چند آنتی‌بیوتیک رایج در کشور، از روش کربی-بائر استفاده شد. دیسک‌های آنتی‌بیوتیک شامل ۱۰ میکروگرم/دیسک ایمپنم، ۳۰ میکروگرم/دیسک سفوکسیتین، ۲۵ میکروگرم/دیسک آموکسی‌سیلین، ۱۵ میکروگرم/دیسک اریترومايسين و ۳۰ میکروگرم/دیسک ونکومايسين از شرکت پادتن طب ایران خریداری و استفاده شد. بعد از آزمایش، ظرف‌ها، ۲۴ ساعت، در انکوباتور ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفت و در نهایت، قطر هاله عدم رشد باکتری‌ها، نسبت به آنتی‌بیوتیک‌ها، به وسیله خط‌کش میلی‌متری اندازه‌گیری شد و عدد میانگین آن‌ها، پس از ۳ بار تکرار، بر حسب میلی‌متر گزارش شد [۲۵].

۲-۴-۲- بررسی اثر ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی/گزنه

بدین منظور، از روش کیفی انتشار چاهک در آگار^{۱۰} استفاده شد. باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، با حفظ شرایط استاندارد، از سوسپانسیون نیم مک فارلند آن‌ها، روی محیط کشت مولر هیتون آگار، کشت داده شدند. غلظت‌های مورد نظر ۰/۰۳۲، ۰/۰۶۴، ۰/۱۲۸ و ۰/۲۵۶ گرم/میلی‌لیتر از نانوذرات

به‌منظور تولید نانوذرات اکسید روی/گزنه از روش شیمیایی مرطوب استفاده شد. ۱/۳۶ گرم کلرید روی با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر استریل مخلوط و در داخل بالن سوکسله^۱ ریخته شد و به آن ۴۰۰ میکرولیتر ۲-مرکاپتوتانول که در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر استریل حل شده بود، اضافه و در داخل قیف جداکننده^۲ سوکسله ریخته و روی هیتز مگنت‌دار قرار داده شد. بعد از ۲۰ دقیقه، ۰/۸ گرم هیدروکسید سدیم که با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شده بود، به آن اضافه شد. بعد از ۱۵ دقیقه، محلول سفید رنگی حاصل شد و به‌منظور حذف ناخالصی‌ها و نمک موجود از آن، ۳ بار شست‌وشو داده شد.

۲-۲-۳- سنتز نانوذرات اکسید روی/گزنه

پس از تولید نانوذرات اکسید روی، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر استریل به رسوب حاصل اضافه و به بالن سوکسله منتقل و ۱۰۰ میلی‌لیتر از عصاره آبی گزنه به آن اضافه شد. بعد از ۲۰ دقیقه، رسوب نانوذرات اکسید روی/گزنه به‌دست آمد. رسوب حاصل به ظرف‌های استریل منتقل و در فور ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد. سپس، از پودر حاصل، غلظت‌های ۰/۰۳۲، ۰/۰۶۴، ۰/۱۲۸ و ۰/۲۵۶ گرم/میلی‌لیتر در حلال آب مقطر استریل تهیه شد [۲۴].

۲-۳-۳- مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید روی/گزنه

به‌منظور بررسی ساختار بلوری نانوساختارهای اکسید روی/گزنه و اندازه‌گیری قطر میانگین دانه‌ها، از روش ثبت الگوی پراش پرتو ایکس^۳ (XRD)، توسط دستگاه XRD ۷۰۰۰، متعلق به شرکت ژاپنی شیمادزو^۴، استفاده شد. برای بررسی پیوندهای پودر نانوی حاصله و جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها در نانوذرات، از روش طیف‌سنجی تبدیل فوری^۵ مادون قرمز^۵ (FTIR) و دستگاه FTIR مدل ۶۳۰۰ از کشور ژاپن، با رزولوشن 4 cm^{-1} نیز استفاده شد. ریخت‌شناسی و ابعاد نانوذرات با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ (TEM)، دارای نشان تجاری LEO 912 AB شرکت زایس

¹ Soxhlet

² Decanter

³ X-Ray Diffraction

⁴ Shimadzu Company

⁵ Fourier-Transform Infrared

⁶ Transmission Electron Microscope

⁷ Catalase Test

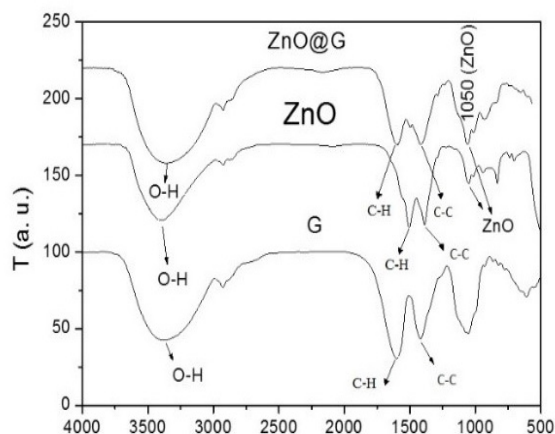
⁸ Coagulase Test

⁹ DNase Test

¹⁰ Well Diffusion Method

ارتفاع بیشینه بود. براساس رابطه فوق، متوسط اندازه بلورک‌ها، ۲۷/۵ نانومتر محاسبه شد.

در تحلیل FTIR، ماهیت مولکول‌های زیستی احیاکننده در تشکیل نانوذرات اکسید روی مطالعه شد. هر باند با گروه‌های عاملی خاصی ارتباط داشت که با توجه به شکل ۳، FTIR نانوذرات اکسید روی/گزنه، پیک‌هایی در $3367/14 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های الکلی O-H و پیک‌هایی در $2978/24 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه آلفاتیک موجود در عصاره گیاه دارد. همچنین، پیک‌هایی در $1601/1$ ، $1272/79$ ، $1052/94$ ، $824/42$ ، $710/36$ و $1418/39 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی آلکن و ارتعاشات خمشی C-H و پیک‌هایی در 1656 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C و پیک‌هایی در 1427 cm^{-1} مربوط به پیوند C-C در آزمایش FTIR این نانوذرات نشان داده است [۴۲]. در این آزمایش، اتصالات میان ذرات اکسید روی و گزنه در پیک 1050 cm^{-1} وجود داشت که در شکل ۳ ترسیم شده است [۲۷].



شکل ۳. طیف FTIR گزنه، اکسید روی و اکسید روی/گزنه

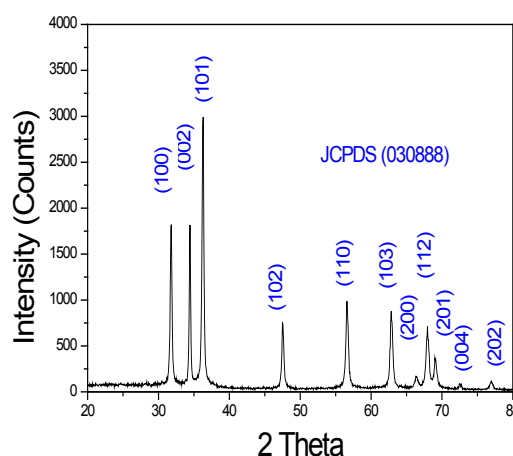
تصاویر TEM نانوذرات اکسید روی/گزنه در شکل ۴ ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع اندازه و شکل نانوذرات یکنواخت هستند. نانوذرات اکسید روی/گزنه، دوکی‌شکل و با ابعاد ۱۰۰ نانومتر بوده و نانوذرات اکسید روی کروی‌شکل است.

اکسید روی/گزنه تهیه شد و به‌اندازه ۸۰ میکرولیتر از هر غلظت، درون چاهک‌ها ریخته شد (البته قبل از اضافه‌کردن غلظت‌ها، انتهای چاهک‌ها با محیط کشت مولر هیتون مذاب مهر و بسته شد) و از دیسک سفوکسیتین ۳۰ میکروگرم/دیسک، جهت کنترل مثبت و سرم فیزیولوژی، به‌عنوان کنترل منفی استفاده شد. میانگین نتایج، بعد از ۳ بار تکرار، گزارش شد [۲۶].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید روی/گزنه

شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختار به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک‌ها در صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱)، با کارت مرجع JCPDS نانوذرات اکسید روی با شماره کارت ۰۳۰۸۸۸ که دارای ساختار بلوری هگزاگونال است، مطابقت داشت و هیچ پیک ناخالصی در آن مشاهده نشد.



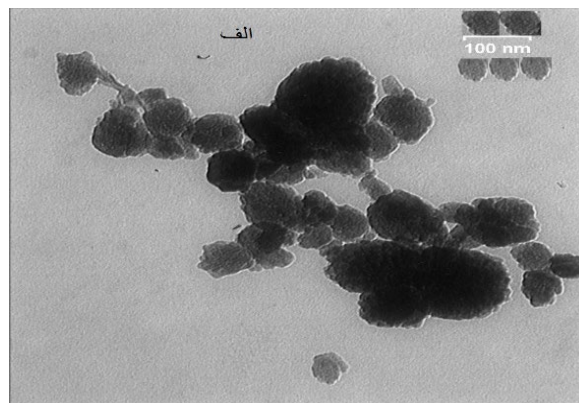
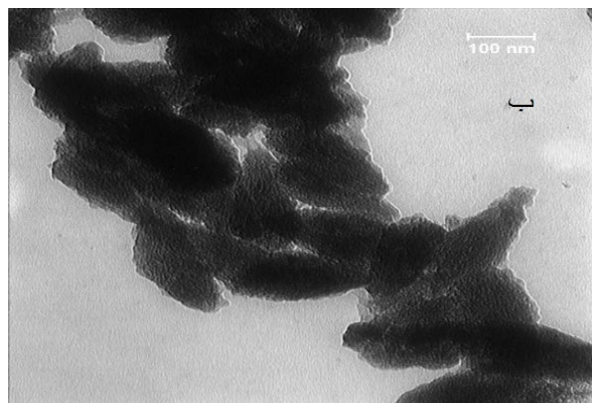
شکل ۲. طیف XRD نانوذرات اکسید روی (JCPDS ۰۳۰۸۸۸)

در این پژوهش، اندازه بلورک‌ها از طریق فرمول دبای شرر^۱ (رابطه ۱) و براساس بزرگ‌ترین پیک (۱۰۱) محاسبه شد.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در این رابطه، D ، متوسط اندازه بلورک‌ها، λ طول موج پرتو ایکس تابیده‌شده به نمونه و β ، نصف پهنای پیک در

^۱ Debye Scherrer



شکل ۴. تصویر TEM حاصل از نانوذرات: الف) اکسید روی و ب) اکسید روی/گزنه

۲-۳- بررسی مقاومت باکتری‌ها به آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده

طی بررسی‌های بیوشیمیایی، از ۳۰ جدایه باکتریایی جداسازی و شناسایی شده از زخم‌های دیابتی افراد، ۱۲ ایزوله S1 تا S12 آن، باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* بود. نتایج آنتی‌بیوگرام این باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها (ایمی پنم ۱۰ میکروگرم/دیسک، سفوکسیتین ۳۰ میکروگرم/دیسک،

آموکسی‌سیلین ۲۵ میکروگرم/دیسک، اریترومایسین ۱۵ میکروگرم/دیسک و ونکومایسین ۳۰ میکروگرم/دیسک) در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از مقاومت ۴ باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* به آنتی‌بیوتیک‌های ونکومایسین، آموکسی‌سیلین و اریترومایسین ارائه شده است که این ۴ باکتری از بین ۱۲ باکتری انتخاب شدند و نانوذرات اکسید روی/گزنه روی آن‌ها اثر داده شد.

جدول ۱. میانگین مقاومت و حساسیت باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس* جدا شده از زخم‌های دیابتی به آنتی‌بیوتیک

آنتی‌بیوتیک	ایمی پنم ۱۰ µg/disc	سفوکسیتین ۳۰ µg/disc	ونکومایسین ۳۰ µg/disc	آموکسی‌سیلین ۲۵ µg/disc	اریترومایسین ۱۵ µg/disc
نمونه					
S1	۲۰mm	۱۷mm	۶mm	۵mm	۱۱mm
S2	۱۵mm	۱۶mm	۸mm	۴mm	۶mm
S3	۱۱mm	۱۷mm	۱۲mm	۱۷mm	۸mm
S4	۱۷mm	۱۸mm	۷mm	۶mm	۵mm
S5	۲۸mm	۲۰mm	۷mm	۶mm	۹mm
S6	۱۱mm	۱۳mm	۱۶mm	۱۵mm	۱۲mm
S7	۹mm	۱۰mm	۱۲mm	۱۴mm	۱۴mm
S8	۱۶mm	۱۰mm	۹mm	۸mm	۱۰mm
S9	۱۲mm	۱۱mm	۱۰mm	۸mm	۱۲mm
S10	۱۴mm	۱۲mm	۱۰mm	۹mm	۱۰mm
S11	۱۵mm	۱۲mm	۱۱mm	۱۰mm	۱۰mm
S12	۱۶mm	۱۵mm	۱۰mm	۹mm	۷mm

۳-۳- بررسی اثر ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی/گزنه

چهار باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* از ایزوله‌های بالینی مقاوم به آنتی‌بیوتیک، انتخاب و غلظت‌های ۰/۰۳۲، ۰/۰۶۴، ۰/۱۲۸ و ۰/۲۵۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از نانوذرات

اکسید روی/گزنه محلول در آب مقطر استریل تهیه شدند و روی *استافیلوکوکوس اورئوس*‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، به روش انتشار چاهک در آگار مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت کنترل مثبت، از آنتی‌بیوتیک سفوکسیتین و کنترل منفی، سرم

آزمایش، پس از ۳ بار تکرار، در جدول ۲ ارائه شده است. در شکل ۵، تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی/گزنه نشان داده شده است.

فیزیولوژی استفاده شد. طبق شواهد، بیشترین هاله عدم رشد مربوط به غلظت ۰/۲۵۶ گرم بر میلی‌لیتر از این نانوذرات بود که قطر هاله عدم رشد آن ۲۰ میلی‌متر بود. نتایج میانگین این

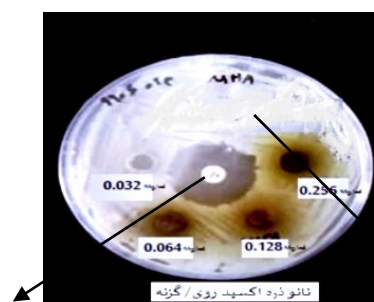
جدول ۲. میانگین قطر هاله عدم رشد باکتری مقاوم به آنتی‌بیوتیک با توجه به غلظت‌های نانوذرات اکسید روی/گزنه

غلظت	۰/۰۳۲ گرم/میلی لیتر	۰/۰۶۴ گرم/میلی لیتر	۰/۱۲۸ گرم/میلی لیتر	۰/۲۵۶ گرم/میلی لیتر
نمونه	میانگین قطر هاله عدم رشد باکتری (mm)			
S1	۰	۸/۶	۱۰/۳	۱۸/۳
S2	۲	۱۰/۳	۱۶/۳	۲۲/۸
S5	۲/۲	۹/۶	۱۶	۱۰/۶
S4	۳	۸/۵	۱۵	۱۸
کنترل مثبت	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵
کنترل منفی	۰	۰	۰	۰

باکتری و قطر هاله عدم رشدی با $P < ۰/۰۵$ ، اختلاف معناداری از خود نشان داد. رحیمی و همکاران [۲۹]، نانوذرات اکسید روی به همراه گیاه زوفا را سنتز و گزارش کردند که در غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم/میلی لیتر این نانوذرات، بر استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلا، اثر بازدارندگی داشت. در صورتی که در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسید روی/گزنه، در غلظت ۰/۲۵۶ گرم/میلی لیتر و با $P < ۰/۰۵$ ، اختلاف معناداری در مهارکنندگی استافیلوکوکوس‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک نشان داده بود.

در مطالعه ندافی و همکاران [۳۰]، اثر ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی بر باکتری‌های استاندارد جدا شده از مواد غذایی، سالمونلا/انتریتیدیس و باسیلوس سرئوس بررسی شد که نشان داد در غلظت‌های ۱۶ و ۸ گرم/میلی لیتر بر سالمونلا/انتریتیدیس و غلظت ۱۶ میلی گرم/میلی لیتر بر باسیلوس سرئوس مؤثر است. اما در مطالعه حاضر، مشخص شد که تلفیق نانوذرات اکسید روی با عصاره آبی گزنه، در غلظت ۰/۲۵۶ گرم/میلی لیتر بر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس جدا شده از زخم‌های دیابتی اثر قابل توجهی داشته است.

در پژوهش‌های مختلف، مقاومت‌های آنتی‌بیوتیکی متفاوتی از باکتری استافیلوکوکوس اورئوس نشان داده شده است. در مطالعه یانگ و همکاران [۳۱]، استافیلوکوکوس اورئوس‌ها به افلوکساسیلین، ونکومایسین و ایمپنم مقاوم و به



شکل ۵. تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی/گزنه بر باکتری S1

در سال‌های اخیر، استفاده از عصاره‌های گیاهی، برای تهیه نانوذرات فلزی، جایگزین آسان و مناسب روش‌های شیمیایی و فیزیکی شده است. به‌طور کلی، مزیت تولید استفاده از گیاهان بر سایر روش‌های زیستی، در پوشش‌دهی نانوذرات اکسید روی، بی‌خطر بودن و قابلیت بالای گیاهان دارویی است. در پژوهش ربیعی و همکاران [۲۸]، نانوذرات اکسید روی تهیه‌شده همراه با عصاره اکالیپتوس، اثر مهارکنندگی استافیلوکوکوس اورئوس نداشت، در حالی که اثر مهارکنندگی نانوذرات اکسید روی با عصاره آبی گزنه در غلظت ۰/۲۵۶ گرم/میلی لیتر و $P < ۰/۰۵$ ، بر نمونه بالینی استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به آنتی‌بیوتیک، با قطر هاله عدم رشدی معادل ۲۰ میلی‌متر داشت و با تحلیل آماری انجام‌شده، این غلظت، در مقایسه با نمونه کنترل مثبت با $P < ۰/۰۱$ ، از نظر حساسیت

از عصاره گیاهی گزنه برای تولید نانوذرات اکسید روی/گزنه، به دلیل صرفه اقتصادی و خاصیت ضدباکتریایی قوی، می تواند جهت پیشگیری و بهبود زخم های دیابتی ناشی از /استافیلوکوکوس اورئوس های مقاوم به چند آنتی بیوتیک استفاده شود.

۵- سپاسگزاری

این پژوهش حاصل بخشی از رساله دکتری رشته میکروبیولوژی با کد ۱۷۲۳۰۵۰۷۹۷۲۰۱۹ است که در آزمایشگاه پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد فلاورجان انجام شده است. نویسندگان مقاله از مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی این دانشگاه، به دلیل حمایت های اجرایی، کمال تشکر و امتنان را دارند.

مراجع

1. Yu, B., Leung, K. M., Guo, Q., Lau, W. M., Yang, J., "Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application", *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 11, (2011), 115603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/11/115603>
2. Moghanian, A., Zohour Fazeli, M. A., "Investigation the in vitro and bacterial properties of magnesium and copper containing bioactive glasses", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 19-33. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.195763.1041>
3. Stevens, E., Laabei, M., Gardner, S., Somerville G. A., Massey, R. C., "Cytolytic toxin production by *Staphylococcus aureus* is dependent upon the activity of the protoheme IX farnesyltransferase", *Journal of Scientific Reports*, Vol. 7, (2017), 137-144. <https://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-14110-8>
4. Bonnmain, B., "Superparamagnetic agents in Magnetic Resonance Imaging: Physiochemical characteristics and clinical applications, A review", *Journal of Drug Target*, Vol. 6, No. 3, (1998), 167-174. <https://doi.org/10.3109/10611869808997890>
5. Aruoja, V., Dubourguier, H. C., Kasemets, K., Kahu, A., "Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*", *Sciences of the Total Environment*, Vol. 407, No. 4, (2009), 1461-1468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>
6. Mirhosseini, M., Firouzabadi, B. F., "Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens", *International Journal of Dairy Technology*, Vol. 66, No. 2, (2013), 291-295. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12015>
7. Dimkpa, Co., Alyssa, C., Britt, D. W., Mclean, J. E., Anderson, A. J., "Responses of a soil bacterium, *Pseudomonas chlororephs* O₆ to commercial metal oxide nanoparticles compared with responses to metal ions", *Environmental Pollution*, Vol. 159, No. 7, (2011), 1749-1756. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.020>
8. Sharp, A., Clark, J., "Diabets and its impact on wound healing", *Journal of Nursing Standard*, Vol. 25, (2011), 45-47. <https://doi.org/10.7748/ns2011.07.25.45.41.c8626>
9. Das, M., Sarma, B. P., Rokeya, B., Parial, R., Nahar, N., Mosihuzzaman, M., "Antihyperglycemic and anti hyperlipidemic activity of *Urtica dioica* on type 2 diabetic model rats", *Journal of Diabetology*, Vol. 2, (2011), 2. <https://www.journalofdiabetology.org/>

اگزاسیلین^۱، پنی سیلین و سولفامتوکسازول^۲ حساس بودند. در صورتی که در این پژوهش، بیشتر استافیلوکوکوس اورئوس ها به اریتروماکسین، آموکسی سیلین و ونکوماکسین مقاوم بودند و اثردهی نانوذرات اکسید روی/گزنه در برابر باکتری های مقاوم به چند آنتی بیوتیک جداسازی شده از زخم های دیابتی تاکنون در ایران گزارش نشده است. اسلامی و همکاران [۳۲]، از عفونت های پوستی زخم بیماران دیابتی، فراوانی استافیلوکوکوس اورئوس های جداسازی شده را ۳۱ درصد گزارش کردند، در حالی که در پژوهش حاضر، این فراوانی ۴۰ درصد بود. استافیلوکوکوس اورئوس های جداسازی شده از زخم های دیابتی ها، در این پژوهش، ۹۳ درصد به ایمی پنم و ۸۷ درصد به سفوکسیتین حساس بودند، در حالی که ۴ ایزوله از ۱۲ نمونه استافیلوکوکوس اورئوس های جداسازی شده در این پژوهش، ۹۸ درصد به آموکسی سیلین، ونکوماکسین و اریتروماکسین مقاوم بودند. استیونز و همکاران [۳]، نشان دادند که بیشترین اثر ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی بر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس نسبت به اشرشیاکلائی بود. در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسید روی/گزنه به روش شیمیایی مرطوب با اثردهی ۲-مرکاپتاتانول سنتز شد که با توجه به مطالعه دیگران که از طریق هم رسوبی، نانوذرات اکسید روی را تهیه کرده بودند، ویژگی یکنواختی ذرات در آن مشهود بود. اثر نانوذرات اکسید روی با پوشش دهی گزنه بر استافیلوکوکوس اورئوس های مقاوم به ۳ آنتی بیوتیک، در غلظت ۰/۲۵۶ گرم/میلی لیتر بیشترین اثر مهارکنندگی را نشان داد.

۴- نتیجه گیری

یافته های این پژوهش نشان داد که نانوذرات اکسید روی با پوشش دهی عصاره آبی گزنه دارای خواص ضدباکتریایی قابل توجهی بر استافیلوکوکوس اورئوس های مقاوم به آنتی بیوتیک جداسازی شده از زخم های دیابتی بیماران بود. با توجه به مقاومت روزافزون باکتری ها به آنتی بیوتیک ها، داروهای جدیدی که از طریق سنتز سبز تهیه می شوند می توانند جایگزین درمانی مناسبی، پس از بررسی عدم سمیت آن ها در شرایط درون تنی باشند. در انتها می توان پیشنهاد داد که استفاده

¹ Oxacillin

² Sulfamethoxazole

22. Ahmadi, Z., Tajbakhsh, E., Momtaz, H., "Detection of the antibiotic resistance pattern in *Staphylococcus aureus* isolated from clinical samples obtained from patients hospitalised in Imam Reza Hospital, Kermanshah", *Journal of Microbial World*, Vol. 6, No. 4, (2014). (In Farsi). https://ijmm.ir/browse.php?a_code=A-10-697-1&slc_lang=en&sid=1
23. Nathwani, D., "Health economic issues in the treatment of drug-resistant serious gram-positive infection", *Journal of the Infect*, Vol. 59, No. 1, (2009), S-40-50. [https://doi.org/10.1016/S0163-4453\(09\)60007-4](https://doi.org/10.1016/S0163-4453(09)60007-4)
24. Oliveira, A. F., Filho, H. O., "Microbiological species and antimicrobial resistance profile in patients with diabetic foot infections", *Journal Vascular Brasileiro*, Vol. 13, No. 4, (2014), 289-293. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12161>
25. Voicu, G., Oprea, O., Vasile, B. S., Andronescu, E., "Photoluminescence and photocatalytic activity of Mn-doped ZnO nanoparticles", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 8, (2013), 667-675. <https://doi.org/10.21467/anr.3.1.28-39>
26. Hossaini, F., Khanaferi, A., *Practical Microbiology*, 1th ed., edited by: Poursina, Danesh Fajr, (2001). (In Farsi).
27. Vicentini, D. S., Smania, A. J. R., Laranjeira, M. C. M., "Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 30, (2010), S0928-4931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.026>
28. Rafiee, B., Ghani, S., Sadeghi, D., Ahsani, M., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using eucalyptus mellidora leaf extract and evaluation of its antimicrobial effects", *Journal of Babol University of Medical Sciences*, Vol. 10, (2018). (In Farsi). <http://www.jbums.org/article-1-7738>
29. Rahimi, K. S., Homayouni, M., Ardalan, T., "Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesized by the green method from Hyssopus officinalis Extract", *Journal of Yafteh*, Vol. 4, (2019), 107-115. (In Farsi). <http://www.yafte.lums.ac.ir/article-1>
30. Naddafi, S. H., Soltan Dalla, M. M., Partoazar, A., Dargahi, Z., "Antibacterial activity of ZnO nanoparticles on standard and isolated strains of *Salmonella enteritidis* and *Bacillus cereus* associated with Iranian foods", *Journal of Gorgan University of Medical Sciences*, Vol. 22, No. 2, (2020), 82-88. (In Farsi). <http://goums.ac.ir/journal/article-1-3627-en.html>
31. Yoong, P., Pier, G. B., "Immune-activating properties of panton-valentine leukocidin nanoparticles and plasticizers", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 80, No. 2, (2012), 2894-2904. <https://doi.org/10.1128/IAI.06360-11>
32. Eslami, G., Taheri, S., Nalchi, F., Baseri, N., Samadi, R., Azar-Gashb, A., "The effect of bacteria that cause skin infections and their antibiotic resistance pattern in patients referred to Shohada, Lohman Hospitals in 2007-2008", *Journal of Research in Medicin*, Vol. 36, No. 4, (2009), 215-210. (In Farsi). <http://www.pejouhesh.sbmu.ac.ir>
10. Rigato, M., Pizzol, D., Tiago, A., Putoto, G., Avogaro, A., Fadini, G. P., "Characteristics, prevalence, and outcomes of diabetic foot ulcers in Africa: A systemic review and meta-analysis", *Journal of Diabetes Research and Clinical Practice*, Vol. 142, (2018), 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.diabres.2018.05.016>
11. Mueller, N. C., Nowack, B., "Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment", *Environmental Science and Technology*, Vol. 42, (2008), 4447-4453. <https://doi.org/10.1021/es7029637>
12. Imani, S., Zagari, Z., Rezaei-Zarchi, S., Zand, A. M., Dorodiyani, M., Bariabarghoyi, H., Lotfi, F., "Antibacterial effect of CrO and Co Fe₂O₄ nanoparticles upon *Staphylococcus aureus*", *Journal of Fums*, Vol. 3, (2021), 1-83. (In Farsi). http://journal.fums.ac.ir/browse.php?a_code=A-10-1-51&slc_lang=en&sid=1
13. Shen, G. H., Wang, J. L., Wen, F. S., Chang, K. M., Kuo, C. F., "Isolation and characterization of ϕ km18p, a novel lytic phage with *Acinetobacter baumannii*", *US National Library of Medicine, National Institutes of Health*, Vol. 10, (2012), e46537. <https://doi.org/10.1371/j.pone.0046537>
14. Mohammed-Ali, M. N., Jamalludeen, N. M., "Isolation and characterization of bacteriophage against methicillin resistant *Staphylococcus aureus*", *Journal of Medicin Microb Diagnostic*, Vol. 5, No. 1, (2015), 1000213. <https://dx.doi.org/10.4172/2161-0703.1000213>
15. Wenru, L. I., "Antibacterial activity and mechanism of Silver nanoparticles on *Escherichia coli*", *Applied Journal Microbiology and Biotechnology*, Vol. 85, (2010), 1115-1122. <https://doi.org/10.1007/S00253-009-2159-5>
16. Koosha, R. Z., Fooladi, A. A. I., Hosseini, H. M., Aghdam, E. M., "Prevalence of exfoliative toxin A and B genes in *Staphylococcus Of action*", *Applied Microbiology Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences*, Vol. 91, No. 3, (2001), 453-462. <https://doi.org/10.1064/j.1365-2672.2001.01428.x>
17. Khakpour, Z., Pourfarahani, H. A., Maghsoudipour, A., Ebadzadeh, T., "Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles doped with (Ti and Sn) and deposition on FTO", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 3, (2018), 11-18. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2018.91737>
18. Taheri-Nassaj, E., Khajelakzay, M., "Synthesis of lead titanate ziconate nano powders via sol-gel process and investigation of dielectric properties of the sintered pellets", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 2, No. 1, (2013), 49-54. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2634.70178>
19. Yousefi, H., Jannesari, M., Khosravi, A., Mokhtari, A., Khani, O., "Synthesis of ZnS: Fe semiconductor nanoparticles and investigation of their physical and optical properties", (1385). www.SID.ir
20. Shariat, E., Hoseini, H., Porahmad, R., "Antibacterial aqueous extract of *Urtica dioica* and marjoram against *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*", *Journal of Innovation in Food Science and Technology*, Vol. 4, No. 4, (2010). (In Farsi). <http://10.18869/acadpub/Sjimu.24.370>
21. Richard, J. L., Sotto, A., Lavigne, J. P., "New insights in diabetic foot infection", *Journal of World Diabetes*, Vol. 2, No. 2, (2011), 24-32. <http://dx.doi.org/10.4239/wjd.v2.i2.24>. PMID: 21537457

CONTENTS

Materials and Manufacturing Techniques of Small Horizontal Axis Wind Turbine Blade	1-13
Abbas Akbari Jouchi, Abolfazl Pourrajabian, Saeed Rahgozar, Maziar Dehghan	
Investigation of Antibacterial Properties of Titanium Dioxide Nano Colloids on the Surface of Historical Cotton Fabrics	15-24
Elham Poorahmadi, Hayedeh Khamseh, Amirali Youzbashi	
Investigation of Hydroxyapatite Production from Yellow Fish Bones by Hydrothermal Method	25-33
Jalaladdin Hosseinzadeh, Sahebali Manafi	
Structural Optimization of Cordierite Ceramics Prepared via Cold Isostatic Pressing of Polymer and TiO₂	35-44
Hamid Reza Zareie, Loghman Namaki Gharenav, Akbar Cheraghi	
Investigation of the Effect of Electrolyte on Microstructure and Morphology of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti	45-55
Elham Ahounbar, Seyed Mohammad Mousavi Khoei, Mustafa Ürgen	
Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitive Performance of β-NiMoO₄ Nanorods	57-65
Mahdi Kazazi, Mina Ataie	
Investigation of Electrical and Optical Properties of CZTS with Doping of the Fifth Group Elements of the Periodic Table: A Density Functional Theory Study	67-78
Milad Barati, Nima Nouri, Negin Manavizadeh	
Synthesis of ZnO/Urtica Dioica Nanoparticles by Wet Chemical Procedure and Investigation of Its Antibacterial Activity Against Multiple Drug Resistant (MDR) <i>Staphylococcus aureus</i> Isolates of Diabetic Ulcers	79-88
Samaneh Salemi Najafabadi, Monir Doudi, Arezoo Tahmourespour, Zahra Rezayatmand, Gholam Reza Amiri	

- | | |
|--|--------------|
| Materials and Manufacturing Techniques of Small Horizontal Axis Wind Turbine Blade | 1-13 |
| Abbas Akbari Jouchi, Abolfazl Pourrajabian, Saeed Rahgozar, Maziar Dehghan | |
| Investigation of Antibacterial Properties of Titanium Dioxide Nano Colloids on the Surface of Historical Cotton Fabrics | 15-24 |
| Elham Poorahmadi, Hayedeh Khamseh, Amirali Youzbashi | |
| Investigation of Hydroxyapatite Production from Yellow Fish Bones by Hydrothermal Method | 25-33 |
| Jalaladdin Hosseinzadeh, Sahebali Manafi | |
| Structural Optimization of Cordierite Ceramics Prepared via Cold Isostatic Pressing of Polymer and TiO₂ | 35-44 |
| Hamid Reza Zareie, Loghman Namaki Gharenav, Akbar Cheraghi | |
| Investigation of the Effect of Electrolyte on Microstructure and Morphology of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti | 45-55 |
| Elham Ahounbar, Seyed Mohammad Mousavi Khoei, Mustafa Ürgen | |
| Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitive Performance of β-NiMoO₄ Nanorods | 57-65 |
| Mahdi Kazazi, Mina Ataie | |
| Investigation of Electrical and Optical Properties of CZTS with Doping of the Fifth Group Elements of the Periodic Table: A Density Functional Theory Study | 67-78 |
| Milad Barati, Nima Nouri, Negin Manavizadeh | |
| Synthesis of ZnO/Urtica Dioica Nanoparticles by Wet Chemical Procedure and Investigation of Its Antibacterial Activity Against Multiple Drug Resistant (MDR) <i>Staphylococcus aureus</i> Isolates of Diabetic Ulcers | 79-88 |
| Samaneh Salemi Najafabadi, Monir Doudi, Arezoo Tahmourespour, Zahra Rezayatmand, Gholam Reza Amiri | |