



مواد و فناوری‌های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

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

دوره ۱۰، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

- ۱-۷ تعیین خواص دی‌الکتریک و اپتیکی چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸ (ZIF-8) به وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS)
مهدی پورایرج، شاکر حاجتی، مرتضی مرادی
- ۹-۲۳ خط تماس سه‌فازی در ترشوندگی جزئی: نظریه‌ها، اندازه‌گیری‌های تجربی و رویکرد مقیاس نانو
فاطمه عسجدی، فرشاد اسمعیلیان، اسمعیل صلاحی
- ۲۵-۳۶ ساخت و بررسی خواص داربست فیبروئین ابریشم حاوی نانوذرات کیتوسان بارگذاری‌شده با آسکوربیک اسید به منظور کاربرد در بازسازی استخوان
پگاه سنجرنیا، ژامک نورمحمدی، علی حسین رضایان، مهرناز مؤدب
- ۳۷-۷۵ مواد دوبعدی: معرفی، انواع، ویژگی‌ها و کاربردها
زهرا رعدی، امیرحسین رحیمی، هاجر قنبری، حسین سرپولکی
- ۷۷-۸۷ بررسی اثر دمای آبرگمایش بر ریزساختار و رفتار خوردگی آند فداشونده Al-Zn-In تولیدشده به روش ریخته‌گری نیمه‌جامد سطح شیب‌دار
مجتبی سلطانپور، بهروز شایق بروجنی، امیرعباس نوربخش
- ۸۹-۱۰۶ افزایش زیست‌کانی‌سازی سلول‌های بنیادی و جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست زیست‌فعال تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربوکسیل‌دار
مرجان میرحاج، محبوبه محمودی، سیدامیر میرافضلی، منصور علیزاده، محمدرضا توکلی
- ۱۰۷-۱۱۴ بررسی تأثیر اندازه فانتوم و هسته فرومغناطیس آلیاژ نیکل - مس بر میزان گرمای القایی در فرایند گرمادرمانی با استفاده از نرم‌افزار کامسول مولتی‌فیزیک
نجمه میرزابابایی، الهام محقق‌پور، شهاب شیبانی
- ۱۱۵-۱۲۶ بررسی خواص حرارتی کاربید تیتانیم و کاربید زیرکونیم به عنوان تابعی از دما و فشار با استفاده از نظریه تابعی چگالی
مریم خان‌زاده، حسن علی‌پور، علی همدانی، قاسم اله‌یاری‌زاده، مهدی آقایی مغانلو

مواد و فناوری های پیشرفته

مدیر مسئول

علی رضا خاوندی

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

سر دبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

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

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

صفحه آرا

فاطمه حاجی زاده

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

گروه اجرایی

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

رد مسئولیت

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

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

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

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

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۷ تعیین خواص دی‌الکتریک و اپتیکی چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸ (ZIF-8) به‌وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS)
مهدی پورایرج، شاکر حاجتی، مرتضی مرادی
- ۹-۲۳ خط تماس سه‌فازی در ترشوندگی جزئی: نظریه‌ها، اندازه‌گیری‌های تجربی و رویکرد مقیاس نانو
فاطمه عسجدی، فرشاد اسمعیلیان، اسمعیل صلاحی
- ۲۵-۳۶ ساخت و بررسی خواص داربست فیبروئین ابریشم حاوی نانوذرات کیتوسان بارگذاری‌شده با آسکوربیک اسید به‌منظور کاربرد در بازسازی استخوان
پگاه سنجریا، ژامک نورمحمدی، علی حسین رضایان، مهرناز مؤدب
- ۳۷-۷۵ مواد دوبعدی؛ معرفی، انواع، ویژگی‌ها و کاربردها
زهرا رعدی، امیرحسین رحیمی، هاجر قنبری، حسین سرپولکی
- ۷۷-۸۷ بررسی اثر دمای آبرگمایش بر ریزساختار و رفتار خوردگی آند فداشونده Al-Zn-In تولیدشده به روش ریخته‌گری نیمه‌جامد سطح شیب‌دار
مجتبی سلطانپور، بهروز شایق بروجنی، امیرعباس نوربخش
- ۸۹-۱۰۶ افزایش زیست‌کانی‌سازی سلول‌های بنیادی و جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست زیست‌فعال تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربوکسیل‌دار
مرجان میرحاج، محبوبه محمودی، سیدامیر میرافضلی، منصور علیزاده، محمدرضا توکلی
- ۱۰۷-۱۱۴ بررسی تأثیر اندازه فانتوم و هسته فرومغناطیس آلیاژ نیکل - مس بر میزان گرمای القایی در فرایند گرمادرمانی با استفاده از نرم‌افزار کامسول مولتی‌فیزیک
نجمه میرزابابایی، الهام محقق‌پور، شهاب شیبانی
- ۱۱۵-۱۲۶ بررسی خواص حرارتی کاربید تیتانیم و کاربید زیرکونیم به‌عنوان تابعی از دما و فشار با استفاده از نظریه تابعی چگالی
مریم خان‌زاده، حسن علی‌پور، علی همدانی، قاسم اله‌یاری‌زاده، مهدی آقایی مغانلو



مقاله کامل پژوهشی

تعیین خواص دی‌الکتریک و اپتیکی چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸ (ZIF-8) به وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS)

مهدی پورایرج^۱، شاکر حاجتی^{۲*}، مرتضی مرادی^۲

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

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

چکیده ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی (ZIF) مانند قابلیت تنظیم اندازه حفرات، تنوع ساختاری، پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، این ساختارها را به کاندید مناسبی برای کاربردهای عملی تبدیل کرده است. از این رو در این کار، ZIF-8 به عنوان ماده‌ای مزومخلخل بر پایه روی (Zn)، به وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS) و با الگوریتم یو پرو-توگارد که بر اساس نظریه پاسخ دی‌الکتریک بنا شده است، مورد مطالعه قرار گرفت. برون‌یابی اعمال شده روی طیف REELS، شکاف انرژی (Eg) مربوط به ZIF-8 را ۴/۲ الکترون‌ولت نشان داد. همچنین تابع افت انرژی سطحی و توده‌ای تعیین شد و مقادیر مسافت آزاد میانگین ناکشسان (IMFP) الکترون‌هایی که با انرژی‌های متفاوت به ZIF-8 منتقل شده‌اند، مشخص شد و اختلاف آن‌ها با مقادیر به دست آمده، از رابطه تانوما-پاول-پن (TPP)، مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر این، از ELF به دست آمده، با استفاده از تبدیلات کرامرز-کرونینگ، قسمت حقیقی (ϵ_1) و قسمت موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک (ϵ)، ضریب شکست (n)، ضریب میرایی (k)، ضریب بازتاب (R) و ضریب جذب (μ)، به عنوان پارامترهای مهم اپتیکی این ماده تعیین شدند.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۰/۰۴
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۳۰
پذیرش علمی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۶
انتشار: ۱۴۰۰/۰۸/۲۵

کلیدواژه‌ها:

خواص اپتیکی، خواص دی‌الکتریک، طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی، چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>

URL: http://www.jamt.ir/article_127882.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 1-7

Determination of Dielectric and Optical Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (REELS)

Mehdi Pooriraj¹, Shaaker Hajati^{2*}, Morteza Moradi²

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

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

Paper History:

Received: 2020-12-24

Revised in revised form: 2021-02-18

Scientific Accepted: 2021-03-06

Abstract Specific properties such as pore tunability, structural variety as well as chemical, mechanical, and thermal stability, make zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) suitable and of high importance for practical applications. Optical and chemical sensors and supercapacitors are among these applications which

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه نیمه‌هادی‌ها، تلفن: ۰۹۱۲۸۳۶۲۳۴۳، دورنگار: -

پیام نگار: shajati49@gmail.com

Please cite this article as: Pooriraj, M., Hajati, S., Moradi, M., "Determination of dielectric and optical properties of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) by reflection electron energy loss spectroscopy (REELS)", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 1-7. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

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



Published: 2021-11-16

Keywords:Optical Properties,
Dielectric Properties,
REELS,
ZIF-8

necessitate the detailed study of optical and dielectric properties of ZIFs. Therefore, ZIF-8 as a zinc-based mesoporous material was studied by reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) applying the Yubero-Tougaard algorithm which is based on dielectric response theory. The band gap energy (E_g) of ZIF-8 was determined to be 4.2 eV using an extrapolation procedure applied to an experimental REELS spectrum. Its bulk and surface energy loss functions were also determined. Inelastic mean free path (IMFP) values of electrons of different energies transported in ZIF-8 were determined and their large differences with values calculated from the Tanuma-Powell-Penn (TPP) formula were discussed. In addition, the obtained ELF was used to apply the Kramers-Kronig transformation to obtain the real part (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of the dielectric function (ϵ), refractive index (n), extinction coefficient (k), reflection coefficient (R) and absorption coefficient (μ) of ZIF-8 as important optical properties of this widely applicable material.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>
[URL: http://www.jamt.ir/article_127882.html](http://www.jamt.ir/article_127882.html)
۱- مقدمه

در دهه اخیر، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی^۱ (ZIFs)، به دلیل خواص منحصر به فردی مانند قابلیت تنظیم حفرات، تنوع ساختاری و همچنین پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۱ و ۲] به طوری که آن‌ها را کاندید مناسبی برای کاربردهای عملی قرار می‌دهد.

از میان این مواد، ZIF-8 (Zn(Hmim)_2) که با پیوند دادن یون‌های ۲-متیل ایمیدازولات (Hmim) با مرکز فلز «روی» [۳ و ۴] ساخته می‌شود، تخلخل بالایی دارد و از مساحت ویژه‌ای در حدود ۱۹۰۰ مترمربع بر گرم برخوردار است [۵]. به تازگی، مرادی و همکاران [۵]، خواص ابرخازنی ZIF-8 را بررسی کردند. قطبش پذیری و تابع دی‌الکتریک مواد فعال الکتروشیمیایی (به عنوان مثال ZIF-8)، در کاربردهای ذخیره سازی انرژی، پارامترهای کلیدی اثرگذار بر میدان الکتریکی و مقدار بار ذخیره شده هستند که آن‌ها نیز، به وضوح، به ترتیب بر چگالی انرژی و چگالی توان، اثر دارند. در کاربردهای دیگر، فیلم‌های ZIF-8، به عنوان دی‌الکتریک با کاپای کم، در میکروالکترونیک استفاده شده‌اند [۶]. از این رو، تعیین تابع دی‌الکتریک، از اهمیت بالایی برخوردار است و روند مفیدی را برای مطالعه مواد ذخیره سازی انرژی ارائه می‌کند. شناسایی خواص اپتیکی^۲ ZIF-8 نیز حائز اهمیت است؛ زیرا تعیین این خواص در کاربردهایی مانند سنسورهای نوری و گازی و سایر کاربردهای اپتیکی، محور اساسی است [۷]. به عنوان مثال، وانگ^۳ و همکاران [۸]، کاتالیزور نوری^۴ بر پایه ZIF-8، به منظور تخریب فرمالدئید گازی ساختند که

شکاف انرژی برای این ماده با استفاده از آنالیز UV-Vis، ۳/۸۷ الکترون‌ولت به دست آمد. همچنین ابورآیه^۵ و همکاران [۷]، پس از ساخت لایه نازکی از ZIF-8 و تعیین شکاف انرژی، کارایی این ماده را در کاربردهای الکترونیک حالت جامد مورد بررسی قرار دادند. از سوی دیگر، لو^۶ و هاپ^۷ [۹]، قطعه فابری-پرو^۸ را با استفاده از لایه ZIF-8 ساخته و برای تشخیص گازها و بخارهای شیمیایی به کار بردند که براساس تغییرات پارامترهای اپتیکی (مانند ضریب شکست) در این لایه پس از جذب چنین مولکول‌هایی، کار می‌کرد. در چنین کاربردهایی، مهندسی ضریب شکست (n) ماده در حد اپتیکی $\hbar\omega \rightarrow 0$ نقش اساسی در سنجش شیمیایی بازی می‌کند. برای مواد مزومتخلخلی مانند ZIF-8، پارامتر n به ضرایب وزنی حجمی اندیس‌های حفرات (خال^۹ $n_{\text{vac}} = 1$) و چارچوب ($n_{\text{fram}} > 1$)، وابسته است. علاوه بر این، پس از جذب سطحی سنجیدنی^۹ مدنظر به سطح جاذب، چگالی الکترونی سطح، تغییر کرده و به دنبال آن، بر افت پلاسمونیک اثر می‌گذارد. در نتیجه، ساختارهای افت و اندیس‌های شکست مربوط به این افت‌ها نیز تغییر می‌کنند. همین موضوع، نیاز به روشی قابل اطمینان برای تعیین خواص نوری و دی‌الکتریک چنین مواد مزومتخلخلی را آشکار می‌کند.

طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی^{۱۰} (REELS)، به عنوان فن حساس به سطح، روشی پذیرفته شده برای تحلیل‌های کمی سطح نانو ساختارها به شمار می‌رود. بمباران مواد با الکترون‌هایی از انرژی‌های چند صد الکترون‌ولت تا چندین کیلو الکترون‌ولت باعث برانگیخته شدن و افت‌هایی در

⁵ Aboraia⁶ Lu⁷ Hupp⁸ Fabry-Pérot⁹ Analyte¹⁰ Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy¹ Zeolitic Imidazolate Frameworks² Optical Properties³ Wang⁴ Photocatalyst

میلی مول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۲۰ میلی لیتر متانول حل شد تا محلولی شفاف ایجاد شود؛ سپس، ۱۲ میلی مول ۲-متیل ایمیدازول^۷ حل شده در ۲۰ میلی لیتر متانول، با محلول اول، به طور کامل مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد؛ پس از آن، رسوب تشکیل شده، سانتریفیوژ شد و پس از چندین بار شست و شو با اتانول، ZIF-8 به دست آمد. سنتز موفقیت آمیز ZIF-8 با مشخصه‌یابی‌های XPS ^۸، EDS ^۹، FTIR ^{۱۰} و XRD ^{۱۱} تأیید شد و میزان تخلخل آن با BET ^{۱۲} ثبت شد [۵].

طیف تجربی REELS مربوط به ZIF-8 ، با دستگاه ATOMKI ESA-31 (مجارستان) با پرتو الکترونی با انرژی اولیه ۴ کیلو الکترون ولت ثبت شد. زوایای برخوردی و خروجی، روی ۵۰ و صفر درجه نسبت به خط عمود بر سطح، تنظیم شده بود. برای جلوگیری از اشباع تحلیلگر داده، قسمت‌های کشسان و ناکشسان مربوط به طیف REELS، به طور مستقل ثبت شده و سپس ترکیب شدند.

۳- طرح نظری

با اعمال الگوریتم توگارد-چورکندورف^{۱۳} [۱۷] روی طیف REELS ثبت شده از ZIF-8 ، سطح مقطع^{۱۴} تجربی مؤثر پراش ناکشسان محاسبه شد. در مرحله بعد، نرم افزار QUEELS که فیزیک عبور الکترون و پاسخ دی الکتریک در آن انجام می شود، برای شبیه سازی سطح مقطع REELS براساس یک تابع دی الکتریک آزمایشی $\epsilon(k, \omega)$ ، مورد استفاده قرار گرفت. قابل ذکر است که الکترون های ورودی در آزمون REELS از عمق های مختلفی پس پراکنده^{۱۵} می شوند که توزیع طول مسیر^{۱۶} آن ها از توزیع پواسون پیروی می کند. یک روند آزمون و خطا برای یافتن برازش^{۱۷} مناسب با سطح مقطع

عمق زیر نانومتری تا چند نانومتری شده و باعث ایجاد الگوی افت در طیف بازتابی الکترون می شود که با استفاده از آن، می توان خواص نوری و دی الکتریکی ماده هدف را به دست آورد. بدین منظور، به روش تحلیل REELS مناسبی، نیاز است. حاجتی و همکاران نشان داده اند که از میان مدل های ساخته شده، مدل یوبرو-توگارد (YT) [۱۰ و ۱۱] که بر پایه پاسخ دی الکتریک است، خواص دی الکتریکی نانولایه های سطحی را به خوبی توصیف می کند [۱۲]. سپس، حاجتی و همکاران، مدل YT را برای به دست آوردن خواص اپتیکی و دی الکتریکی چندین ماده نانوساختار به کار بردند [۱۳ و ۱۴].

تاکنون براساس دانسته های ما، برخلاف کاربردهای گسترده ZIF ، اطلاعات محدودی درباره ویژگی های اپتیکی و دی الکتریکی آن ها در دسترس است. به طور مشخص، هیچ پژوهشی در مورد چنین ویژگی های ZIF-8 با اعمال مدل YT و به وسیله نرم افزار QUEELS انجام نشده است [۱۵]. در تحقیق حاضر، شکاف انرژی^۱ (Eg)، تابع افت انرژی توده^۲ (ELF) و تابع افت انرژی سطحی^۳ (SELF) ZIF-8 تعیین شده اند. مقادیر مسافت آزاد میانگین ناکشسان^۴ (IMFP) الکترون هایی با انرژی های مختلف انتقال یافته به ZIF-8 ، معین شده و اختلاف آن ها با مقادیر نظری محاسبه شده از رابطه^۵ TPP [۱۶]، مورد بررسی قرار گرفته اند. علاوه بر آن، مقادیر ELF به دست آمده برای اعمال به تبدیلات کرامرز-کرونینگ برای یافتن قسمت حقیقی (ϵ_1) و قسمت موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک، ضریب شکست (n)، ضریب میرایی (k)، ضریب بازتاب (R) و ضریب جذب (μ) ZIF-8 به عنوان پارامترهای مهم اپتیکی این مواد پرکاربرد، مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

همه ترکیبات، بدون هیچ گونه خالص سازی ثانویه ای، مورد استفاده قرار گرفتند. ZIF-8 ، به شیوه کار پیشین نویسندگان، به روش سولووترمال^۶ آماده شد [۵]. نخست، ۳

⁷ 2-Methylimidazole

⁸ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁹ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

¹⁰ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

¹¹ X-Ray Diffraction

¹² Brunauer-Emmett-Teller Theory

¹³ Tougaard-Chorkendorff

¹⁴ Cross Section

¹⁵ Backscattered

¹⁶ Path Length

¹⁷ Fit

¹ Band Gap

² Energy Loss Gunction

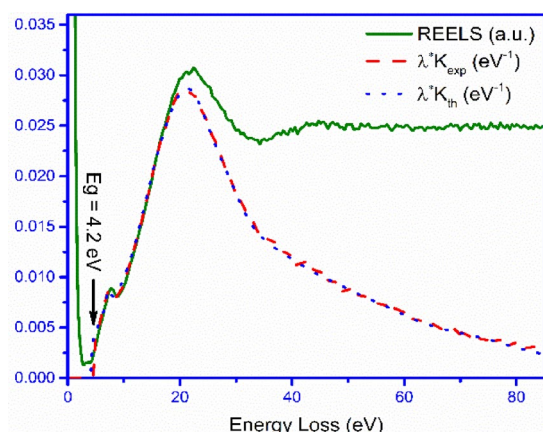
³ Surface Energy Loss Function

⁴ Inelastic Mean Free Path

⁵ Tanuma-Powell-Penn

⁶ Solvothermal

به ترتیب ضرایب وزنی حجم حفره‌ها و چارچوب هستند که مقادیر آن‌ها از ایزوترم جذب و واجذب N_2 ، به ترتیب برابر 0.24 و 0.76 حاصل شده است. مقدار n_{vac} ۱ قرار داده شده و مقدار n_{fram} از متوسط‌گیری ضریب شکست ۲-متیل ایمیدازول به عنوان لیگاند ($n = 1/52$) و روی کوئوردینه شده با نیتريد به عنوان جزء اصلی ZIF-8 ($n = 1/9$) به دست آمده که در نهایت، مقدار $n_{ZIF-8} = 1/53$ حاصل شد.



شکل ۱. طیف REELS (خط پیوسته) و مقادیر تجربی (خط چین) و مقادیر نظری (نقطه نقطه) سطح مقطع ناکشسان الکترون

جدول ۱. پارامترهای ELF مربوط به ZIF-8

α_i	γ_i (eV)	A_i (eV ²)	$\hbar\omega_{0i}$ (eV)	i
۰/۲	۱/۱	۰/۳۸	۷/۴	۱
۰/۲	۷/۸	۸/۹۱	۱۶	۲
۰/۱	۱۲	۸۱/۶۱	۲۰	۳
۰/۱	۱۰	۷۸/۶۹	۲۳	۴
۰/۱	۱۱	۵۸/۰۳	۲۸/۵	۵
۰/۱	۲۰	۱۲۴/۹۳	۳۹	۶
۰/۰.۵	۱۹	۷۰/۲۷	۴۸	۷
۰/۰.۵	۲۰	۷۸/۶۹	۵۷	۸
۰/۰.۵	۲۴	۹۶/۶۴	۷۳	۹

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با اعمال برون‌یابی بر طیف REELS ماده ZIF-8، مقدار شکاف انرژی این ماده 4.2 eV به دست آمده و این مقدار در رابطه (۲) به کار رفته است. مقدار ضریب شکست (n) که برای تبدیلات کرامرز-کرونیگ در رابطه (۱) به کار رفته است، به این ترتیب مزومخلخل، n ، برابر است با $n_{vac} + n_{fram}$ که w_1 و w_2 ،

تجربی REELS اعمال شد تا در نهایت، تابع دی‌الکتریک $\epsilon(k, \omega)$ مشخصه ZIF-8 به دست آمد. از سوی دیگر، تابع دی‌الکتریک باید از قانون جمع کرامرز-کرونیگ [۱۸] پیروی کند که برای مواد عایق و نیمه‌رساناها عبارت است از:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right\} \frac{d\omega}{\omega} = 1 - \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

که در آن n ، ضریب شماره در محدوده اپتیکی $\hbar\omega \rightarrow 0$ است. تابع افت انرژی (ELF) در محدوده اپتیکی که در آن هیچ تکانه‌ای منتقل نمی‌شود، با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)} \right\} = \theta(\hbar\omega - E_g) \times \sum_{i=1}^n \frac{A_i \gamma_i \hbar\omega}{(\hbar\omega_{0i}^2 - \hbar\omega^2)^2 + \gamma_i^2 \hbar\omega^2} \quad (2)$$

که در آن A_i (eV²)، قدرت نوسانگر، $\hbar\omega_i$ (eV) موقعیت انرژی و γ_i (eV) پهنای آمین نوسانگر است. همچنین، $\hbar\omega_i$ (eV)، مقدار انرژی (eV) است که ELF در آن ارزیابی شده و $\theta(\hbar\omega - E_g)$ تابع پله است.

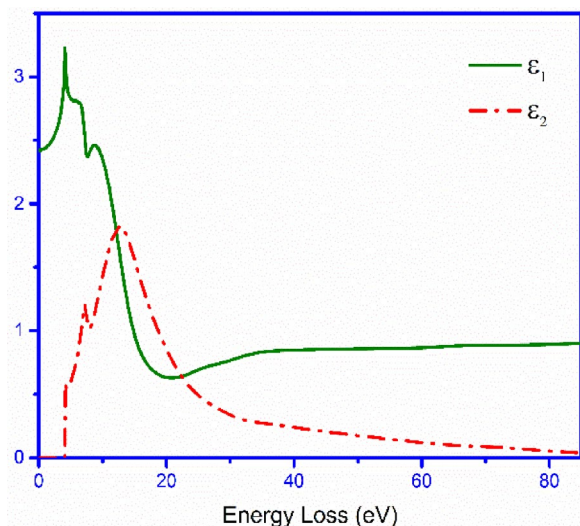
۴- نتایج و بحث

طیف تهیه شده از ZIF-8، در شکل ۱ به نمایش گذاشته شده است که در آن سطح مقطع ناکشسان تجربی ($\lambda^* K_{exp}$) و نظری ($\lambda^* K_{th}$) الکترون، با نزدیکی و سازگاری خوبی مشاهده می‌شود که در آن $\lambda^* = \lambda L / (\lambda + L)$ ، λ و L ، به ترتیب مسافت آزاد میانگین الکترون ناکشسان و کشان هستند. قابل ذکر است که این کمیت‌ها در افت انرژی $7/4$ eV، بهنجار شده‌اند تا بتوان آن‌ها را به سادگی مقایسه کرد. نتایج این برازش، در جدول ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با اعمال برون‌یابی بر طیف REELS ماده ZIF-8، مقدار شکاف انرژی این ماده 4.2 eV به دست آمده و این مقدار در رابطه (۲) به کار رفته است. مقدار ضریب شکست (n) که برای تبدیلات کرامرز-کرونیگ در رابطه (۱) به کار رفته است، به این ترتیب به دست آمده‌اند: همان‌طور که پیشتر اشاره شد، برای ZIF-8 مزومخلخل، n ، برابر است با $n_{vac} + n_{fram}$ که w_1 و w_2 ،

۲۰ eV که در ELF به چشم می‌خورد نیز، می‌تواند مربوط به اتم‌های روی متصل شده با نیتروژن موجود لیگاند ایمیدازول باشد که در کار پیشین ما، به وسیله آزمون XPS اثبات شده بود [۵]. مقادیر نوسانات بالاتر از ۵۰ eV نیز، وابسته به برانگیختگی‌های لایه‌های اصلی و نزدیک به هسته در اتم‌های روی هستند.

در شکل ۳، قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک، به تصویر کشیده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ϵ_1 (برای افت انرژی بین ۵ تا ۲۰ eV) یک تابع نزولی از افت انرژی است و ϵ_2 ، بیشینه‌ای را در ۱۲/۷ eV نشان می‌دهد که پس‌از آن، میرایی و اتلاف قابل توجهی اتفاق می‌افتد. همچنین قطبش و پاشندگی غیرعادی در افت انرژی‌های ۴/۷ و ۲۰ eV رخ می‌دهد که این بدین معنی است که حضور پیوند Zn-N (مربوط به افت در ۲۰ eV)، بر قطبش‌پذیری ماده اثر گذاشته و به دنبال آن، اگر از ZIF-8 به عنوان ماده فعال ابرخازن استفاده شود، چگالی توان آن را دستخوش تغییر می‌کند. درباره هم‌بستگی ϵ_1 و ϵ_2 ، روندهای مشابهی به ترتیب برای n و k مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، مقادیر مثبتی برای k که قسمت موهومی ضریب شکست است، به دست آمده و نشان می‌دهد که ZIF-8 برای ذرات باردار، مانند یک محیط میرا و برای نور، مانند یک محیط جاذب، رفتار می‌کند. ضریب جذب ZIF-8، از ثابت میرایی و براساس رابطه $\mu = 10^{-1} \hbar \omega k$ ، حاصل شد (شکل ۵) و ضریب بازتاب (R) نیز به دست آمد که در شکل ۶، قابل مشاهده است.

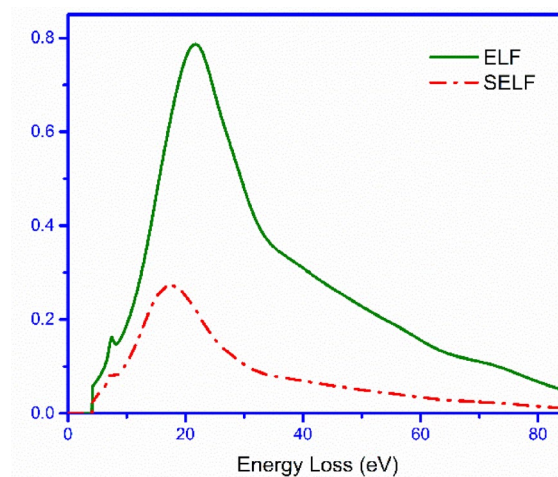


شکل ۳. قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک

به دست آمده‌اند: همان‌طور که پیشتر اشاره شد، برای ZIF-8 مزومتخلخل، n ، برابر است با $n_{vac} + n_{fram}$ که W_1 و W_2 به ترتیب ضرایب وزنی حجم حفره‌ها و چارچوب هستند که مقادیر آن‌ها از ایزوترم جذب و واجذب N_2 ، به ترتیب برابر 0.24 و 0.76 حاصل شده است. مقدار n_{vac} ۱ قرار داده شده و مقدار n_{fram} از متوسط‌گیری ضریب شکست ۲-متیل ایمیدازول به عنوان لیگاند ($n = 1/52$) و روی کوئوردینه شده با نیتريد به عنوان جزء اصلی ZIF-8 ($n = 1/9$) به دست آمده که در نهایت، مقدار $n_{ZIF-8} = 1/53$ حاصل شد.

همان‌طور که برای نیمه‌رساناها انتظار می‌رفت، مشاهده می‌شود که در جدول ۱، مقدار پارامتر پاشندگی تکانه نوسانگر i ام (α_i) که به جرم مؤثر الکترون وابسته است، از مقدار آن برای الکترون آزاد ($\alpha = 1$)، بسیار کوچک‌تر است.

نوسانگری که در ۷/۴ eV دیده می‌شود، مرتبط با پلاسمون π است. تابع افت توده^۱: $\left\{ -\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)} \right\}$ و تابع افت سطح^۲: $\left\{ -\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)+1} \right\}$ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲. تابع افت انرژی توده (ELF) و سطح (SELF)

همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، در تابع افت سطحی ZIF-8، برانگیختگی‌هایی در ۷/۴ و ۱۷/۵ eV مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به اکسیژن جذب سطحی شده یا پیوند C=N-C موجود در ZIF-8 باشد. قله موجود در حوالی

¹ Bulk Loss Functions

² Surface Loss Function

که در آن،

$$\beta = -0.1 + 0.944 (E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.5}$$

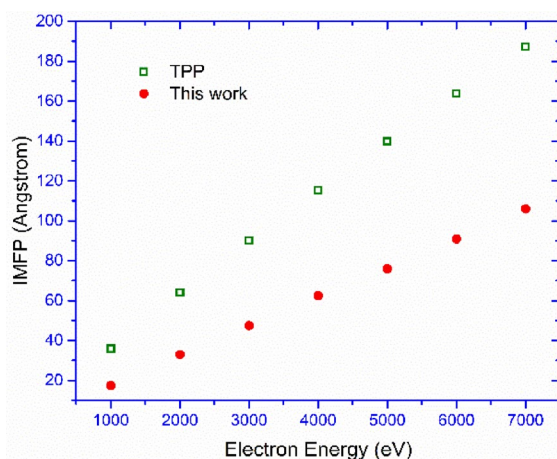
$$C = 1.97 - 0.91 U$$

$$D = 53.4 - 20.8 U$$

$$U = \rho N_v / M = E_p^2 / 829.4$$

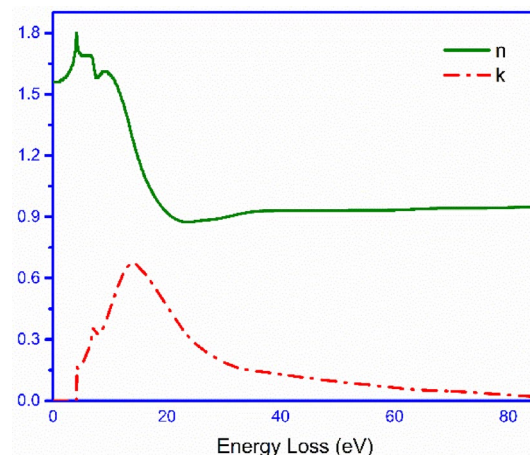
بوده و

$$E_p = 28.8 \sqrt{\rho N_v / M}$$

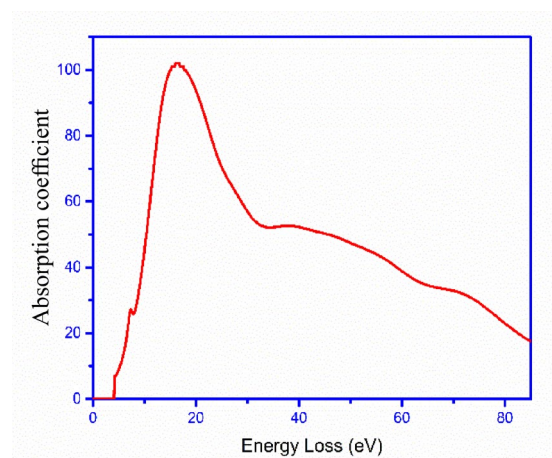


شکل ۷. نمودار مقایسه IMFP (آنگستروم) برحسب انرژی الکترون برای مقادیر به دست آمده توسط روش REELS و TPP

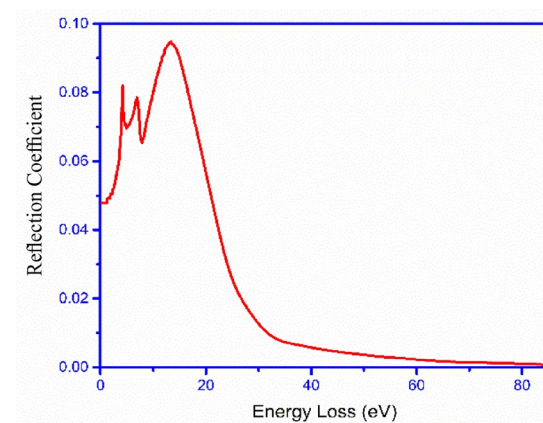
انرژی پلاسمون الکترون آزاد، N_v ، تعداد الکترون‌های ظرفیت به ازای هر مولکول ZIF-8 (در اینجا $C_8H_{10}N_4Zn$) که مقدار آن ۷۴ محاسبه شده، ρ ، چگالی ZIF-8 (۰/۳۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب)، M ، وزن مولکولی (۲۲۷/۵۸ گرم) و E_g ، شکاف انرژی است که از طیف REELS، مقدار $4/2$ eV به دست آمده است. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، مقادیر IMFP از رابطه TPP، مقداری نزدیک به دوبرابر مقادیر به دست آمده از آزمون REELS را دارد که این، بیانگر شکست رابطه TPP برای پیشگویی درباره IMFP مواد مزومتخلخلی مانند ZIF-8 است؛ هرچند برای چنین نتیجه‌گیری منحصری، به مطالعه مواد مزومتخلخل بیشتری نیاز است. در نگاه اول، چنین تناقضی می‌تواند این‌گونه توجیه شود که الکترون‌ها هنگام عبور از حفرات ZIF-8، متحمل برانگیزش‌های سطحی بیشتری می‌شوند که طیف REELS را نسبت به عبور آن‌ها از چارچوب، زمانی که حفرات در رابطه TPP گنجانده نشده‌اند، بیشتر دستخوش تغییر می‌کند. این می‌تواند نتیجه‌گیری ما در مورد IMFP‌های کوتاه‌تر را توضیح دهد.



شکل ۴. ضریب شکست (n) و ضریب میرایی (k)



شکل ۵. ضریب جذب (μ)



شکل ۶. ضریب بازتاب (R)

مقادیر λ (IMFP عبور الکترون در ZIF-8 در انرژی‌های مختلف در بازه ۷۰۰۰-۱۰۰۰۰، به عنوان پارامتر مهم آزمون REELS، از رابطه TPP به دست آمد.

رابطه TPP:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}$$

۵- نتیجه‌گیری

آزمون REELS و نظریه پاسخ دی‌الکتریک قرار داده‌شده در روش یوبرو-توگارد، با موفقیت برای تعیین خواص اپتیکی و دی‌الکتریک ساختار مزومخلخل ZIF-8 بر پایه روی انجام شد. با انجام برون‌یابی روی قسمت افت طیف تجربی REELS، شکاف انرژی ZIF-8، $4/2 \text{ eV}$ تعیین شد. نوسانات در تابع افت انرژی، شناسایی و تعیین شدند؛ به‌عنوان نمونه، برانگیختگی در $7/4 \text{ eV}$ و $17/5 \text{ eV}$ ، به اکسیژن جذب سطحی‌شده یا $C=N-C$ لیگاند موجود در ZIF-8 نسبت داده شدند. ویژگی افت در 20 eV ، مربوط به پیوند Zn-N موجود در ZIF-8 تشخیص داده شد. تابع افت انرژی توده و سطح نیز تعیین شدند. مقادیر مسافت آزاد میانگین (IMFP) الکترون‌ها با انرژی‌های متفاوت منتقل‌شده به ZIF-8، تعیین شد و مشخص شد که این مقادیر، به‌طور قابل‌توجهی از مقادیر TPP، کوچک‌ترند که این، به دلیل برانگیختگی‌های سطحی متفاوتی است که هنگام عبور الکترون از سطح مشترک چارچوب و حفره‌های داخل آن رخ می‌دهد. علاوه‌برآن، خواص اپتیکی ZIF-8، شامل قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، ضریب میرایی، ضریب بازتاب و ضریب جذب نیز به‌دست آمدند.

۶- سپاسگزاری

از سون توگارد (از دانشگاه SDU دانمارک)، به‌خاطر در اختیار قرار دادن نرم‌افزار مورد‌استفاده و از جوزف توت (از انستیتو پژوهش هسته‌ای ATOMKI مجارستان)، به‌خاطر اندازه‌گیری طیف REELS، کمال تشکر به عمل می‌آید.

مراجع

- Lu, G., Farha, O. K., Zhang, W., Huo, F., Hupp, J. T., "Engineering ZIF-8 thin films for hybrid MOF-based devices", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 29, (2012), 3970-3974. <https://doi.org/10.1002/adma.201202116>
- Borhani, S., Moradi, M., Kiani, M. A., Hajati, S., Toth, J., "Co₂Zn_{1-x} ZIF-derived binary Co₃O₄/ZnO wrapped by 3D reduced graphene oxide for asymmetric supercapacitor: Comparison of pure and heat-treated bimetallic MOF", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 16, (2017), 14413-14425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.211>
- Eslava, S., Zhang, L., Esconjauregui, S., Yang, J., Vanstreels, K., Baklanov, M. R., Saiz, E., "Metal-organic framework ZIF-8 films as low-κ dielectrics in microelectronics", *Chemistry of Materials*, Vol. 25, No. 1, (2013), 27-33. <https://doi.org/10.1021/cm302610z>
- Aboraia, A. M., Darwish, A. A. A., Polyakov, V., Erofeeva, E., Butova, V., Zahran, H. Y., Abd El-Rehim, A. F., Algarni, H., Yahia, I. S., Soldatov, A. V., "Structural characterization and optical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) for solid-state electronics applications", *Optical Materials*, Vol. 100, (2020), 109648. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109648>
- Wang, T., Wang, Y., Sun, M., Hanif, A., Wu, H., Gu, Q., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Li, J., Yu, J., Shang, J., "Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde", *Chemical Science*, Vol. 11, No. 26, (2020), 6670-6681. <https://doi.org/10.1039/d0sc01397h>
- Lu, G., Hupp, J. T., "Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 23, (2010), 7832-7833. <https://doi.org/10.1021/ja101415b>
- Yubero, F., Sanz, J. M., Ramskov, B., Tougaard, S., "Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence", *Physical Review B*, Vol. 53, No. 15, (1996), 9719-9727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9719>
- Yubero, F., Fujita, D., Ramskov, B., Tougaard, S., "Experimental test of model for angular and energy dependence of reflection-electron-energy-loss spectra", *Physical Review B*, Vol. 53, No. 15, (1996), 9728-9732. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9728>
- Hajati, S., Romanyuk, O., Zemek, J., Tougaard, S., "Validity of Yubero-Tougaard theory to quantitatively determine the dielectric properties of surface nanofilms", *Physical Review B*, Vol. 77, No. 15, (2008), 155403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155403>
- Deris, J., Hajati, S., Tougaard, S., Zaporozhchenko, V., "Determination of electronic properties of nanostructures using reflection electron energy loss spectroscopy: Nano-metalized polymer as case study", *Applied Surface Science*, Vol. 377, (2016), 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.092>
- Deris, J., Hajati, S., "Reflection electron energy loss spectroscopy as efficient technique for the determination of optical properties of polystyrene intermixed with gold nanoparticles", *Applied Surface Science*, Vol. 392, (2017), 697-700. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.021>
- Tougaard, S., Yubero, F., "QUEELS-REELS: Software package for quantitative analysis of electron energy loss spectra; Dielectric function determined by reflection electron energy loss spectroscopy", *QUASES*, (2018). <http://www.quases.com/products/queels-e-k-o-reels/>
- Tanuma, S., Powell, C. J., Penn, D. R., "Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFSP), IV. Evaluation of calculated IMFSPs and of the predictive IMFSP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 20, No. 1, (1993), 77-89. <https://doi.org/10.1002/sia.740200112>
- Tougaard, S., Chorkendorff, I., "Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy", *Physical Review B*, Vol. 35, No. 13, (1987), 6570-6577. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6570>
- Pines, D., Nozières, P., *The theory of quantum liquids normal fermi liquids*, CRC Press, (2018). <https://doi.org/10.4324/9780429492662>
- Dimitrakakis, C., Easton, C. D., Muir, B. W., Ladewig, B. P., Hill, M. R., "Spatial control of zeolitic imidazolate framework growth on flexible substrates", *Crystal Growth & Design*, Vol. 13, No. 10, (2013), 4411-4417. <https://doi.org/10.1021/cg400842q>
- Gee, J. A., Chung, J., Nair, S., Sholl, D. S., "Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 6, (2013), 3169-3176. <https://doi.org/10.1021/jp312489w>
- Zhan, W. W., Kuang, Q., Zhou, J. Z., Kong, X. J., Xie, Z. X., Zheng, L. S., "Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: A case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, No. 5, (2013), 1926-1933. <https://doi.org/10.1021/ja311085e>



مقاله مروری پژوهشی

خط تماس سه‌فازی در ترشوندگی جزئی: نظریه‌ها، اندازه‌گیری‌های تجربی و رویکرد مقیاس نانو

فاطمه عسجدی^۱، فرشاد اسمعیلیان^۲، اسمعیل صلاحی^{۳*}

^۱استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، زنجان، ایران

^۲کارشناس ارشد، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۳استاد، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶

انتشار: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶

کلیدواژه‌ها:

ترشوندگی جزئی،

خط تماس سه‌فازی،

کشش خطی،

نانوقطره،

نیروی گیرکردن

چکیده مفهوم خط تماس سه‌فازی از مباحث نادیده گرفته شده در ترشوندگی معمول است که امروزه، محور مطالعات علمی فراوانی قرار گرفته است. در این مقاله، پس از ارائه تعریف خط تماس سه‌فازی و ذکر اهمیت آن در مطالعات ترشوندگی، این مفهوم و روش‌های مشخصه‌یابی آن با فناوری‌های تجربی و محاسباتی دینامیک مولکولی مرور و بررسی شد. نخست، با کمک نظریه عمومی مویینگی، مدل مطلوب یانگ، اصلاح شد و کشش خطی، به‌منزله متغیری فیزیکی، به آن منصوب شد. از آنجاکه مدل‌های مطلوب دقیقاً نمی‌توانند علامت و اندازه کشش خطی را تعیین کنند، از تعریف سطوح واقعی و غیرمطلوب استفاده شد. سپس، محدوده تأثیر خط تماس، با کمک نتایج تحلیل ساختار لبه قطره، با میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی-محیطی بررسی شد. قانون قیاسی به‌دست‌آمده از روش اول، مقدار توانی بزرگ‌تر از ۰/۶۶ را نشان داد، اما همین عدد برای روش دوم، با وضوح بالا، همواره در حدود ۰/۶۲ بود. در مقابل، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان دادند که می‌توان به‌طور موضعی، فاصله صفر پتانسیل ندارد- جونز را عرض مؤثر خط تماس در نظر گرفت. در بخش پایانی، در خصوص مهم‌ترین برهم‌کنش خط تماس با محیط با عنوان پدیده گیرکردن بحث شد. از دیدگاه تجربی، مشخصه‌یابی نیرویی پدیده گیرکردن با تمرکز بر نیروی چسبندگی انجام می‌شود. این پدیده در مقیاس نانو، به‌دلیل مقدار زیاد انرژی جنبشی در دسترس، به‌منزله کاهش شدید در سرعت جابه‌جایی لبه قطره تعریف می‌گردد که کاملاً با دیدگاه ماکروسکوپی متفاوت است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139>

URL: https://www.jamt.ir/article_129293.html

Research Review Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 9-23

Triple-Phase Contact Line in Partial Wetting: Theories, Experimental Measurements, and Nanoscopic Approach

Fateme Asjadi¹, Farshad Esmaeilian², Esmaeil Salahi^{3*}

¹ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

² M. Sc., Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

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

*عهده دار مکاتبات

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

پیام نگار: e-salahi@merc.ac.ir

Please cite this article as: Asjadi, F., Esmaeilian, F., Salahi, E., "Triple-phase contact line in partial wetting: Theories, experimental measurements, and nanoscopic approach", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 9-23. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139>).

2783-0829/© 2022 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: 2020-11-10
 Revised in revised form: 2021-04-05
 Scientific Accepted: 2021-11-17
 Published: 2021-11-17

Keywords:

Partial Wetting,
 Triple-Phase Contact Line,
 Line Tension,
 Nano Droplet,
 Pinning Force

Abstract One of the overlooked topics in classical wetting, which is the main subject of numerous recent researches, is the concept of the triple-phase contact line (TPCL). In this article, after defining the TPCL and emphasizing its significance in wetting studies, this concept and its characterization methods using experimental techniques and molecular dynamics simulations are reviewed and investigated. First, the ideal Young's model was revised based on the generalized theory of capillarity, and line tension, Γ , was assigned to TPCL as a defining physical parameter. Because ideal models cannot correctly determine the sign and value of Γ , real and non-ideal surfaces were used. Furthermore, the width of the TPCL was investigated by the obtained data from structural analysis of the droplet's edge using optical and environmental-scanning electron microscopy. The corresponding scaling law from the former lead to a power greater than 0.66, whereas the latter high-resolution method resulted in a value of ~ 0.62 . Conversely, MD simulations have illustrated that it is possible to locally use the minimum particle distance for the Lennard-Jones potential as the effective width of the TPCL. In the final section, the most important interaction of the TPCL with its vicinity, known as pinning, was discussed. From the experimental perspective, the focus is on the adhesion force measurements which results in the force-based characterization of the pinning phenomenon. However, on the nanoscale, due to the available kinetic energy, this phenomenon is defined as the drastic slow-down of the motion of the TPCL, directly contradicting the macroscopic view.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139>

URL: https://www.jamt.ir/article_129293.html

۱- مقدمه

غیرواکنشی نامیده می‌شود. حال زمانی که پیوند شامل پیوندهای قوی یونی یا اشتراکی است، برهم‌کنش از نوع ترشوندگی واکنشی است [۳]. از آنجاکه ترشوندگی در دمای محیط معمولاً از نوع غیرواکنشی است، در این مقاله، از این نوع ترشوندگی صحبت می‌شود [۳].

در پدیده پخش شدن آب روی سطحی جامد، در حضور یک فاز بخار، در آزمایشی ساده می‌توان دید که قطره پدیدآمده به راحتی روی برخی سطوح پخش می‌شود، ولی روی برخی سطوح، وضعیتی مشابه عرق‌چین^۲ را به خود می‌گیرد. بر این اساس، ترشوندگی در دو روند «پخش‌شوندگی»^۳ تعریف می‌شود. متغیر پخش‌شوندگی، S ، برای سنجش این دو روند، با استفاده از اختلاف انرژی سطحی بستر خشک و بستر تر تعریف می‌شود و به صورت معادله (۱) نوشته می‌شود [۶]:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1)$$

در این معادله، γ_{ij} ، معرف انرژی فصل مشترک میان دو فاز i و j از فازهای سامانه شامل جامد (S)، مایع (L)، و بخار (V) است. در صورتی که پارامتر پخش‌شوندگی، مثبت باشد ($S > 0$)، قطره مایعی که روی سطح قرار گرفته است کاملاً پخش می‌شود. در این حالت، قطره، لایه بسیار نازکی را تشکیل می‌دهد که ضخامت آن، به رقابت میان نیروهای بین‌مولکولی و موین بستگی دارد؛ به عبارتی، رقابت میان نیروهای بین‌مولکولی و موین، ضخامت آن را تعیین می‌کند [۶]. در مقابل، اگر $S < 0$ باشد، روند ترشوندگی جزئی^۴، حاکم

علم سطح، درک و تنظیم عملکرد سطوح و فصل مشترک‌ها را بررسی می‌کند. این علم، به منزله مبحثی میان‌رشته‌ای، فیزیک، شیمی و مدل‌سازی ریاضی را برای تحلیل خواص مواد در فصل مشترک‌ها به کار می‌گیرد و آن‌ها را با مهندسی مواد، مهندسی مکانیک و مهندسی شیمی درهم می‌آمیزد تا در کاربردهای متنوعی از آن استفاده کنند. به دلیل همین دامنه گسترده نظریات و پژوهش‌هاست که علم سطح یکی از بنیان‌های اساسی علم و فناوری نانو را تشکیل می‌دهد [۱]. از اساسی‌ترین مباحث مورد بررسی در علم سطح، پدیده پخش شدن مایع روی سطح جامد یا ترشوندگی است [۲]. در واقع، ترشوندگی از مهم‌ترین ویژگی‌های سطوح جامد است. این پدیده در بسیاری از کاربردها نظیر لحیم‌کردن فلزات و سرامیک‌ها، انجماد مذاب فلزات در قالب سرامیکی، ساخت مواد مرکب زمینه‌فلزی با روش تزریق نفوذی فلز مذاب به داخل توده الیاف از پیش شکل‌داده شده^۱، خودتمیزشونده‌ها، جوانه‌زنی ناهمگن، جذب آلاینده‌ها و موارد گوناگون دیگر اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد [۳]. بنابراین، در زمینه‌های پژوهشی مختلف مانند فیزیک، زیست‌شناسی و محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی در خصوص ساخت سطوحی با خواص ترشوندگی ویژه، نظیر آب‌گریزی [۴] و آب‌دوستی [۵] انجام شده است.

ترشوندگی، به دو دسته واکنشی و غیرواکنشی، تقسیم می‌شود [۳]. هنگامی که پیوند بین مایع و جامد زیرین، ضعیف و واندروالسی باشد، برهم‌کنش به حداقل می‌رسد و ترشوندگی

² Spherical Cap

³ Spreading

⁴ Partial Wetting

¹ Preform

مقیاس کوچک جانبی باعث انحنای موضعی زیادی در خط سه‌فازی می‌شود [۷]. همچنین، پژوهشگران، بازده چگالش قطره‌ای^۲ را به ترشوندگی سطح چگالنده^۳ یا به بیان دقیق‌تر، به زاویه تماس سطح چگالنده نسبت داده‌اند [۸]. کشش خطی مثبت قطره چسبیده^۴ روی سطح چگالنده باعث کاهش طول خط سه‌فازی و در نتیجه افزایش زاویه تماس و جداسدن آسان‌تر قطره از سطح می‌شود و بازده چگالنده را افزایش می‌دهد [۸]. خط سه‌فازی در زمینه مواد زیستی نیز در چسبیدن سلول‌ها به غشاها اهمیت دارد؛ از جمله این موارد می‌توان به چسبیدن سلول‌ها به غشاها اشاره کرد. با در نظر گرفتن مقیاس کوچک این عملیات، اگر سطح تماس به اندازه کافی کوچک باشد، خط سه‌فازی و در نتیجه زاویه تماس، در برقراری چسبندگی خوب سلول‌ها به پلیمرهای زیستی، نقش مهمی بازی می‌کنند [۹].

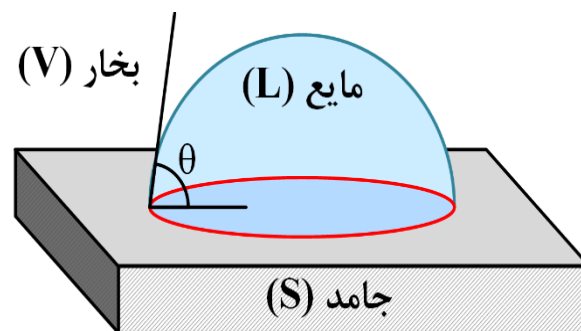
در این مقاله، مفهوم خط تماس سه‌فازی از منظر نظری، تجربی و نانو بررسی می‌شود. مفاهیم نظری، بر مبنای ترمودینامیک سطح و ترشوندگی، بسط داده خواهند شد. راهکارهای تجربی نیز، بر مبنای روش‌های نوینی که برای تحلیل مدل‌های ارائه‌شده کاربرد دارند، معرفی می‌شوند. در بررسی این پدیده، در مقیاس نانو، از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی استفاده می‌شود و نتایج مطالعه ترشوندگی جزئی مجموعه‌ای از مولکول‌های آب در این مقیاس ارائه می‌گردد. علاوه بر این، تلاش شده است متن حاضر حاوی اصلی‌ترین مسائل مرتبط با خط تماس سه‌فازی از جمله کشش خطی، اثر آن بر زاویه تماس و گیرکردن خط سه‌فاز آن باشد.

۲- بنیان نظری

هرچند مفهوم خط سه‌فاز اولین بار، توسط گیبس [۱۰]، در نظریه مویینگی^۵ مطرح شد، مطالعات دقیق‌تر و جامع‌تر، صد سال بعد آغاز شد و تاکنون ادامه دارد. گیبس درباره خطوط سه‌فاز در یک پاورقی نوشت که چنین خطوطی می‌توانند دقیقاً نظیر روش بررسی سطوح جداکننده تحلیل شوند و می‌توان

می‌شود. در این حالت، مایع، شمایی شبیه عدسی با زاویه محدود θ را می‌سازد که به زاویه تماس مشهور است و در شکل ۱ نمایش داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، در پدیده ترشوندگی جزئی، سه فاز جامد، مایع و بخار توده و فصل مشترک‌های بین فاز آن‌ها در این پدیده حضور دارند. سامانه سه‌بعدی حاضر، سامانه‌ای است که بین هر دو فاز آن، فصل مشترک صفحه‌ای وجود دارد. در این صورت، خط سه‌فاز، فصل مشترک بین سه فاز خواهد بود. هرچند، فصل مشترک دو فاز در سامانه دوبعدی نیز خطی است، که از بحث این مقاله خارج است [۷].



شکل ۱. وضعیت سه فاز موجود در رژیم ترشوندگی جزئی (فصل مشترک تماس سه‌فازی با خط قرمز رنگ مجزا شده است)

با فرض آن‌که قطره، شکل عرق‌چین کروی به‌خود بگیرد، سطح تماسی دایره‌ای، بین قطره و سطح جامدی که قطره روی آن پخش شده است به‌وجود خواهد آمد. محیط این دایره، شامل خط تماس سه‌فازی در محل تلاقی این فازهاست که در شکل ۱، با خط قرمز رنگ به‌نمایش درآمده است. در سال‌های اخیر، به‌دلیل پیشرفت فرایند و حرکت به‌سوی سامانه‌های کوچک‌تر، پدیده ترشوندگی، بیش‌ازپیش مطرح شده است. با ظهور سامانه‌های میکروسیال و نانوسیال، ترشوندگی در مقیاس کوچک در حد میکرو و نانو اهمیت یافته است. خط مشترک سه‌فازی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در ترشوندگی، در این مقیاس از ترشوندگی است. برای مثال، در مدارهای باز یا بسته میکروسیال، از سطوح طرح‌دار^۱ برای واپایش ترشوندگی سطح استفاده شده است [۷]. در این حالت،

² Dropwise Condensation

³ Condenser

⁴ Sessile Drop

⁵ Capillarity Theory

¹ Patterned Surfaces

قطره‌ای به شعاع r که در شکل ۱ نمایش داده شده و حالت عرق‌چین کروی دارد، کوچک‌ترین جابه‌جایی در محل خط تماس که به پخش یا جمع شدن بسیار محدود قطره منجر شود، می‌تواند با تغییر انرژی آزاد گیبس سطح تعریف شود. در شرایطی که تغییرات فشار و دما ثابت در نظر گرفته شود، تغییر انرژی آزاد گیبس سامانه می‌تواند با کار غیرحجمی برابر گرفته شود [۳]. برای سامانه نمایش داده‌شده در شکل ۱، این کار غیرانبساطی، شامل کار ناشی از تغییر مساحت فصل مشترک و طول خط تماس سه‌فازی است که به‌ازای تغییری جزئی برابر خواهد بود با:

$$dG = \gamma_{SV}dA_{SV} + \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{LV}dA_{LV} + \Gamma dL_{SLV} \quad (2)$$

با فرض اینکه چنین قطره‌ای در تمامی جهات، به‌طور یکنواخت پخش می‌شود، تعادل سیستم در $\frac{dG}{dr} = 0$ رخ می‌دهد [۳]. به این ترتیب، برای قطره‌ای که به شکل عرق‌چین کروی است می‌توان به رابطه اصلاح‌شده یانگ رسید [۱۱]:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} - \frac{\Gamma}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

در معادله ۳، رابطه اول در سمت راست، معادله کلاسیک یانگ است، که با عبارت معروف بروکا- نیومن تکمیل می‌شود [۱۴]. $1/r$ را با K نیز نشان می‌دهند و «انحنای مکانی خط سه‌فازی» می‌نامند [۷]. در حالتی که انحنای خط سه‌فاز زیاد باشد، به متغیرهای دیگری نیز در رابطه نیاز است. با در نظر گرفتن این معادله، اهمیت کشش خطی و علامت آن روی زاویه تماس مشخص می‌شود. بزرگ‌تر شدن کشش خطی با علامت مثبت، مانع پخش شدن قطره می‌شود. اگر علامت کشش خطی منفی باشد و قدر مطلق آن افزایش یابد، پخش‌شوندگی قطره روی سطح بیشتر می‌شود [۷]. نکته‌ای که باید در نظر گرفت این است که اگر مقدار کشش خطی در حد کوچکی مانند 10^{-12} ژول بر متر باشد، فقط در سامانه‌هایی در مقیاس میکروسکوپی اهمیت پیدا می‌کند و اهمیت کاربردی آن نیز کاهش می‌یابد. ولی اگر اندازه کشش خطی چند برابر بزرگ‌تر باشد، در سامانه‌های تجربی نیز تأثیرگذار خواهد بود. همان‌طور که اشاره شد، مقدار و علامت کشش خطی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خط سه‌فاز است که در

مقادیر ویژه خطی برای انرژی، انتروپی و بسیاری خواص دیگر و همچنین، کشش خطی برای آن در نظر گرفت [۱۰]. بروکا و نیومن، با ارائه نظریه عمومی موینگی، منطقه تلاقی سه‌فاز را در نظر گرفتند و تعریفی ترمودینامیکی از کشش خطی ارائه کردند تا خط سه‌فاز را براساس تفکر گیبس، مدل‌سازی کنند. بر مبنای این نگرش، خواص هر سطح جداکننده که توسط روابط بنیادی ترمودینامیکی بیان می‌شود، در تمام نقاط سطح و تا رسیدن به خط جداکننده، برقرار است. به عبارتی، خواص سطح جداکننده، در تمام نقاط سطح و تا رسیدن به خود خط، برقرار است و با کمک روابط بنیادی تعیین می‌شود [۱۱]. به بیان دقیق‌تر، متغیرهایی نظیر انرژی داخلی، انتروپی و مقدار ماده در خط جداکننده، به‌صورت جزئی، توسط برون‌یابی از مقادیر ویژه حجمی، مقادیر ویژه سطحی و در نهایت، آنچه به‌شکل مازاد خط باقی می‌ماند تعیین می‌شود. بنابراین، کشش خطی در نظریه عمومی موینگی، جزء لازم، ضروری و اجتناب‌ناپذیر تحلیل سامانه با انحنای مرزی چندفازی، به‌شمار می‌آید [۱۲].

۱-۲- ترشوندگی جزئی روی سطح مطلوب و معرفی کشش خطی خط سه‌فاز

توماس یانگ [۱۳]، برای اولین بار، ترشدن جامد توسط مایع را از نظر کیفی بررسی کرد و معادله معروف خود را ارائه داد. برای به‌دست‌آوردن معادله یانگ، باید پیش‌فرض‌هایی مطرح شود. نخستین مورد، غیرواکنشی بودن شرایط ترشوندگی است. دومین مورد، صاف بودن، همگن، همسانگرد و تغییرشکل‌ناپذیر بودن سطح است. سطوحی که این شرایط را دارند معمولاً «سطوح مطلوب»^۱ می‌نامند [۱۳]. بنابراین، با کمک رابطه یانگ، می‌توان حالت سامانه را در شکل ۱ توصیف کرد. با وجود این که معادله یانگ، رابطه بین کشش سطحی فصل مشترک‌های صفحه‌ای و زاویه تماس را ارائه می‌کند، اثر خط سه‌فاز را در نظر نمی‌گیرد. این اثر ناشی از کشش خطی این خط است.

برای این که اثر کشش خطی در تحلیل یانگ وارد شود، می‌توان از یک تحلیل ترمودینامیکی ساده استفاده کرد. برای

¹ Ideal Surfaces

اندازه قطره، تأثیر بیشتری بر خط تماس می‌گذارد. بنابراین، زمینه اولی که برای بررسی تأثیر خط تماس سه‌فازی بر زاویه تماس مورد نظر قرار می‌گیرد، با اندازه‌گیری زاویه تماس قطراتی با اندازه‌های مختلف، انجام می‌شود. بنابر معادله ۳، مقدار کشش خطی را می‌توان با کمک برازش و استخراج شیب منحنی $\cos(\theta)$ بر حسب $1/r$ به دست آورد.

با وجود این که روش اندازه‌گیری کشش خطی مشخص و نسبتاً ساده به نظر می‌رسد، در عمل، اعداد به دست آمده برای آن، محدوده وسیعی از مقادیر بین 10^{-11} تا 10^{-5} ژول بر متر را شامل می‌شوند [۷]. در مطالعات نظری، مقدار محاسبه شده به حد پایین مطالعات تجربی نزدیک‌تر است و از نظر علامت، ممکن است مثبت یا منفی باشد. به این ترتیب، مقدار کشش خطی می‌تواند به قدری اندک باشد که بر زاویه تماس تأثیر نگذارد. از طرف دیگر، کشش خطی گزارش شده شامل اعداد منفی و مثبت بوده است و بنابراین، علامت این متغیر نیز پیچیدگی‌هایی را بر این موضوع افزوده است. به همین دلیل، بین دانشمندان مختلف، در خصوص اندازه و علامت کشش خطی، توافقی وجود ندارد.

۲-۳- کشش خطی در مقیاس نانو

روش ارائه شده در آزمایش‌های تجربی، برای بررسی کشش خطی، در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز به کار می‌رود. اما در اینجا نوعی پیچیدگی اساسی وجود دارد. این پیچیدگی، در تعریف کشش خطی و از دیدگاه دینامیک مولکولی، به خوبی توسط جون ژانگ و همکاران [۱۸] مدنظر قرار گرفته است. این پژوهشگران اشاره می‌کنند که باتوجه به نحوه تعریف فصل مشترک جامد-مایع، مقدار به دست آمده برای کشش خطی، متفاوت است [۱۸]. علت این امر آن است که به عقیده آن‌ها، تازمانی که نگرش گیس بر فصل مشترک میان دو فاز حکم فرماست، می‌بایست عرض محدوده فصل مشترک نیز به درستی تعریف شود. این عرض در مباحث نظری معمولاً با کمک طول تالمن^۲ و در تحلیل ویریالی^۳ لحاظ می‌شود [۱۹]. به منظور آشنایی بیشتر با مفهوم طول تالمن و کاربرد آن در تعریف انرژی فصل مشترک سطوح خمیده، به

ترشوندگی اهمیت فراوانی دارد. کشش خطی، درواقع، نمودی از عدم تعادل نیروهای بین مولکولی است که بر مولکول‌های موجود روی خط سه‌گانه و یا اطراف آن، وارد می‌شود [۱۵]. در این زمینه، تلاش‌های چشمگیری انجام شده است. یکی از روابط مورد استفاده در محاسبه کشش خطی، برای سامانه‌های مایع-جامد-بخار، توسط مرمور^۱ [۱۶]، در سال ۱۹۹۷، پیشنهاد شده است. وی قطره مایع قرار گرفته روی سطح جامدی را که در تعادل با بخار بود بررسی کرد. او، در این بررسی، از لایه نازک مایع که روی جامد تشکیل می‌شود، صرف‌نظر کرده است. البته، این فرض برای حالتی که کشش خطی کوچک است منطقی به نظر می‌رسد. با در نظر گرفتن کار چسبندگی، مرمور به رابطه زیر دست یافت [۱۶]:

$$\Gamma = 4\delta\sqrt{\gamma_S\gamma_L\cot(\theta)} \quad (4)$$

در این رابطه، Γ ، کشش خطی، δ ، فاصله متوسط بین مولکول‌های مایع و جامد، γ ، انرژی سطحی و θ ، زاویه تماس را نشان می‌دهند. وی، برای زاویه تماس‌های کمتر از ۹۰ درجه، مقدار بیشینه 5×10^{-9} ژول بر متر را با علامت مثبت و برای زوایای تماس بالای ۹۰ درجه، مقدار منفی را پیشنهاد داد. هرچند مرمور دقت این رابطه را قابل قبول می‌خواند، انتقادهایی بر فرض‌ها و روش استخراج آن وجود دارد. گفته شده است این معادله، قابلیت استفاده در زوایای تماس پایین و نزدیک به ۹۰ درجه را ندارد [۱۶]. ضمن این که دلیل واضحی برای پیشنهاد تغییر علامت کشش خطی با گذر از زاویه ۹۰ درجه ارائه نشده است [۱۶]. پس از پیشنهاد این معادله، مرمور [۱۷] بیان کرد که کشش خطی، علاوه بر زاویه تماس، به انحناى سطح جامد نیز بستگی دارد و درحقیقت، تغییر علامت کشش خطی به همین انحناى سطح وابسته است.

۲-۲- کشش خطی در اندازه‌گیری‌های تجربی

به دلیل فرض‌های ساده‌کننده و اختلاف در سامانه‌های مورد بحث بین نظریه پردازان، توافقی کلی در خصوص کشش خطی وجود ندارد [۷]. براساس آنچه برای ترشوندگی جزئی سطوح مطلوب توصیف شد، کشش خطی، با کوچک شدن

² Tolman Length

³ Virial

¹ Marmur

است، برای اثر میکروسکوپی، عجیب به نظر می‌رسد. اما این تعریف می‌تواند پسماند زاویه تماس برای سیستم‌های ماکروسکوپی را زیر سؤال ببرد. البته، تأیید صحت این رابطه مستلزم انجام پژوهش‌های بیشتری است. هرچند روش‌های نوین تحلیل مسئله خط تماس در دینامیک مولکولی که بر ترشوندگی نانوقطره استوار نیستند، می‌توانند جایگزین مناسب‌تری برای این دیدگاه باشند [۲۸].

۳- ترشوندگی جزئی سطح غیرمطلوب

فارغ از پیچیدگی تحلیل مولکولی مدنظر کندوچ و شیمله، یکی از نکاتی که برای توجیه اختلاف در مقادیر گزارش‌شده تجربی مطرح شد، کیفیت سطوحی است که اندازه‌گیری زاویه تماس روی آن‌ها انجام می‌شود. به این ترتیب، به نظر می‌رسد که وجود ناهمگنی‌های سطحی به‌راحتی مقدار کشش خطی را تحت تأثیر قرار داده و منجر به استخراج نتایجی بسیار متفاوت با پیش‌بینی‌های نظری می‌شود [۷]. پژوهشگران تجربی، برای این‌که مشکل اختلاف پدیدآمده میان نظریات مبتنی بر ترمودینامیک تعادلی سطح مطلوب با اندازه‌گیری‌های تجربی را رفع کنند، از مفهوم زاویه تماس ظاهری استفاده کردند [۲۹]. به زبانی ساده، زاویه تماس ظاهری، زاویه تماس اندازه‌گیری شده برای ترشوندگی جزئی در آزمایش‌های تجربی است [۳۰]. برای آن‌که بتوان زاویه تماس ظاهری را در ترشوندگی جزئی تعریف کرد، از مدل‌های گوناگونی استفاده شده است. اولین مدل، مدل ونزل^۵ [۳۱] است که وضعیت آن در شکل ۲(الف) مشاهده می‌شود. مدل ونزل، به‌جز شرط صاف‌بودن سطح، سایر پیش‌شرط‌های رابطه یانگ را دارد. درواقع، رابطه ونزل برای سطوح ناهمواری که در مقابل مایع نفوذپذیرند ولی اثرات موینگی ندارند، به‌دست آمده است. این رابطه به‌صورت زیر بیان می‌شود [۳۱]:

$$\cos(\theta^W) = r_f \cos(\theta^Y) \quad (6)$$

در این رابطه، r_f ضریب ناهمواری و θ^Y ، زاویه تماس تعادلی بستر، در حالت مطلوب است. مدل کس-بکستر^۶

منابع [۲۰ و ۲۱] مراجعه شود. بااین‌حال، این پژوهشگران، مبنای مشخصی را برای انتخاب محدوده انتخاب‌شده با کمک طول تالمن ارائه ندادند. درحالی‌که در دینامیک مولکولی، امکان اندازه‌گیری متغیرهایی نظیر چگالی عددی، به‌خوبی می‌تواند در معرفی محدوده فصل مشترک نقش‌آفرینی کند [۲۲ و ۲۳].

مسیری که در تعریف کشش خطی در دینامیک مولکولی وجود دارد با آزمایش‌های تجربی سازگار است. در آزمایش‌های تجربی، به‌منظور رفع مسئله غیرمطلوب‌بودن سطح، زاویه تماس تعادلی به‌سوی زاویه تماس ظاهری^۱ سوق داده شده است. بر همین اساس، جون ژانگ و همکاران [۱۸] از عبارت کشش خطی ظاهری برای تعریف پارامتر بروکا- نیومن در معادله ۳ استفاده کردند [۱۸] این راهکار توسط پژوهشگران دیگر نیز توصیه شده است. کندوچ^۲ [۲۴] نیز در پژوهشی که در خصوص قطرات استوانه‌ای، با کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام داد، به این نکته اشاره کرد که براساس تعریف قطرات استوانه‌ای، زاویه تماس باید مستقل از کشش خطی باشد. وی درنهایت، مقدار عددی ۵ آنگستروم را برای تعیین طول تالمن در فصل مشترک میان نانوقطره و محیط پیشنهاد کرد [۲۵]. این پژوهشگران، مسئله کشش خطی و تأثیر آن بر زاویه تماس را بیشتر بسط دادند و براساس نگرش شیمله و دیترچ [۲۶]، اثر خط تماس بر زاویه تماس قطرات بسیار کوچک را شامل دو قسمت دانستند. کندوچ [۲۴]، کشش خطی را نخست، براساس بسط تیلور، مطرح کرد. دو جمله اول این بسط در معادله زیر آمده است:

$$\Gamma(\theta) = \Gamma_0 + \Gamma_1(\theta - \theta^{app}) \quad (5)$$

او، بخش اول این رابطه (Γ_0) را که کاملاً مستقل از محل سطح جدایش گیبس است، به‌نام خط تماس مطلق^۳ (Γ_0) و بخشی دیگر (Γ_1) را که به اندازه فصل مشترک وابسته است، به‌منزله چقرمگی خط تماس^۴ (Γ_1) تعریف کرد [۲۵ و ۲۷]. باید توجه داشت که در نگاه اول، چنین تعریفی از کشش خطی که به زاویه تماس ظاهری قطرات ماکروسکوپی (θ^{app})، وابسته

¹ Apparent Contact Angle

² Matej Kanduč

³ Pure Line Tension

⁴ Line Tension Stiffness

⁵ Wenzel

⁶ Cassie-Baxter

خط سه‌فازی مرتبط‌اند [۳۵]. این نکته، به‌ویژه در تحلیل پدیده پسماند زاویه تماس، به‌خوبی قابل مشاهده است [۳۶ و ۳۷]. اما نکته اساسی که پییز به آن اشاره می‌کند، آن است که اگر کار چسبندگی به‌درستی مبنا قرار داده شود، مقادیر حداقل و حداکثر میانگین کار چسبندگی، تعیین‌کننده وضعیت قطره روی سطح خواهند بود. به‌این‌ترتیب، محاسبه میانگین کار چسبندگی، وضع قطره را تعیین خواهد کرد. درحالی‌که نگرش‌های ارائه‌شده توسط وزنل و کُسی [۳۸] بیشتر نوعی محاسبه میانگین برای زوایای تماس ناهمگنی‌ها بود.

مفهوم ارائه‌شده پییز، چند دهه، مورد توجه بیشتر دانشمندان نبود و آن‌ها، به‌منظور آن‌که مبنایی نظری به پژوهش‌های خود ببخشند، از معادلات وزنل و کُسی برای مدل‌سازی سامانه‌های مد نظر خود بهره می‌بردند. اما در سال ۲۰۰۲، اکسترند^۴ [۳۹]، با آزمایشی، توجه پژوهشگران را مجدداً به مسئله صحت این معادلات جلب کرد. در روشی که توسط اکسترند ارائه و سپس به‌وسیله گائو و مک کارتی^۵ بسط داده شد، قطره‌ای روی ناحیه‌ای دایره‌ای‌شکل که ترشوندگی متفاوتی در مقایسه با محیط اطراف خود دارد، قرار داده می‌شود [۴۰]، سپس، با کمک تزریق مایع، قطره بزرگ‌تر شده و تغییر زاویه تماس ظاهری آن، در اثر گذر از ناحیه میانی به بستر محیطی مرز ناهمگنی، اندازه‌گیری می‌شود. این پژوهشگران در نتایج خود، افزون بر این‌که نشان دادند پسماند، متغیر بهتری برای مشخصه‌یابی ترشوندگی یک سطح است، به‌دلیل عدم تطابق نتایج تجربی با معادلات وزنل و کُسی، این معادلات را نیز به‌چالش کشیدند [۳۹ و ۴۰]. اربیل^۶ [۷]، در مروری بر این جدل علمی، به‌خوبی تلاش پژوهشگران مختلف برای اثبات یا رد این معادلات را به‌نمایش گذاشت. اما نکته‌ای که در این بحث‌ها، مدت‌ها، از نظرها دور بود، در سال ۲۰۰۷، توسط مک هیل^۷ [۴۱] مطرح شد. وی در یک بررسی نظری نشان داد که نکته‌ای در خصوص معادلات وزنل و کُسی جا افتاده است و آن فرضیه‌های نانوخته‌ای بود که به استخراج این معادلات منجر شد. در اثبات معادلات وزنل و کُسی - بکستر، بیشتر به جابه‌جایی بی‌نهایت کوچک در ناحیه خط سه‌فازی

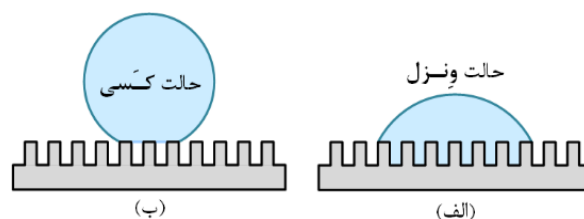
[۳۲]، که در شکل ۲(ب) نمایش داده شده، برای سطح صاف ناهمگن چندفازی جامد، به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۳۲]:

$$\cos(\theta^{CB}) = \sum_i f_i \cos \theta_i^Y \quad (۷)$$

در این معادله، f_i برابر با کسر مساحت سطح متشکل از فاز i است. می‌توان سطح ناهموار را سطحی متشکل از دو فاز هوا و جامد در نظر گرفت. اگر $\theta_{air}^Y = 180^\circ$ باشد، حالت خاص سطوح ناهموار، به‌صورت زیر، تعریف می‌شود [۳۳]:

$$\cos(\theta^C) = f_S(\cos(\theta_S^Y) + 1) - 1 \quad (۸)$$

این دو مدل، رفتاری مخالف یکدیگر را برای سطوح ناهموار در نظر می‌گیرند. معادله وزنل بیان می‌کند که ناهمواری سطح، خواص ترشوندگی سطح را برجسته‌تر می‌کند. به عبارتی، آب‌دوستی و آب‌گریزی سطح، در حضور ناهمواری‌ها، تشدید می‌شود. اما معادله کُسی نشان می‌دهد که وجود ناهمواری موجب به‌دام‌افتادن هوا در زیر قطره می‌شود و در نتیجه، زاویه تماس ظاهری را افزایش می‌دهد.



شکل ۲. وضعیت قطره در حالت‌های (الف) وزنل و (ب) کُسی

۳-۱- اثر خط تماس بر زاویه تماس ظاهری

با این‌که استخراج معادلات کُسی و وزنل، به‌منظور بسط معادله یانگ برای سطوح ناهمگن بوده است، برخی پژوهشگران، چند دهه است که چنین معادلاتی را زیر سؤال برده‌اند [۳۴]. در سال ۱۹۴۵، نخستین‌بار، پییز^۱ استدلال کرد که در میان انواع زاویه‌های تماس تعادلی، پس‌روی^۲ و پیش‌روی^۳، دو زاویه آخر، بر سطوح غیرمطلوب با کار چسبندگی در ناحیه

⁴ Extrand

⁵ Gao and McCarthy

⁶ Erbil

⁷ McHale

¹ Pease

² Receding

³ Advancing

مقیاس‌های متفاوت است. گائو و مک کارتی [۴۰]، در بررسی ارزشمندی در سال ۲۰۰۷ میلادی، برای قطره‌ای که روی ناحیه‌ای از سطحی با ترشوندگی متفاوت از محیط اطراف، واقع است، آزمایش‌های ایستا و پویای ترشوندگی را انجام دادند. آن‌ها مشاهده کردند که اگر ناحیه مرکزی بستر، سطحی صاف و آب‌دوست و ناحیه اطراف، سطحی آب‌گریز باشد، زاویه تماس در فاصله کمتر از پانصد میکرومتر از لبه قطره تغییر می‌کند. در مقابل، اگر ناحیه مرکزی، سطحی ناهموار باشد، این فاصله به مقدار ۱۰۰ میکرومتر خواهد رسید [۴۰]. اسمعیلیان و همکاران [۴۴ و ۴۶] در آزمایش‌هایی که روی سطح پلیمری و سوراخ‌دار انجام دادند نیز مقدار ۱۶۰ میکرومتر را برای این عرض اندازه‌گیری کردند. باین‌حال، به‌نظر می‌رسد که در این پژوهش‌ها، محدودیت‌های آزمایشگاهی و همچنین، بررسی اثر خط تماس بر زاویه تماس، مانع از ارائه مفهوم مناسبی از ناحیه مورد نظر شده‌اند.

دِکِر و گاروف^۲ [۴۷] در سال ۱۹۹۷، یکی از پژوهش‌های مهم را در خصوص ساختار و عرض خط تماس انجام دادند. این پژوهشگران، در مقاله خود، جذر میانگین مربع ساختار خط سه‌فاز را برای به‌دست‌آوردن عرض آن، با کمک رابطه زیر، ارائه کردند [۴۷]:

$$w(L) = \left[\frac{1}{D-L} \int_{-(D-L)/2}^{(D-L)/2} \sigma_L^2(x_0) dx_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

در این رابطه، D ، طول کل خط سه‌فاز در راستای x ، L ، محدوده میانگین‌گیری و σ_L^2 ، خطای میانگین مربعات در راستای y است (شکل ۳). پس از محاسبه w برای L های مختلف، می‌توان رابطه توانی $w \propto L^\xi$ را تعریف کرد. در شرایطی که $w(L)$ کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بود، توان، ξ ، موجود در این رابطه دارای محدوده‌ای حدود ۰/۷۸-۰/۶۶ تعریف شده بود. این اندازه‌گیری‌ها معمولاً با کمک میکروسکوپ نوری انجام شدند، اما گام بعدی برای پیشبرد پژوهش‌های مشابه توسط برماشنکو^۳ [۴۸] و در سال ۲۰۱۳ برداشته شد. وی لبه قطره‌ی آب را روی بسترهای پلیمری با ساختار لانه زنبوری، با

توجه شده است، اما نتیجه آن، به کل سطح نسبت داده شده است. این نکته به این معناست که معادلات ونزل و کُسی فقط در صورتی برای سطح ناهمگن قابل‌استفاده هستند که تفاوتی نداشته باشد قطره کجای سطح قرار بگیرد. به بیان دقیق‌تر، این معادلات فقط برای سطوحی که ناهمگنی یکنواخت دارند، کاربرد دارند. در گام بعدی، مک هیل و برخی پژوهشگران [۴۱-۴۳] به اثبات معادله موضعی کُسی-بکستر پرداختند و اشاره کردند که این معادله برای سطوح ناهمگن غیریکنواختی مناسب است که محاسبه میانگین ارائه‌شده کُسی-بکستر، در طول خط تماسی با عرض عملکرد مشخص، اعمال شود. به این ترتیب، از سوءتفاهم‌های بعدی در این مفهوم جلوگیری می‌شود. امروزه، زاویه تماس به برهم‌کنش‌های سه‌فاز در ناحیه خط تماس نسبت داده و توصیه می‌شود تا حد امکان از مدل‌های ونزل و کُسی اجتناب شود [۴۴]، حتی در مقالات معتبر در خصوص پدیده ترشوندگی نیز، فقط از عبارت «تأثیر نواحی اطراف خط سه‌فاز»^۱ سخن گفته می‌شود، اما درباره اندازه و مقیاس مرتبط با آن، با اطمینان، بحث نمی‌شود [۳۰].

۴- ناحیه نزدیک به خط تماس کجاست؟

در مبحث ترمودینامیک مویینگی، خطوط فصل مشترک، با تمامی توصیف‌های هندسی و مکانیکی مرتبط با آن، همچنان مفهوم خط به خود می‌گیرند، درحالی‌که با تعمیم آن‌ها به سیستم‌های تجربی و شبیه‌سازی مولکولی، این خط به یک محدوده فضایی که حاوی تعداد مشخصی مولکول است، تبدیل می‌شود. در اینجا، نکته اساسی، ارائه تعریفی است که براساس آن، خط سه‌فازی در آزمون ترشوندگی ایستا یا پویا قابل تشخیص باشد تا بتوان خواص و پارامترهایی را به آن نسبت داد و در اندازه‌گیری‌ها از آن استفاده کرد.

۴-۱- تحلیل تجربی ساختار خط تماس سه‌فاز

در نگاه نخست، ترشوندگی، از نیروهای سطحی ناشی می‌شود و بُرد این نیروها می‌تواند به ۱۰۰ نانومتر نیز برسد [۴۵]. باتوجه‌به این نکته، محدوده نانومتری می‌تواند مقیاس اولیه خوبی به‌دست دهد، ولی آزمایش‌های تجربی حاکی از

² Decker and Garoff

³ Bormashenko

¹ Vicinity

سال ۲۰۱۷، به بررسی تبخیر نانوقطره آب روی بستری از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات پرداختند. در این پژوهش، به‌وضوح، به تأثیر لایه فصل مشترک در پخش‌شوندگی اشاره داشته‌اند. در چنین شرایطی، خط تماس سه‌فازی که فصل مشترک فازهای مایع، جامد و گاز است، بخشی از این لایه فصل مشترک را تشکیل می‌دهد. بر این اساس، ارتفاع این ناحیه سه‌فازی، معمولاً برابر با ارتفاع لایه فصل مشترک در نظر گرفته شده است [۵۰ و ۵۱].

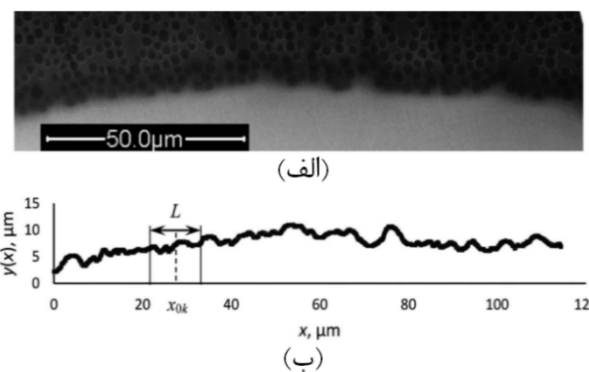
تعریف عرض مؤثر خط سه‌فاز، از جمله نکاتی است که به طور مستقیم در منابع به آن‌ها پرداخته نشده است. در این زمینه، ژانگ^۳ و همکاران [۵۲]، به بررسی پدیده تبخیر یک نانوقطره وان‌دروالسی روی یک جامد مشابه پرداخته‌اند. در این مطالعه، سطح جامد به بخش‌های مجزایی با ترشوندگی متفاوت تقسیم شد. این پژوهشگران به اهمیت برهم‌کنش‌های فیزیکی در نزدیکی خط سه‌فاز اشاره داشتند و پهنای تماسی^۴ با $2/4$ نانومتر و 24 آنگستروم را پیشنهاد دادند. در سال ۲۰۱۲، ریچی^۵ و همکاران [۵۳]، شبیه‌سازی مشابهی با آزمایش‌های گائو و مک‌کارتی، در مقیاس نانو، با کمک دینامیک مولکولی انجام دادند. این پژوهشگران استدلال کردند در برهم‌کنش‌های فیزیکی در چنین سامانه‌هایی، عرض مؤثر خط تماس می‌تواند با فاصله پتانسیل صفر ندارد- جونی مرتبط باشد. بر این اساس، عرض مؤثر خط تماس را برابر با 5 آنگستروم فرض کردند [۵۳]. اختلاف 5 برابری نتایج ارائه‌شده توسط این دو گروه از پژوهشگران، حائز این مطلب مهم است که عوامل دیگری در مقدار عرض مؤثر خط تماس سه‌فاز تأثیرگذارند. بااین‌حال، همچنان پژوهش جامع و کاملی در این زمینه انجام نشده است.

۵- بنیان پسماند و گیرکردن خط تماس سه‌فاز

تا به اینجا تلاش شد مهم‌ترین مفاهیم در تعریف خط تماس سه‌فازی و اثر آن بر زاویه تماس ارائه شود. در بخش پایانی این مقاله، به یکی دیگر از انواع برهم‌کنش خط تماس سه‌فازی با سطح پرداخته می‌شود. گیرکردن خط سه‌فازی،

کمک میکروسکوپی الکترونی روبشی محیطی^۱ بررسی کرد. شکل ۳(الف)، لبه تصویربرداری‌شده و شکل ۳(ب)، ناحیه استخراج‌شده از آن با کمک پردازش تصویر را نمایش می‌دهد. مقدار $w(L)$ ، در این پژوهش، در محدوده کمتر از 3 میکرومتر گزارش شده است که با مقادیر برداشت‌شده توسط میکروسکوپ نوری بسیار متفاوت است. بااین‌حال، توان، ξ ، موجود در این رابطه دارای مقداری در حدود $0/62$ است.

ایلیو^۲ و همکاران [۴۹] نشان دادند که می‌توان طول مشخصه‌ای $L = L_d$ را تعریف کرد که بر اساس آن، ξ به مقادیر ξ_s ، برای مقیاس‌های کوتاه‌برد و ξ_l ، برای مقیاس‌های بلندبرد تقسیم شود. این مقادیر به ناهم‌واری‌ها، ناهمگنی‌ها و خواص ترشوندگی سطح اطراف خط سه‌فاز بستگی دارند. بااین‌حال، پژوهش‌های بیشتری برای تعیین اختلاف تأثیر ناهمگنی فیزیکی و شیمیایی، در مقیاس‌های مختلف و به‌ویژه برای مایعات مختلف، مورد نیاز خواهد بود.



شکل ۳. (الف) بخش روشن لبه قطره آب روی بستری متخلخل و (ب) ساختار لبه قطره که با کمک پردازش تصویر استخراج شده است [۴۸]

۴-۲- ناحیه نزدیک خط تماس و دینامیک مولکولی

هنگامی که قطره آب روی بستری جامد با کمک دینامیک مولکولی شبیه‌سازی می‌شود، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی موجب نظم‌یابی مولکول‌های آب در ناحیه‌ای از قطره که در تماس با بستر است، می‌شوند. لایه‌ای از مولکول‌های آب که در این شرایط نظم می‌یابند، به نام «لایه فصل مشترک» شناخته می‌شود. فروتن و همکاران [۲۲]، در

³ Zhang

⁴ Contact Band

⁵ Ritchie

¹ Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

² Iliev

می‌تواند حالتی معادل با یکی از این حالات نیمه‌تعادلی را نیز به‌خود بگیرد و زاویه تماس متفاوتی را پدید آورد. زاویه تماس پیشروی و پسروی، جزء این حالات تعادل نیمه‌پایدار هستند؛ زیرا با اعمال تحریک مکانیکی و به عبارتی، تأمین انرژی لازم برای عبور از سد انرژی، به حالت پایدارتری تغییر می‌کند [۵۴]. زاویه تماس پیشروی و پسروی اندازه‌گیری شده به‌صورت تجربی، مقدار بیشینه و کمینه زاویه تماس در حالت تعادل نیمه‌پایدار را نشان می‌دهد. ناهمواری‌ها می‌توانند باعث گیرکردن خط سه‌فازی و مانع رسیدن قطره به حالت تعادل شوند. در این حالت، قطره‌ای که در حال پیشروی است به‌صورت ظاهری، در زاویه تماس بیشتر و قطره در حال پسروی، در زاویه تماس کمتر، ثابت می‌ماند [۳].

تفاوت زاویه تماس تعادلی و زاویه تماس پیشروی و پسروی نشان می‌دهد که نیروی گیرکردنی وجود دارد که قطره را از حرکت به‌سمت تعادل باز می‌دارد [۶]. گیرکردن خط سه‌فاز تا زمانی ادامه می‌یابد که زاویه تماس ظاهری با زاویه تماس پیشروی یا پسروی برابر شود. همان‌طور که در شکل ۴(ب) مشاهده می‌شود، کشش سطحی موازنه‌نشده، به دلیل تفاوت زاویه تعادلی و زاویه پیشروی و پسروی، باعث ایجاد نیروی محرکه در جهت آزادکردن خط تماس می‌شود [۱۵]. این نیرو در واحد طول خط سه‌فاز، از رابطه زیر به‌دست می‌آید [۵۵]:

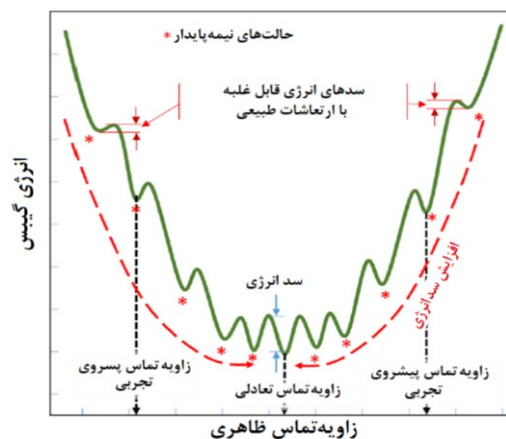
$$F_P = F_R - F_a = \gamma_{LV} |\cos(\theta_x) - \cos(\theta^Y)| \quad (10)$$

در این رابطه، γ_{LV} ، کشش خطی مایع، θ^Y ، زاویه تماس تعادلی یا نگ، θ_x ، بسته به موقعیت، می‌تواند زاویه پیشروی یا پسروی باشد.

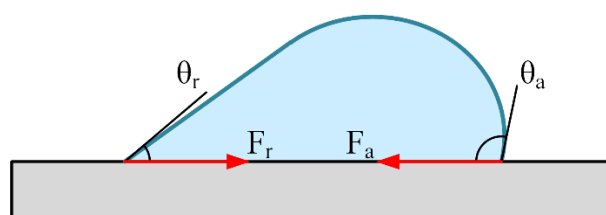
۵-۱- درک دقیق‌تری از پسماند با کمک نیروی چسبندگی

روش‌های جدید با کمک سامانه‌های اندازه‌گیری دقیق می‌توانند به درک بهتر برهم‌کنش خط تماس سه‌فازی با سطح کمک کنند. این روش‌ها که مبتنی بر اندازه‌گیری نیروی چسبندگی هستند، با استفاده از یک میکروسنج نیرو، به تحلیل نیرویی می‌پردازند. درحقیقت، راهکار روش ویلهلمی^۱، در

رخدادی است که به طرح مسئله پسماند بر سطوح غیرمطلوب منجر می‌شود. انواع روش‌های اندازه‌گیری آن پسماند، در منابع، در دسترس است [۳۶ و ۳۷]. بهترین راه برای درک بنیان مسئله پسماند، در نظر گرفتن تغییرات انرژی گیس قطره واقع بر سطحی ناهمگن یا ناصاف است. مقادیر این انرژی در زوایای تماس ظاهری مختلف، بر حسب زاویه تماس ظاهری، در شکل ۴، به‌صورت طرح‌واره دیده می‌شود [۳۰].



(الف)



(ب)

شکل ۴. (الف) نموداری از طرح‌واره تغییرات انرژی گیس قطره واقع بر سطح ناهمگن که بر حسب زاویه تماس ظاهری، رسم شده است [۳۰] و (ب) تصویر قطره روی سطح جامد و نیروی موازنه‌نشده به دلیل تفاوت زاویه تعادلی و زاویه پیشروی و پسروی

مشاهده می‌شود که قطره روی سطح واقعی، دارای چندین حالت نیمه‌تعادلی است. درحالی‌که روی سطح مطلوب، نمودار صاف و دارای مقدار کمینه‌ای است. پایدارترین زاویه تماس، به زاویه‌ای گفته می‌شود که انرژی آزاد گیس، در آن حالت، کمترین مقدار را داشته باشد. با این توضیحات، محدودیت مدل‌های وزنل و کسی-بکستر بهتر درک می‌شود. باید در نظر داشت فقط در حالتی می‌توان از این مدل‌ها استفاده کرد که زاویه تماس تعادلی پدید آمده باشد؛ چراکه مایع

¹ Wilhelmy

و پس روی، قابل اندازه گیری خواهد بود. علاوه بر این دو متغیر، سد نیروی پخش شوندگی خودبه خودی یا پیشروی خودبه خودی (ΔF_A) و سد نیروی جدایش خودبه خودی یا پس روی خودبه خودی (ΔF_R) قابل اندازه گیری خواهد بود [۳۰].

باتوجه به این که سطح تماس قطره با بستر در طول این آزمایش تغییر می کند، می توان مقدار نیروی هر مرحله را در مقایسه با طول خط تماس و با کمک معادله زیر، تراز کرد [۳۰]:

$$dF_{ij} = \left| d \left(\frac{F}{L} \right)_{ij} \right| \quad (11)$$

به این ترتیب، با در نظر گرفتن مقادیر نیروی پخش شوندگی، F_{in} و نیروی جدایش، F_{off} ، می توان مقادیر سد نیرو در برابر پیشروی و پس روی خودبه خودی را به صورت زیر تخمین زد:

$$\Delta F_A = \frac{1}{2\pi} \left| \left(\frac{F_{in}}{R_{in}} - \frac{F_{MA}}{R_{MA}} \right) \right| \quad (12)$$

$$\Delta F_R = \frac{1}{2\pi} \left| \left(\frac{F_{off}}{R_{off}} - \frac{F_{MA}}{R_{MA}} \right) \right| \quad (13)$$

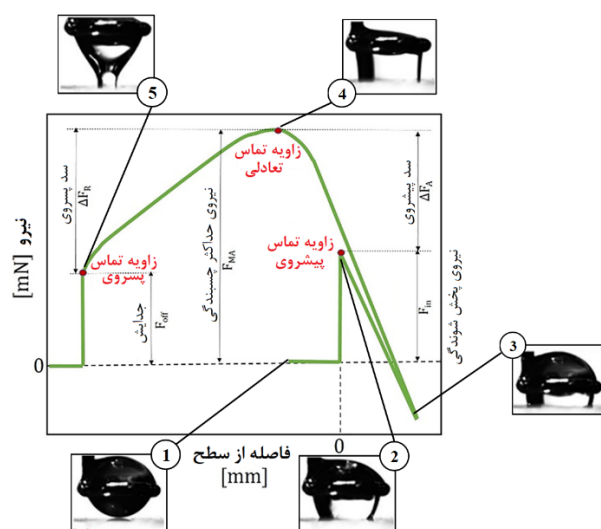
این روش که برتری ویژه ای به راهکارهای معمول بررسی ترشوندگی دارد، در ترکیب با دیگر روش های پیشرفته تصویربرداری می تواند به بررسی دقیق تر پدیده گیرکردن خط سه فاز بر سطوح پیچیده تر منجر شود [۵۷]. با این حال، کلیه این روش ها همچنان بر مشخصه یابی موضعی سطوح استوارند. اگر سطحی، شیب ترشوندگی داشته باشد، آزمون های پسماند بهتر می توانند آن را مشخصه یابی کنند.

۲-۵- نظریه دینامیک مولکولی در خصوص گیرکردن خط

تماس سه فاز در نانو قطره ها

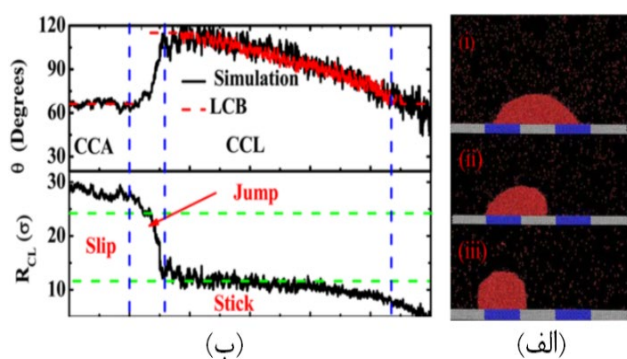
تحلیل نیرو برای جابه جایی لبه قطره یا حتی تحلیل های مکانیکی برای به دست آوردن مقدار کشش خط سه فاز، از جمله پژوهش های مهم در بررسی های نوین دینامیک مولکولی هستند [۵۸ و ۵۹]. با وجود این، بحث درباره مسئله گیرکردن خط سه فاز، براساس نظریات و آزمایش های انجام شده، بسیار ساده تر از بررسی آن از منظر دینامیک مولکولی است. در مباحث نظری، مسئله گیرکردن به راحتی با عدم تحرک و نیروی

مشخصه یابی سطوح، به یک قطره تعمیم داده شده است [۲ و ۳۶]. در این دستگاه، یک حلقه متصل به میکروسنج نیرو، یک قطره آب را دربر می گیرد. به منظور ممانعت از حرکت قطره در راستای حلقه، جنس آن ابرآب گریز است. با نزدیک کردن این حلقه و قطره محدود به آن به سطح، ضمن اندازه گیری نیروی اعمالی در وضعیت های مختلف، با کمک تصویربرداری، زاویه تماس نیز اندازه گیری می شود. در آزمون هایی که معمولاً به این روش انجام می شوند، منحنی نیروی به دست آمده مشابه شکل ۵ است [۳۰ و ۵۶].



شکل ۵. منحنی به دست آمده در آزمایش سنجش نیروی چسبندگی قطره (تصاویر قطره، به ترتیب، برای مراحل انجام آزمایش شماره گذاری شده اند) [۳۰ و ۵۶]

نخست، در نیروی صفر (وضعیت ۱)، قطره به سطح نزدیک می شود. پس از برقراری تماس با سطح، قطره به صورت خودبه خودی روی سطح پخش می شود. در صورت نیاز، با بیشتر پایین آوردن حلقه، فرایند پخش شدن ادامه می یابد و زاویه تماس پیشروی نیز اندازه گیری می شود (وضعیت ۲ تا ۳). پس از آن، مرحله پس روی است و با کمک آن، حداکثر نیروی چسبندگی، F_{MA} ، قابل اندازه گیری است که در وضعیت ۴ رخ می دهد. با عبور از اوج منحنی نیرو، سطح تماس قطره با سطح کاهش می یابد و زاویه تماس پس روی سنجیده می شود (وضعیت ۵). با ادامه این روند، جدایش کل قطره به صورت پیوسته از سطح رخ می دهد یا قطره دو تکه می شود و بخشی از آن روی سطح باقی می ماند. با کمک این روش، نیروی پخش شوندگی و چسبندگی قطره به همراه زاویه تماس پیشروی



شکل ۶. (الف) وضعیت قطره در حین تبخیر روی بستری با نوارهای ناهمگنی و (ب) منحنی بالا تغییرات زاویه تماس در حین تبخیر و نمودار پایین تغییرات شعاع قطره را نشان می‌دهند که به‌وضوح نمایانگر پرشی تدریجی از وضعیتی به وضعیت دیگر است [۵۲]

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، قابلیت جابه‌جایی خط تماس و تغییر متعاقب زاویه تماس، دو روی یک سکه هستند. این موضوع، به حالت‌های نیمه‌پایدار ترمودینامیکی ارتباط دارد. با این حال، تفاوت اساسی در این است که در اینجا، معیار سنجش پدیده گیرکردن خط تماس، تغییر ناگهانی سرعت جابه‌جایی آن است. فروتن و همکاران [۵۰]، از همین مفهوم استفاده کردند و نشان دادند که نوسانات سطحی یک بستر گرافنی می‌تواند موجب سرکوب پدیده گیرکردن در مقیاس نانو شود. چنین راهکاری حتی امکان تعمیم یافتن به ابعاد ماکروسکوپی را نیز دارد و می‌تواند از پدیده الکتروترشوندگی^۳ [۶۴] یا ساختارهای مغناطیسی [۶۵] بهره گیرد. با این حال، این نکته و اهمیت ارائه تعریف دقیق از خط سه‌فاز و خواص فیزیکی آن، همچنان نیازمند پژوهش‌های دقیق‌تری در زمینه دینامیک مولکولی است که این روش، توان تحلیل پدیده‌های موضعی مرتبط با خط تماس سه‌فاز را دارد.

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله، مسئله خط تماس سه‌فازی و پدیده‌های مرتبط با آن، در روند ترشوندگی جزئی، بررسی شد. در ابتدا، با تعریف گیس، در خصوص فصل مشترک‌های تک‌بعدی و ترشوندگی جزئی در سطح مطلوب، بحث شد و نشان داده شد که طبق معادله اصلاح‌شده یانگ، عبارت بروکا- نیومن، بر

اعمالی بر خط تماس سه‌فازی مورد بحث قرار می‌گیرد. در آزمایش‌های تجربی نیز پدیده‌هایی نظیر گیرکردن- لغزش^۱ قابل مشاهده است که طبق بحث پیشین، با کمک تحلیل‌های نیرو قابل درک و تفسیر است. اما در مقیاس نانو، لازم است تحرک یا عدم تحرک مجموعه‌ای از مولکول‌های آب ارزیابی شود. از طرف دیگر، با کمترشدن تعداد مولکول‌های یک نانوقطره، میزان انرژی جنبشی در دسترس، افزایش چشمگیری می‌یابد. با افزایش این انرژی، نمود آن بر تحرک بیشتر و پدیده خودنفوذی، قابل رؤیت می‌شود [۶۰]. در خصوص نانوقطره آب، مشاهده شده است که ضریب خودنفوذی با تعداد مولکول‌های آب موجود در یک نانوقطره واقع بر گرافن، رابطه عکس و نمایی دارد [۶۱]. این مسئله، تحلیل گیرکردن خط سه‌فازی را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد. به عبارتی، در نگاه نخست، اگر یک نانوقطره روی یک بستر، همواره در تحرک باشد، سخن گفتن از گیرکردن خط سه‌فازی، بی‌معنا خواهد بود.

در سال ۲۰۱۵، پدیده تبخیر بر سطح حاوی بخش‌های مختلف آب‌گریز و آب‌دوست، با کمک دینامیک مولکولی بررسی شد [۵۲]. این مقاله که از اولین مقالات جامعی است که تبخیر را در مقیاس نانو، اما با کمک پدیده‌های ماکروسکوپی، بررسی کرده است، دیدگاه مهمی را در خصوص این موضوع ارائه داده است. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که در منحنی پایین، تغییرات شعاع قطره از وضعیتی به وضعیتی دیگر، مانند آنچه که در تجربه مشاهده می‌شود، ناگهان اتفاق نمی‌افتد [۵۲]. بنا به نظر این پژوهشگران و برخی پژوهشگران بعدی، گیرکردن خط سه‌فازی، از لحاظ نظری و تجربی، در دینامیک مولکولی وجود ندارد. پدیده‌ای که در این ابعاد مشاهده می‌شود صرفاً کاهش شدید در سرعت جابه‌جایی لبه قطره است [۵۲، ۶۲ و ۶۳]. به این ترتیب، مسئله خودنفوذی نیز با جابه‌جایی خط سه‌فاز پیوند داده می‌شود.

ژانگ^۲ و همکاران [۶۲] نیز نشان دادند که اگر به مسئله گیرکردن خط تماس سه‌فازی از این منظر دقت شود، این عملکرد می‌تواند با کمک انرژی آزاد گیس تحلیل شود. این روش مشابه تحلیلی است که در مفاهیم نظری پیشنهاد شده است.

^۱ Stick-Slip

^۲ Zhang

^۳ Electrowetting

- membrane", *International Journal of Engineering*, Vol. 31, No. 8, (2018), 1381-1388. <https://doi.org/10.5829/ije.2018.31.08b.29>
5. Shahroudi, H., Vaezi, M. R., Eshaghi, A., Kazemzadeh, A., "Fabrication of PMMA-SiO₂ super-hydrophilic transparent nanocomposite coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 9, No. 2, (2020), 1-8. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.216696.1072>
 6. De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D., *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer Science & Business Media, (2013). <https://doi.org/10.1063/1.1878340>
 7. Amirfazli, A., Neumann, A. W., "Status of the three-phase linetension: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 110, No. 3, (2004), 121-141. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.05.001>
 8. Gokhale, S. J., Plawsky, J. L., Wayner, P. C., "Effect of interfacial phenomena on dewetting in dropwise condensation", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 104, No. 1, (2003), 175-190. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00041-1)
 9. Majhy, B., Priyadarshini, P., Sen, A. K., "Effect of surface energy and roughness on cell adhesion and growth – Facile surface modification for enhanced cell culture", *RSC Advances*, Vol. 11, (2021), 15467-15476. <https://doi.org/10.1039/D1RA02402G>
 10. Gibbs, J. W., *The Scientific Papers of J.W. Gibbs*, Dover Publications, New York, (1961). https://books.google.com/books/about/The_Scientific_Papers_of_J_W_Gibbs.html?id=a-2zQEACAAJ
 11. Boruvka, L., Neumann, A. W., "Generalization of the classical theory of capillarity", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 66, No. 12, (1977), 5464-5476. <https://doi.org/10.1063/1.433866>
 12. Neumann, A. W., David, R., Zuo, Y., *Applied Surface Thermodynamics*, 2nd Ed., CRC Press, (2010). <https://doi.org/10.1201/EBK0849396878>
 13. Young, T., "An essay on the cohesion of fluids", *Journal of Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series I*, Vol. 95, No. 1, (1805), 171-172. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
 14. Bormashenko, E., "Young, Boruvka-Neumann, Wenzel and Cassie-Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 345, No. 1, (2009), 163-165. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.054>
 15. Wu, J., Xia, J., Lei, W., Wang, B. P., "Advanced understanding of stickiness on superhydrophobic surfaces", *Scientific Reports*, Vol. 3, No. 1, (2013), 3268. <https://doi.org/10.1038/srep03268>
 16. Marmur, A., "Line tension and the intrinsic contact angle in solid-liquid-fluid systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 186, No. 2, (1997), 462-466. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4666>
 17. Marmur, A., Krasovitski, B., "Line tension on curved surfaces: Liquid drops on solid micro- and nanospheres", *Langmuir*, Vol. 18, No. 23, (2002), 8919-8923. <https://doi.org/10.1021/la026167i>
 18. Zhang, J., Wang, P., Borg, M. K., Reese, J. M., Wen, D., "A critical assessment of the line tension determined by the modified young's equation", *Physics of Fluids*, Vol. 30, No. 8, (2018), 082003. <https://doi.org/10.1063/1.5040574>
 19. Anisimov, M. A., Bertrand, C. E., "Chapter 7: Thermodynamics of fluids at meso and nano scales", *Applied Thermodynamics of Fluids*, The Royal Society of Chemistry, (2010), 172-214. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00172>
 20. Blokhuis, E. M., Kuipers, J., "Thermodynamic expressions for the Tolman length", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 124, No. 7, (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2167642>
 21. Lei, Y. A., Bykov, T., Yoo, S., Zeng, X. C., "The Tolman length: Is it positive or negative?", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 44, (2005). <https://doi.org/10.1021/ja054297i>
 22. Foroutan, M., Zahedi, H., Esmaeilian, F., "Temperature effects on spreading of water nano-droplet on poly (methyl methacrylate): A molecular dynamics simulation study", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 55, No. 20, (2017), 1532-1541. <https://doi.org/10.1002/polb.24409>
 23. Foroutan, M., Fatemi, S. M., Esmaeilian, F., Fadaei Naeini, V., Baniassadi, M., "Contact angle hysteresis and motion behaviors of a water nano-droplet on suspended graphene under temperature

مبنای کشش خطی، بر زاویه تماس تأثیر می‌گذارد. اما به دلیل آن‌که سطوح واقعی مطلوب نیستند، نتایج تجربی، اختلاف قابل توجهی با یکدیگر داشت. برای حل این مشکل، دینامیک مولکولی به بحث پیچیده کشش خطی ظاهری و چقرمگی آن روی آورد. در ادامه، با بررسی ترشوندگی غیرمطلوب، اثر ناهمگنی‌های سطحی بر زاویه تماس مشخص شد و نشان داده شد که پدیده خط تماس سه‌فازی و نواحی اطراف آن، مستقیماً، بر زاویه تماس ظاهری تأثیر می‌گذارد. به‌منظور ارائه تعریفی دقیق از ناحیه خط سه‌فاز، روش بررسی ساختار لبه قطره در آزمایش‌های تجربی توصیف شد. همچنین، بیان شد که در سامانه‌های مقیاس نانو، مقدار دقیقی برای عرض ناحیه سه‌فازی ارائه نشده است، هرچند ارتفاع آن با کمک روش‌هایی قابل استخراج است. در ادامه، به بررسی مهم‌ترین نوع برهم‌کنش خط سه‌فازی با سطوح غیرمطلوب که به گیرکردن خط سه‌فاز مشهور است، پرداخته شد و بنیان رخ‌دادن پسماند زاویه تماس، بررسی و با کمک تعریف روش‌های نوین اندازه‌گیری نیروی چسبندگی، روش تحلیل ناهمگنی‌ها ارتقا داده شد. در نتیجه، نشان داده شد که روش‌های نوین، از نیروی چسبندگی برای بررسی ناهمگنی‌های سطح استفاده می‌کنند. در پایان، مسئله گیرکردن خط سه‌فاز در مقیاس نانو تحلیل شد و اختلاف تعریف آن، در این مقیاس، با مقیاس ماکروسکوپی بیان شد.

۷- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای مهندس علی عسجدی که ما را در تهیه این مقاله یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مراجع

1. Lindsay, S. M., *Introduction to Nanoscience*, Oxford University Press, (2010). <https://www.chemistry.nat.fau.eu/files/2017/07/Intro-to-Nanoscience.pdf>
2. Adamson, A. W., Gast, A. P., "The solid-liquid interface-contact angle", *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1997), 347-389. <https://doi.org/10.1021/ed060pA322>
3. Meier, G. H., *Thermodynamics of Surfaces and Interfaces: Concepts in Inorganic Materials*, Cambridge University Press, (2014). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139047029>
4. Akhair, S. H., Harun, Z., Basri, H., Ahmad, R. A., Rashid, A. Q., Azhar, F. H., "Hydrophobicity properties of graphite and reduced graphene oxide of the polysulfone (PSf) mixed matrix

43. Shardt, N., Elliott, J. A. W., Gibbins thermodynamics of Cassie-Baxter wetting (Were Cassie and Baxter wrong? revisited)", *Langmuir*, Vol. 34, No. 40, (2018), 12191-12198. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02062>
44. Esmailian, F., Riahiyar, R., Sahba Yaghmaee, M., Raissi, B., "Barras-ye tajrobi-ye tasir-e sath-e tamas va khatt-e tamas se faz bar pishbini-ye modelha-ye tarshavandegy bar varagh-e acrylic-e mashinkari shode ba lazer-e CO₂ [Experimental investigation of the effect of contact area and the triple-phase contact line on the applicability of the wetting models to laser-etched cast acrylic sheet]", *Proceedings of 16th National Seminar on Surface Engineering*, Iranian Society of Surface Science and Technology, Materials and Energy Research Center (MERC), (2016). (In Farsi). <https://www.sid.ir/Fa/Seminar/ViewPaper.aspx?ID=41787>
45. Starov, V. M., "Surface forces action in a vicinity of three phase contact line and other current problems in kinetics of wetting and spreading", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 161, No. 1, (2010), 139-152. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.002>
46. Esmailian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahiyar, R., Raissi, B., "Comparison of wetting models and geometrical analysis in describing the effect of cavity number, size, and position on apparent contact angle", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 31, No. 12, (2017), 1338-1347. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1256633>
47. Decker, E. L., Garoff, S., "Contact angle hysteresis: the need for new theoretical and experimental models", *The Journal of Adhesion*, Vol. 63, No. 1-3, (1997), 159-185. <https://doi.org/10.1080/00218469708015219>
48. Bormashenko, E., Musin, A., Whyman, G., Barkay, Z., Zinigrad, M., "Revisiting the fine structure of the triple line", *Langmuir*, Vol. 29, No. 46, (2013), 14163-14167. <https://doi.org/10.1021/la403086w>
49. Iliev, P., Pesheva, N., Iliev, S., "Roughness of the contact line on random self-affine rough surfaces", *Physical Review E*, Vol. 98, No. 6, (2018), 060801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.060801>
50. Foroutan, M., Fatemi, S. M., Esmailian, F., Fadaei Naeini, V., "Evaporation of water on suspended graphene: Suppressing the effect of physically heterogeneous surfaces", *Langmuir*, Vol. 34, No. 46, (2018), 14085-14095. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03120>
51. Zhang, J., Leroy, F., Müller-Plathe, F., "Evaporation of nanodroplets on heated substrates: A molecular dynamics simulation study", *Langmuir*, Vol. 29, No. 31, (2013), 9770-9782. <https://doi.org/10.1021/la401655h>
52. Zhang, J., Müller-Plathe, F., Leroy, F., "Pinning of the contact line during evaporation on heterogeneous surfaces: Slowdown or temporary immobilization? insights from a nanoscale study", *Langmuir*, Vol. 31, No. 27, (2015), 7544-7552. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01097>
53. Ritchie, J. A., Yazdi, J. S., Bratko, D., Luzar, A., "Metastable sessile nanodroplets on nanopatterned surfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 15, (2012), 8634-8641. <https://doi.org/10.1021/jp300166h>
54. Marmur, A., "Solid-surface characterization by wetting", *Annual Review of Materials Research*, Vol. 39, No. 1, (2009), 473-489. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132425>
55. Nadkarni, G. D., Garoff, S., "An investigation of microscopic aspects of contact angle hysteresis: Pinning of the contact line on a single defect", *Europhysics Letters (EPL)*, Vol. 20, No. 6, (1992), 523-528. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/20/6/009>
56. Sun, Y., Jiang, Y., Choi, C., Xie, G., Liu, Q., Drelich, J., "Direct measurements of adhesion forces of water droplets on smooth and patterned polymers", *Surface Innovations*, Vol. 6, No. 1-2, (2018), 93-105. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00049>
57. Paxson, A. T., Varanasi, K. K., "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces", *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, (2013), 1492. <https://doi.org/10.1038/ncomms2482>
58. Bey, R., Coasne, B., Picard, C., "Probing the concept of line tension down to the nanoscale", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 9, (2020), 094707. <https://doi.org/10.1063/1.5143201>
59. Wagemann, E., Wang, Y., Das, S., Mitra, S. K., "Wettability of nanostructured hexagonal boron nitride surfaces: Molecular dynamics insights on the effect of wetting anisotropy", *Physical gradient*, *Physics of Fluids*, Vol. 30, No. 5, (2018), 052101. <https://doi.org/10.1063/1.5021547>
24. Kanduč, M., "Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 147, No. 17, (2017), 174701. <https://doi.org/10.1063/1.4990741>
25. Kanduč, M., Eixeres, L., Liese, S., Netz, R. R., "Generalized line tension of water nanodroplets", *Physical Review E*, Vol. 98, No. 3, (2018), 032804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032804>
26. Schimmele, L., Dietrich, S., "Line tension and the shape of nanodroplets", *The European Physical Journal E*, Vol. 30, No. 4, (2009), 427. <https://doi.org/10.1140/epje/i2009-10542-3>
27. Schimmele, L., Dietrich, S., Napiórkowski, M., "Conceptual aspects of line tensions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 16, (2007), 164715. <https://doi.org/10.1063/1.2799990>
28. Imaizumi, Y., Omori, T., Kusudo, H., Bistafa, C., Yamaguchi, Y., "Wilhelmy equation revisited: A lightweight method to measure liquid-vapor, solid-liquid, and solid-vapor interfacial tensions from a single molecular dynamics simulation", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 153, No. 3, (2020), 034701. <https://doi.org/10.1063/5.0011979>
29. Esmailian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahiyar, R., Raissi, B., "Barras-ye tahlili-ye raveshha-ye andazegiri-ye zavvey-e tamas-e zaheri [Analytical study of apparent contact angle measurement methods]", *Journal of Iranian Ceramic Society*, Vol. 11, No. 3, (2015), 33-41. (In Farsi). <http://jicrs.ir/article-1-166-fa.html&sw=>
30. Drelich, J. W., "Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 267, (2019), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.02.002>
31. Wenzel, R. N., "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 28, No. 8, (1936), 988-994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
32. Cassie, A. B. D., Baxter, S., "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, (1944), 546-551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
33. Cassie, A. B. D., "Contact angles", *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 3, (1948), 11-16. <https://doi.org/10.1039/DF9480300011>
34. Erbil, H. Y., "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review", *Surface Science Reports*, Vol. 69, No. 4, (2014), 325-365. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.001>
35. Pease, D. C., "The significance of the contact angle in relation to the solid surface", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 49, No. 2, (1945), 107-110. <https://doi.org/10.1021/j150440a007>
36. Esmailian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahiyar, S. R., Raissi

63. Zhang, J. J., Huang, H., Lu, X. Y., "Molecular dynamics study of binary nanodroplet evaporation on a heated homogeneous substrate", *Langmuir*, Vol. 36, No. 13, (2020), 3439-3451. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00019>
64. Han, Z., Tay, B., Tan, C., Shakerzadeh, M., Ostrikov, K., "Electrowetting control of Cassie-to-Wenzel transitions in superhydrophobic carbon nanotube-based nanocomposites", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 10, (2009), 3031-3036. <https://doi.org/10.1021/nn900846p>
65. Grigoryev, A., Tokarev, I., Kornev, K. G., Luzinov, I., Minko, S., "Superomniphobic magnetic microtextures with remote wetting control", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, No. 31, (2012), 12916-12919. <https://doi.org/10.1021/ja305348n>
- Chemistry Chemical Physics*, Vol. 22, No. 4, (2020), 2488-2497. <https://doi.org/10.1039/C9CP06708F>
60. Tsimpanogiannis, I. N., Moulton, O. A., Franco, L. F. M., Spera, M. B. d. M., Erdős, M., Economou, I. G., "Self-diffusion coefficient of bulk and confined water: A critical review of classical molecular simulation studies", *Molecular Simulation*, Vol. 45, No. 4-5, (2019), 425-453. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1511903>
61. Ma, M., Tocci, G., Michaelides, A., Aeppli, G., "Fast diffusion of water nanodroplets on graphene", *Nature Materials*, Vol. 15, No. 1, (2016), 66-71. <https://doi.org/10.1038/nmat4449>
62. Zhang, J., Huang, H., Lu, X. Y., "Pinning-depinning mechanism of the contact line during evaporation of nanodroplets on heated heterogeneous surfaces: A molecular dynamics simulation", *Langmuir*, Vol. 35, No. 19, (2019), 6356-6366. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00796>



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و بررسی خواص داربست فیبروئین ابریشم حاوی نانوذرات کیتوسان بارگذاری شده با آسکوربیک اسید به منظور کاربرد در بازسازی استخوان

پگاه سنجرنیا^۱، ژامک نورمحمدی^{۲*}، علی حسین رضایان^۲، مهرناز مؤدب^۱

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

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

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۱۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۲/۱۶

انتشار: ۱۴۰۰/۱۱/۰۴

کلیدواژه ها:

آسکوربیک اسید،

داربست استخوانی،

فیبروئین ابریشم،

نانوذرات کیتوسان

چکیده هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی خواص داربست فیبروئینی حاوی نانوذرات کیتوسان بارگذاری شده با آسکوربیک اسید بود. برای این منظور، نانوذرات آسکوربیک اسید-کیتوسان به روش ژل شدن یونی ساخته شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و نتایج پراکندگی نور دینامیکی (DLS) نشان دادند که نانوذرات کروی شکل دارای ذراتی با اندازه میانگین ۲۰۰ نانومتر هستند. سپس، مقادیر مختلفی از نانوذرات در داخل محلول فیبروئین ابریشم قرار گرفت و داربست های موردنظر به روش خشکایش انجمادی تهیه شدند. تأثیر غلظت های مختلف نانوذرات بر ویژگی های ریخت شناسی، تغییرات ساختاری، جذب آب، رهایش دارو، سمیت، چسبندگی و فعالیت آلكالین فسفاتاز سلول های استئوسارکومای رده MG63، مطالعه و بررسی شد. نتایج به دست آمده از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، وجود نانوذرات در داربست را تأیید کرد. بررسی ریخت شناسی سطح مقطع داربست ها نشان داد که همه داربست ها دارای ساختاری متخلخل با حفره های به هم متصل هستند. افزایش نانوذرات سبب کاهش اندازه قطر حفره ها و درصد تخلخل شد. رهایش آسکوربیک اسید در همه نمونه ها، با رهایش انفجاری در ۲۴ ساعت اولیه، شروع شد و سپس به صورت کنترل شده تا ۱۴ روز ادامه یافت. مقدار رهایش آسکوربیک اسید با افزایش درصد نانوذرات در داربست افزایش یافت. بررسی های سلولی نشان داد که داربست، دارای سمیت نیست و سلول های MG63 به خوبی به سطح داربست ها و دیواره حفره ها می چسبند. همچنین تکثیر و فعالیت آلكالین فسفاتاز سلول های MG63، با افزایش مقدار آسکوربیک اسید، افزایش می یابد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.266866.1152> URL: https://www.jamt.ir/article_130851.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 25-36

Fabrication and Characterization of Properties of Silk Fibroin Scaffold Containing Ascorbic Acid-Loaded Chitosan Nanoparticles for Bone Regeneration Applications

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فنون نوین

تلفن: ۰۹۱۲۳۲۲۴۵۱۶، دورنگار: -، پیام نگار: J_nourmohammadi@ut.ac.ir (ژامک نورمحمدی)

تلفن: ۰۹۱۲۷۲۶۶۶۷۲، دورنگار: -، پیام نگار: ahrezayan@ut.ac.ir (علی حسین رضایان)

Please cite this article as: Sanjarnia, P., Nourmohammadi, J., Rezayan, A. H., Moaddab, M., "Fabrication and characterization of properties of silk fibroin scaffold containing ascorbic acid-loaded chitosan nanoparticles for bone regeneration applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 25-36. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.266866.1152>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

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



Pegah Sanjarnia¹, Jhamak Nourmohammadi^{2*}, Ali Hossein Rezayan^{2*}, Mehrnaz Moaddab¹¹ M. Sc. Student, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran² Associate Professor, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2021-02-09

Revised in revised form: 2021-05-01

Scientific Accepted: 2021-05-06

Published: 2022-01-24

Keywords:Ascorbic Acid,
Bone Scaffold,
Silk Fibroin,
Chitosan Nanoparticles

Abstract The aim of this study was to fabricate and characterize silk fibroin scaffold containing chitosan nanoparticle loaded with ascorbic acid. Therefore, ascorbic acid- chitosan nanoparticles were fabricated using the ionic gelation method. Scanning Electron Microscopy (SEM) images and Dynamic Light Scattering (DLS) results showed that the nanoparticles are spherical with the average size of 200 nm. Then, different amounts of nanoparticles were placed in the silk fibroin solution, and finally, the scaffolds were prepared by the freeze-drying method. The effect of nanoparticle concentrations on various properties such as morphology, structural changes, water absorption, drug release, toxicity, adhesion, and alkaline phosphatase activity of MG63 cells were studied. The results of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of nanoparticles in the scaffold. Morphological examinations of the cross-section of the scaffold showed that all scaffolds have a porous structure with interconnected pores. The mean size of the pores and porosity percentages reduced as the nanoparticle content rose. The release of ascorbic acid in all samples started with the burst release in the first 24 hours and then continued with a controlled release for up to 14 days. Higher amounts of ascorbic acid were released from the scaffold containing more nanoparticles. Cellular studies showed that the scaffold was non-toxic and that MG63 cells adhered well onto the surface of the scaffold and the pores' wall. Also, the proliferation and alkaline phosphatase activity of MG63 cells increased with increasing ascorbic acid amounts.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.266866.1152>
[URL: https://www.jamt.ir/article_130851.html](https://www.jamt.ir/article_130851.html)
۱- مقدمه

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در ترمیم بافت استخوان در سال‌های اخیر، روش‌های موجود، از قبیل پیوندهای استخوانی^۱، دارای محدودیت‌های بسیاری هستند. علم مواد در تهیه جایگزین‌های استخوانی، کمک قابل توجهی کرده است، اما همچنان درمان بسیاری از ضایعات استخوانی شدید، از جمله ضایعات استخوانی بزرگ، با مشکلات فراوانی همراه است و در واقع، ترمیم کامل رخ نمی‌دهد [۱]. استفاده از این روش‌ها با مشکلاتی از قبیل پاسخ نامطلوب سیستم ایمنی، تغییرات ساختاری ناخواسته در بافت بدن و نیاز به عمل‌های جراحی متعدد همراه است [۲]. به همین سبب، به مهندسی بافت استخوان^۲، به‌عنوان رشته‌ای نوظهور و در حال رشد، در سال‌های اخیر، بسیار توجه شده است. به‌این‌ترتیب، برای حفظ عملکرد بافت‌ها یا بازسازی آن‌ها، به‌کمک علم مهندسی بافت، به الگو یا داربستی^۳ نیاز است تا به‌عنوان زمینه‌ای موقت برای رشد سلول‌ها عمل کند و موجب شکل‌گیری و رشد بافت‌های استخوانی شود. پلیمرهای طبیعی و مصنوعی مختلفی در مهندسی بافت استخوان مطالعه شده‌اند که در میان آن‌ها، به پلیمرهای طبیعی، به‌دلیل شباهتشان به ماتریس خارج‌سلولی، عدم سمیت و سرعت بخشیدن به روند بازسازی استخوان، بسیار توجه شده است. فیبروئین ابریشم، به‌دلیل داشتن خواص مطلوبی نظیر قیمت ارزان، دسترسی خوب، عدم پاسخ ایمنی،

ویژگی‌های مکانیکی مناسب، تخریب قابل کنترل، چسبندگی و تکثیر سلولی مناسب، کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت استخوان دارد [۳]. با این وجود، در فیبروئین ابریشم، به‌دلیل خاصیت هدایت استخوانی^۴ پایین، روند بازسازی بافت استخوان به‌کندی پیش می‌رود. از این‌رو، برای بهبود قابلیت استخوان‌زایی داربست‌های فیبروئینی، استفاده از عامل‌های القای استخوانی مطالعه و بررسی شده است [۲ و ۴]. گزارش شده است که قرارگیری نانوذرات حاوی دارو در داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر، راه‌حلی مناسب برای رساندن هدفمند دارو با رهایش منظم و کنترل‌شده است [۴].

کیتوسان، از انواع پلیمرهای زیستی کاتیونی است که به‌دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و در دسترس بودن به‌عنوان حامل، برای رهایش هدفمند و کنترل‌شده دارو در مهندسی بافت مورد مطالعه قرار گرفته است [۵ و ۶]. برای مثال، لینا^۵ و همکاران [۷]، داربستی کامپوزیتی بر پایه آلزینات و ژلاتین ساختند که نانوذرات کیتوسان حاوی داروی سیلیبینین^۶ در آن بارگذاری شده بود. سیلیبینین، دارویی گیاهی مشتق‌شده از فلاونوئیدها است که از گیاه خارمریم^۷ به‌دست می‌آید و دارای ویژگی‌های استخوان‌زایی است. قراردادن این دارو در نانوذرات کیتوسان، باعث رهایش کنترل‌شده و طولانی‌تر آن می‌شود. همچنین، بارگذاری دارو در داربست پلیمری، از رهایش انفجاری ابتدایی آن جلوگیری می‌کند.

⁴ Osteoconductive⁵ Leena⁶ Silibinin⁷ Milk Thistle¹ Bone Grafts² Bone Tissue Engineering³ Scaffold

ابعاد نانو، می‌تواند رویکردی مناسب برای بهبود پایداری و افزایش ماندگاری آن در کنار حفظ خواصش باشد [۱۱]. هدف این پژوهش، ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید و قرارگیری آن در داربست فیبروئین ابریشم، به‌منظور بهبود بازسازی بافت استخوان است. بنابراین، ابتدا، نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید، به روش ژل‌شدن یونی، سنتز شد. سپس، در غلظت‌های مختلف ۱، ۳ و ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، به محلول فیبروئین ابریشم اضافه شد. در نهایت، داربست‌های سه‌بعدی، به روش خشک‌کشی انجمادی، تهیه شدند. ساختار، ریخت‌شناسی و جذب آب داربست‌ها بررسی و با داربست فیبروئین ابریشم مقایسه شدند. رهائش آسکوربیک اسید از داربست‌های موردنظر توسط طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. در آخر، مطالعات سلولی، شامل چسبندگی، سمیت سلولی و فعالیت آلکالین فسفاتاز روی سلول‌های استئوسارکومای^۵ MG63 کشت داده‌شده روی داربست‌ها بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

بیله کرم ابریشم از مرکز پژوهش‌های کرم ابریشم گیلان خریداری شد. کیتوسان، با وزن مولکولی پایین، با درصد دی‌استیله ۷۵ تا ۸۵ درصد، از شرکت بیوبیسک کانادا (CB0660) تهیه شد. سایر مواد، نظیر لیتیم بروماید (105669)، سدیم تری‌فسفات (106699)، آسکوربیک اسید (100468)، اسید استیک (100063)، سدیم هیدروکسید (106462)، متانول (106009)، کربنات سدیم (106392)، اتانول درصد (107017) و پلی‌اتیلن گلیکول (821881) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۱- آماده‌سازی و مشخصه‌یابی نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید

در این مطالعه، بارگذاری آسکوربیک اسید، حین سنتز نانوذرات کیتوسان، انجام شد [۱۲]. بدین منظور، ابتدا، محلول ۰/۳ درصد وزنی کیتوسان در استیک اسید ۱ درصد حجمی تهیه شد. ۰/۱ گرم آسکوربیک اسید به ۱۰ میلی‌لیتر محلول

برای تهیه نانوذرات کیتوسان می‌توان از عوامل شبکه‌ساز شیمیایی، نظیر اتیلن‌گلیکول، گلو تارآلدهید و گلی‌اکسال استفاده کرد، اما این مواد، به‌دلیل سمیت، در پزشکی قابل استفاده نیستند. کیتوسان، به‌دلیل قابلیت باردارشدن گروه‌های آمین در محیط اسیدی، پلی‌ساکارید کاتیونی به‌شمار می‌آید و می‌تواند با گروه‌های بار منفی، مثل سولفات‌ها و فسفات‌ها، اتصال یابد و ژل تولید کند. ایجاد اتصالات فیزیکی از طریق واکنش‌های الکترواستاتیک، بهترین جایگزین برای جلوگیری از اثرات نامطلوب اتصال‌دهنده‌های شیمیایی است. سدیم تری‌فسفات، با ماهیت پلی‌آنیونی، می‌تواند به‌وسیله گروه‌های فسفات خود، با گروه‌های آمین کیتوسان به‌صورت الکترواستاتیک واکنش دهد. به‌دنبال این واکنش، کیتوسان، کروی‌شکل شده و محلول کلونیدی ایجاد می‌شود [۸].

ریزمولکول‌های استخوان‌آور^۱، با قابلیت دسترسی آسان، عدم سمیت و قیمت پایین، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. درواقع، اندازه کوچک این مولکول‌ها، توانایی عبور از سیتوپلاسم و تحریک مستقیم سیگنال‌های استخوان‌زا را به آن‌ها می‌دهد [۹]. آسکوربیک اسید، از ریزمولکول‌های ارزان‌قیمت، در دسترس و دارای تأییدیه سازمان دارو و غذای آمریکا (FDA) است که باعث ارتقای توانایی و تمایز سلول‌های استخوان‌ساز^۲ می‌شود. این ویتامین محلول در آب، به‌عنوان هم‌عامل^۳ آنزیم، در سنتز کلاژن نوع اول عمل می‌کند و باعث تحریک تشکیل ماتریس خارج سلولی می‌شود. همچنین، از آن برای ترمیم زخم‌ها، تقویت سیستم ایمنی بدن و افزایش اثر ضدسرطانی داروهای شیمی‌درمانی و موارد دیگر استفاده می‌کنند.

با وجود این ویژگی‌ها، آسکوربیک اسید به‌شدت ناپایدار است و در معرض نور، عوامل اکسیدکننده، یون‌های فلزی مانند مس، دما، اکسیژن و رطوبت هوا، خواصش را از دست می‌دهد. این ویتامین، در اثر حرارت به‌ویژه در حضور فلزات، مانند مس، زود از بین می‌رود، اما انجماد، اثری روی آن ندارد [۱۰ و ۱۱]. بنابراین، پوشینه دارکردن^۴ آن در حاملی با

^۱ Osteoinductive

^۲ Osteoblast

^۳ Cofactor

^۴ Encapsulation

^۵ Osteosarcoma

شدند و سپس، پيله ها طی سه چرخه، با آب مقطر سرد و آب مقطر گرم و هربار به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه شست و شو شدند. برای این که فیبروئین حاصل خشک شود، به مدت ۲۴ ساعت، در خشک کن با دمای ۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پيله های صمغ زدایی شده در محلول ۹/۳ مولار لیتیم برماید، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۴ ساعت حل شدند. محلول به دست آمده، به مدت ۳ روز، در آب دیونیزه دیالیز شد. در مرحله آخر، دیالیز در محلول پلی اتیلن گلیکول، به مدت ۲۰ ساعت، ادامه پیدا کرد تا محلول فیبروئین غلیظ (۱۰ درصد وزنی) به دست آید [۱۳].

۲-۲-۲- ساخت و بررسی خواص داربست های کامپوزیتی

فیبروئین حاوی نانوذرات کیتوسان-آسکوربیک اسید

۱، ۳ و ۵ میلی گرم نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید، به ازای هر ۱ میلی لیتر محلول فیبروئین، اضافه شدند و پس از هم زدن، تحت خشکایش انجمادی، به شکل اسفنج درآمدند. نمونه ها به ترتیب SF-Ch AA(1)، SF-Ch AA(3) و SF-Ch AA(5) نام گذاری شدند. سپس، تحت بخار گلو تار آلدئید، اتصال عرضی^۵ در نمونه ها ایجاد شد. فیبروئین بدون نانوذره، به عنوان نمونه شاهد (SF) انتخاب شد. ریخت شناسی حفره ها در داربست های مورد نظر، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، بررسی شد. اندازه حفره های هریک از داربست ها، توسط نرم افزار ImageJ، اندازه گیری و میانگین قطر حفره ها محاسبه شد. درصد تخلخل هر داربست، به وسیله پنج عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی، از طریق معادله ۲ محاسبه شد:

$$\frac{A_p}{A_t} \times 100 \quad (2)$$

که A_p و A_t ، به ترتیب، مساحت کل تخلخل ها در هر مقطع عرضی و مساحت کل مقطع عرضی است.

برهم کنش بین نانوذرات با فیبروئین ابریشم، توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، بررسی و طیف نمونه ها در گستره عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ، توسط دستگاه ثبت شد. نمونه ها با وزن اولیه مشخص (W_0)، برای

کیتوسان آماده شده اضافه و وقتی محلول کاملاً هم زده شد، pH آن به وسیله محلول ۲۰ درصد وزنی NaOH، ۴/۶ تنظیم شد. محلول پلی آنیون سدیم تری فسفات (TPP) با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر، به صورت قطره ای، به محلول فوق، تحت هم زدن مغناطیسی سریع، اضافه شد. سوسپانسیون حاصل، با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه، به مدت ۲۰ دقیقه، سانتریفیوژ شد و مایع شناور روی ذرات (روماند)^۱، به منظور اندازه گیری ظرفیت بارگذاری داروی آسکوربیک اسید، نگهداری شد. رسوب حاصل، در دمای منفی ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۷۲ ساعت، تحت خشکایش انجمادی قرار گرفت. برای تعیین درصد بارگذاری دارو، مقدار آسکوربیک اسید آزاد در مایع روماند، با استفاده از دستگاه طیف-نورسنج^۲ فرابنفش، در طول موج ۲۶۵ نانومتر، اندازه گیری شد و منحنی استاندارد محلول های مختلفی از آسکوربیک اسید، با غلظت های بین ۰/۱ تا ۰/۰۰۵ میلی گرم بر میلی لیتر، رسم شد. ظرفیت بارگذاری دارو با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

$$(1) \quad \frac{\text{محتوای اسید آسکوربیک در نانوذرات}}{\text{محتوای کل اسید آسکوربیک}} \times 100$$

ریخت شناسی نانوذرات تهیه شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. میانگین و توزیع اندازه ذرات و بار سطحی آن ها، به ترتیب، توسط دستگاه پراکندگی نور دینامیکی^۳ و پتانسیل زتا^۴ اندازه گیری شد. همچنین، از طیف سنجی فروسرخ، برای بررسی برهم کنش بین نانوذرات کیتوسان و آسکوربیک اسید، استفاده شد.

۲-۲-۲- تهیه و بررسی خواص داربست های فیبروئینی حاوی

نانوذرات کیتوسان-آسکوربیک اسید

۱-۲-۲- تهیه محلول فیبروئین ابریشم

فیبروئین ابریشم، از پيله کرم ابریشم، تلخیص شد. برای این کار، پيله ها به قطعات کوچک تری بریده شدند و در محلول آبی سدیم کربنات (۰/۰۲ مولار)، به مدت ۱ ساعت صمغ زدایی

¹ Supernatant

² Spectrophotometer

³ Dynamic Light Scattering (DLS)

⁴ Zeta Potential

⁵ Cross-Link

بررسی جذب آب تعادلی داربست‌ها، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس در بافر فسفات‌سالین (PBS) قرار گرفتند و بعد از حذف آب اضافی، توزین شدند (W_w) [۱۴] و نسبت جذب آب تعادلی نمونه‌ها توسط معادله ۳ محاسبه شد:

$$\frac{W_w - W_0}{W_0} \times 100 \quad (۳)$$

۳-۲- بررسی رهایش آسکوربیک اسید از داربست‌ها

ابتدا، داربست‌ها در ۱۰ میلی‌لیتر محلول فسفات بافر سالین (PBS) غوطه‌ور و سپس، در گرم‌خانه لرزشی^۱ با دمای ۳۷ درجه سلسیوس و سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. چگالی اپتیکی^۲ آسکوربیک‌اسید آزادشده از هر نمونه، توسط دستگاه طیف‌نورسنج فرابنفش، در طول موج ۲۶۵ نانومتر، اندازه‌گیری و درنهایت، به کمک منحنی استاندارد، غلظت آسکوربیک‌اسید آزادشده در زمان‌های موردنظر محاسبه شد. افزون بر این، با تطبیق داده‌های رهایش آسکوربیک‌اسید با مدل ریاضی مطابق معادله ۴، سینتیک رهایش آن از هر داربست مشخص شد [۱۵].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \quad (۴)$$

که M_∞ ، مقدار دارویی است که در زمانی نامحدود آزاد می‌شود، K ، ثابت سرعت رهایش، t ، زمان رهایش و n ، ثابتی است که نشان‌دهنده سازوکار رهایش دارو است.

۴-۲- ارزیابی سلولی برون‌تنی در مجاورت سلول‌های

MG63

۴-۲-۱- آزمون چسبندگی سلولی و بقای سلولی

برای بررسی بقای سلولی و قابلیت چسبندگی سلولی داربست‌های ساخته‌شده، از سلول‌های استئوسارکومای رده MG63 استفاده شد. به‌منظور کشت سلولی، نمونه‌های آماده‌سازی‌شده، با استفاده از اتانول ۷۰ درصد استریل شده و سپس، به دقت درون ظرف کشت با محلول PBS شست‌وشو داده شدند. برای کشت سلول‌های استئوسارکومای رده MG63، از محیط کشت DMEM، حاوی سرم جنین گاوی (FBS) ۱۰

و ۱ درصد پن استرپ^۳ استفاده شد. سوسپانسیون سلولی با تعداد ۱۰۰۰۰ در هر خانه از ظرف‌های کشت سلول پلی‌استایرنی، روی نمونه‌های داربستی ریخته شد و سپس، این ظرف‌ها در گرم‌خانه ۳۷ درجه سلسیوس در شرایط ۹۵ درصد رطوبت و ۵ درصد دی‌اکسید کربن قرار داده شدند. پس از گذشت ۷ روز، نمونه‌ها از محیط کشت خارج شده و سلول‌های چسبیده به هر نمونه، توسط گلو تارآلدئید ۴ درصد تثبیت شدند. سپس نمونه‌ها در محلول اتانول با غلظت‌های صعودی ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۰۰ درصد و در شرایط حدود ۱۵ دقیقه در هر غلظت اتانول، آب‌زدوده شدند. در آخر، نمونه‌ها در دمای محیط قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. بعد از خشک‌شدن کامل، نمونه‌ها برای بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، با طلا پوشش داده شدند. به‌منظور بررسی سمیت نمونه‌ها و تأثیر آن‌ها بر رشد و تکثیر سلول‌ها، فرایند عصاره‌گیری براساس استاندارد ایزو ۱۰۹۹۳-۵ انجام شد. شرایط محیط کشت در بازه‌های زمانی ۳ و ۷ روز، تا حد امکان مشابه بدن انسان (دمای ۳۷ درجه سلسیوس)، حفظ شد. بدین ترتیب، ابتدا، ۱۰۰۰۰ سلول، در هر خانه از ظرف کشت سلولی ۹۶ چاهکی ریخته شد و در گرم‌خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس و رطوبت ۹۵ درصد و دی‌اکسید کربن ۵ درصد قرار گرفت تا سلول‌ها به کف ظرف بچسبند. پس از گذشت ۲۴ ساعت، محیط کشت، در هر خانه ظرف، با عصاره گرفته‌شده از هر نمونه در روزهای ۳ و ۷، جایگزین شد و سپس، مجدداً ظرف‌ها، به مدت ۲۴ ساعت دیگر، به گرم‌خانه منتقل شدند. پس‌از آن، محیط کشت خارج شد و ۱۰۰ میکرولیتر MTT، با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، به هر چاهک اضافه شد. پس از گذشت ۴ ساعت، محلول روی سلول‌ها خارج شد و ایزوپروپانول، برای حل‌شدن بلوره‌های فرامازن تشکیل شده درون سلول‌ها، به هر چاهک وارد شد. پس از ۱۰ دقیقه، شدت رنگ ایجادشده در طول موج ۵۴۵ نانومتر، توسط دستگاه الیزا خوانده شد.

۴-۲-۲- اندازه‌گیری فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز و مقدار

رسوب کلسیم

^۳ Penicillin/Streptomycin (Pen/Strep)

^۱ Shaker Incubator

^۲ Optical Density

۲-۵- تحلیل آماری

هریک از تحلیل ها برای سه نمونه از هر ترکیب تکرار شد و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف از استاندارد گزارش شد. به کمک تحلیل واریانس یک طرفه^۴، معنی دار بودن داده ها محاسبه شد و * برابر $p < 0/05$ و *** برابر $p < 0/001$ در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات میکروسکوپی

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید را به همراه نمودار توزیع اندازه نانوذرات و پتانسیل زتا نشان می دهد. با توجه به شکل ۱، ساختار کروی نانوذرات به خوبی مشهود است. میانگین قطر نانوذرات، از روش پراکندگی نور دینامیکی، ۲۰۰ نانومتر با شاخص پراکندگی $0/38$ به دست آمد. این پارامتر، عددی بدون بُعد است. در صورتی که این عدد بزرگتر از $0/1$ باشد، توزیع اندازه نانوذرات همگن نیست و اگر شاخص پراکندگی از $0/1$ کوچکتر باشد، توزیع اندازه آن ها همگن است. به طور کلی، هرچه این شاخص به صفر نزدیکتر باشد، نتایج قابل استنادتر است [۱۸]. همچنین، بار سطحی ذرات مثبت است.

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی داربست های فیبروئینی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات کیتوسان-آسکوربیک اسید را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود، همه نمونه ها ساختاری متخلخل با حفره های متصل دارند. نتایج و اندازه گیری های به دست آمده با استفاده از نرم افزار ImageJ، نشان می دهند که در داربستی که فقط حاوی فیبروئین SF است، میانگین قطر حفره ها برابر 11 ± 125 میکرومتر است. با اضافه شدن و افزایش درصد نانوذرات در ساختار داربست، میانگین اندازه قطر حفره ها تا حدودی کاهش می یابد. میانگین اندازه قطر حفره ها در داربست SF-Ch AA(1)، SF-Ch AA(3) و Ch AA(5)، به ترتیب، برابر 9 ± 100 ، 88 ± 10 و 81 ± 10 میکرومتر است (جدول ۱). همچنین، درصد تخلخل داربست های مختلف در جدول آورده شده

مقدار فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز در روزهای ۳، ۷ و ۱۴ کشت سلولی روی داربست ها اندازه گیری شد. ابتدا، ۱۰۰۰۰ سلول در هر خانه ظرف کشت سلولی حاوی داربست، در زمان های مختلف ۳، ۷ و ۱۴ روز، کشت داده شدند. پس از گذشت زمان های مورد نظر، سلول ها از محیط کشت خارج و سپس با محلول رپا^۱ لیز^۲ شدند. در مرحله بعد، به ازای ۲۰ میکرولیتر رومانند سلولی، ۱ میلی لیتر معرف شماره ۱ کیت تجاری آلکالین فسفاتاز (پارس آزمون، ایران) به نمونه ها اضافه شد و به مدت ۱ دقیقه، در گرم خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار داده شدند. سپس، ۲۵۰ میکرولیتر محلول شماره ۲ موجود در کیت، به نمونه ها اضافه شد و مجدداً به مدت ۱ دقیقه در گرم خانه قرار گرفتند. پس از گذشت ۱، ۲ و ۳ دقیقه، جذب نوری در طول موج ۴۰۵ نانومتر خوانده و پس از آن، اختلاف جذب نوری با دقیقه قبل، محاسبه شد. این سه اختلاف نیز با یکدیگر جمع و میانگین آن ها محاسبه شد. در نهایت، نتایج به دست آمده با مقدار کل پروتئین استاندارد سازی شد. مقدار کل پروتئین نیز از طریق روش برادفورد محاسبه شد [۱۶].

مقدار رسوب کلسیم سلول ها، به روش نورسنجی^۳، با استفاده از ARSENAZO III و به کمک کیت کلسیم (شرکت پارس آزمون، ایران) اندازه گیری شد [۱۷]. برای بررسی میزان رسوب کلسیم سلول، میزان $10^4 \times 2$ سلول، داخل هر چاهک حاوی داربست ریخته و سپس، محیط کشت کامل، شامل FBS و DMEM، به هر چاهک اضافه شد. چاهک های بدون نمونه، کنترل در نظر گرفته شدند. نمونه ها، به مدت ۳، ۷ و ۱۴ روز، داخل گرم خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفتند. در نهایت، پس از روزهای مشخص، ظرف ها از گرم خانه خارج شده و پس از این که محیط کشت هر چاهک به آهستگی و به طور کامل خارج شد، ۵۰۰ میکرولیتر اسید کلریدریک $0/6$ به هر چاهک اضافه شد. پس از گذشت ۴ ساعت، محتوای هر چاهک، با استفاده از مواد موجود در کیت، با هم مخلوط شدند و سپس میزان جذب، در طول موج ۶۳۰ نانومتر، خوانده شد.

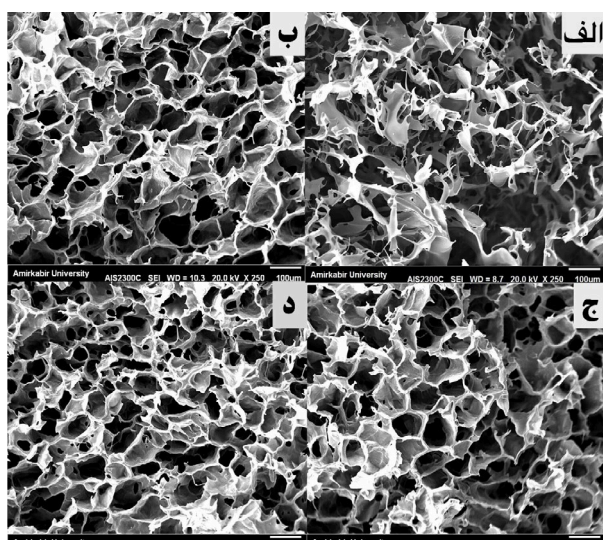
^۱ Radioimmunoprecipitation Solution (RIPA)

^۲ Lysis

^۳ Photometric

^۴ One-Way ANAOVA

مطابق با نتایج پتانسیل زتا، نانوذرات کیتوسان-آسکوربیک اسید دارای بار مثبت و فیبروئین ابریشم، در pH برابر ۷/۴، دارای بار منفی است؛ زیرا نقطه ایزوالکتریک فیبروئین ابریشم حدود ۴/۹ است. بنابراین، جاذبه الکترواستاتیک بین نانوذرات با فیبروئین، سبب نزدیک‌تر شدن زنجیره‌های فیبروئین و در نهایت، کاهش جزئی اندازه حفره‌ها و تخلخل خواهد شد. پیش‌تر، غائی^۱ و همکارانش [۱۹] نیز گزارش کرده بودند که افزودن کیتوسان سولفونه، با بار منفی، به فیبروئین ابریشم، به دلیل دافعه الکترواستاتیکی، سبب افزایش اندازه حفره‌ها و تخلخل داربست می‌شود.



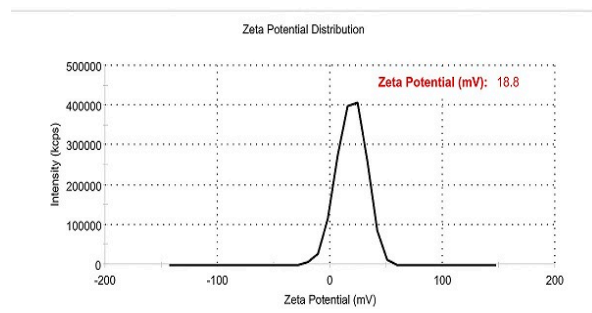
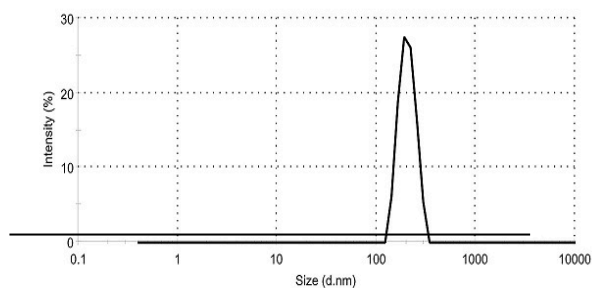
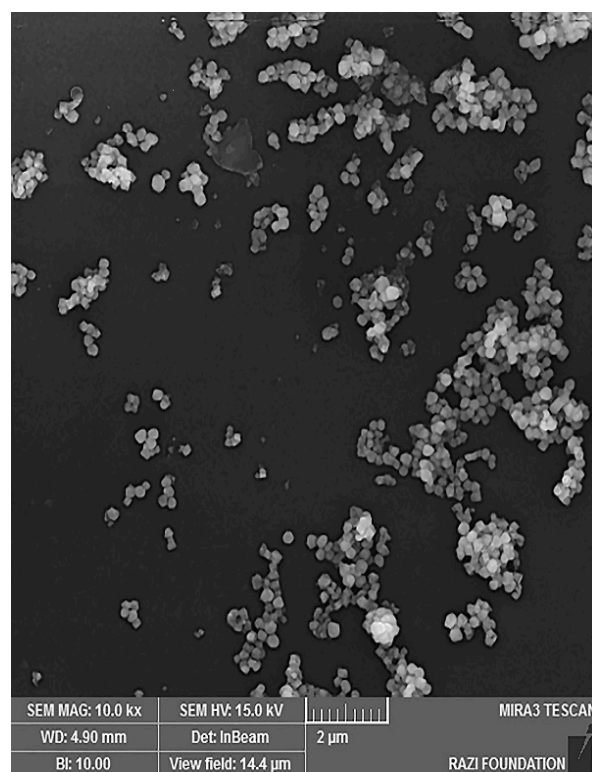
شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی داربست‌های الف) SF، ب) SF-Ch AA(1)، ج) SF-Ch AA(2) و د) SF-Ch AA(3)

جدول ۱. میانگین قطر حفره‌ها و تخلخل نمونه‌ها

نمونه	میانگین قطر حفره‌ها (میکرومتر)	تخلخل (درصد)
SF	۱۲۵ ± ۱۱	۷۱
SF-Ch AA(1)	۱۰۰ ± ۹	۶۸
SF-Ch AA(3)	۸۸ ± ۹	۶۵
SF-Ch AA(5)	۸۱ ± ۱۰	۶۱

۳-۲- نتایج آزمون جذب آب تعادلی

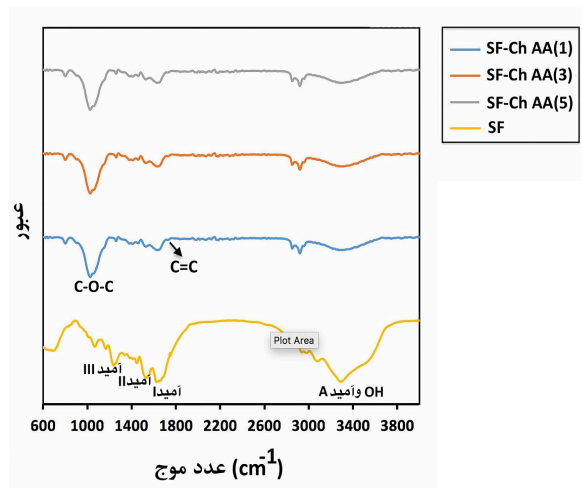
است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با حضور و افزایش درصد نانوذرات، درصد تخلخل از ۷۱ درصد در نمونه SF به ۶۸ درصد در SF-Ch AA(1)، ۶۵ درصد در SF-Ch AA(3) و ۶۱ درصد در SF-Ch AA(5) کاهش می‌یابد. این کاهش اندازه حفره‌ها و درصد تخلخل با افزودن نانوذرات، می‌تواند به دلیل تفاوت بارهای سطحی نانوذره و بار فیبروئین ابریشم باشد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید همراه با نمودار توزیع پراکندگی نانوذرات و پتانسیل زتا

¹ Ghacee

محدوده، مربوط به ارتعاشات کششی C-O-C پیوند گلیکوزیدیک^۳ در کیتوسان هستند [۲۳]. همچنین، شانه‌ای جدید در عدد موج 1675 cm^{-1} در داربست‌های کامپوزیتی به وجود آمده که به پیوندهای C=C در آسکوربیک اسید مربوط است [۲۴]. طیف‌سنجی فروسرخ بیانگر این واقعیت است که نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید با موفقیت در داربست فیبروئینی قرار گرفته‌اند.

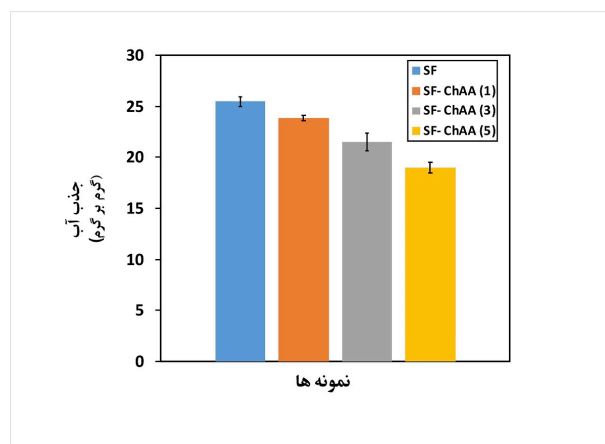


شکل ۴. طیف‌سنجی تبدیل فروسرخ داربست‌های مختلف

۳-۴- نتایج رهایش آسکوربیک اسید از داربست

شکل ۵، الگوی رهایش آسکوربیک اسید از داربست کامپوزیتی مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در هر سه نمونه، رهایش انفجاری در ۲۴ ساعت اولیه رخ داده است. این رهایش انفجاری ابتدایی را می‌توان به مقدار دارویی که در سطح داربست وجود دارد، نسبت داد. با گذشت زمان تا ۱۴ روز، رهایش به صورت کنترل‌شده ادامه یافت و مشخص شد که نمونه SF-Ch AA(5)، بیشترین مقدار رهایش را در محلول داشته است. به عبارت دیگر، با افزودن مقدار بیشتر آسکوربیک اسید به داربست‌ها، رهایش آسکوربیک اسید نیز افزایش یافته است. این امر را می‌توان به آب‌دوستی و محلول‌بودن آسکوربیک اسید در آب نسبت داد. بنابراین، هرچه غلظت این دارو در داربست فیبروئینی بیشتر شود، رهایش آن نیز بیشتر خواهد شد. زادگان^۴ و همکارانش [۲۵] نیز پیش‌تر

با توجه به شکل ۳، نمونه SF، در مقایسه با سایر نمونه‌ها، بالاترین جذب آب را نشان می‌دهد. جذب آب به‌دست‌آمده در نمونه SF، با مقدار جذب آب هیدروژل فیبروئینی، در مطالعات ریو^۱ و همکارانش [۲۰]، مطابقت دارد. همچنین، با افزایش درصد نانوذرات کیتوسان در ساختار داربست، جذب آب کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان کاهش اندازه حفره‌ها و تخلخل با افزایش درصد نانوذرات دانست. در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است که اندازه حفره‌ها و تخلخل در جذب آب داربست‌ها تأثیر می‌گذارد، به‌طوری که هرچه حفره‌ها درشت‌تر باشند، مقدار جذب آب آن داربست نیز بیشتر می‌شود [۲۱].



شکل ۳. جذب آب تعادلی داربست‌های مختلف

۳-۳- طیف‌سنجی تبدیل فروسرخ

در شکل ۴، نتایج طیف‌سنجی تبدیل فروسرخ^۲ داربست‌های آماده‌سازی‌شده نشان داده شده است. با توجه به نمودار، در همه نمونه‌ها، پیک‌های مربوط به ارتعاشات آمید A، آمید I، آمید II و آمید III، به ترتیب، در عدد موج‌های 1240 cm^{-1} ، 1625 cm^{-1} ، 1527 cm^{-1} و 1025 cm^{-1} دیده می‌شوند. این پیک‌ها متعلق به ساختار صفحات غیرموازی بتا در فیبروئین ابریشم هستند [۲۲]. افزون بر این، افزودن نانوذرات کیتوسان حاوی آسکوربیک اسید موجب ایجاد پیک‌هایی در محدوده عدد موج 1025 cm^{-1} تا 1080 cm^{-1} شده است، به‌طوری که با توجه به شکل، این پیک در فیبروئین ابریشم خالص وجود ندارد. پیک‌های مشاهده‌شده، در این

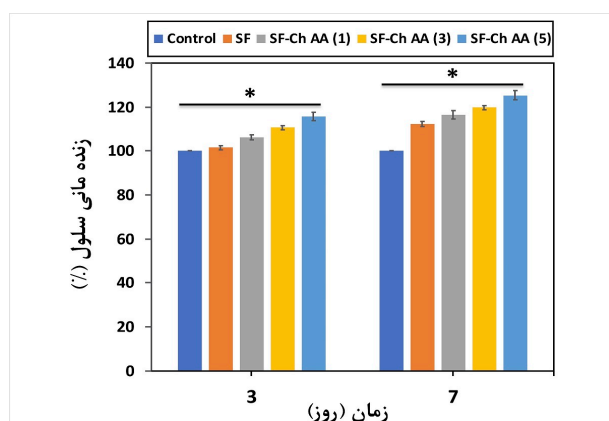
³ Glycosidic Bond

⁴ Zadegan

¹ Ryu

² Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

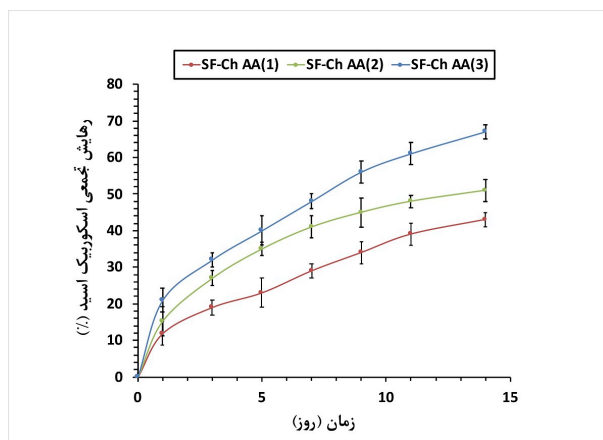
سمیت سلولی در حضور داربست‌ها مشاهده نشده و زیست‌سازگاری داربست‌ها، در مقایسه با نمونه کنترل، تأیید شده است. زنده‌مانی سلول‌ها، با افزایش مقدار آسکوربیک اسید و گذشت زمان، افزایش یافته است. افزایش درصد زنده‌مانی سلول‌ها در داربست‌ها، در مقایسه با نمونه کنترل، بیانگر تأثیر مثبت آسکوربیک اسید در افزایش رشد و تکثیر سلولی است. ریخت‌شناسی و چسبندگی سلول‌های MG63، پس از ۷ روز کشت‌دادن روی داربست‌ها، در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود، سلول‌ها به وسیله پیک‌های کاذب به درون تخلخل‌ها نفوذ کرده و به‌خوبی به سطح داربست و به همدیگر چسبیده‌اند. با افزایش مقدار آسکوربیک اسید، پهن‌شدگی سلولی بهتر انجام شده، تاجایی‌که دیواره حفره‌ها در نمونه SF-Ch AA(5)، تقریباً به‌طور کامل با لایه‌ای از سلول پوشانیده شده است. این نتیجه با داده‌های پژوهش انجام‌شده توسط تاکامیزاوا^۳ و همکارانش [۲۶] منطبق است که براساس آن، افزودن آسکوربیک اسید به محیط کشت سلولی سبب افزایش رشد و تکثیر سلول‌های MG63 شد. در شکل ۷ نشان داده شده که داربست‌های تهیه‌شده با سلول‌ها سازگارند و می‌توانند پایه مناسبی برای رشد و تکثیر سلول‌ها باشند.



شکل ۶. نتایج آزمون MTT روی نمونه‌های مختلف

۳-۶- فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز و رسوب کلسیم سلول
شکل ۸، نتایج فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز سلول‌های MG 63 را در روزهای ۳، ۷ و ۱۴ روز، پس از کشت، روی سطح داربست‌ها نشان می‌دهد. آلکالین فسفاتاز، یکی از

گزارش کرده بودند که رهایش عصاره گزنه از داربست‌های لیفی شکل فیبروئینی با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد.



شکل ۵. الگوی رهایش آسکوربیک اسید از داربست‌های مختلف

نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک رهایش آسکوربیک اسید از نمونه‌های مختلف در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در همه نمونه‌ها، سینتیک رهایش آسکوربیک اسید با مدل کورسمایر-پیپاس^۱ مطابقت خوبی داشته است. افزون بر این، همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، مقادیر تمام نمونه‌ها کمتر از ۰/۵ بود که یک سامانه رهایش دارو توسط قانون فیک^۲ را نشان می‌دهد.

جدول ۲. نتایج تجزیه و تحلیل سینتیک رهایش آسکوربیک اسید

نمونه‌ها		
n	R ²	نمونه
۰/۴۵	۰/۹۷۸۹	SF
۰/۳۵	۰/۹۶۷۴	SF-Ch AA(1)
۰/۴۳	۰/۹۸۷۱	SF-Ch AA(2)
۰/۳۷	۰/۹۸۶۵	SF-Ch AA(3)

۳-۵- بررسی چسبندگی و زنده‌مانی سلولی

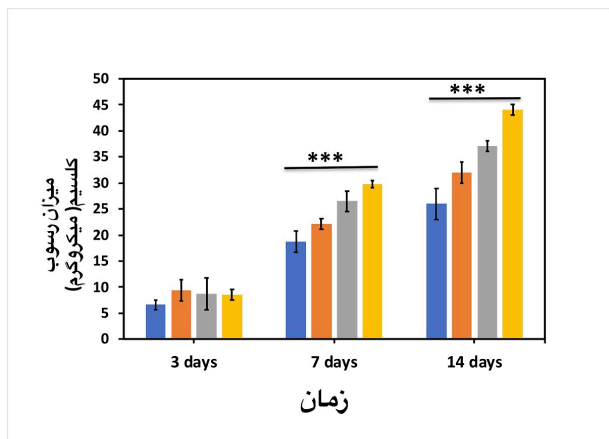
شکل ۶، زنده‌مانی سلولی روی داربست‌ها را در روزهای ۳ و ۷ کشت سلولی، براساس آزمون MTT نشان می‌دهد. براساس نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون، هیچ‌گونه

¹ Korsmeyer-Peppas Model

² Fake Law

³ Takamizawa

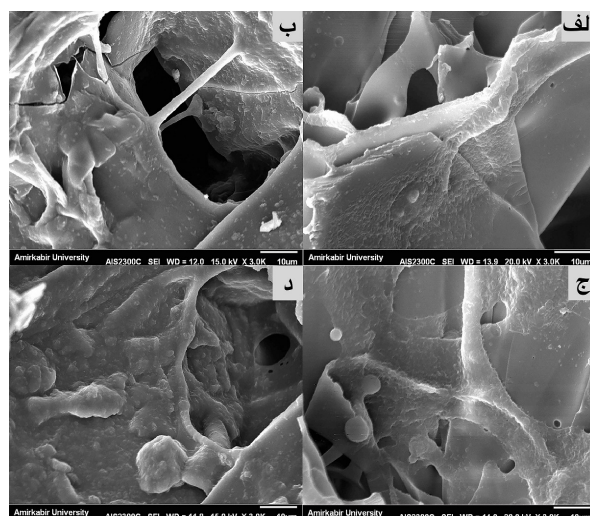
ارزیابی کمی میزان رسوب کلسیم آورده شده است. میزان یون کلسیم رسوب کرده توسط سلول‌ها، در روز ۱۴، افزایش چشمگیری داشته و با افزایش غلظت آسکوربیک اسید، افزایش قابل توجهی یافته و بیشترین میزان رسوب کلسیم در داربست SF-Ch AA (۳) دیده شده است. این نتایج را می‌توان به رهش آسکوربیک اسید از داربست و تأثیر مثبت آن بر القای استخوانی نسبت داد [۲۸].



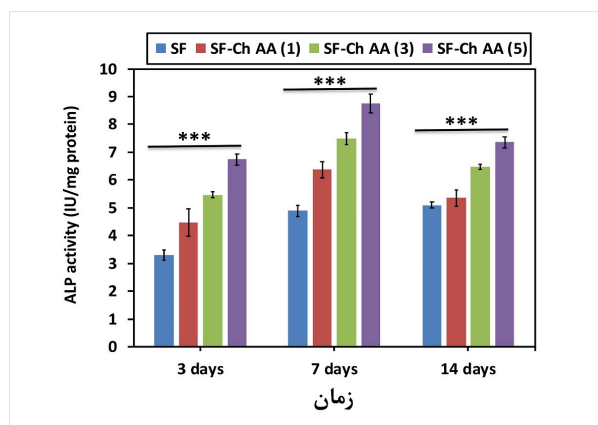
شکل ۹. مقدار رسوب کلسیم سلولی

مطالعات نشان داده است که آسکوربیک اسید در تکثیر و تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی^۱ (MSC) تأثیر دارد [۲۹]. عوامل متفاوتی در این مسیر مؤثرند. این ماده، جدا از خاصیت آنتی‌اکسیدانی، به عنوان هم‌عامل^۲، در واکنش‌های آنزیمی مشارکت دارد. آسکوربیک اسید، به ویژه هنگام استخراج سلول‌های بنیادی مزانشیمی از مغز استخوان، باعث افزایش تکثیر تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی می‌شود. بررسی‌های انجام شده توسط بیان ژن^۳ و تحلیل‌های متابولیسمی نشان می‌دهد که آسکوربیک اسید، تجزیه HIF1 α را تقویت کرده، میتوکندری را فعال می‌کند و در تکثیر سلول و متابولیسم تأثیر می‌گذارد [۳۰]. این ماده، فعالیت آلکالین فسفاتاز را افزایش می‌دهد و باعث تحریک بیان مارکرهای^۴ تمایزدهنده استخوان مثل سنتز کلاژن می‌شود. به این صورت که افزودن آسکوربیک اسید، با افزایش ترشح کلاژن نوع I، تمایز استخوانی را تسهیل می‌کند و در نتیجه، باعث افزایش اتصال ایتگرین‌های^۵ $\alpha 2\beta 1$ به

شاخص‌های اولیه تمایز استخوانی است. درواقع، آلکالین فسفاتاز، آنزیمی غشایی است که با هیدرولیز یون‌های فسفات، سبب شکل‌گیری بلورهای هیدروکسی آپاتیت و مینرالی‌شدن می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز، تا روز ۷، در داربست‌های کامپوزیتی حاوی آسکوربیک اسید روند افزایشی دارد و پس از آن کم می‌شود. مطابق شکل ۸، در داربست‌های کامپوزیتی حاوی بیشترین نانوذرات کیتوسان، فعالیت این آنزیم بیشتر بوده است.



شکل ۷. ریخت‌شناسی سلول‌های کشت داده شده روی داربست‌های SF (الف)، SF-Ch AA (۱) (ب)، SF-Ch AA (۲) (ج) و SF-Ch AA (۳) (د)



شکل ۸. فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز سلول‌های استخوانی کشت داده شده روی داربست‌های کامپوزیتی در شرایط برون‌تن در روزهای ۳، ۷ و ۱۴

رسوب کلسیم سلول، یکی از شاخصه‌های تمایز استخوانی است که با کم‌شدن فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز و در نتیجه، مینرالی‌شدن افزایش می‌یابد [۲۷]. در شکل ۹، نتایج

¹ Mesenchymal Stem Cells

² Co-Factor

³ Gene Expression

⁴ Marker Expression

⁵ Integrins

- (JAMT), Vol. 2, No. 4, (2014), 10-18. <https://dx.doi.org/10.30501/jamt.2010.70229>
4. Naskar, D., Ghosh, A. K., Mandal, M., Das, P., Nandi, S. K., Kundu, S. C., "Dual growth factor loaded nonmulberry silk fibroin/carbon nanofiber composite 3D scaffolds for in vitro and in vivo bone regeneration", *Biomaterials*, Vol. 136, (2017), 67-85. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.05.014>
 5. Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., Chiellini, E., "Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications", *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, No. 8, (2011), 981-1014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>
 6. Inamdar, N. N., Mourya, V., "Chitosan and low molecular weight chitosan: Biological and biomedical applications", *Advanced Biomaterials and Biodevices*, 1st Ed., Tiwari, A., Nordin, A. Edition, Elsevier, Wiley Blackwell, (2014), 1-554. <https://doi.org/10.1002/9781118774052.ch6>
 7. Leena, R. S., Vairamani, M., Selvamurugan, N., "Alginate/gelatin scaffolds incorporated with silibinin-loaded chitosan nanoparticles for bone formation in vitro", *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, Vol. 158, (2017), 308-318. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.06.048>
 8. Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., Gurny, R., "Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 57, No. 1, (2004), 19-34. [https://doi.org/10.1016/s0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/s0939-6411(03)00161-9)
 9. Zhou, X., Liu, P., Nie, W., Peng, C., Li, T., Qiang, L., He, C., Wang, J., "Incorporation of dexamethasone-loaded mesoporous silica nanoparticles into mineralized porous biocomposite scaffolds for improving osteogenic activity", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 149, (2020), 116-126. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.237>
 10. Jang, K. I., Lee, H. G., "Stability of chitosan nanoparticles for l-ascorbic acid during heat treatment in aqueous solution", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 56, No. 6, (2008), 1936-1941. <https://doi.org/10.1021/jf073385e>
 11. Bazelli, F., Attar, H., Amoabedini, G., Iman, M., "Encapsulated of ascorbic acid in the nanomicelle", *New Cellular and Molecular Biotechnology Journal*, Vol. 5, No. 20, (2015), 89-96. <http://ncmbjpiu.ir/article-1-703-en.html>
 12. Moaddab, M., Nourmohammadi, J., Rezayan, A. H., "Bioactive composite scaffolds of carboxymethyl chitosan-silk fibroin containing chitosan nanoparticles for sustained release of ascorbic acid", *European Polymer Journal*, Vol. 103, (2018), 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.032>
 13. Melke, J., Midha, S., Ghosh, S., Ito, K., Hofmann, S., "Silk fibroin as biomaterial for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 31, (2016), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.09.005>
 14. Sultana, N., Hassan, M. I., Ridzuan, N., Ibrahim, Z., Soon, C. F., "Fabrication of gelatin scaffolds using thermally induced phase separation technique", *International Journal of Engineering*, Vol. 31, No. 8, (2018), 1302-1307. <http://dx.doi.org/10.5829/ije.2018.31.08b.19>
 15. Ghalei, S., Nourmohammadi, J., Solouk, A., Mirzadeh, H., "Enhanced cellular response elicited by addition of amniotic fluid to alginate hydrogel-electrospun silk fibroin fibers for potential wound dressing application", *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, Vol. 172, (2018), 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.028>
 16. Mirhadi, S. M., Hassanzadeh Nemati, N., "Synthesis and characterization of highly porous TiO₂ scaffolds for bone defects", *International Journal of Engineering*, Vol. 33, No. 2, (2020), 134-140. <https://dx.doi.org/10.5829/ije.2020.33.01a.15>
 17. Abbasizadeh, N., Rezayan, A. H., Nourmohammadi, J., Kazemzadeh-Narbat, M., "HHC-36 antimicrobial peptide loading on silk fibroin (SF)/hydroxyapatite (HA) nanofibrous-coated titanium for the enhancement of osteoblast and bactericidal functions", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Vol. 69, No. 10, (2020), 629-639. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1596913>
 18. Abul Kalam, M., Khan, A. A., Khan, S., Almalik, A., Alshamsan, A., "Optimizing indomethacin-loaded chitosan nanoparticle size,

Col1 می‌شود. این عمل به فسفریله کردن ERK1/2 در مسیر علامت‌دهی^۱ MAPK و انتقال بعدی P-ERK1/2 به هسته منجر می‌شود که Runx2 را با فسفریله کردن فعال می‌کند [۳۱] و [۲۶].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سعی شد داربستی سه‌بعدی از فیبروئین ابریشم با قابلیت رهایش داروی آسکوربیک اسید، به‌منظور بازسازی استخوان، ساخته و خواص آن بررسی شود. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ بیانگر قرارگیری موفقیت‌آمیز نانوذرات در داربست فیبروئینی بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از داربست‌ها، ساختار متخلخل را به‌خوبی نشان داد. همچنین، رهایش آسکوربیک اسید نیز با افزایش غلظت نانوذرات افزایش یافت. افزون بر این، با افزایش غلظت آسکوربیک اسید، زنده‌مانی، تکثیر و فعالیت آلکالین فسفاتاز سلول‌های MG63 افزایش یافت. سلول‌ها نیز به‌خوبی به سطح داربست‌ها چسبیدند و پهن‌شدگی آن‌ها با افزودن نانوذرات بهبود یافت. به‌طورکلی، نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش نشان داد که داربست کامپوزیتی فیبروئین ابریشم-آسکوربیک اسید می‌تواند داربستی مناسب برای اهداف مهندسی بافت استخوان باشد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند بدینوسیله از همکاری و حمایت مسئولین و همکاران در دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران قدردانی و تشکر نمایند.

مراجع

1. Chocholata, P., Kulda, V., Babuska, V., "Fabrication of scaffolds for bone-tissue regeneration", *Materials*, Vol. 12, No. 4, (2019), 568. <https://doi.org/10.3390/ma12040568h>
2. Sommer, M. R., Vetsch, J. R., Leemann, J., Müller, R., Studart, A. R., Hofmann, S., "Silk fibroin scaffolds with inverse opal structure for bone tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 105, No. 7, (2017), 2074-2084. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33737>
3. Montazeri, M., Karbasi, S., Monshi, A., Ebrahimi Kahrizsangi, R., "Evaluation of bioactivity poly-3-hydroxybutyrate coated nano-bioglass 45S5 composite scaffolds for bone tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies*

¹ Signaling

- Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 133, (2019), 795-803. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2019.04.165>
26. Takamizawa, S., Maehata, Y., Imai, K., Senoo, H., Sato, S., Hata, R. I., "Effects of ascorbic acid and ascorbic acid 2-phosphate, a long-acting vitamin C derivative, on the proliferation and differentiation of human osteoblast-like cells", *Cell Biology International*, Vol. 28, No. 4, (2004), 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.cellbi.2004.01.010>
 27. Santo, V. E., Duarte, A. R. C., Popa, E. G., Gomes, M. E., Mano, J. F., Reis, R. L., "Enhancement of osteogenic differentiation of human adipose derived stem cells by the controlled release of platelet lysates from hybrid scaffolds produced by supercritical fluid foaming", *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, Vol. 162, No. 1, (2012), 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.06.001>
 28. Choi, H. K., Kim, G. J., Yoo, H. S., Song, D. H., Chung, K. H., Lee, K. J., Koo, Y., An, J. H., "Vitamin C activates osteoblastogenesis and inhibits osteoclastogenesis via Wnt/ β -catenin/ATF4 signaling pathways", *Nutrients*, Vol. 11, No. 3, (2019), 506. <https://doi.org/10.3390/nu11030506>
 29. Lin, H. Y., Lai, R. H., Lin, S. T., Lin, R. C., Wang, M. J., Lin, C. C., Lee, H., Wang, F., Chen, J. Y., "Suppressor of cytokine signaling 6 (SOCS6) promotes mitochondrial fission via regulating DRP1 translocation", *Cell Death and Differentiation*, Vol. 20, No. 1, (2013), 139-153. <https://doi.org/10.1038/cdd.2012.106>
 30. Fujisawa, K., Hara, K., Takami, T., Okada, S., Matsumoto, T., Yamamoto, N., Sakaida, I., "Evaluation of the effects of ascorbic acid on metabolism of human mesenchymal stem cells", *Stem Cell Research & Therapy*, Vol. 9, No. 1, (2018), 93. <https://doi.org/10.1186/s13287-018-0825-1>
 31. Ishikawa, S., Iwasaki, K., Komaki, M., Ishikawa, I., "Role of ascorbic acid in periodontal ligament cell differentiation", *Journal of Periodontology*, Vol. 75, No. 5, (2004), 709-716. <https://doi.org/10.1902/jop.2004.75.5.709>
 - encapsulation, and release using Box-Behnken experimental design", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 87, (2016), 329-340. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2016.02.033>
 19. Ghaee, A., Nourmohammadi, J., Danesh, P., "Novel chitosan-sulfonated chitosan-polycaprolactone-calcium phosphate nanocomposite scaffold", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 157, (2017), 695-703. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.023>
 20. Ryu, S., Kim, H. H., Park, Y. H., Lin, C. C., Um, I. C., Ki, C. S., "Dual mode gelation behavior of silk fibroin microgel embedded poly (ethylene glycol) hydrogels", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 4, No. 26, (2016), 4574-4584. <https://doi.org/10.1039/C6TB00896H>
 21. Nourmohammadi, J., Roshanfar, F., Farokhi, M., Haghighi Nazarpak, M., "Silk fibroin/kappa-carrageenan composite scaffolds with enhanced biomimetic mineralization for bone regeneration applications", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 76, (2017), 951-958. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.166>
 22. Shao, J., Zheng, J., Liu, J., Carr, C. M., "Fourier transform raman and fourier transform infrared spectroscopy studies of silk fibroin", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, No. 6, (2005), 1999-2004. <https://doi.org/10.1002/app.21346>
 23. Budiraharjo, R., Neoh, K. G., Kang, E. T., "Hydroxyapatite-coated carboxymethyl chitosan scaffolds for promoting osteoblast and stem cell differentiation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 366, No. 1, (2012), 224-232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.072>
 24. Bunaciu, A. A., Bacalum, E., Aboul-Enein, H. Y., Elena Udristioiu, G., Fleschin, S., "FT-IR spectrophotometric analysis of ascorbic acid and biotin and their pharmaceutical formulations", *Analytical Letters*, Vol. 42, No. 10, (2009), 1321-1327. <https://doi.org/10.1080/00032710902954490>
 25. Zadegan, S., Nourmohammadi, J., Vahidi, B., Haghighipour, N., "An investigation into osteogenic differentiation effects of silk fibroin-nettle (*Urtica dioica* L.) nanofibers", *International*



مقاله مروری پژوهشی

مواد دوبعدی؛ معرفی، انواع، ویژگی ها و کاربردها

زهره رعدی^۱، امیرحسین رحیمی^۲، هاجر قنبری^{۳*}، حسین سرپولکی^۴^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران، ایران^۲ دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران، ایران^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران، ایران^۴ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۰۸

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

انتشار: ۱۴۰۱/۰۱/۱۷

کلیدواژه ها:

مواد دوبعدی،

نانومواد،

خواص،

کاربرد

چکیده مواد دوبعدی، گروهی از مواد هستند که تنها یک بعد آن‌ها در مقیاس نانو است. هرچقدر تعداد اتم‌های سطحی در مواد دوبعدی بیشتر باشد، واکنش پذیری فیزیکی و شیمیایی در آن‌ها، در مقایسه با حالت توده‌ای (bulk)، افزایش می‌یابد. ویژگی‌های مواد دوبعدی، نظیر نسبت سطح به حجم بالا، ریخت‌شناسی صفحه‌ای و ویژگی‌های مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی قابل تنظیم آن‌ها، باعث شده است انتخاب مؤثری در کاربردهایی مانند الکترواپتیک، قطعات الکترونیکی، انرژی، محیط زیست، زیست پزشکی و دارورسانی باشند. مواد دوبعدی به ده دسته کلی تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از مواد دوبعدی پایه کربنی (شامل گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاء شده، گرافین، فلوئوروگرافن، گرافین، گرافیدین و گرافون)، نیتريد بور هگزاگونال، کربونیتريد گرافیتی، مواد دوبعدی عنصری (عناصر گروه ۱۴ و ۱۵)، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، اکسید فلزات واسطه، مکسن، مواد پروسکایت دوبعدی، فلزات دوبعدی و رس‌های دوبعدی (مشمول بر رس‌های سیلیکاتی و هیدروکسیدهای دولایه‌ای). در این مقاله، پس از تقسیم‌بندی این مواد، هریک از آن‌ها معرفی و برخی ویژگی‌ها و کاربردهای آن‌ها بررسی شده است. اگرچه تاکنون بیشتر درباره گرافن مطالعه شده است تا سایر مواد دوبعدی، انتظار می‌رود این مواد نیز، از نظر ویژگی‌ها و کاربرد، دارای ظرفیتی مشابه گرافن باشند و در آینده، پژوهش‌های بیشتری درباره آن‌ها انجام و به تعداد این مواد اضافه شود.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260205.1145>URL: https://www.jamt.ir/article_130852.html

Research Review Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 37-75

2D Materials; Introduction, Classifications, Properties, and Applications

Zahra Raadi¹, Amirhossein Rahimi², Hajar Ghanbari^{3*}, Hossein Sarpoolaky⁴¹ M. Sc. Student, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Tehran, Iran² B. Sc. Student, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Tehran, Iran³ Assistant Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Tehran, Iran⁴ Professor, School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Tehran, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۷۳۲۲۸۸۲۳، دورنگار: -

پیام نگار: hajar_ghanbari@iust.ac.ir

Please cite this article as: Raadi, Z., Rahimi, A. H., Ghanbari, H., Sarpoolaky, H., "2D Materials; Introduction, Classifications, Properties, and Applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 37-75. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260205.1145>).



Paper History:

Received: 2020-12-07
 Revised in revised form: 2021-04-28
 Scientific Accepted: 2021-06-27
 Published: 2022-04-06

Keywords:

2D Materials,
 Nano Materials,
 Properties,
 Application

Abstract 2D materials are a class of materials with only one dimension in nanoscale. Due to the increase in the number of surface atoms in two-dimensional materials, the physical and chemical reactivity compared to the bulk counterpart significantly increased. 2D materials characteristics such as high anisotropy, high surface area, unique morphology, and tunable mechanical, optical, electrical, and magnetic functionalities come out to be a fascinating candidate for application in electro-optical and electronic devices, energy and environmental fields, as well as biomedical and drug delivery in medicine. 2D materials are divided into ten major groups, including carbon-based 2D materials (includes graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, graphane, fluorographene, graphyne, graphdiyne, graphone), hexagonal boron nitride (hBN), graphitic C_3N_4 , elemental 2D materials (elements groups 14 and 15), transition metal dichalcogenides (TMDs), transition metal oxides (TMOs), MXenes, 2D perovskite materials, 2D metal materials, and 2D clay materials (silicate clays and layered double hydroxides (LDHs)). In this paper, after the classification of these materials, the introduction, application, and related properties are investigated. So far, more studies have been done on graphene than other 2D materials. These materials are expected to have a similar capacity to graphene in terms of properties and applications, while ongoing research will increase the diversities of this category and depth of knowledge on these groups of materials.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260205.1145>

URL: https://www.jamt.ir/article_130852.html

۱- مقدمه**۱-۱- تاریخچه**

بعد مواد، یکی از عوامل اصلی در تعیین ویژگی‌های مواد است. مواد دوبعدی، گروهی از موادی که یک بعد ماده در آن‌ها در مقیاس نانومتر (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) است. مواد دوبعدی مانند گرافن^۱، در مقایسه با مواد صفربعدی مانند فولرن^۲، یکبعدی مانند نانولوله‌های کربنی^۳ (CNTs) و سهبعدی مانند الماس یا گرافیت، مشخصه‌های متمایزی دارند. گرافن، اولین ماده دوبعدی با کاف انرژی صفر و ماهیت نیمه‌فلزی است که الکترون‌ها در آن تحرک بالا و رسانایی استثنایی نشان داده‌اند. خواص منحصر به فرد آن به کاربرد گسترده این ماده در صنایع مختلف منجر و زمینه‌ساز دستیابی به سایر مواد دوبعدی شده است. در مواد دوبعدی، تمامی اتم‌های آن در معرض سطح قرار دارند که این ویژگی به افزایش قابل توجه واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی منجر می‌شود. خواص مواد دوبعدی مانند ناهمسانگردی، نسبت سطح به حجم بالا، شکل خاص و ویژگی‌های قابل تنظیم باعث شده گزینه‌های مؤثری در کاربردهای مختلفی مانند نوری، الکتریکی، زیستی و دارورسانی باشند. تاکنون، در مقالات مروری متعددی، مواد دوبعدی بررسی شده‌اند که در هریک از آن‌ها، فقط تعداد محدودی از این مواد معرفی و دسته‌بندی آن‌ها براساس نوع کاربرد، خواص یا روش سنتز انجام شده است [۱ و ۲]. در این مقاله، سعی شده است تمامی مواد دوبعدی به اجمال، معرفی و خواص و کاربردهای آن‌ها، بررسی شوند.

جداسازی گرافن، به صورت تک‌لایه، از گرافیت، نقطه آغاز کشف و توسعه پرشتاب این دسته از مواد بوده است. ابتدا، بنجامین کالینز^۴ [۳]، در سال ۱۸۵۹، به ساختار لایه‌ای حاصل از احیای حرارتی اکسید گرافیت دست یافت و در سال ۲۰۰۴، نووسلوو^۵ و گایم^۶ و همکاران [۴]، جداسازی بلورهای با ضخامت یک اتم از گرافیت را انجام دادند که جایزه نوبل را به‌خاطر این کشف تأثیرگذار دریافت کردند. اگرچه حدود ۱۷ سال از شناسایی اولین ماده دوبعدی گذشته است، هنوز مطالعه این مواد، در علم و فناوری نانو، اهمیت ویژه‌ای دارد. در کنار گرافن، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، از مواد دوبعدی مهمی هستند که ماهیت نیمه‌هادی دارند. این مواد، بیشتر در ابزارهای نوری، الکتریکی و مانند این‌ها استفاده می‌شوند. دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، در مقایسه با گرافن، تحرک‌پذیری الکتریکی بسیار کمتری دارند که این عامل، کاربرد آن‌ها را در ابزارهای الکتریکی محدود می‌کند. بنابراین، پژوهشگران به دنبال شناسایی موادی بودند که هر دو ویژگی تحرک‌پذیری و نسبت روشن/خاموش بالا را داشته باشد و در صنعت جدید، جایگزین سیلیکون شود. اگر بتوان با توجه به قانون مور^۷ که هر دو سال، تعداد ترانزیستورهای روی یک تراشه با مساحت ثابت، دو برابر می‌شود، ماده‌ای مناسب جایگزین سیلیکون کرد، تحولی بزرگ در صنعت نیمه‌هادی رخ می‌دهد. در سال ۲۰۱۴، گروه ژانگ [۵]، سفر سیاه دوبعدی را شناسایی و ابزارهای ترانزیستور اثر میدان این ماده را

⁴ Benjamin Collins

⁵ Novoselov

⁶ Geim

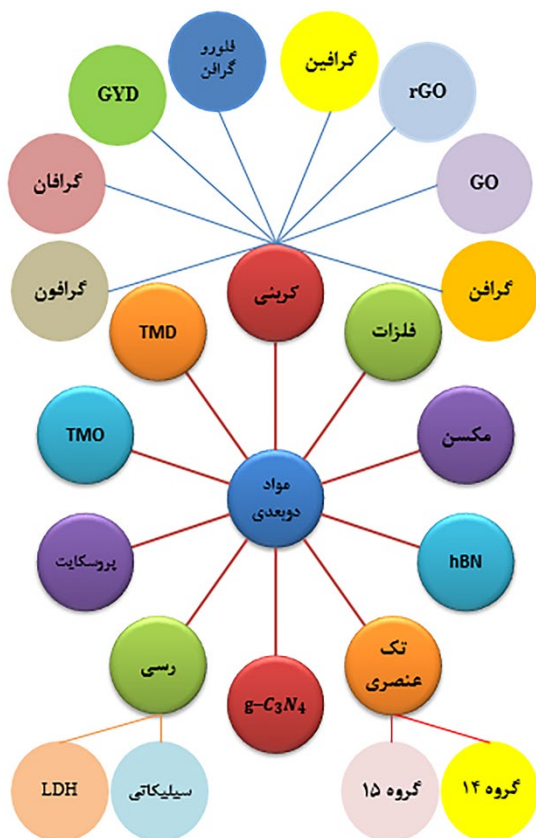
⁷ Moore

¹ Graphene

² Fullerene

³ Carbon Nanotubes

دوبعدی رسی هستند که مشتمل بر رس‌های سیلیکاتی^{۲۱} و هیدروکسیدهای دولایه‌ای^{۲۲} (LDHs) هستند. در خصوص رس‌های سیلیکاتی، لاپونیت‌ها^{۲۳}، گسترده‌ترین انواع را در کاربردهای زیست‌پزشکی دارند. تقسیم‌بندی اولیه این مواد در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱. تقسیم‌بندی مواد دوبعدی

مشخصه‌یابی کردند. نتایج نشان داد که فسفر سیاه دوبعدی، به‌علت تحرک‌پذیری و نسبت روشن/خاموش بالا، می‌تواند برای کاربرد در ترانزیستور مناسب باشد، اگرچه در هوا ناپایدارند. پژوهش‌های گسترده‌ای، به‌منظور جداسازی مواد دوبعدی دیگر، با توجه به ویژگی‌های غیرمعمول آن‌ها، انجام شده است که نشان می‌دهد هریک از آن‌ها، با توجه به ساختارشان، می‌توانند ویژگی و عملکرد بهتری (از حالت توده‌ای^۱) داشته باشند و در زمینه‌های متعددی به‌کار روند.

۲-۱- دسته‌بندی مواد دوبعدی

مهم‌ترین دسته مواد دوبعدی که شامل نانومواد دوبعدی پایه کربنی هستند عبارت‌اند از گرافان، اکسید گرافن^۲ (GO)، اکسید گرافن احیاشده^۳ (RGO)، گرافین^۴، فلوئورگرافن^۵، گرافین^۶، گرافیدین^۷ (GYD) و گرافون^۸. دو ساختار دوبعدی که ساختار نسبتاً نزدیکی به دسته کربنی‌ها دارند، نیتريد بور هگزاگونال^۹ (hBN) و کربونیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) هستند. مواد دوبعدی تک‌عنصری (X, Xenes اشاره دارد به عناصر گروه ۱۴ و ۱۵)، مشتمل بر سیلیسین^{۱۰}، ژرمانن^{۱۱}، فسفر سیاه (BP) یا فسفرن^{۱۲}، آرسنن^{۱۳}، آنتیمونن^{۱۴}، استانن^{۱۵}، بیسموتن^{۱۶} نیز، دسته مهمی از مواد دوبعدی را تشکیل می‌دهند. دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه^{۱۷} (TMDs) و اکسید فلزهای واسطه^{۱۸} (TMOs)، مکسن‌ها^{۱۹}، پروسکایت‌های دوبعدی^{۲۰} و فلزات دوبعدی نیز در این دسته قرار می‌گیرند. دسته آخر، مواد

۳-۱- کاربرد مواد دوبعدی

کمتر از سه بعد بودن نانو‌ساختارها، ویژگی‌های متمایزی به آن‌ها می‌بخشد. به‌عنوان مثال، نانومواد دوبعدی، نازک‌ترین مواد شناخته‌شده هستند. در این مواد، به‌دلیل سطح ویژه بالا، بیشتر اتم‌ها در سطح قرار دارند. این ویژگی باعث می‌شود این مواد، در مواردی که نیاز به سطح ویژه بالا (نسبت سطح به حجم بالا) باشد، مانند کاربردهای زیستی، الکترونیکی و حسگری، به‌کار روند. مثلاً، نانومواد دوبعدی، در دارورسانی، برای جذب تعداد زیادی مولکول‌های دارویی و کنترل بیشتر سینتیک آزاد به‌کار می‌روند [۶]. ویژگی‌های مواد دوبعدی که به

¹ Bulk

² Graphene Oxide

³ Reduced Graphene Oxide

⁴ Graphane

⁵ Fluorographene

⁶ Graphyne

⁷ Graphdiyne

⁸ Graphone

⁹ Hexagonal Boron Nitride

¹⁰ Silicene

¹¹ Germanene

¹² Black Phosphorous or Phosphorene

¹³ Arsenene

¹⁴ Antimonene

¹⁵ Stanene

¹⁶ Bismuthene

¹⁷ Transition Metal Dichalcogenides

¹⁸ Transition Metal Oxides

¹⁹ MXenes

²⁰ 2D Proskites

²¹ Silicate Clays

²² Layered Double Hydroxides

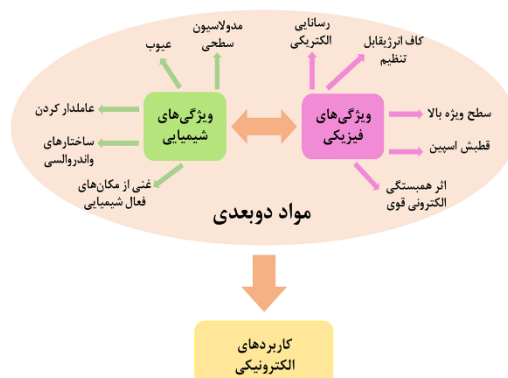
²³ Laponites

[۷]. کاربرد مواد دوبعدی، با توجه به نوع ساختار و ویژگی‌های آن‌ها، متفاوت است. در جدول ۱، کاربرد کلی مواد دوبعدی دسته‌بندی شده است که در ادامه، پس از معرفی، درباره هریک از این کاربردها مختصر توضیحی داده شده است.

جدول ۱. کاربرد مواد دوبعدی

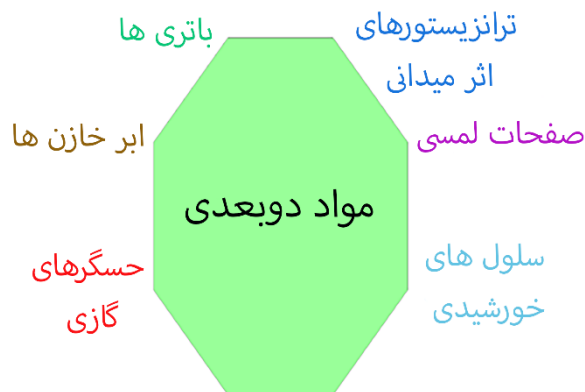
کاربرد	ماده دوبعدی
- عنصر پایه در آنتن - ترانزیستور اثر میدانی - باتری (به‌عنوان الکترود در باتری) - ابرخازن - جایگزین فیبرهای کربن - زیستی (نورگرمادرمانی، دارورسانی، تصویربرداری و ...)	گرافن
- انتقال گاز - تصفیه آب - مواد پاسخ‌گو به محرک	اکسید گرافن
- تصفیه آب - افزایش کارایی حسگر زیستی	اکسید گرافن احیاشده
- زیست‌پزشکی (داربست در مهندسی بافت) - باتری (جداکنده الکترود) - سلول خورشیدی (به‌عنوان الکترود شمارشگر)	فلوئوروگرافن
- مواد ذخیره‌کننده انرژی - مواد تبدیل‌کننده انرژی - مواد کاتالیزوری	گرافیدین
- پرکننده - ترانزیستور - حسگر - آب‌شیرین‌کن	گرافاین
- ترانزیستور - فروالکترونیک آلی - جذب‌کننده فیزیکی و مولکولی	گرافون
- ترانزیستور اثر میدانی - حسگر	دی‌کالکوژنید فلز واسطه

کاربرد وسیع این مواد در الکترونیک منجر شده، در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲. مشخصه‌های مواد دوبعدی که به کاربرد این مواد در حوزه مواد صنعت الکترونیک منجر شده است [۷]

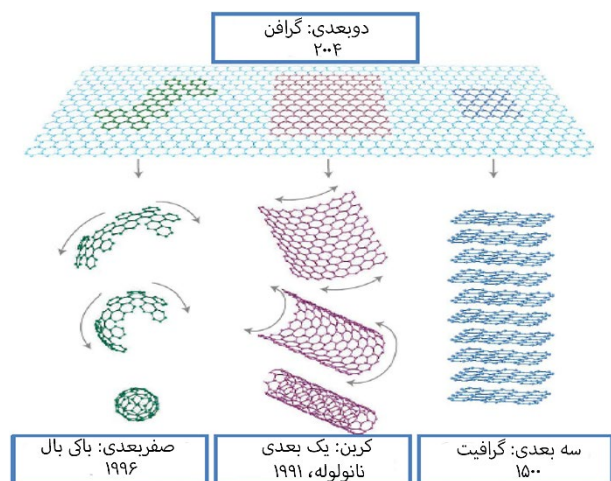
در شکل ۳، حوزه‌های کاربرد مواد دوبعدی در صنعت الکترونیک نشان داده شده است.



شکل ۳. کاربرد مواد دوبعدی در صنعت الکترونیک [۷]

از سوی دیگر، کاربرد مواد دوبعدی گازی، به‌عنوان حسگر، به شکلی گسترده بررسی شده است. عملکرد کلی این حسگرها، براساس انتقال بار الکتریکی بین گونه‌های شیمیایی توسط مواد جاذب بوده که در اینجا همان مواد دوبعدی است. از مزیت‌های برخی از مواد دوبعدی، مانند خانواده گرافن، کاف انرژی غیرصفر است. افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرهای گازی با تنظیم شیمی سطح، بدون تغییر خواص نوری و الکتریکی، یکی از مهم‌ترین مزایای عملیاتی این مواد است. با توجه به رسانایی بالا و نویز الکتریکی جانسون پایین، اصلاح غلظت حامل‌های القاشده در اثر تماس با گازها باعث تغییرات مهم در رسانایی الکتریکی یا مقاومت ویژه می‌شود

است. با اینکه نانولوله‌های کربنی از پیچیده شدن گرافن تشکیل شده‌اند، دارای ویژگی‌های استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی بسیار متفاوت هستند [۸].



شکل ۴. طرح‌واره انواع ساختارهای نانوکربن؛ گرافن، گرافیت سه‌بعدی، نانولوله کربنی یک‌بعدی و فولرن صفربعدی [۸]

۲-۱-۱-۱-۱-۲ ویژگی‌های گرافن

گرافن، ساختار بسیار مستحکمی دارد؛ دارای مدول یانگ بسیار بالای ۱ TPa، استحکام کششی ۱۳۰ GPa و استحکام شکست 42 N.M^{-1} برای یک لایه بدون عیب است [۹]. گرافن، دارای استحکام کششی بسیار بالاست، به‌طوری که ۲۰ درصد بیشتر از هر بلور دیگر قابلیت کشش الاستیک دارد [۱۰]. گرافن، در برابر شکست، مقاومت بالا (۱۲۵ GPa) [۱۱] و قابلیت خم‌شدن بسیار بالایی دارد و در کرنش‌های بالا می‌شکند [۱۰].

گرافن دارای خواص الکتریکی و نوری جذابی است. ساختار باند الکترونی آن، به‌عنوان پایه‌ای‌ترین مشخصه، عامل ایجادکننده سایر ویژگی‌های این ماده است. الکترون‌ها، با حرکت در صفحه لانه‌زنبوری گرافن، جرم مؤثر خود را از دست می‌دهند و به شبه‌ذراتی تبدیل می‌شوند که به‌جای معادله شرودینگر، از معادله دیراک تبعیت می‌کنند. گرافن، ضریب جذب نوری مستقل از طول موج دارد (۲/۳ درصد $\pi\alpha$). علاوه بر آن، وقتی انرژی نور کوچک‌تر از دو برابر سطح انرژی فرمی باشد، گرافن تک‌لایه و دولایه در مقابل امواج نور بسیار شفاف (۹۷/۷ درصد عبور) هستند. تحرک‌پذیری الکترون در دمای اتاق در گرافن بیش از $250000 \text{ Cm}^2/\text{Vs}$ و مقاومت

اکسید فلزات واسطه	• الکترونیک (ترانزیستور، به عنوان ممریستور ^۱ ، به عنوان خازن) • زیست‌پزشکی (دارورسانی و تصویربرداری)
پروسکایت	• کاربردهای انرژی (آشکارسازهای نوری، دیود نشر نوری، سلول خورشیدی و لیزر)
فسفرن	• جذب‌کننده فوتون در سلول خورشیدی • مدارهای انعطاف‌پذیر
مواد دوبعدی تک‌عنصری	• اپتوالکتریک، الکتروکاتالیست، ذخیره انرژی و درمان سرطان • باتری: آند برای ذخیره یون سدیم • لایه انتقال‌دهنده حفره در سلول خورشیدی
کربونیتريد گرافیدی رس دوبعدی	• کاتالیست • حسگر • زیست‌پزشکی
نیتريد بور هگزاگونال	• زیرلایه دی‌الکتریک • زیست‌پزشکی (عکس‌برداری و حسگر زیستی)
مکسن	• تصفیه آب • باتری یون سدیم • حسگر

۲- انواع مواد دوبعدی

۱-۲- مواد دوبعدی بر پایه کربن

۱-۱-۲-۱-۲ گرافن

گرافن، ماده‌ای است دوبعدی که از لایه‌ای از اتم‌های کربن، به‌صورت حلقه‌های شش‌تایی، تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، ساختار گرافن، سازنده سایر آلوتروپ‌های کربنی از جمله فولرن بدون بعد، نانولوله‌های کربنی^۲ (CNT) یک‌بعدی و گرافیت سه‌بعدی

^۱ Memristor

^۲ Carbon Nanotube

گرافن، از این مواد در تولید ترانزیستورهای اثر میدانی بر پایه گرافن استفاده می‌شود. کاف انرژی صفر گرافن، برای طراحی ترانزیستور، محدودیت ایجاد می‌کند که برای افزایش کاف انرژی، از آلاییدن الکترواستاتیک استفاده می‌شود [۲۵ و ۲۶].

باتری: گرافن، به علت انعطاف‌پذیری بالا، تحرک‌پذیری و هدایت حرارتی بالا، برای استفاده به عنوان الکترود در باتری، گزینه مناسبی است. چالش مهم، عدم چسبندگی یون‌ها به سطح گرافن است. یون‌های لیتیم می‌توانند با اضافه کردن یون‌های بور، به خوبی به آند گرافن بچسبند. بسیاری از شرکت‌های اتومبیل‌سازی، مانند هیوندای^۵ و کیاموتورز^۶، علاقه‌مندی خود را به استفاده از گرافن در باتری نشان داده‌اند [۲۶].

ابرخازن: ابرخازن، نوعی خازن است که ظرفیت بیشتری از انواع معمولی دارد. گرافن، به علت تحرک‌پذیری بالا و رسانایی گرمایی و الکتریکی بالا، در این کاربرد، نقش کلیدی دارد. ظرفیت نظری تک‌لایه گرافن، حدود $2 \mu\text{F.cm}^{-2}$ و با در نظر گرفتن کل سطح، معادل 550 F.g^{-1} خواهد بود [۲۷].

جایگزین فیبرهای کربن: یکی از کاربردهای گرافن، استفاده از آن‌ها به جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌هاست که باعث ایجاد کامپوزیت‌های سبک‌تر و مقاوم‌تر می‌شود. از این کامپوزیت‌ها در ساخت قطعات هواپیماها، ماهواره‌ها و خودروها استفاده می‌شود [۱۱].

کاربرد زیستی گرافن: در شکل ۵، کاربردهای زیستی گرافن ارائه شده است. ساختار مسطح دوبعدی گرافن، به بارگیری زیاد مولکول‌های زیستی و داروها منجر می‌شود و به علت توانایی درهم‌آمیختن رنگ‌های فلورسنت، امکان تصویربرداری پزشکی را ممکن می‌سازد. همچنین، جذب بالای مادون قرمز دارد که برای نورگرمادرمانی^۷ مناسب است. گرافن، از طریق برهم‌کنش با غشای سلولی، خاصیت ضدباکتری دارد. از گرافن برای اتصال و تکثیر سلول‌های بنیادی در مهندسی بافت نیز استفاده می‌شود [۲۸].

۲-۱-۲- اکسید گرافن

اکسید گرافن را می‌توان به عنوان ماده پیش‌ساز^۸ در سنتز

گرافن تک‌لایه ۳۰ اهم بر مربع مساحت سطح دوبعدی است که چگالی جریان الکتریکی آن میلیون‌ها برابر مس است [۱۰، ۱۲ و ۱۳]. با وجود رسانایی بسیار بالای گرافن، این رسانایی در چندلایه کاهش می‌یابد. گرافن چندلایه، خواص شبه‌فلزی دارد، به طوری که حتی طی پوشش‌دهی، در محدوده نیمه‌رسانا قرار می‌گیرد و با حضور ناخالصی‌ها و عیوب ساختار، حتی کمتر هم می‌شود [۱۶-۱۴]. نتایج پژوهشی درباره پوشش‌دهی گرافن چندلایه با روش لایه‌نشانی چرخشی، نشان داد که با کاهش سرعت و افزایش ضخامت لایه حاصل که همراه با افزایش اتصالات است، مقاومت این پوشش‌ها از 10^9 به 10^5 اهم کاهش می‌یابد [۱۷].

از دیگر ویژگی‌های منحصربه‌فرد گرافن، می‌توان به رسانایی گرمایی بسیار بالا (30 W.m.k^{-1}) [۱۸] و نفوذناپذیری آن در برابر تمام گازها [۱۹] اشاره کرد. ثابت شده است که گرافن باعث افزایش هدایت حرارتی مس نیز می‌شود، به طوری که کاربرد گرافن تک‌لایه در نانوکامپوزیت مس/گرافن، می‌تواند میزان هدایت حرارتی را به حدود $500 \text{ MW.m}^{-2}.\text{k}^{-1}$ برساند [۱۱].

تاکنون، روش‌های مختلفی، برای سنتز گرافن، بررسی شده‌اند. این روش‌ها که برای دیگر مواد دوبعدی نیز استفاده می‌شوند، به دو دسته پایین به بالا و بالا به پایین تقسیم می‌شود. رشد هم‌بافته^۱، لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار^۲ (CVD) و پیرولیز، در دسته اول دسته‌بندی می‌شوند [۸ و ۲۰] و لایه‌برداری مکانیکی یا شیمیایی، احیای اکسید گرافن، تورق لیزری در محیط مایع و گاز و خلأ و رسوب پالس لیزری^۳ (PLD)، در دسته دوم طبقه‌بندی می‌شوند [۱۷، ۲۳-۲۰].

۲-۱-۱- کاربرد گرافن

آنتن: از گرافن بسیار نازک، به عنوان عنصر پایه در طراحی آنتن (به طور خاص، آنتن شیاری یا آنتن پچ میکرو^۴)، استفاده می‌شود و تلفات آن، در مقایسه با آنتن فلزی، بسیار کمتر است و درعین حال، بازده تابشی مناسبی دارد [۲۴].

ترانزیستور: به دلیل تحرک‌پذیری بالای الکترون در

^۵ Hyundai

^۶ Kia Motors

^۷ Photothermal Therapy

^۸ Precursor

^۱ Epitaxy

^۲ Chemical Vapour Deposition

^۳ Pulsed Laser Deposition

^۴ Microstrip Patch Antenna

از معایب گروه‌های عاملی، ایجاد عیوب در ساختار، کاهش هدایت الکتریکی [۱] و کاهش تحرک‌پذیری حامل‌هاست [۳۰] و از جمله فواید آن، آب‌دوست شدن است که می‌توان، با روش‌هایی چون افشانش^۸ و چکاندن قطره^۹، فیلم نازک رسانا بر پایه اکسید گرافن ایجاد کرد که از آن به‌عنوان الکتروستفاده شود که در آخر، به کاهش هزینه الکتروستفاده منجر خواهد شد. آب‌دوست بودن اکسید گرافن به افزایش حلالیت آن می‌انجامد که در نتیجه می‌تواند گزینه مناسبی برای دارورسانی باشد [۱]، همچنین، می‌تواند ماده‌ای امیدوارکننده در کاربردهایی همچون ابزارهای الکترونیکی بر پایه گرافن، زیست‌حسگرها و حسگرهای الکتروشیمیایی باشد [۳۰]. اکسید گرافن، سطح ویژه بالا و ویژگی‌های مکانیکی مطلوبی دارد که برتر از نانولوله‌های کربنی است. برخی مطالعات نشان می‌دهد که اکسید گرافن می‌تواند مقاومت شکست مواد شکننده را بهبود بخشد [۳۱].

۲-۱-۲- کاربرد اکسید گرافن

انتقال گاز: از اکسید گرافن به‌عنوان پرکننده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود که می‌توان از آن‌ها، به‌عنوان مانع در برابر عبور گازها استفاده کرد. در واقع، پرکننده‌های دوبعدی می‌توانند در زمینه پلیمری جهت‌گیری کنند و راه پیچ‌درپیچ و سختی را برای عبور مولکول‌های گاز فراهم کنند. اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده با جهت‌گیری، باعث ایجاد ساختار صدفی‌شکل می‌شوند که مزیت‌هایی همچون نسبت ابعادی بالا و عملکرد سطحی به‌وسیله گروه‌های اکسیژنی را در بر دارند [۳۲].

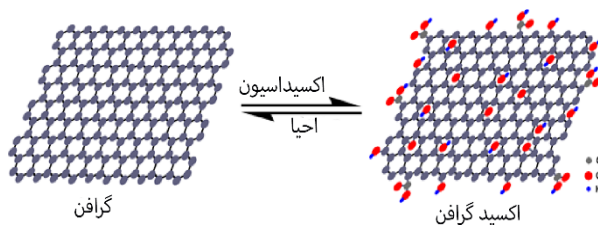
تصفیه آب: اکسید گرافن، به‌دلیل نفوذپذیری بالای آب، در تصفیه آب به‌کار می‌رود. این غشاها، در سال‌های اخیر، به‌دلیل نفوذپذیری بالا و سرعت تزریق بالا، پیشرفت زیادی داشته‌اند. غشای اکسید گرافن، در برخی جنبه‌های تصفیه آب، مانند آب‌شیرین‌سازی، با مشکلاتی روبه‌روست؛ زیرا فاصله بین صفحات اکسید گرافن، در شرایط خشک و هیدراته شدن، از ۷/۷۶ تا ۱۷/۶۳ آنگستروم متغیر است، درحالی‌که قطر یون‌های هیدراته شده و نمک‌های رایج از این مقدار کمتر است [۳۲].

گرافن درنظر گرفت. در واقع، گرافن می‌تواند از طریق فرایند کاهش شیمیایی یا حرارتی، از اکسید گرافن به‌دست آید. در شکل ۶، ساختار گرافن و اکسید گرافن نشان داده شده است. اکسید گرافن، تک‌لایه‌ای از اکسید گرافیت است که توسط روش شیمیایی با توزیع و لایه‌برداری در آب یا حلال آلی تولید می‌شود. در طول سال‌ها، مدل‌های ساختاری زیادی برای اکسید گرافن در نظر گرفته شده است که در تمامی آن‌ها، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، به شکل‌های مختلف، روی صفحه و لبه‌ها حضور دارند. انواع هیدروکسیل^۱ و اپوکسی^۲، به تعداد بیشتری روی سطح و گروه‌هایی شامل کربوکسی^۳، کربونیل^۴، فنول^۵، لاکتون^۶ و کوینون^۷ به تعداد کمتری روی لبه صفحات، شناسایی شده‌اند [۲۹].



شکل ۵. کاربردهای زیستی گرافن در تصویربرداری زیستی،

مهندسی بافت، ژن‌درمانی، دارورسانی، نورگرمادرمانی، چاپ زیستی سه‌بعدی، مواد ضدباکتری و حسگر زیستی [۲۸]



شکل ۶. طرح‌واره ساختاری گرافن و اکسید گرافن [۲۹]

^۱ Hydroxyl

^۲ Epoxy

^۳ Carboxy

^۴ Carbonyl

^۵ Phenol

^۶ Lactone

^۷ Quinone

^۸ Spray

^۹ Drop Casting

آبراهام و همکاران [۳۳] توانستند با وارد کردن اپوکسی به ساختار اکسید گرافن، فاصله بین صفحات را تا محدوده ۶/۴ تا ۹/۸ آنگستروم کاهش دهند که باعث کاهش چشمگیر نرخ عبور نمک شدند.

مواد پاسخ‌گو به محرک (پاسخ‌گویی به رطوبت):

لایه‌های اکسید گرافن تمایل شدیدی به آب دارند و هنگام قرارگرفتن آب در بین لایه‌ها متورم می‌شوند. همچنین تهیه نانوکامپوزیت پلیمر/اکسید گرافن به بهبود خواص مکانیکی و پایداری ساختار در محیط مرطوب منجر می‌شود. هنگامی که لایه‌های آب‌دوست و با ضخامت مناسب در معرض آب قرار می‌گیرند، تورم نامتقارن و خمش در لایه‌ها رخ می‌دهد و به عملکرد برگشت‌پذیر آب‌گیری/آب‌دهی لایه‌ها می‌انجامد [۳۴].

۲-۱-۳- اکسید گرافن احیاشده

احیای اکسید گرافن، به دلیل تفاوت در ریخت‌شناسی و خواص الکتریکی و غیره، به سه روش حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می‌شود. با توجه به تجزیه گروه‌های اکسیژنی به گازهای CO و CO₂ در دمای بالا، احیای حرارتی یا آنیل‌شدن می‌تواند در دمای بالا به روش‌های مرسوم مثل میکروویو پودر اکسید گرافن یا جرقه^۱ لایه‌های اکسید گرافن توسط نور با شدت بالا انجام شود. در روش شیمیایی، از ترکیبات احیاکننده هیدرازین (N₂H₄)، هیدریدهای فلزی یا هیدروکالیک اسید در محلول اکسید گرافن استفاده می‌شود (شایان ذکر است که هیدرازین ترکیبی بسیار سمی است. این ترکیب و بخارات آن، برای سلامت انسان، مضر و خطرآفرین است. بنابراین، قبل از استفاده از هیدرازین حتماً در خصوص نکات ایمنی و نحوه استفاده از آن مطالعه و از تجهیزات مورد نیاز استفاده شود) [۳۵ و ۳۶]. اکسید گرافن احیاشده می‌تواند از طریق واکنش‌های کاتالیز نوری^۲ نیز سنتز شود؛ مانند احیای اکسید گرافن که با استفاده از نور فرابنفش در حضور کاتالیزور نوری^۳ TiO₂ صورت می‌گیرد [۳۷]. احیای الکتروشیمیایی به عناصر شیمیایی نیاز ندارد و توسط مبادله الکترون بین اکسید گرافن و الکتروود پیل‌های الکتروشیمیایی معمول انجام می‌شود

^۱ Flash

^۲ Photocatalysis Reaction

^۳ Photocatalyst

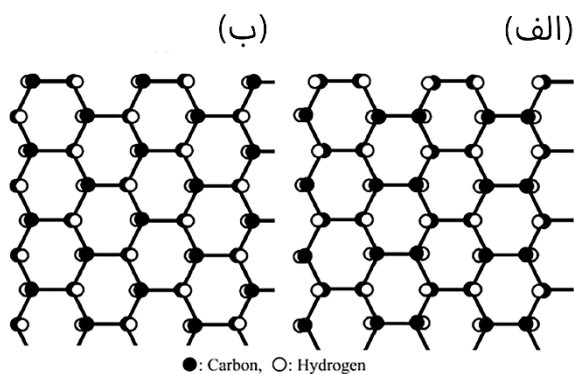
[۳۸].

۲-۱-۳-۱- کاربرد اکسید گرافن احیاشده

پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که اکسید گرافن احیاشده می‌تواند به‌عنوان ماده متخلخل، در نمک‌زدایی آب دریا و تصفیه آب به‌کار رود. در واقع، می‌تواند انواع آلودگی‌های آب مانند یون‌های فلزی، آنیون‌ها، میکروپلاستیک‌ها، نانوذرات و مواد شیمیایی آلی را حذف کند [۳۹]. همچنین، این مواد، به‌دلیل سطح ویژه بالا، انتقال راحت و سریع الکترون و جذب مولکول‌های زیستی، باعث افزایش کارایی حسگرهای زیستی مانند حسگرهای گلوکز می‌شوند [۴۰].

۲-۱-۴- گرافین

گرافین، پلیمری از کربن و هیدروژن با واحد فرمول (CH)_n است که n عدد بزرگی را نشان می‌دهد. گرافین، نوعی هیدروژنه‌شدن کامل (در هر دو طرف) گرافن است (شکل ۷). اتصال کربن گرافین، در پیکربندی sp³ رخ می‌دهد که با پیکربندی sp² گرافن متفاوت است. در نتیجه، گرافین، الگوریتمی دوبعدی از الماس مکعبی است [۴۱].



شکل ۷. ساختار گرافین: (الف) مدل قایق‌کی، (ب) مدل مبل [۴۲]

۲-۱-۴-۱- کاربرد گرافین

گرافن ممکن است به‌عنوان گزینه مناسبی در آینده، جایگزین سیلیکون در ترانزیستور و الکترونیک شود. با وجود این، عیب اصلی گرافن در کاربردهای الکترونیکی، کاف انرژی صفر این نیمه‌رساناست. خوشبختانه، گرافن را می‌توان با قراردادن در معرض بخار اتم‌های هیدروژن، به‌آسانی

دارد که دلیل آن، برهم‌کنش ضعیف بین‌لایه‌ای، به دلیل دافعه الکترواستاتیک بین فلوئورهاست [۴۲].

مطالعه روند فلوئوردار شدن گرافن در فلوئور و

ترکیب گازهای فلوئور با هیدروژن: روند فلوئوردار شدن به ایجاد سطوح عیب‌دار ناشی از حفره‌های بزرگ در گرافن منجر می‌شود که علت آن، خمیدگی چشمگیر پیوندهای کربن-کربن است [۴۷]. حضور مقدار کمی هیدروژن در گاز فلوئور، به کاهش قابل توجه سرعت فلوئوردار کردن می‌انجامد. درحالی‌که در هیدروژن‌دار کردن گرافن، مقدار کمی گاز فلوئور به تسریع روند قرارگیری هیدروژن در گرافن منجر می‌شود. فلوئوروگرافن، در هر دو ناحیه فرابنفش و مرئی، تابناکی^۴ دارد [۴۲].

۲-۱-۵-۱- کاربرد فلوئوروگرافن

زیست‌پزشکی: فلوئوروگرافن، چسبندگی، تکثیر و قطبیت سلول‌های بنیادی مزانشیمی^۵ را افزایش می‌دهد، طوری که می‌تواند داربست مناسبی برای مهندسی بافت باشد [۴۸].
باتری: از فلوئوروگرافن می‌توان به‌عنوان جداکننده مؤثر الکتروود در باتری‌های لیتیم-گوگرد به‌منظور پیشگیری از مهاجرت پلی‌سولفیدها به آند لیتیم استفاده کرد [۴۸].

سلول خورشیدی: در فلوئوروگرافن، مکان‌های کاتالیزوری کاهش یخ، (فرایند مهمی که در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ رخ می‌دهد) افزایش می‌یابد. بنابراین، الکتروود فلوئوروگرافن، به‌عنوان الکتروود شمارشگر، در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، عملکرد بهتری دارد [۴۸].

۲-۱-۶- گرافیدین

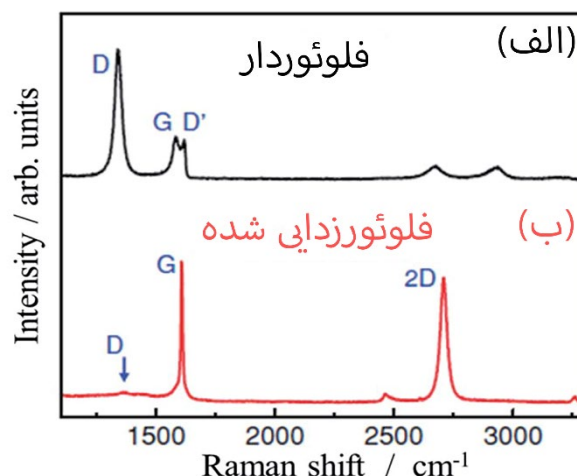
گرافیدین، یکی از مواد دوبعدی شامل اتم‌های کربن هیبریدشده با درجه بالایی از ترکیب Π است. طرح‌واره ساختاری گرافیدین در شکل ۹ نشان داده شده است. توزیع حفره‌های یکنواخت، از ویژگی‌های گرافیدین است. شبکه گرافین و گرافیدین را می‌توان هگزاگونال C_6 که توسط

هیدروژن‌دهی^۱ کرد و به گرافین تبدیل کرد. این فرایند، کاف انرژی بزرگی برابر چندین الکترون‌ولت در این ماده ایجاد می‌کند [۴۳].

۲-۱-۵- فلوئوروگرافن

فلوئوروگرافن، تک‌لایه‌ای از فلورید گرافیت با فرمول CF یا C_2F است. فلوئوروگرافن، با استفاده از XeF_2 [۴۴] یا CF_4 [۴۵]، در دمای اتاق، توسط لایه‌برداری مکانیکی یا شیمیایی از فلورید گرافیت سنتز می‌شود [۴۶]. کاف انرژی برای فلوئوروگرافن سنتز شده در حضور گاز XeF_2 که با حرارت‌دهی گرافن در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به‌دست آمده، $3/8$ الکترون‌ولت است، درحالی‌که با سنتز در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، عایقی باکیفیت با کاف انرژی ۳ الکترون‌ولت و مقاومت 10^{12} اهم پدید می‌آید [۴۴].

با توجه به طیف رامان ساختار گرافن فلوئوردار^۲ در شکل ۸ که با استفاده از قرارگرفتن آن در معرض پلاسمای CF_4 در دمای اتاق و گرافن فلوئورزدایی‌شده^۳ در دمای ۳۶۵ درجه سلسیوس در گاز $Ar+H_2$ آماده شده، تفاوت چشمگیری در باندهای D - و $2D$ - گرافن فلوئوردار و گرافن فلوئورزدایی‌شده مشاهده می‌شود [۴۵].



شکل ۸ طیف رامان: الف) گرافن فلوئوردار و ب) گرافن فلوئورزدایی‌شده [۴۵]

فلوئوروگرافن، در مقایسه با گرافن، اصطکاک کمتری

^۴ Luminescence

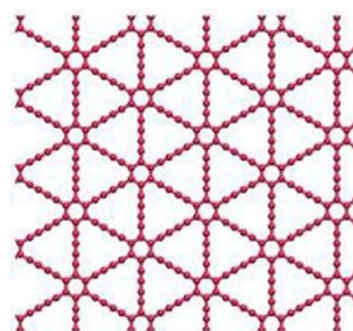
^۵ Mesenchymal

^۱ Hydrogenation

^۲ Fluorinated Graphene

^۳ De-Fluorinated

پل‌های استیلن در درون گرافن متصل شده، در نظر گرفت. خواص الکتریکی گرافیدن، در مقایسه با گرافن، قابل تغییر است. گرافیدن، در ذخیره انرژی، آند در باتری و در زمینه زیست‌پزشکی و غیره کاربرد دارد. گرافیدن می‌تواند به عنوان غشای دوبعدی ایده‌آل، برای جداسازی شیمیایی و ایزوتوپی هلیوم عمل کند. استفاده از غشای مبتنی بر گرافیدن، به عنوان غربالگری دوبعدی و کارآمد، در فناوری‌های خالص‌سازی و تصفیه آب، پیشنهاد شده است. البته تمامی کاربردهای آن در مقیاس آزمایشگاهی است [۴۹].



شکل ۹. طرح‌واره ساختاری گرافیدن [۵۰]

۲-۱-۶-۱- کاربرد گرافیدن

مواد به‌کاررفته در ذخیره انرژی: ساختار گرافیدن، به دلیل تعداد بی‌شمار حفره‌های مثلثی، مکان مناسبی برای ذخیره انرژی است و به انتقال الکترون و یون، سرعت می‌بخشد. باتری‌های یون لیتیم، با الکترود بر پایه گرافیدن، عملکرد الکتروشیمیایی عالی‌ای (ظرفیت ۵۵۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم برای ۲۰۰ چرخه در چگالی جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر گرم) را نشان دادند [۵۲].

مواد تبدیل‌کننده انرژی: گرافیدن، توانایی انتقال بار و نیمه‌رسانایی دارد. اثر گرافیدن، به عنوان دوپه^۶ در سلول خورشیدی پروسکایتی که پلی (۳-هگزیل تیوفن)^۷ (P3HT) به عنوان ماده انتقال‌دهنده حفره^۸ (HTM) در لایه فعال آن عمل می‌کند، بررسی شد. بازدهی تبدیل فوتون به جریان^۹ (IPCE) مبتنی بر P3HT/GDY در محدوده گسترده‌ای از طول موج (۵۳۰ تا ۷۵۰ نانومتر)، در مقایسه با ابزار مبتنی بر P3HT، افزایش چشمگیری یافت که دلیل آن، حضور گرافیدن در لایه مواد انتقال‌دهنده حفره است [۵۶].

مواد کاتالیزوری: گرافیدن می‌تواند برای لایه‌نشانی نانوذرات پالادیم (Pd)، از طریق واکنش مستقیم اکسایش-کاهش، بین گرافیدن و PCl_4^{2-} استفاده شود. نانوکامپوزیت گرافیدن-پالادیم، که از طریق اکسید گرافیدن و PCl_4^{2-} سنتز شده، عملکرد کاتالیزوری خوبی در ۴-نیترو فنول^{۱۰}

اجتماع خودبه‌خودی نانو ساختارهای تجمع‌یافته

گرافیدن: در سال ۲۰۱۰، گرافیدن، در مقیاسی بزرگ، با اتصال یکنواخت هگزااتیلن‌بنزن روی سطح فویل مسی و در حضور پیریدین^۱ سنتز شد [۵۱]. مس، هم به عنوان کاتالیزور و هم به عنوان ماده زمینه، در این فرایند عمل کرده است. لایه حاصل، انعطاف‌پذیر بوده و دارای ضخامت حدودی یک میکرومتر متشکل از گرافیدن چندلایه است. خاصیت نیمه‌رسانای آن، در مقایسه با سیلیکون، بسیار عالی است.

فیلم‌های گرافیدن، با ضخامت‌های مختلف، روی آرایه‌های نانومیله‌های ZnO، با استفاده از ترکیبی از فرایند رشد جامد-بخار-مایع^۲ (VLS)، احیا شده و با خودکاتالیزی^۳ سنتز شدند. فیلم‌های گرافیدن، تحرک‌پذیری اثر میدان بالایی $(10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ نشان دادند [۵۲]. سایر ریخت‌شناسی‌های کشف شده گرافیدن، شامل نانولوله [۵۳]، نانودیوار^۴ [۵۴] و

^۵ Nanowire

^۶ Doped

^۷ Poly (3- Hexylthiophene)

^۸ Hole-Transporting Material

^۹ Photon-to-Current Conversion Efficiency

^{۱۰} 4-Nitrophenol

^۱ Pyridine

^۲ Vapor-Liquid-Solid

^۳ Self-Catalysis

^۴ Nanowall

گرافاین، اگرچه به شکلی قابل قبول سنتز نشده، می‌تواند کاربردهای موفقیت‌آمیزی داشته باشد که به اختصار در زیر ارائه می‌شود.

نانوپرکننده: گرافاین، به دلیل خواص مکانیکی خوب، ماده امیدوارکننده‌ای به عنوان پرکننده برای کامپوزیت‌هاست. پراکندگی ورقه‌های کوچک گرافاین در زمینه پلیمری، به افزایش استحکام و سختی منجر می‌شود. پیوند لبه‌های گرافاین، باعث چسبیدن مولکول‌های پرکننده به زمینه می‌شود که اثر پرکنندگی، به وسیله پیشگیری از جدایش ورقه گرافاین و زمینه افزایش می‌یابد. گرافاین، انرژی چسبندگی سطحی بالایی دارد که سازوکار ثانویه‌ای برای چسبیدن ورقه‌های گرافاین به زمینه را فراهم می‌کند، اگرچه، به دلیل رفتار ناهمسانگردی ورقه‌های گرافاین، اختلاط با زمینه، به جهت‌گیری اتفاقی ورقه‌ها و در نتیجه خاصیت ناهمسانگردی کامپوزیت منجر می‌شود. بنابراین، گرافاین می‌تواند جایگزین پرکننده‌هایی مانند الیاف کوچک گرافیت شود [۵۷ و ۶۱].

ترانزیستور: کاف انرژی گرافاین، با استفاده از ابزارهای مکانیکی قابل تنظیم است و به تولید آسان ترانزیستور با ویژگی‌های مختلف وابسته به کاف انرژی همچون نسبت خاموش-روشن می‌انجامد [۵۷].

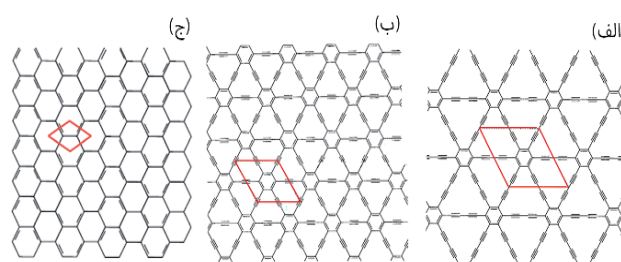
حسگرها: زوج‌شدگی^۲ گرافاین، اصلاحی مطلوب برای کاربرد در انواع ابزارهای نیمه‌رساناست که ناحیه کرنش کشسان بالایی نشان می‌دهد و به بازگشت آسان به شکل اولیه و کرنش مجدد بدون تغییر شکل دائمی منجر می‌شود. گرافاین، قادر به زوج‌شدگی الکترومکانیکی کشسان بوده و برای کاربردهای حسگر یا سنجش دما، مفید است [۵۷].

آب‌شیرین‌کن: بیشتر آب‌های کره زمین، آب‌نمک یا آب دریاست که ۹۷/۵ درصد از کل آب جهانی را تشکیل می‌دهد. آب‌شیرین‌کن، آب تمیزی از آب دریا تولید می‌کند و می‌تواند مشکل کمبود آب آشامیدنی، کشاورزی و صنعت را حل کند. پیوندهای دوتایی و سه‌تایی در گرافاین، به ایجاد حفره در میان اتم‌های کربن منجر می‌شود. این مولکول‌ها به گونه‌ای هستند که می‌توانند مولکول‌های آب را از خود عبور دهند، اگرچه برای عبور یون‌های سدیم و کلر به اندازه کافی بزرگ نیستند؛ زیرا

(4-NP) از خود نشان می‌دهد. سرعت ثبت‌شده احیای 4-NP کاتالیزشده توسط پالادیم/اکسید گرافیدین، 0.321 min^{-1} است و در مقایسه با پالادیم/اکسید گرافن و و پالادیم/کربن، با مقادیری به ترتیب 0.029 min^{-1} ، و 0.058 بالاتر است [۵۴].

۲-۱-۷-۱-۲-۷-۱-۲ گرافاین

گرافاین، یکی دیگر از آلوتروپ‌های کربن است. ساختار آن به صورت صفحه‌هایی به ضخامت یک اتم است که در آن اتم‌های کربن به صورت پیوندهایی با هیبریداسیون sp و sp^2 به هم متصل‌اند. گرافاین، شکل دیگری از گرافن است که در آن، حلقه‌های شش‌گوشه کربنی توسط اتصالات استیلنی به هم متصل شده‌اند [۵۷]. برای درک بهتر ساختار گرافاین، ساختار این ماده، به همراه ساختار گرافن و گرافیدین، در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۱۰. الف) ساختار گرافیدین، ب) ساختار گرافین و ج) ساختار گرافن [۴۲]

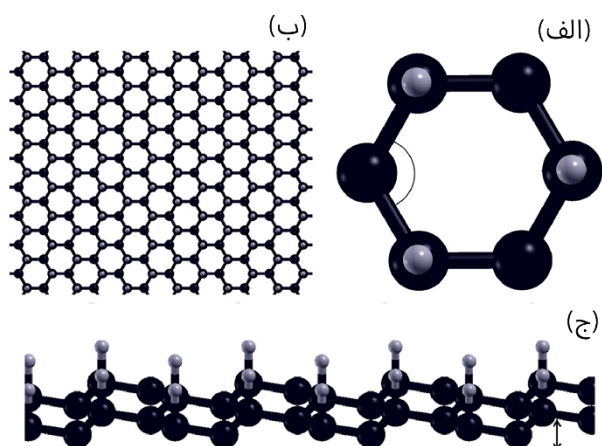
۲-۱-۷-۱-۲-۷-۱-۲ ویژگی‌های گرافاین

نمونه‌های گرافاینی‌ای که تاکنون سنتز شده‌اند، نقطه ذوب 300 تا 350 درجه سلسیوس و واکنش‌پذیری کمی در واکنش‌های تجزیه با اکسیژن، گرما و نور نشان داده‌اند [۵۸]. طبق محاسبات، نانوروبان‌های^۱ گرافاین، نیمه‌هادی با محدوده کاف انرژی 0.59 تا 1.25 الکترون ولت هستند [۵۹]. خواص الکترونیکی گرافاین و کاف انرژی آن به کرنش مکانیکی پاسخ می‌دهد و با ایجاد کرنش، تغییر می‌کند. کرنش کششی به مقدار 0.15 ، کاف انرژی را 1 الکترون ولت افزایش و کرنش فشاری به مقدار 0.1 ، آن را 0.3 الکترون ولت کاهش می‌دهد [۶۰].

۲-۱-۷-۱-۲-۷-۱-۲ کاربردهای گرافاین

² Coupling

¹ Nanoribbons

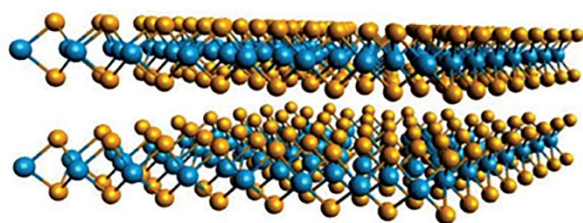


شکل ۱۱. طرح‌واره ساختار گرافون: الف) تصویر از بالا از نزدیک، (ب) تصویر کلی یک ورقه از بالا و (ج) تصویر از کنار [۵۷]

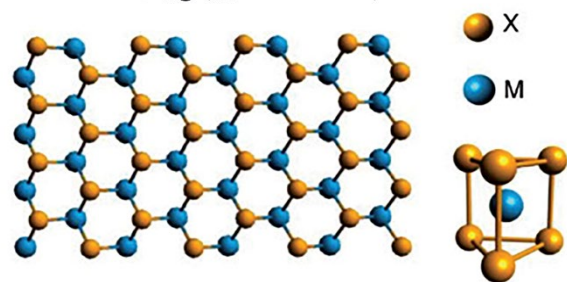
۲-۲- دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMD)

تک‌لایه‌های دی‌کالکوژنید فلز واسطه (TMD)، نیمه‌رسانایی نازک از نوع MX_2 هستند که در آن، M، اتم فلز واسطه (W، Mo و ...) و X، اتم کالکوژن (S، Se یا Te) است، درحالی‌که یک لایه از اتم‌های M بین دو لایه از اتم‌های X قرار گرفته‌اند [۶۶]. شکل ۱۲، ساختار TMD را در حالت سه‌بعدی و دوبعدی نشان می‌دهد.

الف) ساختار لایه ای



ب) شبکه لانه زنبوری



شکل ۱۲. ساختار اتمی TMD: الف) طرح‌واره سه‌بعدی که نشان می‌دهد یک لایه از اتم‌های فلزات واسطه بین دو لایه از اتم‌های کالکوژنید ساندویچ شده‌اند و (ب) تصویر از بالای ساختار

لانه‌زنبوری [۶۷]

هنگام ورود آب، لایه‌ای از مولکول‌های آب را جذب می‌کند. در مطالعه‌ای مشخص شده است که گرافین می‌تواند صددردصد مانع ورود یون‌های Ca^{2+} ، K^+ ، Mg^{2+} ، Cl^- ، Na^+ و شود، درحالی‌که نفوذپذیری آب نیز بالا باشد [۵۷].

۲-۱-۸- گرافون

گرافون، همانند گرافین است با این تفاوت که دارای ۵۰ درصد هیدروژن و با فرمول C_2H است. برخلاف گرافین که هر کربن با هیدروژن پیوند دارد و این پیوند در هر دو طرف لایه‌ها وجود دارد، در گرافون، همان‌طور که در شکل ۱۱ مشخص است، هیدروژن‌ها در یک طرف لایه‌ها وجود دارند که در نتیجه، هیبریدشدگی^۱ مخلوط sp^2 و sp^3 در اتم‌های کربن رخ می‌دهد [۵۷ و ۶۲].

۲-۱-۸-۱- ویژگی‌های گرافون

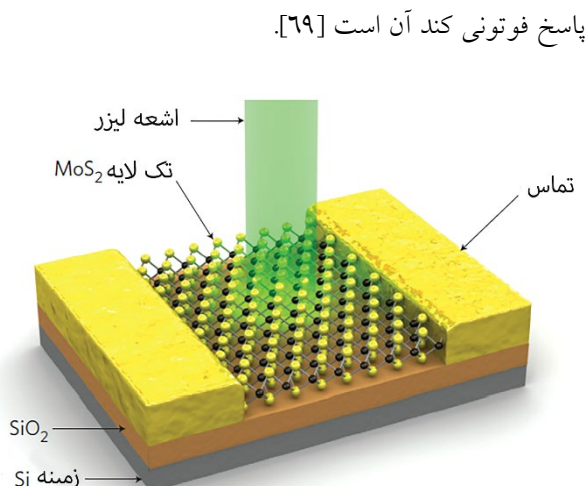
براساس شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مشخص شد که ساختار گرافون، در دمای اتاق، پایدار است. همچنین، در شرایط پیوند نیمی از کربن‌ها با هیدروژن، یک پیوند σ قوی بین اتم‌های کربن و هیدروژن ایجاد می‌شود که نه تنها باعث ایجاد اختلال در پیوند π و خاصیت غیرمغناطیسی و فلزی می‌شود، بلکه باعث می‌شود جفت الکترون اتم کربن که با هیدروژن پیوند ندارد، جفت‌نشده باقی بماند. مشخص شد که حالت پایه، دارای خاصیت فرومغناطیس است [۵۷ و ۶۲].

۲-۱-۸-۲- کاربردهای گرافون

با وجود اینکه سنتز گرافون دشوار است و با سختی‌هایی روبه‌روست، ارزش دارد که درباره کاربردهای گرافون پژوهش‌های بیشتری انجام شود. از کاربردهای آن می‌توان به کاربرد در ترانزیستورها [۶۳]، فروالکترونیک آلی [۶۴] و جذب کننده فیزیکی مولکولی [۶۵] اشاره کرد. در بحث فروالکترونیک، وو و همکاران [۶۴]، با استفاده از شبیه‌سازی نظریه تابع چگالی^۲ (DFT)، نشان دادند که مولکول، با جایگزین کردن هیدروژن گرافون با گروه‌های OH، خاصیت فروالکترونیک و قطبش خودبه‌خودی $43/7 \mu C/cm^2$ پیدا می‌کند.

^۱ Hybridization

^۲ Density Functional Theory



شکل ۱۳. طرح‌واره بخشی از آشکارسازهای فوق‌حساس بر پایه تک‌لایه MoS₂ [۶۹]

در بحث ویژگی‌های مکانیکی، مدول یانگ ورقه‌های لایه‌برداری‌شده تک‌لایه بدون عیب MoS₂، برابر با ۲۷۰ گیگاپاسکال با بیشینه کرنش ۱۰ درصد قبل از شکست است [۷۰].

در همان پژوهش، گزارش شد که مدول یانگ MoS₂ دولایه که به‌صورت مکانیکی لایه‌برداری شده، کمتر از ۲۰۰ گیگاپاسکال است که به‌علت لغزش بین لایه‌ای و عیوب تک‌لایه است. با افزایش ضخامت پوسته، استحکام خمیدگی پوسته، نقش مهمی ایفا می‌کند و می‌توان دریافت که مدول یانگ چندلایه، با تعداد ۵ تا ۲۵ لایه در ورقه‌های MoS₂ که به‌طور مکانیکی پوسته‌پوسته شده، ۳۳۰ گیگاپاسکال است [۷۱].

بیشتر روش‌های سنتز این ماده دوبعدی، همانند سایر مواد دوبعدی، شامل لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری در فاز مایع با کمک انرژی صوتی، لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار در حضور و عدم‌حضور جوانه‌زاست [۷۲ و ۷۳]. پارامترهای مؤثر بر رشد در روش CVD به‌عنوان پرکاربردترین روش، به‌صورت جامع در کاربردهای مختلف بررسی شده‌اند. مشخص شده است که تأثیرگذارترین پارامترها در این فرایند، جذب اکسیدها روی زیرلایه و وابستگی آن به دما، گوگرددار شدن^۳ وابسته به نرخ و فشار نسبی گاز گوگرد و زمان رشد به‌عنوان پارامتر حیاتی برای مقدار بهینه گوگرددار شدن است [۷۴].

بلور توده TMD، از تک‌لایه‌هایی تشکیل شده است که با نیروی جاذبه و اندروالس نسبت به یکدیگر قرار گرفته‌اند. تک‌لایه‌های TMD دارای ویژگی‌هایی هستند که آن‌ها را از گرافن نیمه‌فلزی متمایز می‌کند. در واقع، تک‌لایه‌های TMD، WS₂، MoSe₂، WSe₂ و MoTe₂، کاف انرژی مستقیم دارند و می‌توانند در الکترونیک به‌عنوان ترانزیستور و در اپتیک به‌عنوان آشکارساز استفاده شوند [۶۸].

۲-۲-۱- ویژگی‌های دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه

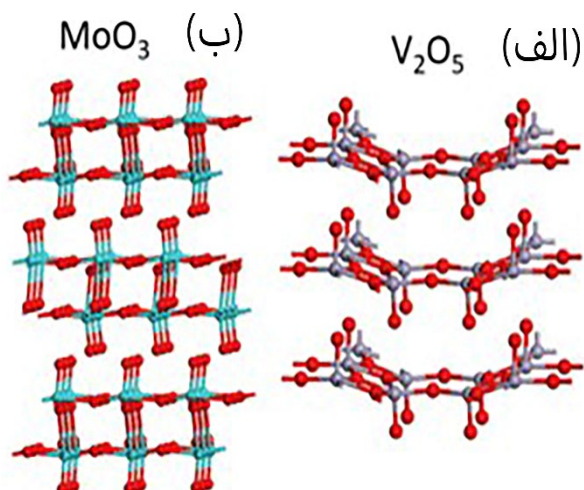
نیمه‌رساناها، در صورتی که کمینه انرژی باند هدایت آن‌ها در موقعیت فضای k^1 برابر با بیشینه باند ظرفیت باشد (یعنی دارای کاف انرژی مستقیم باشند)، معمولاً مؤلفه‌های کارآمدی هستند. کاف نواری MoS₂ توده‌ای، غیرمستقیم است، درحالی‌که در تک‌لایه، مستقیم و برابر ۱/۸ الکترون ولت می‌شود که آن‌ها را به‌دلیل ضریب جذب بالا، مناسب کاربرد ادوات الکتریکی-نوری می‌سازد [۶۹]. از لایه‌های اتمی MoS₂، به‌عنوان ترانزیستور نوری^۲ و آشکارسازهای فوق‌حساس استفاده شده است. فوتوترانزیستورها، ابزارهای مهمی هستند. طرح‌واره بخشی از آشکارسازهای فوق‌حساس بر پایه MoS₂ تک‌لایه، در شکل ۱۳ نشان داده شده است. تک‌لایه MoS₂ پاسخ فوتونی ۷/۵ میلی‌آمپر بر وات را مشابه ابزارهای گرافن (۶/۱ میلی‌آمپر بر وات) نشان داده است. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند که در MoS₂ چندلایه، پاسخ فوتونی بالاتر، در حدود ۱۰۰ میلی‌آمپر بر وات و مشابه ابزارهای سیلیکونی است. ایجاد پوشش رسانای طلا در لبه‌های یک تک‌لایه اجازه می‌دهد تا یک آشکارساز فوق‌حساس ساخته شود. پاسخ فوتونی چنین آشکارسازی به مقدار ۸۸۰ آمپر بر وات می‌رسد و ۱۰^۶ برابر بیشتر از اولین آشکارساز گرافنی است. این حد بالای کنترل الکترواستاتیک ناشی از ناحیه نازک و فعال تک‌لایه است. واقعیت این است که این ماده تنها یک ناحیه نیمه‌رسانا دارد، درحالی‌که نسل فعلی دستگاه‌های آشکارساز نوری معمولاً یک پیوند p-n است و کاربردهای صنعتی مانند حساسیت بالا و آشکارسازهای نوری انعطاف‌پذیر را امکان‌پذیر می‌سازد. تنها محدودیتی که برای ابزارهای موجود وجود دارد، دینامیک

¹ k-Space

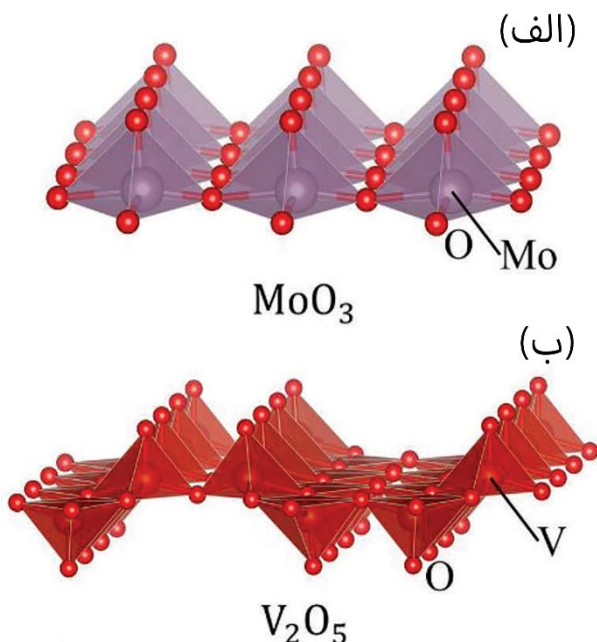
² Phototransistor

³ Sulfurization

در کنار تنوع ساختاری فراوان هستند که آن‌ها را به موادی با قابلیت بالا و مناسب برای کاربردهای نوری، الکترونیکی، حسگرها، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی، ابررساناها، ابرخازن‌ها، کاتالیزورها و پیزوالکتریک‌ها تبدیل کرده است [۷۷-۸۰].



شکل ۱۴. طرح‌واره ساختاری الف) V_2O_5 و ب) MoO_3 [۷۷]



شکل ۱۵. طرح‌واره ساختاری الف) MoO_3 و ب) V_2O_5 [۷۹]

پروسکایت‌های اکسیدی، دسته دیگری از مواد اکسیدی با فرمول کلی ABO_3 هستند که در آن، کاتیون B با شش آنیون محاصره شده است و تشکیل هشت‌وجهی‌های BX_6 می‌دهند

۲-۲-۲- کاربرد دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه

ترانزیستور اثر میدانی: تاکنون ترانزیستورهای اثر میدانی بر پایه WS_2 ، $MoSe_2$ ، MoS_2 و WSe_2 ساخته شده‌اند که علت آن تحرک‌پذیری الکترون و کاف انرژی مستقیم در آن است. همچنین، ساختار نازک دی‌کالکوژنیدها باعث شده است که این مواد، گزینه مناسبی برای استفاده در ابزارهای الکترونیکی نازک و انعطاف‌پذیر باشند [۷۵].

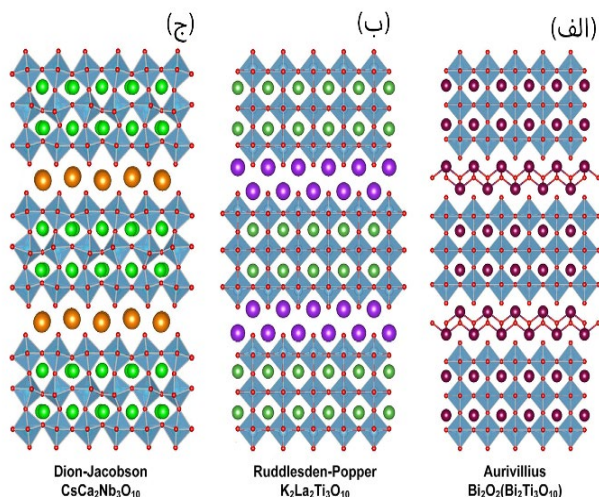
حسگر: دی‌کالکوژنیدها می‌توانند به‌عنوان حسگر اتمی نازک، جایگزین گرافن شوند. این حسگرها می‌توانند گازها، مایعات و مواد زیست‌پزشکی، مانند پروتئین یا دی.ان.ای را تشخیص دهند. اغلب این حسگرها بر پایه ترانزیستورهای اثر میدان هستند. در واقع، ترانزیستورهای اثر میدانی بر پایه زیست‌حسگرها، وابسته به گیرنده‌هایی هستند که به تک‌لایه دی‌کالکوژنید متصل‌اند. زمانی که مولکول‌های هدف به گیرنده متصل می‌شوند، در جریان عبوری از ترانزیستور تأثیر می‌گذارند [۷۶].

۳-۲- اکسید فلزات واسطه (TMO)

از انواع TMO می‌توان به MoO_3 ، WO_3 و Ga_2O_3 اشاره کرد. طرح‌واره ساختاری V_2O_5 و MoO_3 در شکل ۱۴ ارائه شده است. در واقع، می‌توان گفت که ساختار آن‌ها حاوی چندوجهی‌هایی است که گوشه‌های خود را به‌اشتراک می‌گذارند (شکل ۱۵). ترکیبات TMO، به‌صورت طبیعی به‌شکل بلورهای لایه‌ای هیدراته و غیرهیدراته یافت می‌شود. این اکسیدها را می‌توان با استفاده از روش فاز گاز یا مایع، لایه‌برداری کرد و به نانولایه‌ای با ضخامت یک یا دولایه، با سطوح منتهی‌شده به اکسیژن رسید که در آب و هوا پایدارند. بسته به سلول واحد TMO، این مواد حاوی یک یا دولایه اصلی هستند که می‌توان ضخامت آن‌ها را به این تعداد لایه، در نازک‌ترین شکل و ساختار سطحی پایدار، کاهش داد. بسیاری دیگر از اکسیدهای واسطه مانند اکسید تیتانیوم یا اکسید روی، به‌صورت طبیعی، دارای بلورهایی به شکل لایه‌ای نیستند. در این موارد می‌توان با روش لایه‌برداری یا به‌وسیله لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه متناوب، نانولایه‌های نازک را سنتز کرد [۷۷].

این مواد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی چشمگیری

در ترکیبات TMOs با استوکیومتری متفاوت، کاتیون‌های فلزی می‌توانند بار و حالت اکسایش متفاوتی را نشان دهند که باعث بروز مشخصه‌های الکترونیکی متنوع، از فلزی تا نیمه‌رسانایی با کاف انرژی بالا و نارسانایی شوند.



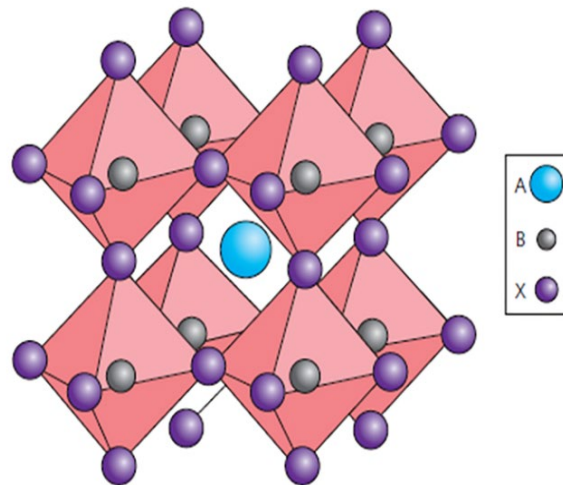
شکل ۱۷. طرح‌واره هر سه نوع پروسکایت دوبعدی اکسیدی (الف) اریویلیوس، (ب) رادلسدن-پاپر و (ج) دیون-جیکوبسون [۷۷]

قرارگرفتن اکسیدها بین فلزها و عایق‌ها، مانند آزمایش‌های انجام‌شده روی CoO_2 [۸۳] و کوپرات‌های لایه‌ای [۸۴]، غالباً به‌عنوان ترکیبات TMO شبه‌دوبعدی در نظر گرفته می‌شوند. این مواد، به‌دلیل حرکت آزادانه و انتقال الکترون داخل لایه‌های اکسیدی که به‌طور ضعیفی جفت شده‌اند، ممکن است ویژگی‌های ابررسانایی از خود نشان دهند. برای پایداری TMO شبه‌دوبعدی و همین‌طور آلایدن آن‌ها، از یون‌های لایه‌ای مانند لانتانیم و بارییم استفاده می‌شود.

۲-۳-۱- کاربرد ترکیبات TMO صفحه‌ای

الکترونیک: مواد نیمه‌رسانا، برای ایجاد ترانزیستور اثر میدانی^۵ (FET) به‌عنوان گیت عایق، حافظه و اجزای ذخیره‌کننده انرژی کاربرد دارند. همچنین، مواد فروالکتریک عالی هستند و پسماند^۶ قوی نشان می‌دهند که به آن‌ها اجازه می‌دهد مانند ممریستور عمل کنند که به‌علت خواص ذاتی اکسیدها، خاصیت ابررسانایی از خود نشان می‌دهند و در

که گوشه‌های خود را در سه بعد به اشتراک می‌گذارند و کاتیون A میان آن‌ها قرار می‌گیرند و بار ساختار را خنثی می‌کنند (شکل ۱۶).



شکل ۱۶. ساختار بلوری کلی پروسکایت‌ها [۸۱]

پروسکایت‌های دوبعدی اکسیدی شامل لایه‌های ABO_3 هستند که توسط لایه نازکی از اتم‌ها جدا می‌شوند [۷۷]. پروسکایت‌های دوبعدی یا لایه‌ای به سه نوع رادلسدن-پاپر^۱ (RP)، دیون-جیکوبسون^۲ (DJ) و اریویلیوس^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند. فرمول عمومی اریویلیوس عبارت است از $[\text{Bi}_2\text{O}_2] \cdot [\text{A}_{(n-1)}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ که در آن، لایه جداکننده، نمک Bi_2O_2 است. دسته دیون-جیکوبسون دارای فرمول عمومی $\text{MA}_{(n-1)}\text{B}_n\text{O}_{(3n+1)}$ است. لایه جداکننده در این شبکه (M)، لایه‌ای از فلزات قلیایی یا لانتانیدهاست. در فاز رادلسدن-پاپر، لایه جداکننده می‌تواند یون‌های فلزی باشد که بین لایه‌های تکرارشونده شبکه ABO_3 قرار می‌گیرد (شکل ۱۷) [۷۷].

خواص ویژه این ترکیبات، مانند فرومغناطیسی، فروالکتریک و پایداری گرمای بالا، به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد اکسیژن است. یون اکسیژن به‌شدت قطبش‌پذیر است که باعث می‌شود ترکیبات TMO با بار زیاد، غیرخطی و ناهمگن، در داخل شبکه باشند و حالت‌های انرژی ویژه‌ای نزدیک یا روی صفحات لایه‌ای ایجاد شوند که کاملاً با حالت سه‌بعدی و توده‌ای متفاوت است [۸۲].

^۴ Cuprate

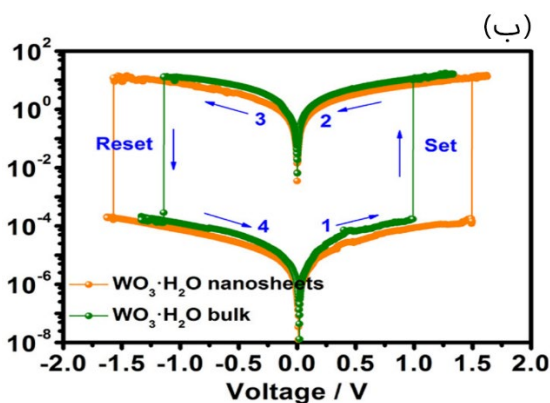
^۵ Field Effect Transistor

^۶ Hysteresis

^۱ Ruddlesden-Popper

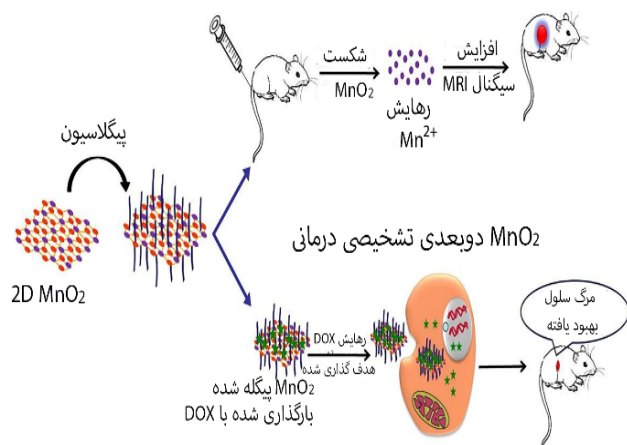
^۲ Dion-Jacobson

^۳ Aurivillius



شکل ۱۸. الف) منحنی ولتاژ-جریان $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حالت توده‌ای و نانولایه‌ای به ترتیب، بعد از ۱۰۰ و ۲۰۰۰ بار آزمایش خمش، ب) منحنی ولتاژ-جریان $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حالت توده‌ای و نانولایه‌ای دوبعدی ابزارهای حافظه‌ای مقاوم [۸۵]

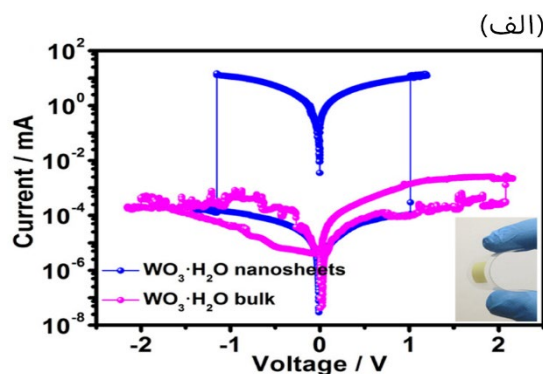
زیست‌پزشکی: MnO_2 . پایداری سطح پیگلاسیون^۲ را بهبود می‌بخشد. ثابت شده است که MnO_2 پیگله‌شده، عملکردی دوگانه دارد. این نانولایه‌ها، هنگامی که با دوکسوروبیسین^۳ (Dox) به منظور دارورسانی بارگیری می‌شوند، ظرفیت بارگیری دارویی بیشتری از خود نشان می‌دهند. سامانه MnO_2 -Dox پیگله‌شده، ۵۰/۶ درصد مرگ سلولی دارد، درحالی‌که Dox آزاد، ۲۶/۵ درصد مرگ سلولی دارد. همان‌طور که در شکل ۱۹ مشخص است، سامانه PEG-MnO_2 در MRI، در اثر فروپاشی نانولایه‌های MnO_2 آزاد شدن یون $\text{Mn}(\text{II})$ ، افزایش سیگنال را نشان داده است [۱].



شکل ۱۹. عملکرد PEG-MnO_2 با لایه‌های MnO_2 برای کاربردهای درمانی، دارورسانی و تصویربرداری. بهبود ظرفیت بارگیری به بهبود مرگ سلولی هدفمند منجر شده است [۱].

ذخیره‌سازی انرژی، به‌عنوان خازن صفحه‌ای (ابرخازن‌های خاص) و باتری‌ها استفاده می‌شوند [۷۷].

تغییر مقاومت: پدیده تغییر مقاومت، اغلب برای تغییر پایه آنیونی در اکسیدهای ساده و پروسکایت‌ها ثابت شده است. ممریستورها با استفاده از اکسیدهایی مانند MnO_2 و ZnO ساخته شده‌اند. خواص فروالکتریک ترکیبات TMO، مزایای ویژه‌ای را در ساخت ممریستورها به همراه دارد. در این ساختارها، برگشت قطبیده^۱ در مواد فروالکتریک توسط تغییر میدان الکتریکی، انتقال مرز و در نتیجه مقاومت وسیله، القا می‌شود. در این صورت، عملکرد حافظه تغییرپذیر دارای ویژگی‌هایی نظیر ولتاژ اعمالی کم، مقاومت نسبت روشن/خاموش شدن بالا، زمان برگشت طولانی و تحمل بالاست. بسیاری از این ویژگی‌ها در خصوص هیدرات دوبعدی WO_3 ثابت شده است، به‌طوری‌که آب‌پوشی و کمبود اکسیژن کافی، مهاجرت آنیون‌ها را افزایش می‌دهد. شکل ۱۸، منحنی ولتاژ-جریان (I-V) ترکیب $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ را در حالت توده‌ای و نانولایه‌ای نشان می‌دهد که به ترتیب، تحت ۱۰۰ و ۲۰۰۰ بار آزمایش خمش قرار گرفته است. افزایش و کاهش ناگهانی جریان، به ترتیب، بیانگر روشن و خاموش شدن است. نسبت روشن/خاموش بسیار بالا (10^5) در ابزارهای مبتنی بر نانولایه‌های دوبعدی حاصل شده است. همان‌طور که در شکل ۱۸ مشاهده می‌شود، منحنی I-V و نسبت روشن/خاموش، بعد از ۲۰۰۰ بار آزمایش خمش، در حالت نانولایه‌ای، تغییری نکرده است، درحالی‌که در حالت توده‌ای، بعد از ۱۰۰ دفعه آزمایش خمش، تغییر چشمگیری داشته است. بنابراین، در کاربردهای الکتریکی که باید انعطاف‌پذیری بالایی وجود داشته باشد، این مواد، ابزارهای مناسبی هستند [۷۷ و ۸۵].



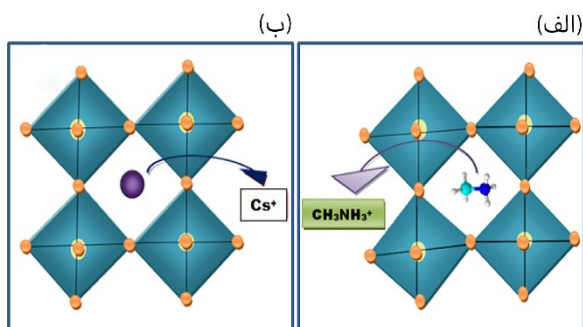
الف)

² PEGylation

³ Doxorubicin

¹ Polarized

۲-۴- پروسکایت‌های دوبعدی هالیدی



شکل ۲۰. دو نوع پروسکایت هالیدی: (الف) دسته آلی-معدنی یا

هیبریدی و (ب) دسته معدنی [۹۲]

با وجود خواص جذاب پروسکایت هالیدی، این مواد در برابر گرما، رطوبت و هوای آزاد ناپایدارند که باعث تجزیه و تخریب آن‌ها می‌شود. گزینه جایگزین، استفاده از پروسکایت‌های دوبعدی با کاتیون‌های آلی بزرگ است [۹۵-۹۳].

به دلیل قابلیت تنظیم ساختار و سازگاری بالای این مواد، انواع مختلفی از خانواده پروسکایت‌ها با ابعاد کم در ساختار اتمی وجود دارند. بدین معنی که می‌توان از ساختار سه‌بعدی اصلی پروسکایت‌ها که شامل هشت‌وجهی‌هایی هستند که در سه بعد، گوشه‌های خود را به‌اشتراک گذاشته‌اند، به پروسکایت‌های دوبعدی یا لایه‌ای که لایه‌ای از هشت‌وجهی‌ها هستند، پروسکایت‌های یک‌بعدی که شامل زنجیره‌هایی از هشت‌وجهی‌ها هستند و پروسکایت‌های صفربعدی که هشت‌وجهی‌های مجزا و تک هستند، رسید. پروسکایت‌های کم‌بعد، برخلاف پروسکایت‌های سه‌بعدی، به دلیل سازگاری با طیف گسترده‌ای از کاتیون‌های آلی با اندازه و گروه‌های عاملی متنوع، طیف وسیعی از مواد با ترکیب و خواص متنوع را دربرمی‌گیرند [۹۰ و ۹۶].

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در زمینه پروسکایت‌های کم‌بعد و توجه بسیاری که به این پروسکایت‌ها شده است، همچنان لفظ پروسکایت‌های کم‌بعد در سطح اتمی و مولکولی و پروسکایت‌های کم‌بعد از نگاه ریخت‌شناسی^۴، در بعضی موارد، اشتباه گرفته یا به جای هم به کار برده می‌شوند. پروسکایت‌های با ریخت‌شناسی کم‌بعد، شامل نانوصفحه‌های دوبعدی، نانومیل‌ها و نانوسیم‌های یک‌بعدی و نقاط کوانتومی

تاریخچه پروسکایت به سال ۱۸۳۰ برمی‌گردد وقتی اولین بار تیتانات کلسیم^۱ (CaTiO₃) توسط گوستاو رز^۲ کشف شد که به افتخار بلورشناس روسی پروسکی^۳، به نام «پروسکایت» نام‌گذاری شد. بعد از آن، تعریف مواد پروسکایتی، به تمام ترکیبات با ساختار مشابه تیتانات کلسیم، گسترش یافت. جدیداً، پروسکایت‌های بر پایه هالیدهای فلزی، به دلیل خواص فوق‌العاده الکتریکی و نوری، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند. فناوری‌های انرژی خورشیدی از میان انرژی‌های تجدیدپذیر، به دلیل دسترسی تابش خورشید در بیشتر نقاط کره زمین، بیشترین توجه را به‌خود جلب کرده‌اند [۸۶]. از کاربردهای مهم این پروسکایت‌ها می‌توان به سلول‌های خورشیدی اشاره کرد [۸۷]. سلول‌های خورشیدی، در کاربردهای فضایی یا برای تولید نیرو، استفاده می‌شوند [۸۸]. درکل، پروسکایت‌ها، در کاربردهای وسیعی همچون دیودهای نشر نوری، آشکارسازها، لیزر و غیره استفاده می‌شوند [۸۷].

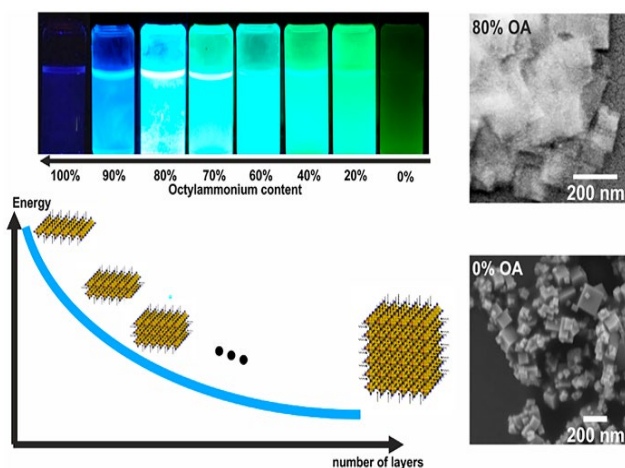
فرمول شیمیایی پروسکایت‌های هالیدی، مانند بقیه انواع پروسکایت‌ها ABX₃ است که A، کاتیون تک‌ظرفیتی، مانند کاتیون‌های آلی متیل آمونیوم (MA⁺)، فرم آمیدینیوم (FA⁺) یا کاتیون‌های عنصری، مانند سزیم (Cs⁺) یا روبیدیوم (Rb⁺) است، درحالی‌که کاتیون B، معمولاً سرب (Pb²⁺)، قلع (Sn²⁺) و ژرمانیوم (Ge²⁺) است یا در موارد دیگر، بسیاری از کاتیون‌های دیگر از جمله قلیایی‌های خاکی، مانند (Ca²⁺) و فلزات واسطه، مانند (Au²⁺) و (Cu²⁺) و آنیون X، هالوژن‌ها هستند [۸۹ و ۹۰]. همان‌طور که گفته شد، در این فرمول، کاتیون B، با شش آنیون محاصره می‌شود و تشکیل هشت‌وجهی‌های BX₆ را می‌دهند که گوشه‌های خود را در سه بعد به‌اشتراک گذاشته‌اند، درحالی‌که کاتیون A، میان آن‌ها قرار می‌گیرد (شکل ۱۶) [۹۱]. دو دسته پروسکایت‌های هالیدی، شامل پروسکایت‌های غیرآلی یا معدنی و پروسکایت‌های آلی-معدنی یا هیبریدی است. با قراردادن یک کاتیون آلی به جای کاتیون عنصری A، نوع هیبریدی به‌دست می‌آید (شکل ۲۰) [۹۲].

^۱ Calcium Titanate

^۲ Gustav Rose

^۳ Perovski

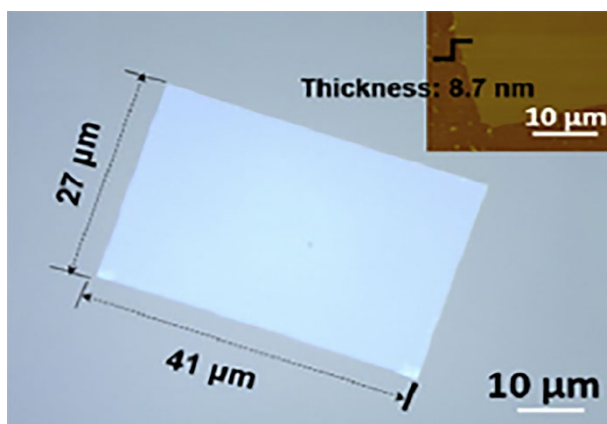
^۴ Morphological Low Dimensional Perovskite



شکل ۲۲. تأثیر کاهش ضخامت بر خواص نوری پروسکایت‌های

هالیدی [۹۷]

این مواد بازدهی کوانتومی نورتابناکی^۱ بالایی دارند و در ادوات نانوالکترونیک، نانوفوتونیک مانند سلول‌های خورشیدی، دیودهای نشر نوری، لیزرها و آشکارسازها استفاده می‌شوند. چندین روش، از جمله روش محلول و لایه‌نشانی از فاز بخار، برای سنتز پروسکایت‌های دوبعدی استفاده شده است. علاوه بر آن، از روش لایه‌برداری - مشابه گرافن - نیز در سنتز پروسکایت‌های دوبعدی استفاده شده است [۹۸ و ۹۹]. شکل ۲۳، نانوصفحه MAPbCl₃ سنتز و رشد داده‌شده به روش لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار^۲ (CVD) را نشان می‌دهد که ضخامت این فیلم بسیار نازک، توسط میکروسکوپ نیروی اتمی^۳ (AFM)، اندازه‌گیری شد و ضخامت حدوداً ۸/۷ نانومتر برای آن گزارش شد [۱۰۰].

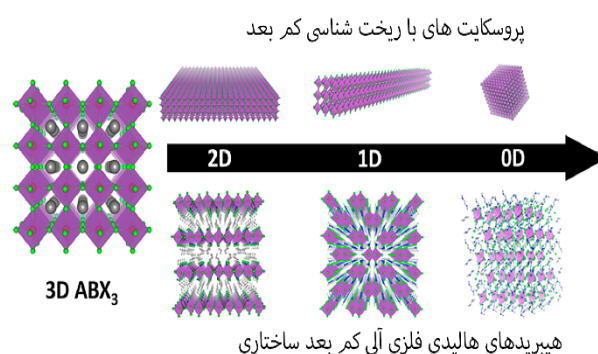


شکل ۲۳. تصویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ نیروی اتمی

از نانوصفحه MAPbCl₃ [۱۰۰]

صفربعدی هستند که در یک یا چند بعد، محدودیت کوانتومی دارند. ساختار آن‌ها همانند حالت سه‌بعدی توده‌ای آن‌هاست و فرمول شیمیایی آن‌ها نیز ABX₃ و خواص آن‌ها نیز شبیه حالت سه‌بعدی به اضافه اثر محدودیت کوانتومی است [۸۷].

خواص نوری و الکتریکی پروسکایت‌های با ریخت‌شناسی کم‌بعد، وابسته به اندازه بلوری آن‌هاست، اگرچه این ویژگی‌ها در پروسکایت‌های کم‌بعد مولکولی و اتمی، مستقل از اندازه بلورهای آن‌هاست. در داخل ساختار این نوع پروسکایت‌ها، اجزای ساختار، مانند لایه‌ها، سیم‌ها یا ردیف‌ها و یا هشت‌وجهی‌ها، توسط کاتیون‌های آلی از همدیگر جدا می‌شوند. به بیان دیگر، منظور از پروسکایت‌های کم‌بعد در ساختار اتمی، نحوه چینش متفاوت هشت‌وجهی‌هاست [۸۷]. شکل ۲۱، تفاوت این دو دسته‌بندی را نشان می‌دهد.



شکل ۲۱. پروسکایت‌های هیریدی هالیدی کم بعد در سطح مولکولی یا ساختاری و کم بعد از نگاه ریخت‌شناسی [۸۷]

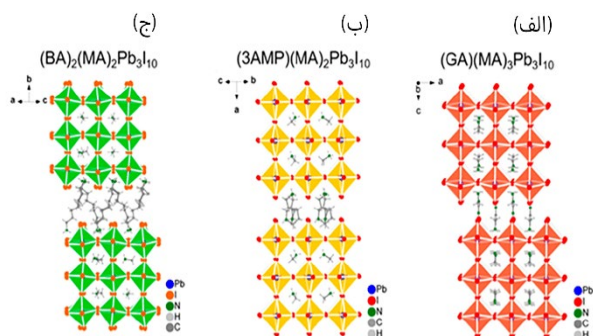
۲-۴-۱- پروسکایت‌های هالید دوبعدی از لحاظ ریخت‌شناسی ذرات

نانورقه‌ها، نانوصفحه‌ها و نانودیسک‌های پروسکایتی جزء پروسکایت‌های دوبعدی دسته‌بندی می‌شوند. نازک‌ترین حالت پروسکایت‌های هالید فلزی دوبعدی شامل یک تک‌لایه از هشت‌وجهی‌هایی است که گوشه‌های خود را به‌اشتراک گذاشته‌اند. به‌علت تأثیر محدودیت کوانتومی، با کم‌شدن ضخامت لایه‌ها، انرژی پیوند اکسایتون‌ها افزایش می‌یابد، به‌طوری که برای ضخامت‌های کمتر از دو لایه، انرژی پیوند اکسایتون‌ها بسیار زیاد و در حد چند صد الکترون‌ولت است که باعث ایجاد تغییر قله تابناکی به‌سمت رنگ آبی می‌شود (شکل ۲۲) [۹۷].

^۱ Photoluminescence

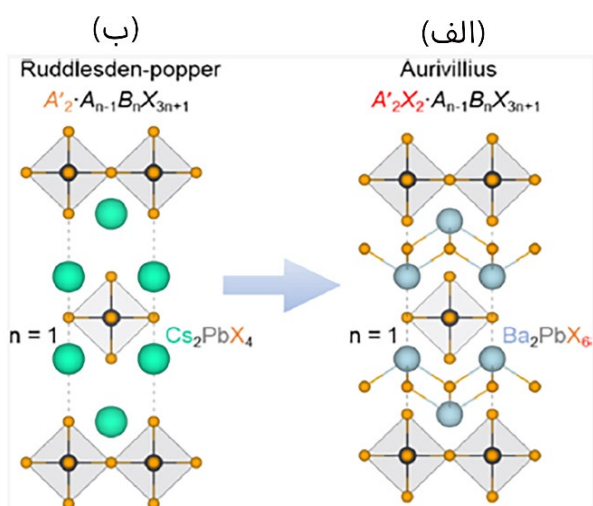
^۲ Chemical Vapor Deposition

^۳ Atomic Force Microscopy



شکل ۲۴. مقایسه بین فاز الف (ACI و ب (DJ و ج (RP

پروسکایت‌های دوبعدی. ساختار سبز فاز RP، زرد DJ و قرمز ACI است [۱۰۱].



شکل ۲۵. ساختار فاز الف (اریویلیوس در مقایسه با ساختار ب)

رادل‌سدن-پاپر [۱۰۵]

اگر از کاتیون‌های دوظرفیتی استفاده شود، پروسکایت دوبعدی با فاز دیون-جیکوبسون (DJ) حاصل می‌شود (شکل ۲۴) که شامل یک لایه کاتیون آلی بدون هیچ‌گونه شکاف و اندروالسی است و با دو سر خود، پیوند هیدروژنی با لایه‌های پروسکایت برقرار می‌کند که ساختار پایداری را ایجاد می‌کند. فرمول پروسکایت‌های دوبعدی (DJ) برابر $(A')A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ است که از کاتیون‌های دوظرفیتی مانند ۳-آمینومتیل پپیریدینیوم^۴ (3-AMP) استفاده می‌شود [۱۰۲] و [۱۰۳].

فاز کاتیون متناوب در بین فضای بین‌لایه‌ای (شکل ۲۴) شامل وجود هر دو کاتیون بزرگ و کوچک در بین لایه‌هاست

۲-۴-۲- پروسکایت‌های دوبعدی در ساختار مولکولی و اتمی (پروسکایت‌های لایه‌ای)

پروسکایت لایه‌ای توسط یک کاتیون آلی با اندازه متفاوت شکل می‌گیرد. کاتیون‌های آلی کوچک در داخل هشت‌وجهی‌های PbX_6 قرار می‌گیرند، درحالی‌که کاتیون‌های بزرگ‌تر به راحتی داخل ساختار قرار نمی‌گیرند و باعث ایجاد ساختار لایه‌ای می‌شوند [۹۸]. پارامتر تاب‌آوری^۱ گلدشمیت، معیار اعوجاج و پایداری شبکه برابر است با:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

که R_X شعاع آنیون و R_A و R_B شعاع‌های کاتیون‌ها را نشان می‌دهند. اگر t بین ۰ و ۰/۸۱ باشد، شبکه سه‌بعدی است و اگر بزرگ‌تر از یک باشد، پروسکایت دوبعدی لایه‌ای به دست می‌آید [۹۸].

پروسکایت‌های لایه‌ای هالیدی به چند دسته تقسیم‌بندی می‌شوند: فاز رادل‌سدن-پاپر (RP)، فاز دیون-جیکوبسون (DJ)، فاز اریویلیوس و فاز کاتیون متناوب در فضای بین‌لایه‌ای^۲ (ACI) سه فاز RP، DJ و ACI در شکل ۲۴ با هم مقایسه شده‌اند و ساختار فاز اریویلیوس در شکل ۲۵ نشان داده شده است. در فرمول پروسکایت‌های دوبعدی لایه‌ای هالیدی $(A')_m A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ ، کاتیون آلی تک‌ظرفیتی ($m=2$) یا دوظرفیتی ($m=1$) است که بین لایه‌ها قرار می‌گیرد و n برابر تعداد لایه‌هاست (انواع کاتیون‌های مورد استفاده در پروسکایت‌های دوبعدی هیبریدی هالیدی در شکل ۲۶ نشان داده شده است) [۹۶].

بیشترین فاز مطالعه‌شده، فاز RP است که فرمول آن به شکل $(A')_2 A_{n-1} B_n X_{3n+1}$ نوشته می‌شود. در این فاز، لایه‌های پروسکایت توسط دو لایه کاتیون آلی تک‌ظرفیتی، مانند بوتیل آمونیوم (BA) یا فنیل اتیل آمونیوم^۳ (PEA)، جدا می‌شوند و بین کاتیون‌های آلی، شکاف و اندروالسی وجود دارد [۸۷] و [۱۰۱].

¹ Tolerance

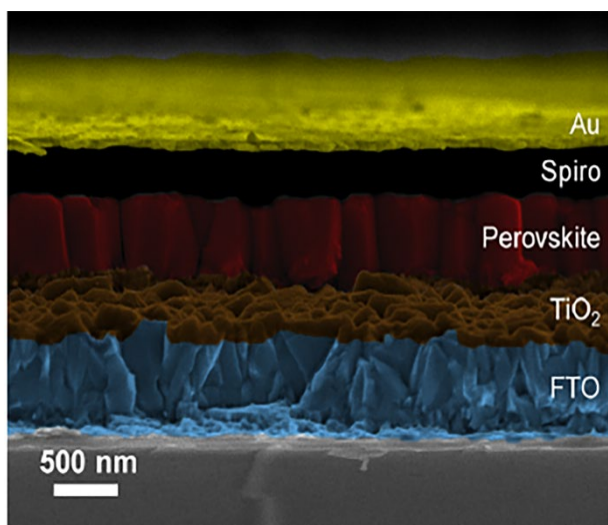
² Alternative Cation in the Interlayer Space

³ PhenylEthylAmmonium

⁴ 3-AminoMethyl Piperidinium

تبدیل کرده است. از کاربردهای آن می‌توان به آشکارسازهای نوری، دیودهای نشر نوری (LED)، سلول‌های خورشیدی و لیزرها اشاره کرد [۱۰۶].

پروسکایت‌های دوبعدی، در مقایسه با حالت سه‌بعدی، مقاومت بیشتری به گرما و رطوبت بالاتری دارند، اما به دلیل خواص ناهمسانگردی انتقال بار، بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی دوبعدی، زیر ۱۴ درصد و کم باقی مانده است. یکی از راه‌های بهره‌گیری از هر دو خاصیت فوق‌العاده حالت دوبعدی و سه‌بعدی، استفاده از زمینه پروسکایت دوبعدی و سه‌بعدی است که بازده بالا و پایداری بالاتری دارد [۱۰۷]. در پژوهشی، گرتزل^۱ و همکاران [۱۰۷]، موفق شدند سلول خورشیدی پروسکایتی دوبعدی-سه‌بعدی با بازده بالای ۲۲ درصد و مقاومت به رطوبت عالی بسازند که با استفاده از لایه‌نشانی پروسکایت دوبعدی RP [(FEA)₂PbI₄] روی پروسکایت سه‌بعدی انجام شد. در این سلول خورشیدی، کاتیون (FEA⁺) نشان‌دهنده پنتاfluorوفیل اتیل آمونیوم^۲ است. شکل ۲۷، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح مقطع سلول گزارش‌شده را نشان می‌دهد و شکل ۲۸، (سمت راست) و لایه پروسکایت دوبعدی-سه‌بعدی (سمت چپ)، در آزمایش زاویه تماس در گذر زمان نشان می‌دهد.

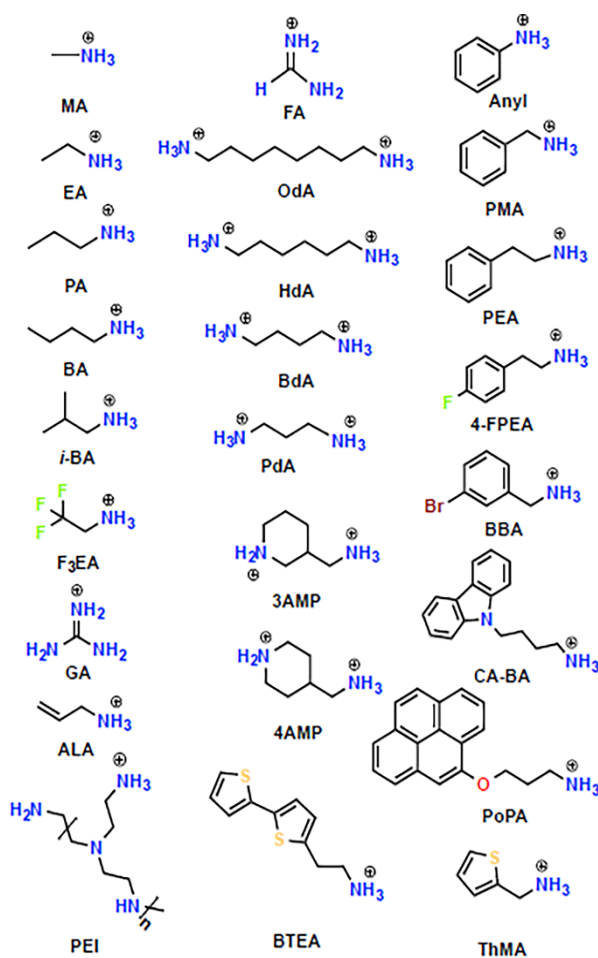


شکل ۲۷. تصویر SEM سطح مقطع سلول خورشیدی پروسکایتی

دوبعدی-سه‌بعدی گزارش‌شده در مرجع [۱۰۷]

که به طورمتناوب در بین لایه‌ها جای گرفته‌اند. این فاز شامل دو فاز RP و DJ است و فرمولی برابر $(A^+)A_nB_nX_{3n+1}$ دارد. گواندینیوم (GA^+)، تنها کاتیونی است که تاکنون برای این فاز استفاده شده است [۹۵ و ۱۰۴].

فاز اریوبیلیوس تاکنون باموفقیت برای پروسکایت‌های هالیدی سنتز نشده است، اما ژائو و همکاران [۱۰۵]، در مقاله‌ای، با کمک نظریه تابع چگالی، پیش‌بینی و کاف انرژی $1/8$ الکترون ولت را برای آن گزارش کرده‌اند. این فاز دارای فرمول $A_2'X_2 \cdot A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ است که در آن، آنیون‌های اضافی در بین لایه‌های فاز RP قرار می‌گیرد (شکل ۲۵).



شکل ۲۶. انواع کاتیون‌های گزارش‌شده در پروسکایت‌های دوبعدی

[۹۶]

در بین ویژگی‌های منحصربه‌فرد پروسکایت‌های دوبعدی یا لایه‌ای، خواص نوری-الکتریکی آن‌ها مانند ضریب جذب بالا، تحرک‌پذیری بالای حامل‌ها و عمق نفوذ بالا، آن‌ها را به یکی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در کاربردهای انرژی

¹ Graetzel

² Pentafluorophenylethylammonium

۲-۵- مواد دوبعدی تک‌عنصری

انواع مختلفی از مواد با ساختار لایه‌ای متشکل از دو یا سه عنصر و سامانه‌های پیچیده‌تر شامل چندین عنصر وجود دارند که می‌توان با لایه‌برداری به تک‌لایه یا چندلایه به آن‌ها دست یافت. در مقابل، مواد دوبعدی تک‌عنصری‌ای وجود دارند که راه‌های آماده‌سازی و سنتز محدودی برای آن‌ها وجود دارد. از مزایای مواد دوبعدی تک‌عنصر می‌توان به کاف انرژی مستقیم و وابستگی آن به ضخامت و شکل لایه‌ها اشاره کرد [۱۰۸]. در ادامه، چند ماده دوبعدی تک‌عنصری معرفی و ویژگی‌های آن‌ها مرور می‌شود.

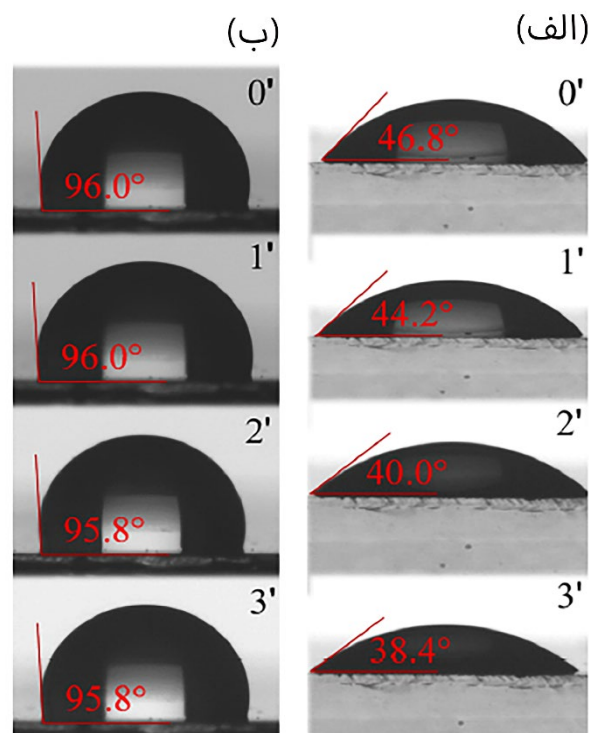
۲-۵-۱- مواد دوبعدی گروه ۱۵

اخیراً مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۵، به دلیل خواص الکتریکی فوق‌العاده، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کاربردهای مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۵ در شکل ۲۹ نشان داده شده‌اند. برخلاف عناصر گروه ۱۳ و ۱۴، مواد دوبعدی بر پایه عناصر گروه ۱۵ نیمه‌رسانا هستند که آن‌ها را نامزد استفاده در دستگاه‌های بر پایه مواد نانو در آینده می‌کند [۱۰۹].

از میان انواع حالات مختلف چینش لایه‌ها و فازهای لایه‌ای، عناصر گروه ۱۵، در دو حالت α و β ، پایدارترین حالت را دارند که شامل حالت α -P، α -As، β -As، β -Sb و β -Bi توده‌ای هستند [۱۱۰]. فاز α ، به صورت ساختار بلوری لایه‌ای راست لوزی^۱ (شکل ۳۰ الف) و فاز β ، به صورت ساختار بلوری لایه‌ای لوز وجهی^۲ هستند (شکل ۳۰ ب). به طور خلاصه، فازهای پایدار و بلورهای لایه‌ای طبیعی در شکل ۳۰ ج نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، فازهای پایدار برای عناصر P و As، فازهای α و β و برای عناصر Sb و Bi، فقط فاز α است. علاوه بر آن، بلورهای لایه‌ای طبیعی As، Sb و Bi، دارای فاز β هستند [۱۰۹].

۲-۵-۱-۱- فسفرن (فسفر سیاه)

فسفرن، تک‌لایه‌ای از فسفر سیاه است که خاصیت نیمه‌رسانا دارد و بیش از یک قرن است که توسط بریجمن^۳ کشف شده است. شکل ۳۱، نمایانگر طرح‌واره ساختاری



شکل ۲۸. تصویر قطره آب در آزمون زاویه تماس (الف) روی لایه پروسکایت سه‌بعدی و (ب) روی لایه پروسکایت دوبعدی-سه‌بعدی در گذر زمان [۱۰۷].

۲-۴-۳- کاربردهای پروسکایت‌های هالیدی دوبعدی

همانند سایر مواد دوبعدی، پروسکایت‌های دوبعدی نیز دارای انرژی پیوند اکسایتون بالایی هستند که از انرژی گرمایی در دمای اتاق، بالاتر است؛ بدان معنا که آن‌ها، در دمای اتاق، پایدارند. انرژی پیوند اکسایتون‌ها به شدت به تعداد لایه وابسته است. هرچه n بیشتر باشد، انرژی پیوند اکسایتون‌ها کاهش می‌یابد؛ زیرا تعداد چاه‌های کوانتومی کمتر است. همچنین، با افزایش n یا تعداد لایه‌ها به سمت ساختار سه‌بعدی، تغییر ساختار ایجاد می‌شود که کاف انرژی، به علت کاهش اثر محدودیت کوانتومی، کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، در ترکیب $BA_2A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ در حالت تک‌لایه ($n=1$)، کاف انرژی برابر $2/24$ الکترون ولت و در حالت شبه‌سه‌بعدی ($n=\infty$)، کاف انرژی برابر $1/52$ الکترون ولت است [۹۵ و ۱۰۶].

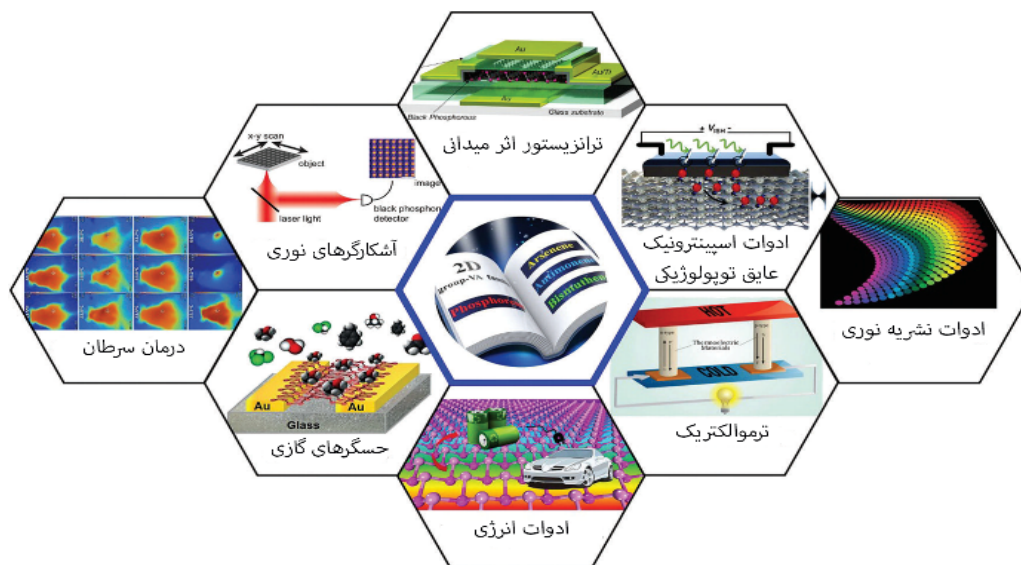
انرژی پیوند اکسایتون بالا، مواد پروسکایت دوبعدی را مناسب کاربرد در دیودهای نشر نوری کرده است؛ زیرا بازترکیب تابشی افزایش می‌یابد [۱۰۶]. کاف انرژی پروسکایت‌های دوبعدی، با افزایش تعداد لایه‌ها (n)، به دلیل کاهش اثر محدودیت کوانتومی، کاهش می‌یابد [۱۰۶].

¹ Orthorhombic

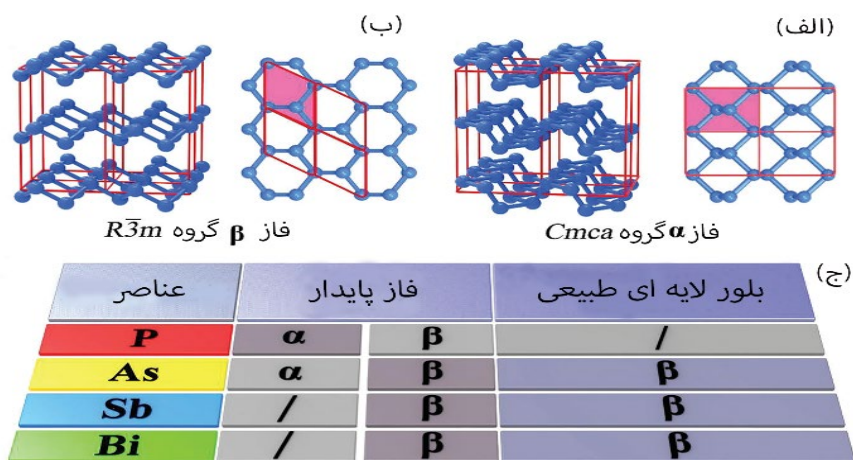
² Rhombohedral

³ Bridgman

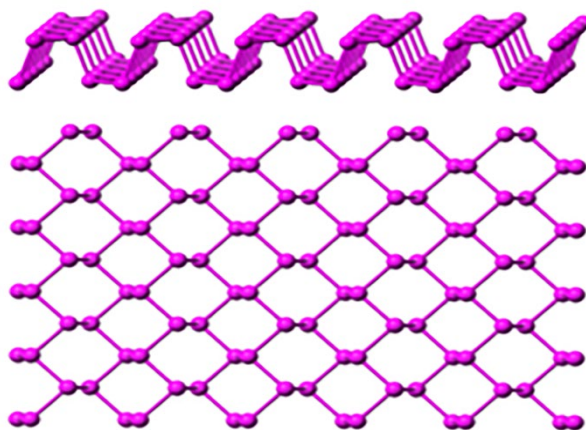
فسفرن کم‌لایه است. فسفر سیاه، مشابه سایر مواد دوبعدی، متشکل از ورقه‌های دوبعدی و برخلاف گرافیت، پیوند بین لایه‌های آن ناشی از هیبریداسیون sp^3 است [۱۱۱]. فسفر سیاه، پایدارترین حالت بلوری با فاز α است.



شکل ۲۹. کاربردهای مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۵ شامل ترانزیستور اثر میدانی، ابزار اسپینترونیک، آشکارسازهای نوری، ابزار ترموالکترونیک، ادوات حوزه انرژی، حسگرهای گازی، درمان سرطان هستند [۱۰۹]

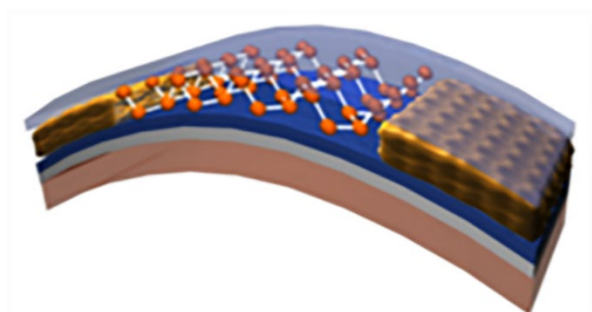


شکل ۳۰. ساختار بلوری لایه‌ای عناصر گروه ۱۵؛ (الف) فاز α ، (ب) فاز β و (ج) فاز پایدار و بلور لایه‌ای طبیعی بلورهای P، As، Sb و Bi [۱۰۹]



شکل ۳۱. طرح‌واره ساختاری فسفرن کم‌لایه [۱۱۱]

ساخت ترانزیستورهای انعطاف‌پذیر بر پایه فسفرن کم‌لایه (شکل ۳۳)، امکان‌پذیر است و این ترانزیستورها دارای تحرک‌پذیری بالایی (۳۱۰ سانتی‌مترمربع بر ولتاژ ثانیه) در دمای اتاق هستند. در واقع، فسفرن گزینه‌ای امیدوارکننده برای سامانه‌های نانومقیاس انعطاف‌پذیر است؛ زیرا دارای ماهیت فوق‌العاده نازکی است و قابلیت کنترل ویژگی الکترواستاتیک ایدئال و انعطاف‌پذیری مکانیکی بالایی دارد. واحدهای اساسی مدار، شامل مبدل دیجیتال، تقویت‌کننده ولتاژ و دوبرابرکننده فرکانس است. ترانزیستورهای فرکانس رادیویی (RF)، با بیشترین فرکانس قطع ذاتی ۲۰ گیگاهرتز، برای کاربردهای بالقوه در سیستم‌های نانومقیاس انعطاف‌پذیر با فرکانس بالا شناخته شده‌اند [۱۱۳].



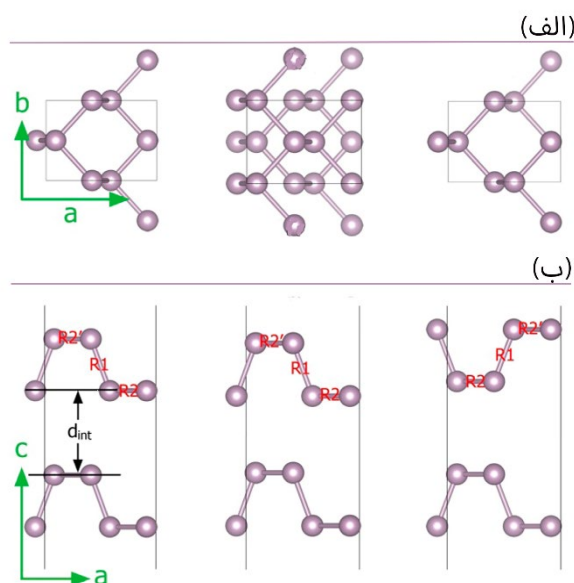
شکل ۳۳. طرح‌واره‌ای از ترانزیستور فسفرن کم‌لایه انعطاف‌پذیر با پوشش دی‌الکتریک آب‌گریز [۱۱۳]

۲-۵-۱-۲- آرسنن

آرسنیک سه دگرشکل^۱ فلزی خاکستری، زرد و مشکی دارد. آرسنیک خاکستری، رایج‌ترین و پایدارترین حالت آرسنیک است که ساختار β دارد و شامل لایه‌هایی با ساختار لوز وجهی است. وقتی آرسنیک تا دمای ۳۷۰ درجه کلوین حرارت ببیند، ساختار α به‌دست می‌آید که مشابه فسفر سیاه است. ممکن است آرسنن تک‌لایه، هم به‌صورت α و هم به‌صورت β ، پایدار باشد؛ اما ساختار β ، انرژی پیوند کمتری دارد و پایدارتر است. ساختار اتمی آرسنیک و آرسنن، در شکل ۳۴ نشان داده شده است [۱۰۹].

کاف انرژی آرسنن، همانند فسفرن، به ضخامت بستگی دارد و برای آرسنن توده‌ای، برابر ۰/۱۷۵ الکترون ولت و برای تک‌لایه، برابر ۲/۴۹ الکترون ولت است. همچنین، کاف انرژی

همان‌طور که در شکل ۳۲ نشان داده شده است، سه حالت ممکن برای چینش لایه‌های فسفرن روی هم وجود دارد که شامل AA-، AB- و AC- است. در حالت AA-، لایه بالایی مستقیماً روی لایه پایینی قرار می‌گیرد. در حالت AB-، لایه پایینی به‌اندازه نصف سلول واحد در جهت محور a یا b جابه‌جا می‌شود و در حالت AC-، لایه بالایی و پایینی، نسبت به هم، تقارن آینه‌ای دارند و تصویر آینه‌ای همدیگر هستند [۱۱۲].



شکل ۳۲. انواع چینش لایه‌های فسفرن روی یکدیگر: (الف) دید از بالا و (ب) دید جانبی چینش‌های مختلف [۱۱۲]

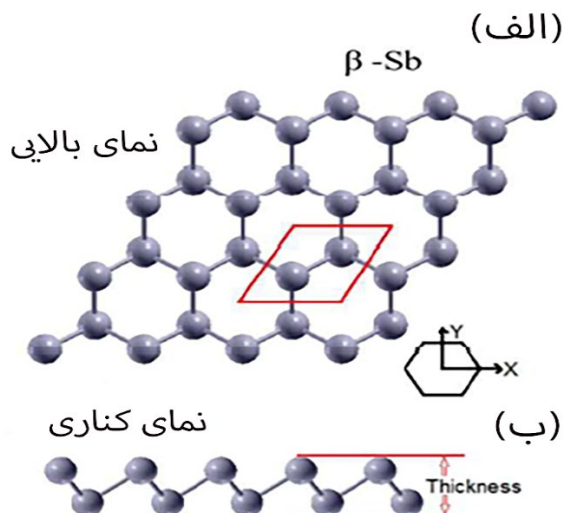
ضخامت فسفرن، به کاف انرژی مستقیم آن وابسته است که از ۰/۳ الکترون ولت در ماده توده‌ای تا ۱/۸۸ الکترون ولت در تک‌لایه تغییر می‌کند. پیش‌بینی می‌شود تغییر در مقدار کاف انرژی در فسفرن تک‌لایه، ناشی از نبود هیبریداسیون بین‌لایه‌ای است [۱۱۱].

مواد جذب‌کننده فوتون در سلول خورشیدی: کاربرد
بالموه فسفرن دولایه در مواد سلول خورشیدی، نیز بررسی شد. بازده پیش‌بینی شده برای تک‌لایه MoS_2/AA چسبیده به فسفرن دولایه و MoS_2/AB چسبیده به فسفرن دولایه می‌تواند به ترتیب برابر ۱۸ درصد و ۱۶ درصد باشد. نتایج نشان می‌دهد که فسفرن MoS_2 سه‌لایه، گزینه امیدوارکننده‌ای در دستگاه‌های اپتوالکترونیک انعطاف‌پذیر است [۱۱۲].

مدارهای انعطاف‌پذیر: پژوهشگران اثبات کردند که

^۱ Allotrope

شوند؛ زیرا ظرفیت نظری ذخیره سدیم بالایی، معادل ۶۶۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و پتانسیل تخلیه کم، حدود ۰/۵ ولت را از خود نشان می‌دهند [۱۱۳].



شکل ۳۵. ساختار تک‌لایه فاز β آنتیمون: (الف) تصویر از بالا، (ب) تصویر از کنار [۱۱۵]

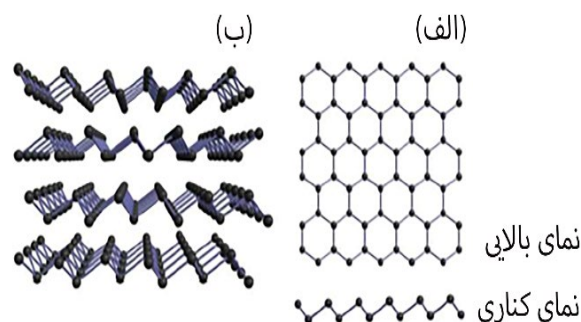
اولین گزارش‌های ارائه‌شده از کاربرد عملی آنتیمون، توسط وانگ و همکاران [۱۱۷] بود. آن‌ها از آنتیمون، به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده حفره در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده کردند که در مقایسه با سلول بدون لایه انتقال‌دهنده حفره، ۳۰ درصد افزایش انتقال حفره و جریان نشان داد.

۲-۵-۱-۴- بیسموتن

بیسموت، به‌صورت توده‌ای، تنها یک فاز پایدار β لوز وجهی دارد که به‌صورت طبیعی لایه‌لایه است و خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. تک‌لایه بیسموتن، در حالت β ، پایدارترین حالت را داراست [۱۰۹].

همچنین، فاز α نیز در بیسموتن وجود دارد. کاف انرژی بیسموتن دولایه در حالت β ، حدود ۰/۲۳ الکترون ولت است و با رسیدن به حالت تک‌لایه، افزایش می‌یابد و به حدود ۰/۳۲ الکترون ولت می‌رسد. کاف انرژی بیسموتن در حالت α ، برای ساختار دولایه، ۰/۱۸ الکترون ولت و برای تک‌لایه، ۰/۳۰ الکترون ولت است [۱۰۸]. ساختار فازهای بیسموتن در شکل ۳۶ آورده شده است.

غیرمستقیم آرسن می‌تواند توسط مقدار کوچکی کرنش به کاف انرژی مستقیم تبدیل شود [۱۱۴].



شکل ۳۶. (الف) تک‌لایه آرسن، (ب) ساختار اتمی آرسنیک خاکستری [۱۱۴]

مطالعاتی در خصوص آرسنیک انجام شده که نشان می‌دهد این ماده می‌تواند، با استفاده از روش‌هایی مثل نیروی مکانیکی و ایزومره‌شدن، به تک‌لایه آرسن تبدیل شود. آرسن کم‌لایه، با استفاده از اعمال امواج فراصوت به آرسنیک تحت اتمسفر نیتروژن در ان-متیل-۲-پیرولیدون^۱ (NMP)، سنتز شده است [۱۱۴].

۲-۵-۱-۳- آنتیمون

در شرایط عادی، سه فاز برای آنتیمون توده‌ای شناخته شده است: آنتیمون خاکستری، آنتیمون مشکی و آنتیمون منفجرشونده^۲. از بین آن‌ها، پایدارترین حالت، آنتیمون خاکستری است که ساختار آن، مشابه آرسنیک خاکستری است و ساختار لوز وجهی دارد و فاز آن، β است و همچنین، پایدارترین حالت آنتیمون تک‌لایه، حالت β است (شکل ۳۵) [۱۰۹].

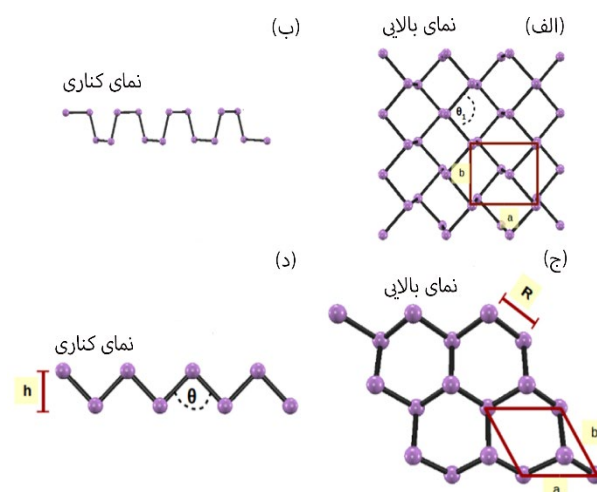
بنابر پیش‌بینی‌های پژوهش‌های نظری، آنتیمون‌ها در زمینه‌های اپتوالکترونیک، الکتروکاتالیست، ذخیره انرژی و درمان سرطان کاربرد دارند [۱۱۶]. باتری‌های یون سدیم، به‌علت هزینه کم، فراوانی و دوستدار محیط زیست بودن، برای ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این کاربرد، آنتیمون‌ها می‌توانند به‌عنوان آند، برای ذخیره سدیم استفاده

^۱ N-methyl-2-Pyrrolidone

^۲ Explosive

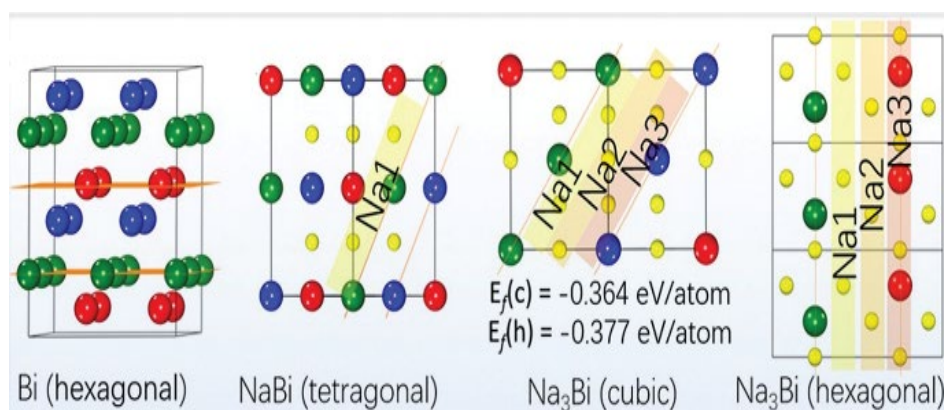
به‌علت سنگینی بیسموتن و عدد اتمی بالا، اثر جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال، در کاف انرژی تأثیر می‌گذارد و مقدار آن، بدون در نظر گرفتن اثر جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال، حدود 0.80 الکترون ولت است و با در نظر گرفتن این اثر، مقدار آن، 0.32 الکترون ولت است که روندی کاهشی را نشان می‌دهد [۱۱۸].

از کاربردهای بیسموتن می‌توان به ذخیره انرژی به‌ویژه در باتری‌ها اشاره کرد. یکی از این موارد، الکترودهای باتری‌های سدیمی هستند که اهمیت ویژه‌ای در این حیطه دارند. گنجایش بالا با قابلیت بارگیری بالای جرم، یکی از عوامل مهم در الکترودهای باتری است. یکی از مواد مورد توجه برای آند، بیسموتن با گنجایش حجمی نظری 3800 میلی‌آمپر ساعت بر سانتی‌مترمکعب و قابلیت آلیاژسازی دلخواه با سدیم است. یکی از چالش‌های اساسی، افزایش حجم ناشی از بارگذاری سدیم در ساختار است. بیسموتن، به‌دلیل فاصله مناسب بین لایه‌ها، قابلیت بیشتری برای جای‌دادن سدیم در ساختار دارد (شکل ۳۷) [۱۱۸].



شکل ۳۶. طرح‌واره ساختاری بیسموتن؛ (الف) حالت α بیسموتن از بالا، (ب) حالت α بیسموتن از کنار، (ج) حالت β بیسموتن از بالا، (د) حالت β بیسموتن از کنار [۱۰۸]

بیسموتن در بین عناصر گروه ۱۵، پایدارترین ماده دوبعدی در هوای آزاد است. این ادعا، با استفاده از طیف‌نگاری رامان از یک بیسموتن تازه سنتز شده و ثابت بودن پیک‌ها در مدت ۳۵ روز و عدم تغییر ناهمواری سطحی که به‌کمک آنالیز AFM مشخص شد، اثبات شده است [۱۱۸].



شکل ۳۷. طرح‌واره مراحل جای‌گیری سدیم در ساختار و تشکیل آلیاژ در باتری‌های سدیمی؛ گلوله‌های قرمز، سبز و آبی، نشانگر اتم‌های Bi در لایه‌های مختلف و گلوله‌های زرد، نشانگر یون‌های Na هستند [۱۱۸]

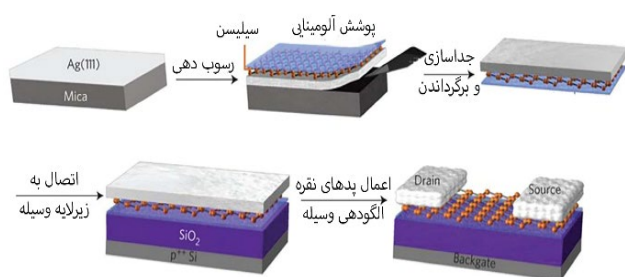
کاربری آن‌ها را برای استفاده در ادوات الکترونیکی، محدود و لایه‌برداری آن‌ها را با مشکل مواجه می‌کند [۱۰۸]. اتم‌های گروه ۱۴ در ساختارهای لانه‌زنوری، مانند گرافن، در صفحات وجود دارند. همان‌طور که در شکل ۳۸ نشان داده شده است، مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۴، برخلاف ساختار صفحه‌ای گرافن، سیلیسن و ژرمان و استانت، به‌واسطه هیبریداسیون متفاوت، ساختار هگزاگونال خمیده دارند.

۲-۵-۲- مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۴

مواد دوبعدی عناصر گروه ۱۴، به‌دلیل آرایش الکترونی یکسان با اتم کربن، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند [۱۱۹]. حالت دوبعدی آن‌ها شامل سیلیسن، ژرمان و استانت است. مسئله اصلی در این مواد، این است که در طبیعت، در حالت عادی به‌صورت لایه‌ای وجود ندارند و برای سنتز، به زیرلایه مناسب نیاز دارند. این وابستگی به زیرلایه مناسب،

تمرکز و رشد، روی $\text{Ag}(111)$ انجام شده است [۱۱۹ و ۱۲۳]. نقره و سیلیسیم، الکترون‌گاتیویته نزدیکی دارند که باعث می‌شود بار کمتری بین لایه سیلیسیم و لایه نقره جابه‌جا شود. همچنین، این دو، تمایل کمی به تشکیل آلیاژ دارند [۱۰۸].

کاف انرژی سیلیسن با ساختار موجی و خمیده، با استفاده از یک میدان الکتریکی خارجی، قابل تنظیم است که این ویژگی باعث شده تا استفاده از آن در ترانزیستورهای اثر میدانی مناسب باشد (شکل ۴۰) [۱۲۱ و ۱۲۴].



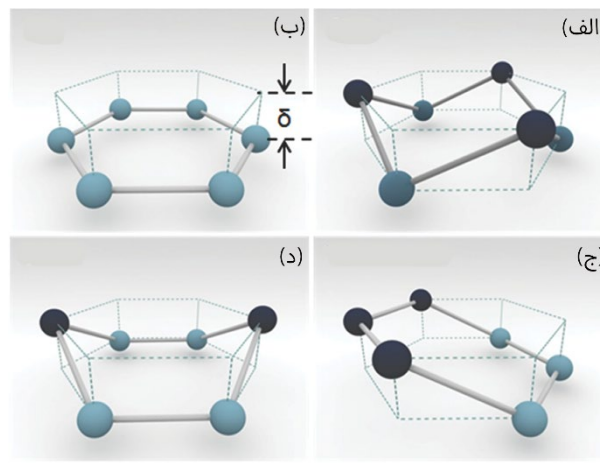
شکل ۴۰. طرح‌واره ساخت ترانزیستور اثر میدان بر پایه سیلیسن

[۱۲۴]

۲-۲-۵-۲- ژرمانن

ژرمانن، یک تک‌لایه موجی‌شکل و خمیده ژرمانیومی است که از لحاظ ساختاری شبیه سیلیسن است [۱۲۱]. آن‌ها در ساختار نواری خود دارای مخروط دیراک هستند و جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال بیشتری (23° میلی‌الکترون‌ولت) از سیلیسن و گرافن دارند [۱۰۸ و ۱۲۵]. تک‌لایه ژرمانن، دارای کاف انرژی مستقیم $1/59$ الکترون‌ولت است [۱۲۶] و به دلیل تحرک‌پذیری بالای حامل‌ها و توانایی ذخیره یون لیتیم، در مواردی مانند باتری، ترانزیستور و کاتالیز نوری کاربرد دارند [۱۲۱ و ۱۲۷]. طرح‌واره ساختاری و تصویر STM ژرمانن روی زمینه $\text{Ag}(111)$ در شکل ۴۱ نشان داده شده است. محاسبات اولیه نشان داده است که ژرمانن، از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک، می‌تواند روی $\text{Ag}(111)$ اتصال یابد. پراش الکترون‌های کم‌انرژی^۵ (LEED) از رشد ژرمانن روی $\text{Ag}(111)$ ساختار $9\sqrt{3} \times 9\sqrt{3} R30^\circ$ را نشان داده که مشابه الگوی تشکیل گرافن روی $\text{SiC}(0001)$ ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$) است. برای ایجاد این ماده، از خلأ و برای قراردادن یک لایه از اتم‌های ژرمانیوم روی بستری مانند $\text{Ag}(111)$ یا $\text{Au}(111)$ ، از

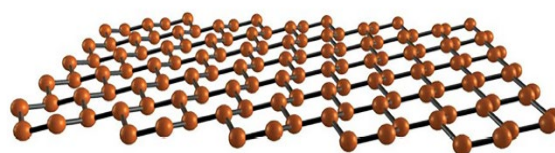
هیبریداسیون در گرافن، sp^2 و در مابقی عناصر، sp^3 است. بسته به این‌که خمیدگی در کدام نقطه رخ دهد، ساختار این عناصر، شامل سه حالت صندلی، قایق و موج‌شکن است [۱۰۸ و ۱۲۰].



شکل ۳۸. انواع ساختارهای هگزگونال خمیده: الف) صندلی^۱، ب) مسطح، ج) تخته شست‌وشو^۲ و د) قایقی^۳ [۱۰۸]

۲-۲-۵-۲- سیلیسن

سیلیسن، یک لایه خمیده سیلیسیمی با اعوجاج حدود 0.44° نانومتر نسبت به صفحه صاف است و بعضی از خواص آن، نظیر شبه‌فلز بودن بدون کاف انرژی و فرمیون دیراک^۴ بدون جرم، شبیه گرافن است، اما جفت‌شوندگی اسپین-اوربیتال قوی و کاف انرژی قابل‌تنظیم، آن را از گرافن متمایز می‌سازد [۱۲۱]. واکنش هیدروژنه‌شدن سیلیسن، بیشتر از گرافن، گرم‌تر است [۱۲۲]. شکل ۳۹، ساختار تک‌لایه سیلیسن را نشان می‌دهد.



شکل ۳۹. تک‌لایه سیلیسن که به‌صورت خمیده است [۱۲۱]

رشد سیلیسن، روی زیرلایه‌های مختلفی همچون MoS_2 ، ZrBr_2 و $\text{Au}(110)$ گزارش شده است، اما بیشترین

^۱ Chair

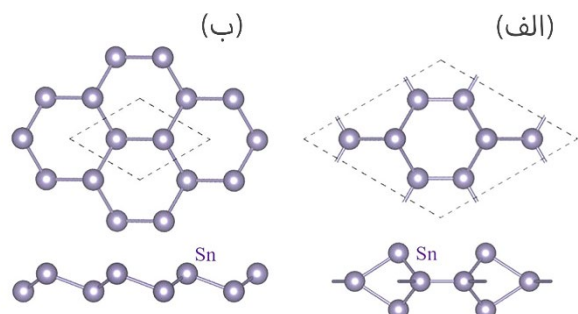
^۲ Washboard

^۳ Boat

^۴ Dirac Fermion

^۵ Low-Energy Electron Diffraction

حساس است [۱۳۲]. شکل ۴۳، ساختار استاتن را نشان می‌دهد. با افزودن اتم‌های اضافی قلع، ساختار دمبلی، شکل می‌گیرد [۱۳۳].



شکل ۴۳. (الف) ساختار دمبلی استاتن و (ب) ساختار استاتن با

خمیدگی و موج کم [۱۳۳]

پیش‌بینی شده است که قلع نیز، مانند سیلیسن، دارای فرمیون دیراک بدون جرم است و در سایر خواص الکترونیکی نیز با آن یکسان است [۱۳۳].

۲-۶- کربونیتريد گرافیتی

یک نیمه‌رسانای آلی متشکل از ساختار تک‌لایه با اتم‌های متناوب کربن و نیتروژن است که به علت شباهت‌های ساختاری و الکترونیکی با گرافن، اهمیت زیادی دارد. پیوند کووالانسی کربن-نیتروژن و برهم‌کنش واندروالسی لایه‌ها به پایداری ساختار آن منجر می‌شود. محاسبات اولیه نشان می‌دهد که کربونیتريد گرافیتی دارای هفت فاز است [۱۳۴].

(۱) $a\text{-C}_3\text{N}_4$ (کاف انرژی ۵/۵ الکترون ولت)؛

(۲) $b\text{-C}_3\text{N}_4$ (کاف انرژی ۴/۸۵ الکترون ولت)؛

(۳) C_3N_4 مکعبی (کاف انرژی ۴/۳ الکترون ولت)؛

(۴) C_3N_4 شبه‌مکعبی (کاف انرژی ۴/۱۳ الکترون ولت)؛

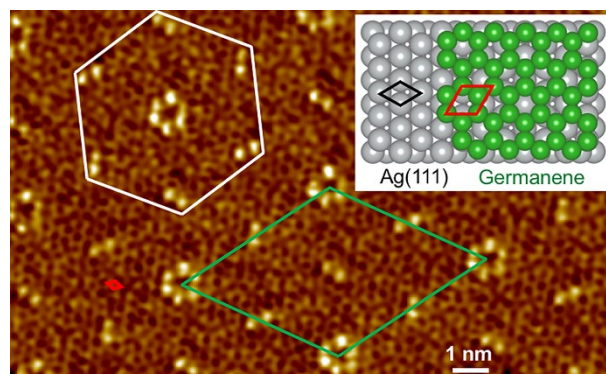
(۵) $h\text{-g}$ -تریازین^۱ (کاف انرژی ۲/۹۷ الکترون ولت)؛

(۶) $g\text{-t}$ تریازین^۲ (کاف انرژی ۰/۹۳ الکترون ولت) و

(۷) $gh\text{-}$ هپتازین^۳ (کاف انرژی ۲/۸۸ الکترون ولت).

شکل ۴۴، ساختار حلقه‌ای واحدهای اولیه تکنیک^۴،

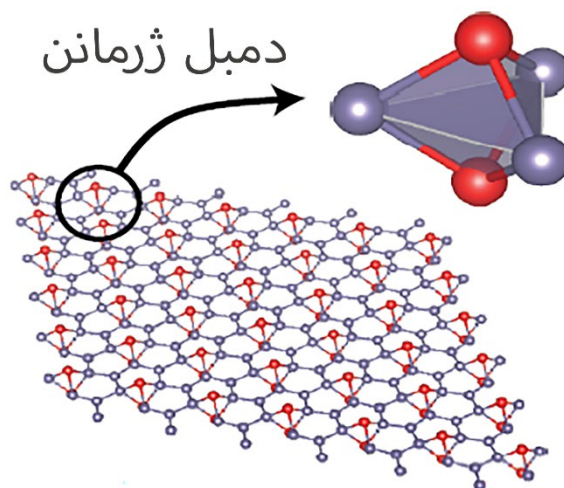
درجه حرارت بالا استفاده شده است [۱۳۰-۱۲۸].



شکل ۴۱. طرح‌واره ساختاری و تصویر STM ژرمانن روی زمینه

$\text{Ag}(111)$ [۱۲۸]

در پژوهش انجام‌شده توسط اونگون و همکاران [۱۳۱]، نشان داده شد که جذب ژرمانیوم اضافی روی ورقه ژرمانن، باعث تشکیل واحدهای دمبلی می‌شود که هرکدام، با دو اتم ژرمانیوم، خارج از صفحه (یکی در هر دو جهت صفحه) قرار دارند (شکل ۴۲). دمبل‌ها یکدیگر را جذب می‌کنند. نظم در تکرار ساختارهای دمبلی می‌تواند به فازهای پایدار اضافی ژرمانن با خواص الکترونیکی و مغناطیسی و کاف انرژی غیرمستقیم منجر شود.



شکل ۴۲. طرح‌واره ژرمانن با واحدهای دمبلی [۱۳۱]

۲-۵-۳- استاتن

استاتن، یک تک‌لایه موجی و خمیده از قلع است. اولین بار، در سال ۲۰۱۵، استاتن روی Be_2Te_3 رشد داده شد. استاتن به کرنش، عیوب، آلودگی و میدان الکتریکی بسیار

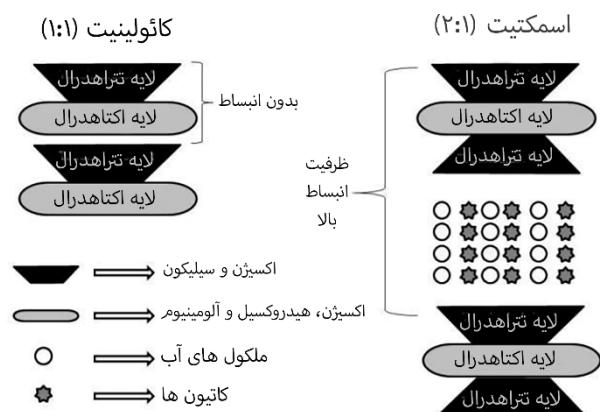
¹ G-h-Triazine

² G-Otriazine

³ Gh-Heptazine (or Gh-tri-s-Triazine)

⁴ Tectonic

۱۸۴۲، هیدروتالسیت^۱ با فرمول مولکولی $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ بود. مواد معدنی رسی، براساس لایه‌بندی ورقه‌های چهارضلعی و هشت‌ضلعی، طبقه‌بندی می‌شوند. در نوع ۱:۱ مواد معدنی رسی، هر لایه ورقه هشت‌ضلعی، با لایه‌ای از ورقه چهارضلعی مرتبط است و هر لایه، روی دیگری قرار دارد. در نوع ۲:۲ ترکیبات رسی، یک لایه تک‌صفحه‌ای هشت‌ضلعی بین دو لایه چهارضلعی قرار گرفته است (شکل ۴۵). در رس‌های نوع ۱:۱، لایه‌ها توسط نیروهای واندروالس و پیوند هیدروژنی ضعیف حفظ می‌شوند. یکی از مواد معدنی رسی مهم در خانواده رس‌های ۱:۱، کائولینیت است که یک رس خشتی با واکنش‌پذیری کم و بدون تورم است [۱ و ۱۴۰].

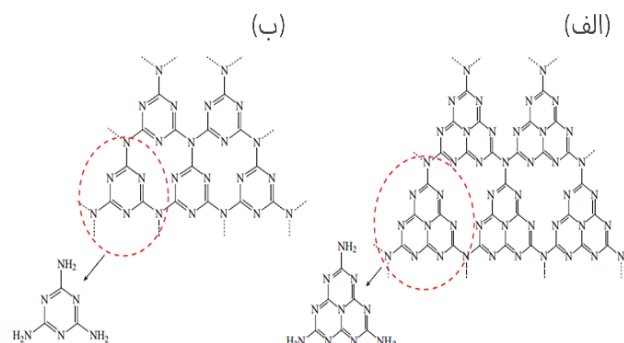


شکل ۴۵. طرح‌واره ساختاری رس‌های ۱:۱ و ۲:۱ [۱۴۱]

۲-۷-۱- رس سیلیکاتی؛ نانوماده زیست‌فعال در کاربردهای پزشکی

چند دهه است که رس‌های سیلیکاتی، به‌عنوان آنتی‌اسیدها و کرم‌های موضعی، به‌طور گسترده در پزشکی مدرن استفاده می‌شوند، اما کاربرد آن‌ها، به‌عنوان مواد زیست‌فعال، به‌تازگی آغاز شده است. نانوذرات رسی دوبعدی مورد استفاده در مهندسی زیست‌پزشکی، معمولاً سیلیکات‌های لایه‌ای هستند که قطر آن‌ها بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است و ضخامتی معادل ۱ نانومتر دارند. مفیدترین نانوذرات رسی برای کاربردهای پزشکی، نانوذرات با ساختار لایه‌ای متمایز است که روی سطح هر ذره، بار منفی دائمی و در امتداد لبه‌ها، بار مثبت

تریازین و هپتازین را برای تشکیل آلوتروپ‌های کربونیتريد گرافیتی نشان می‌دهد که اتم‌های نیتروژن تقریباً جایگزین اتم‌های کربن می‌شوند [۱۳۴ و ۱۳۵].



شکل ۴۴. ساختار کربونیتريد گرافیتی: (الف) هپتازین و (ب) تریازین [۱۳۶]

ویژگی‌ها: از جمله خواص این ماده می‌توان به کاف انرژی قابل تنظیم، پایداری حرارتی، پایداری در برابر اسید و توزیع نسبتاً آسان به‌علت دافعه بین لایه‌ها اشاره کرد [۱۳۴].

۲-۶-۱- کاربرد کربونیتريد گرافیتی

کاتالیزور: از نیمه‌رسانای کربونیتريد گرافیتی، به‌دلیل پایداری شیمیایی بالا، به‌صورت گسترده به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که کاتالیزور ویژه $Pd/g-C_3N_4$ ، نمونه‌ای از آن است [۱۳۷].

حسگر: کربونیتريد گرافیتی، خاصیت نورتابناکی مشابه مواد نیمه‌رسانا از خود نشان می‌دهد. این ماده، زمانی که در حلال، تحت تابش فرابنفش (UV) حل می‌شود، به‌علت کاف انرژی مستقیم (۲/۷ الکترون ولت) در محدوده ۴۵۰ نانومتر، نورتابناکی آبی منتشر می‌کند [۱۳۸]. نانولایه‌های کربونیتريد گرافیتی، در کنار خاصیت نورتابناکی، به یون‌های مس، به عنوان حسگر شیمیایی خاموش‌شونده، پاسخ قوی می‌دهند [۱۳۴ و ۱۳۹].

۲-۷- رس‌های دوبعدی

اولین ماده در خانواده رس‌های آنیونی طبیعی در سال

¹ Hydrotalcite

در آب افزایش می‌یابد [۱، ۱۴۴ و ۱۴۵].

۲-۷-۳- هیدروکسیدهای دولایه‌ای

هیدروکسیدهای دولایه‌ای (LDH) که به‌عنوان رس آنیونی نیز شناخته می‌شوند، در طبقه مواد رسی دوبعدی قرار می‌گیرند. هیدروکسیدهای دولایه‌ای دارای فرمول کلی $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 [A^{p-}_{x/p}]^{x+} \cdot mH_2O$ هستند که M^{2+} و M^{3+} ، به‌ترتیب، کاتیون‌های فلز دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی هستند. ساختار LDH، متشکل از لایه فلز دوظرفیتی Fe^{2+} ، Zn^{2+} ، Ca^{2+} و غیره است که گاهی کاتیون‌های فلز سه‌ظرفیتی Al^{3+} و Fe^{3+} جایگزین لایه فوق می‌شوند و ساختاری کاتیونی مانند ساختار بروسیت^۵ را ایجاد می‌کنند. بار مثبت روی لایه‌ها، توسط آنیون‌ها و مولکول‌های آب موجود در فضای بین لایه‌ها، متعادل می‌شود. ترکیبات LDH، به‌عنوان نانوکاتالیزور، مبدل یونی، پرکننده در کامپوزیت‌های پلیمری و جاذب، کاربرد گسترده‌ای دارند. مواد رسی دوبعدی، به‌دلیل سطح ویژه وسیع، فضای بین شبکه زیاد، حساسیت به pH و زیست‌سازگاری مناسب، به‌گزینه فوق‌العاده‌ای برای تحویل دارو یا انتقال ژن تبدیل شده‌اند. درواقع، ترکیبات LDH می‌توانند مانند انتقال‌دهنده‌های مواد معدنی بالقوه برای دی.ان.ای، ژن‌ها و سایر زیست‌مولکول‌های آنیونی با مزیت اضافی حلالیت در محیط اسیدی عمل کنند [۱].

۲-۷-۳-۱- کاربردهای ترکیبات LDH

مهندسی زیست‌پزشکی: در مقایسه با رس‌های سیلیکاتی، نانوذرات LDH، چگالی بار لایه‌ای بالاتری دارند و برای تک‌لایه‌کردن نانولایه‌ها، به اصلاح‌کننده‌های شیمیایی یا ترکیبات بین‌لایه‌ای بیشتری نیاز است. ترکیبات LDH، به‌دلیل مشکلات روش‌های لایه‌برداری، کمتر از رس‌ها گسترش یافته‌اند. چگالی بار بیشتر، به اتصال قوی‌تر نانوذرات LDH به قسمت‌های غیریونی می‌انجامد. نانوذرات LDH، به‌علت سمیت کم و توانایی برقراری پیوند غیرکوالانسی غیریونی با مولکول‌های دارویی و مواد ژنتیکی، در کاربرد دارورسانی بررسی شده و توجه زیادی را جلب کرده‌اند.

ایجاد می‌شود که به این نانوذرات، ظرفیت بارگذاری بالای دارویی، پایداری آبی و ویژگی‌های رقیق‌شوندگی برشی می‌دهد و همین‌طور واکنش‌پذیری بین نانومواد سلولی را افزایش می‌دهد. در میان سیلیکات‌های موجود در این ساختار، لاپونیت^۱، گسترده‌ترین گروه موادی است که برای کاربردهای زیست‌پزشکی بررسی شده‌اند [۸۲]. بررسی نظام‌مندی دربارهٔ زیست‌سازگاری نانوذرات رسی انجام نشده است، اما در مقایسه با سایر نانومواد دوبعدی بیشتر شناخته شده‌اند. در آزمایش‌های انجام‌شده در داخل بافت زنده و خارج آن^۲، یکی از رس‌ها، به‌عنوان مثال، رس اسمکتیتی^۳ (لاپونیت)، سمیت سلولی و زیست‌سازگاری مطلوبی را نشان داده و در داخل بدن، تخریب نانوذرات اسمکتیتی مشاهده شده است. تجزیه نانوذرات رس، در بین نانومواد دوبعدی نیز تقریباً بی‌نظیر است. نانوذرات سیلیکاتی، نه‌تنها از نظر سمیت، با سلول‌های انسانی سازگاری کوتاه‌مدت دارند، بلکه مشخص شده که چسبندگی سلول و بقا روی سطوح هیدروژل^۴ را هم افزایش می‌دهند [۸۲]. نانوبتونیت، به‌عنوان یکی از ارزان‌ترین و مشهورترین نانورس‌ها، در تولید انواع نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر نانورس‌ها، بیشترین توجه را به خود جلب کرده است که در کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف تا کاربردهای پزشکی قابل استفاده است [۱۴۲ و ۱۴۳].

۲-۷-۲- لاپونیت

لاپونیت، گروه مواد معدنی رسی از نوع ۱:۲ است و شامل لایه‌های هشت‌ضلعی اتم منیزیم است که این لایه‌ها، بین لایه‌های چهارضلعی اتم‌های سیلیکون مرتبط با اتم‌های سدیم، قرار گرفته‌اند. لاپونیت، مواد رسی دوبعدی به‌شکل دیسک با فرمول تجربی $Na^{+0.7} [(Si_8-Mg_{5.5}Li_{0.3}) O_{20} (OH)_4]$ است. لاپونیت معمولاً دارای اندازه ذرات ۲۵ تا ۳۰ نانومتر و ضخامت ۱ نانومتر است که سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی خوبی فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها باعث شده از آن‌ها در انتقال دارو و مبادله یون استفاده شود. برخلاف کائولینیت، به‌دلیل آب‌پوشی کاتیون‌های موجود در لایه‌ها، حجم لاپونیت

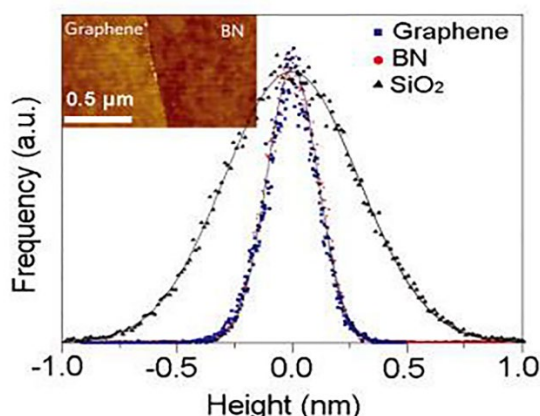
^۱ Laponite

^۲ In vitro & In vivo

^۳ Smectite Clay

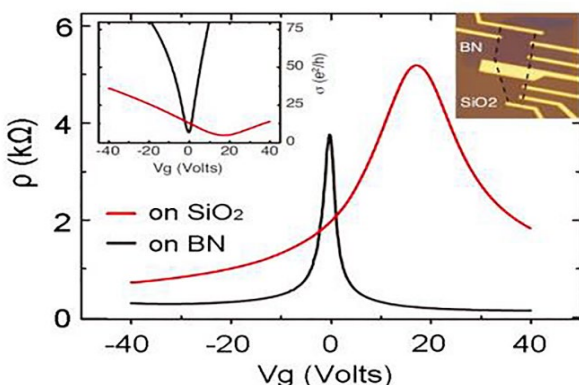
^۴ Hydrogel

عارضه‌نگاری^۱ TMDCs/h-BN و Gr/h-BN، صافی سطح نیتريد بور هگزاگونال بسیار بیشتر از SiO₂ است. همچنین، زبری گرافن روی h-BN از h-BN ایزوله قابل تشخیص نیست و زبری آن حدود سه برابر کمتر از SiO₂ است [۱۴۶، ۱۴۹ و ۱۵۰].



شکل ۴۷. بافت‌نگاشت^۲ توزیع ارتفاع که توسط AFM اندازه‌گیری شده است [۱۴۶]

شکل ۴۸، نشانگر مقاومت الکتریکی تک‌لایه گرافن روی دو نمونه h-BN و SiO₂ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقاومت الکتریکی گرافن روی BN، کمتر از SiO₂ است. همچنین، ثابت شده که ترانزیستورهای اثر میدانی Gr/h-BN، عملکرد بالا با تحرک الکتریکی ۶۰۰۰ سانتی‌مترمربع بر ولت ثانیه را از خود نشان داده‌اند که سه برابر بیشتر از SiO₂ است [۱۴۶].

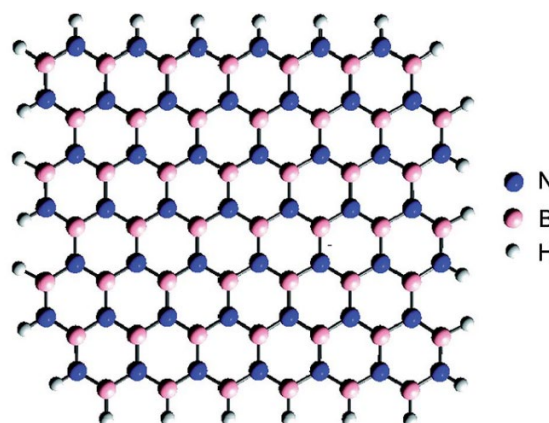


شکل ۴۸. مقاومت اندازه‌گیری‌شده پوشش تک‌لایه گرافن بر زیرلایه‌های h-BN و SiO₂ نشان داده شده است. سمت راست، تصویر نوری نمونه است [۱۴۶]

نانوکامپوزیت‌های LDH، در مقایسه با داربست‌های پلیمری، خواص مکانیکی و حرارتی بهتری دارند. اضافه کردن نانوذرات LDH به لایه پلیمری منجر به افزایش سختی مکانیکی می‌شود. ترکیبات LDH، زیست‌سازگاری عالی، چگالی بار زیاد و توانایی تبادل یونی دارند و امکان کنترل رهایش دارو در مقادیر مختلف pH دارند و همین‌طور جذب سلولی بالایی دارند. این ویژگی‌ها موجب شده است که ترکیبات LDH برای دارورسانی گزینه مناسبی باشند. از دیگر مزایای نانولایه‌های LDH در دارورسانی، امکان استفاده برای انواع سلول‌های خاص (مانند بافت سرطانی) و محبوس شدن آن‌ها در سلول است. این مواد، توانایی ممانعت از آزاد شدن زودهنگام دارو را دارند که این ویژگی برای داروهای سمی، اهمیت فراوانی دارد [۸۲].

۸-۲- نیتريد بور هگزاگونال

این ماده نیز مانند گرافن دارای ساختاری متشکل از اتم‌های بور و نیتروژن است که در یک شبکه لانه‌زنبوری آرایش یافته‌اند. طرح‌واره ساختاری نیتريد بور هگزاگونال در شکل ۴۶ نشان داده شده است. نیتريد بور هگزاگونال، عایقی ویژه با کاف انرژی بزرگ (۵/۷ الکترون ولت)، پایداری دی‌الکتریک پایین، هدایت حرارتی بالا و استحکام مکانیکی عالی است [۱۴۶ و ۱۴۷].



شکل ۴۶. طرح‌واره ساختاری نیتريد بور هگزاگونال [۱۴۸]

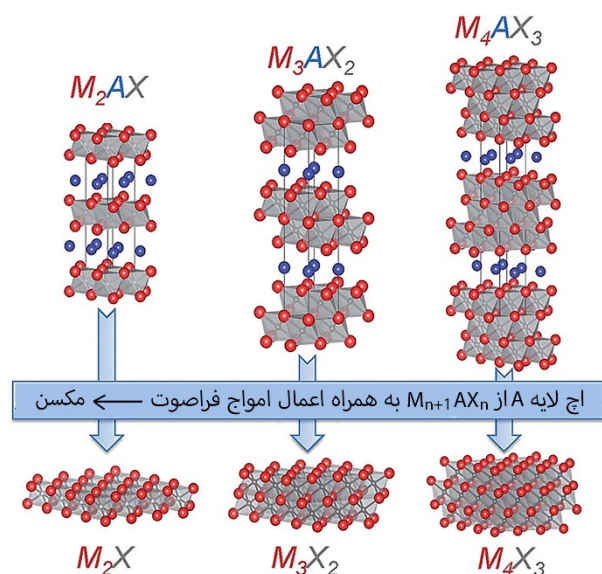
کاربرد نیتريد بور هگزاگونال به‌عنوان زیرلایه یا

دی‌الکتریک: مزیت h-BN، به‌عنوان بستر و زمینه، در مقایسه با SiO₂، عدم تحرک شیمیایی و صافی سطح بدون پیوندهای آزاد و تله‌های بار الکتریکی است. مطابق شکل ۴۷، در بررسی

^۱ Topography

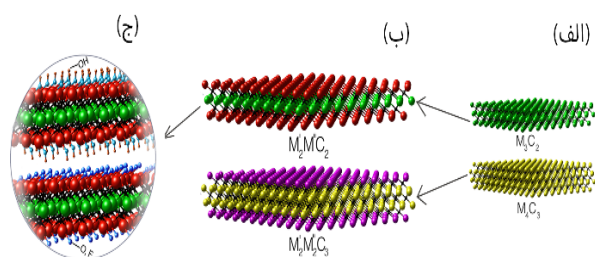
^۲ Histogram

از دو فلز واسطه است. مکسن در این خانواده جدید دارای فرمول عمومی $M_2M''M'$ هستند که M' و M'' ، فلزات واسطه متفاوتی هستند. شکل ۵۰، ساختار مکسن و مکسن با دو فلز واسطه را نشان می‌دهد. کاربردهای سنتز شده با دو فلز واسطه عبارت‌اند از Mo_2TiC_2 ، $Mo_2Ti_2C_3$ و Cr_2TiC_2 . در این مکسن‌های خاص، اتم‌های Mo یا Cr، در لبه‌های بیرونی مکسن قرار دارند و این اتم‌ها، خواص الکتروشیمیایی مکسن را کنترل می‌کنند [۱۵۵].



شکل ۴۹. طرح‌واره ساختاری مکس‌فازها با فرمول عمومی

$M_{n+1}AX_n$ و مکسین‌ها یا فرمول عمومی $M_{n+1}X_n$ [۱۵۴]



شکل ۵۰. الف) طرحواره ساختاری مکسن، ب) ساختار مکسن با

دو فلز واسطه، ج) هر مکسن می تواند دست کم سه گروه منتهی به

سطح مختلف (OH، O و F) داشته باشد [۱۵۵]

رس مکسن: اگر سطح لایه مکسن $M_{n+1}X_n$ پس از

خروج Al، به O، OH و F منتهی شود، فرمول ممکن به صورت $M_{n+1}X_nT_x$ تعریف می‌شود که T، بیانگر O، OH و F است. برای موارد $Ti_3C_2T_x$ و Ti_2CT_x ، حاکامی کردن با

کاربرد زیست‌پزشکی نیتريد بور هگزاگونال: به علت

حلالیت کم، کاربرد آن در دارورسانی (مانند گرافن)، محدود است. ساختاری از h-BN که نقاط کوانتومی گرافن^۱ (GQD) در آن گنجانده شده، فلئورسانس سبز، حلالیت بیشتر، پایداری و سمیت کمتری را روی سلول‌های HeLa نشان داده‌اند. اثر نفوذ سلولی و فلئورسانس قوی موجب شده است که از آن به‌عنوان حسگر زیستی استفاده شود. علاوه بر آن، کاربرد h-BN که نقاط کوانتومی گرافن در آن گنجانده شده، به‌عنوان نانولوله فلئورسنت سبز در تصویربرداری سلولی، ثابت شده است [۱، ۱۵۱ و ۱۵۲]. همچنین، نقاط کوانتومی نیتريد بور، در موارد مختلفی مانند عکس‌برداری و حسگرهای زیستی، به‌کار می‌روند که در بسیاری از روش‌ها، از طریق دوبعدی‌سازی و سپس کاهش ابعاد به‌دست می‌آیند. برای مثال، در گزارشی، از نقاط کوانتومی نیتريد بور دوبعدی که توسط لایه‌برداری مکانیکی-شیمیایی سنتز شده بودند، برای ساخت حسگر ویتامین C استفاده شد [۱۵۳].

۲-۹- مکسین

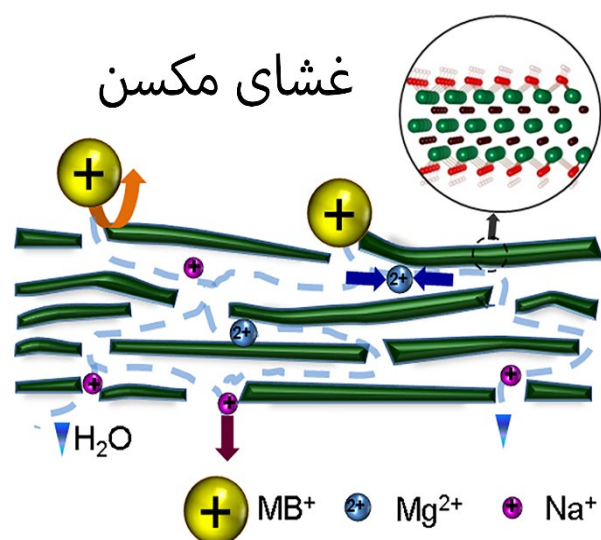
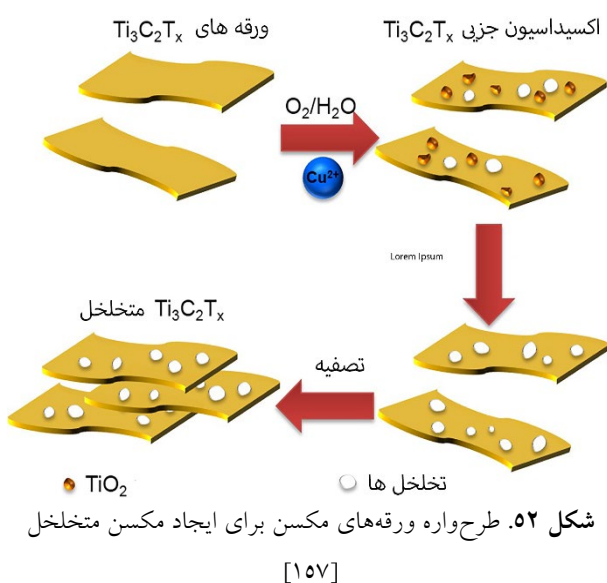
مکسن، گروه جدیدی از کاربیدها یا نیتريد های فلز واسطه دوبيعی هستند که با حذف فلز انتخابی عنصر A از یک مکسن فاز به وسیله فرایند حکاکي کردن، تولید می شوند. فرمول عمومی مکسن فازها، $M_{n+1}AX_n$ است که M، فلز واسطه، A، عنصری از گروه ۱۳ یا ۱۴ جدول تناوبی، X، کربن یا نیتروژن و n، برابر با یک، دو یا سه است. طرح واره ساختاری مکسن فازها در شکل ۴۹ نشان داده شده است. مکسن فازها دارای ساختار هگزاگونال لایه ای هستند، به طوری که لایه های M تقریباً فشرده هستند و اتم های X، محل های هشت وجهی را پر می کنند. بنابراین، عنصر A، بین لایه های $M_{n+1}X_n$ قرار می گیرد که به صورت فازی به عنصر M متصل می شود. مکسن ها در محلول آبی، به دلیل سطوح منتهی شده به هیدروکسیل یا اکسیژن، آب دوست هستند [۱۵۴].

۲-۹-۱- مکسن یا دو فلز واسطه

مکسن یا دو فلز واسطه، کاریید مکسن سنتز شده متشکل

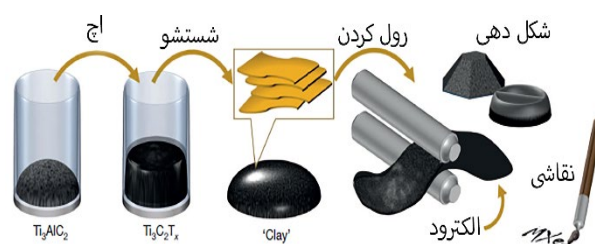
¹ Graphene Quantum Dot

میکرون، جریان آب، شتاب بالایی (تقریباً ۳۸ لیتر بر (بار ساعت مترمربع)) دارد و غربالگری نمک‌ها، وابسته به هر دو شعاع آب‌پوشی و بار یون‌هاست. در شکل ۵۳، طرح‌واره نفوذ کاتیون‌های مختلف از غشای مکسن نشان داده شده است. کاتیون بزرگ‌تر، از فاصله بین‌لایه‌ای مکسن، از طریق غشاهای Ti_3C_2 نفوذ نمی‌کند. ثابت شده است که کاتیون‌ها، با بار بیشتر و شعاع آب‌پوشی کوچک‌تر از فاصله بین‌لایه‌ای مکسن، در مقایسه با کاتیون‌های تک‌ظرفیتی، نفوذ کندتری دارند [۱۵۸].



باتری یون سدیم: مکسن‌ها برای ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی بر پایه سدیم نیز عملکرد امیدوارکننده‌ای را نشان داده‌اند. Na^+ باید به سرعت روی سطوح مکسن نفوذ کند که در

هیدروفلوریک اسید غلیظ، موجب بازشدن ساختار لایه‌ای (که برای سایر ترکیبات مکسن رایج است) می‌شود. مواد برای پراکنده‌سازی در تعلیق^۱، باید با پیش‌سازنده‌هایی از قبیل دی‌متیل سولفواکسید گنجانده شوند. با این حال، هنگامی که حکاکی کردن با هیدروکلریک اسید و لیتیوم فلوراید، به عنوان منبع فلوراید، انجام می‌شود، ساختار با فاصله بین لایه‌های بزرگ‌تر، احتمالاً به دلیل مقادیر آب بینابینی، فشرده‌تر می‌شود. هنگام هیدراته شدن، رس مکسن قابل انعطاف است و می‌تواند به شکل موردنظر قالب‌گیری شود (شکل ۵۱) و پس از خشک‌شدن، سخت شود. با این حال، برخلاف بسیاری از رس‌ها، مکسن، هنگام خشک شدن، هدایت الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهد و همین‌طور دارای طبیعت آب‌دوستی است، به گونه‌ای که ورقه‌های دوبعدی تک‌لایه در آب بدون عامل سطح‌فعال^۲، پراکنده می‌شوند [۱۵۶].



شکل ۵۱. مکس فاز حکاکی شده در محلول اسید و نمک فلورید، محصول حاصل پس از شست‌وشو، مانند رس رفتار می‌کند و انعطاف‌پذیر و شکل‌پذیر است یا می‌تواند روی زمینه‌ای کشیده شود و به صورت پوشش رسانا باشد [۱۵۶]

مکسن‌های متخلخل: مکسن‌های متخلخل (Ti_3C_2 ، V_2C ، Nb_2C)، از طریق حکاکی کردن شیمیایی در دمای اتاق تولید می‌شوند (شکل ۵۲). Ti_3C_2 متخلخل دارای سطح ویژه بزرگ‌تر و ساختار بازتر است و می‌تواند به عنوان فیلم انعطاف‌پذیر، با افزودن نانولوله‌های کربنی (CNT) یا بدون آن فیلتر شود. ساخت فیلم‌های $P-Ti_3C_2/CNT$ توانایی ذخیره‌سازی یون‌های لیتیوم را بهبود می‌بخشد [۱۵۷].

۲-۹-۲- کاربرد مکسن

تصفیه آب: در غشای مکسن Ti_3C_2 با ضخامت یک

^۱ Suspension

^۲ Surfactants

۲-۱۰- فلزات و آلیاژهای دوبعدی

اتم‌های فلزی تمایل فراوانی به تشکیل ساختار سه‌بعدی بسته دارند. بنابراین، تهیه ساختار دوبعدی بسیار نازک و پایدار از آن‌ها دشوار خواهد بود. اخیراً آماده‌سازی نانوصفحه‌های Pd، Rh و Ru با ضخامت فلزی، به ترتیب، ۱/۸، ۱/۳ و ۱/۵ نانومتر گزارش شده است [۱۶۱].

همچنین، در مطالعه‌ای، سیستمی دوبعدی از تک‌لایه Pb-Sn، روی Rh(111) مشاهده شد و برآورد شد زمینه مناسبی برای برهم‌کنش اتمی سرب و قلع باشد [۱۶۲].

در پژوهشی، رشد تک‌لایه پلاتین روی گرافیت بررسی شد. این حالت، تأثیر گسترده‌ای بر علم و فناوری سطوح و خواص مرزی خواهد گذاشت. برای نمونه، کاهش پراکندگی الکترون/فونون و افزایش سطح می‌تواند تا حدی به صورت نظری بررسی شوند. همچنین، گرافن، در مقابل انتقال اکثر اتم‌ها و مولکول‌های استاندارد کوچک، به صورت تجربی غیرقابل نفوذ است. به این معنا که مرز گرافن-فلز هم‌بافته می‌تواند ماده امیدبخشی در مقاومت به خوردگی باشد. اگر فلز بتواند روی گرافن، به صورت لایه‌های نازک اتمی، رسوب کند، می‌تواند به عنوان کاتالیزور به کار رود. ثابت شده است که سنتز لایه‌به‌لایه پلاتین چندلایه/گرافن/طلا امکان‌پذیر است و در این شرایط، تنش فشاری قابل اندازه‌گیری، از گرافن به پلاتین منتقل می‌شود و با توجه به ساختار الکترونیکی هیبریدی، امکان انتقال بار از طلا به سطح پلاتین، از طریق گرافن، وجود دارد. گرافن، در این شرایط، دو وظیفه را ایفا می‌کند؛ هم می‌تواند زمینه‌ای برای رشد فلز باشد و هم محافظی در برابر ازدست‌رفتن کاتالیزور. این ماده، در حالت اول، تعداد اتم‌های سطحی‌شده را افزایش می‌دهد و در حالت دوم، از فعالیت کاتالیزوری، مانند واکنش احیای کاتالیزوری، جلوگیری می‌کند [۱۶۳].

همان‌طور که گفته شد، کشف گرافن (اولین ماده دوبعدی)، به علت خواص غیرمعمول، زمینه‌ساز دستیابی به سایر مواد دوبعدی با ظرفیت‌های ویژگی و کاربردی مشابه گرافن شد. در آینده، با انجام پژوهش‌های بیشتر، نه تنها مواد دوبعدی دیگری شناسایی خواهد شد، بلکه تنوع بسیار زیادی از این مواد، با مشخصه‌های مختلف، با استفاده از شبیه‌سازی‌های گسترده، علم داده‌ها و یادگیری ماشین،

این صورت، برای شارژ/تخلیه سریع مناسب است. دو لایه Na^+ می‌تواند بین لایه‌های مکسن قرار گیرد. به عنوان مثال، برای یک نمونه معمول، مکسن Ti_2CT_x چندلایه، به عنوان ماده الکتروود منفی، ظرفیت ۱۷۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و توانایی مناسب برای ذخیره‌سازی یون الکتروشیمیایی سدیم را نشان داده است. می‌توان با تغییر فلز واسطه و گروه‌های عملکردی سطح، پتانسیل قرارگیری یون‌های سدیم مکسن‌ها را تنظیم کرد. مکسن V_2CT_x ، به عنوان الکتروود مثبت، با موفقیت برای ذخیره‌سازی یون سدیم استفاده شده است. گزارش شده است که الکتروودهای ورقه‌ای بر پایه مکسن متخلخل نیز دارای ظرفیت‌های حجمی بالا و عملکرد چرخه‌ای ثابت هستند که این امر نشان می‌دهد مکسن‌ها، برای ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی بر پایه سدیم، در مواردی که اندازه اهمیت دارد، مناسب هستند [۱۵۹].

حسگر: عملکرد شیمیایی سطوح مکسن، به وسیله

گروه‌های روی آن، مانند O، F و OH انجام می‌شود و از این طریق می‌توان به کاربردهای شیمیایی مکسن، از جمله حسگر، دست یافت. حسگرهای مبتنی بر مکسن، به عنوان طرحی پیشرفته و مفید برای تشخیص در زمینه‌های بهداشت، محیط زیست و دارو در نظر گرفته شده‌اند. به منظور تشخیص مولکول‌های زیستی، الکتروودهای اصلاح‌شده با مکسن، مبدل مؤثری برای بی‌حرکت‌سازی دریافت‌کننده‌های زیست‌پزشکی (مانند آنزیم‌ها) روی سطح آن هستند. برای مثال، نانوکامپوزیت نانوذرات طلا-مکسن ((Au-NP)-MXene)، سطحی مناسب برای بی‌حرکتی گلوکز اکسیداز^۱ (GOx) است. مکسن‌ها در کاربرد زیست‌محیطی نیز، به دلیل تشخیص آلودگی‌ها، مواد امیدوارکننده‌ای هستند. برای مثال، زیست‌حسگر Ti_3C_2 -تیروزیناز^۲، می‌تواند برای تشخیص فنل^۳ استفاده شود. مکسن‌ها، در تشخیص گازهای سمی نیز مفیدند و می‌توانند مانند حسگر گازی عمل کنند. مکسن می‌تواند استون $(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)$ و آمونیا (NH_3) را تشخیص دهد که به ترتیب، در تشخیص بیماری‌هایی مانند دیابت و زخم معده مؤثرند [۱۶۰].

^۱ Glucose Oxidase

^۲ Ti_3C_2 -Tyrosinase

^۳ Phenol

6. Goenka, S., Sant, V., Sant, S., "Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering", *Journal of Controlled Release*, Vol. 173, (2014), 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.10.017>
7. Vargas-Bernal, R., "Electrical properties of two-dimensional materials used in gas sensors", *Sensors (Switzerland)*, Vol. 19, No. 6, (2019). <https://doi.org/10.3390/s19061295>
8. Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., Hossain, S. S., "Synthesis of graphene", *International Nano Letters*, Vol. 6, No. 2, (2016), 65-83. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>
9. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, Vol. 321, No. 5887, (2008), 385. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
10. Geim, A. K., "Graphene: Status and prospects", *Science*, Vol. 324, No. 5934, (2009), 1530. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
11. Daneshmand, S. H., Zakeri, M., Shojaei, T., Mohammadbeigy, A., Nazari, A., "The effect of graphene percent on mechanical properties of Cu/graphene nanocomposites", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 3, No. 1, (2014), 37-43. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2635.70250>
12. Novoselov, K. S., Fal'k, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., "A roadmap for graphene", *Nature*, Vol. 490, No. 7419, (2012), 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
13. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, No. 1, (2009), 109-162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
14. Ghosh, S., Bao, W., Nika, D. L., Subrina, S., Pokatilov, E. P., Lau, C. N., Balandin, A. A., "Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene", *Nature Materials*, Vol. 9, No. 7, (2010), 555-558. <https://doi.org/10.1038/NMAT2753>
15. Lee, W., Kihm, K. D., Ko, S. H., "Thermal conductivity reduction of multilayer graphene with fine grain sizes", *JMST Advances*, Vol. 1, No. 1-2, (2019), 191-195. <https://doi.org/10.1007/s42791-019-0008-y>
16. Tang, K., Zhu, F., Li, Y., Duan, K., Liu, S., Chen, Y., "Effect of defects on thermal conductivity of graphene", *Proceedings of 15th International Conference on Electronic Packaging Technology*, Chengdu, China, IEEE, (2014), 592-595. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2014.6922725>
17. Ghanbari, H., Sarraf-Mamoori, R., Sabaghzadeh, J., Malekfar, R., "Semiconducting coating based on laser-synthesized graphene nanosheets", *Iranian Journal of Ceramic Science & Technology*, Vol. 2, No. 2, (2013), 85-96. (In Farsi). <http://ijcse.ir/article-1-121-fa.html>
18. Balandin, A. A., "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nature Materials*, Vol. 10, No. 8, (2011), 569-581. <https://doi.org/10.1038/nmat3064>
19. Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., McEuen, P. L., "Impermeable atomic membranes from graphene sheets", *Nano Letters*, Vol. 8, No. 8, (2008), 2458-2462. <https://doi.org/10.1021/nl801457b>
20. Jalili, M., Ghanbari, H., Moemen Bellah, S., Malekfar, R., "High-quality liquid phase-pulsed laser ablation graphene synthesis by flexible graphite exfoliation", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 35, No. 3, (2019), 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.048>
21. Ghanbari, H., Sarraf-Mamoori, R., Sabbagh Zadeh, J., Chehrghani, A., Malekfar, R., "Nonlinear optical absorption of carbon nanostructures synthesized by laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite in organic solvents", *International Journal of Optics and Photonics (IJOP)*, Vol. 7, No. 2, (2013), 113-124. <http://ijop.ir/article-1-161-en.html>
22. Ghanbari, H., "LP-PLA of graphite for the graphene nanosheets synthesis in different solvents and by diverse lasers", *Proceedings of 5th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, Tehran, Iran, (2014).
23. Ghanbari, H., Shafikhani, M. A., Daryalaal, M., "Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects

پیش‌بینی، طراحی و بر حسب کاربرد، سنتز و در زمینه‌های مختلف، به‌صورت گزینشی به‌کارگرفته خواهد شد. این مواد در زمینه مواد دوبعدی اولیه نیز تولید و در صنایع مختلف، استفاده خواهند شد. تنوع ساختار و مشخصه‌های این مواد و پتانسیل‌های صنعتی آن‌ها موجب افزایش انگیزه پژوهشگران برای کار در این حوزه شده است و پیش‌بینی می‌شود تعداد پژوهش‌های انجام‌شده در خصوص این مواد افزایش یابد و خواص و کاربردهای بیشتری از آن‌ها معرفی شود و در آینده، به‌صورت تجاری، تولید و جایگزین بسیاری از مواد مورد استفاده فعلی شوند.

۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله، تلاش شده است مواد دوبعدی، با رویکرد مهندسان مواد، به‌طور کامل دسته‌بندی شوند. سطح ویژه بالای این مواد و تنظیم ویژگی‌های بسیاری از آن‌ها با استفاده از مولکول‌ها و گروه‌های مهمان، باعث شده است که مواد دوبعدی، پتانسیل کاربری گسترده‌ای بیابند. با توجه به کاربرد و ویژگی مدنظر می‌توان مواد دوبعدی جدیدی را در آینده به این فهرست اضافه کرد که در حوزه‌های مختلف به‌کار روند.

۴- سپاسگزاری

از همکاری سرکار خانم مهندس ریحانه گودرزی در بازبینی و ویرایش متن بسیار سپاسگزاریم.

مراجع

1. Jayakumar, A., Surendranath, A., Pv, M., "2D materials for next generation healthcare applications", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 551, No. 1-2, (2018), 309-321. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.09.041>
2. Mohamadnezhad, M., "Ultrathin two-dimensional nanomaterial introduction and application", *Donyaye Nano*, Vol. 15, No. 54, (2019), 70-80. (In Farsi). http://donyayenano.ir/article_46116.html
3. Kim, F., Cote, L., Huang, J., "Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly", *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 22, (2010), 1954-1958. <https://doi.org/10.1002/adma.200903932>
4. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric field in atomically thin carbon films", *Science*, Vol. 306, No. 5696, (2004), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
5. Huo, C., Huo, C., Yan, Z., Song, X., Zeng, H., "2D materials via liquid exfoliation: A review on fabrication and applications", *Science Bulletin*, Vol. 60, No. 23, (2015), 1994-2008. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0936-302896>

- submicrorods for non-enzymatic electrochemical biosensing: Application to amperometric glucose detection", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167, No. 8, (2020), 087513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab91c5>
41. Vanzo, D., Bratko, D., Luzar, A., "Wettability of pristine and alkyl-functionalized graphane", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, No. 3, (2012), 034707. <https://doi.org/10.1063/1.4732520>
 42. Inagaki, M., Kang, F., "Graphene derivatives: Graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, No. 33, (2014), 13193-13206. <https://doi.org/10.1039/C4TA01183J>
 43. Son, J., Lee, S., Kim, S. J., Park, B. C., Lee, H. -K., Kim, S., Kim, J. H., Hong, B. H., Hong, J., "Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor", *Nature Communications*, Vol. 7, No. 1, (2016), 13261. <https://doi.org/10.1038/ncomms13261>
 44. Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., Blake, P., Schedin, F., Mayorov, A. S., Yuan, S., Katsnelson, M. I., Cheng, H. -M., Strupinski, W., Bulusheva, L. G., Okotrub, A. V., Grigorieva, I. V., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Geim, A. K., "Fluorographene: A two-dimensional counterpart of teflon", *Small*, Vol. 6, No. 24, (2010), 2877-2884. <https://doi.org/10.1002/smll.201001555>
 45. Hong, X., Cheng, S. H., Herding, C., Zhu, J., "Colossal negative magnetoresistance in dilute fluorinated graphene", *Physical Review B*, Vol. 83, No. 8, (2011), 085410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085410>
 46. Chang, H., Cheng, J., Liu, X., Gao, J., Li, M., Li, J., Tao, X., Ding, F., Zheng, Z., "Facile synthesis of wide-bandgap fluorinated graphene semiconductors", *Chemistry – A European Journal*, Vol. 17, No. 32, (2011), 8896-8903. <https://doi.org/10.1002/chem.201100699>
 47. Paupitz, R., Autreto, P. A. S., Legoas, S. B., Srinivasan, S. G., van Duin, A. C. T., Galvão, D. S., "Graphene to fluorographene and fluorographane: A theoretical study", *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 3, (2012), 035706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/3/035706>
 48. Chronopoulos, D. D., Bakandritsos, A., Pykal, M., Zbořil, R., Otyepka, M., "Chemistry, properties, and applications of fluorographene", *Applied Materials Today*, Vol. 9, (2017), 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.004>
 49. Jia, Z., Li, Y., Zuo, Z., Liu, H., Huang, C., Li, Y., "Synthesis and properties of 2D carbon-graphdiyne", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 50, No. 10, (2017), 2470-2478. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00205>
 50. Li, J., Gao, X., Zhu, L., Ghazzal, M. N., Zhang, J., Tung, C. H., Wu, L. Z., "Graphdiyne for crucial gas involved catalytic reactions in energy conversion applications", *Energy & Environmental Science*, Vol. 13, No. 5, (2020), 1326-1346. <https://doi.org/10.1039/C9EE03558C>
 51. Li, G., Li, Y., Liu, H., Guo, Y., Li, Y., Zhu, D., "Architecture of graphdiyne nanoscale films", *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 19, (2010), 3256-3258. <https://doi.org/10.1039/B922733D>
 52. Qian, X., Liu, H., Huang, C., Chen, S., Zhang, L., Li, Y., Wang, J., Li, Y., "Self-catalyzed growth of large-area nanofilms of two-dimensional carbon", *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, (2015), 7756. <https://doi.org/10.1038/srep07756>
 53. Pari, S., Cuéllar, A., Wong, B. M., "Structural and electronic properties of graphdiyne carbon nanotubes from large-scale DFT calculations", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 33, (2016), 18871-18877. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05265>
 54. Zhou, J., Gao, X., Liu, R., Xie, Z., Yang, J., Zhang, S., Zhang, G., Liu, H., Li, Y., Zhang, J., Liu, Z., "Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, No. 24, (2015), 7596-7599. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04057>
 55. Qian, X., Ning, Z., Li, Y., Liu, H., Ouyang, C., Chen, Q., Li, Y., "Construction of graphdiyne nanowires with high-conductivity and mobility", *Dalton Transactions*, Vol. 41, No. 3, (2012), 730-733. <https://doi.org/10.1039/C1DT11641J>
 56. Xiao, J., Shi, J., Liu, H., Xu, Y., Lv, S., Luo, Y., Li, D., Meng, Q., Li, Y., "Efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells based on graphdiyne (GD)-modified P3HT hole-transporting material", evaluation", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 16, (2019), 20051-20057. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.267>
 24. Perruisseau-Carrier, J., Tamagnone, M., Gomez-Diaz, J. S., Carrasco, E., "Graphene antennas: can integration and reconfigurability compensate for the loss?", *Proceedings of 2013 European Microwave Conference*, Nuremberg, Germany, IEEE, (2013), 369-372. <http://doi.org/10.23919/EuMC.2013.6686668>
 25. Han, S. -J., Jenkins, K. A., Valdes Garcia, A., Franklin, A. D., Bol, A. A., Haensch, W., "High-frequency graphene voltage amplifier", *Nano Letters*, Vol. 11, No. 9, (2011), 3690-3693. <https://doi.org/10.1021/nl2016637>
 26. Dubey, A., Dave, S., Lakhani, M., Sharma, A., "Applications of graphene for communication, electronics and medical fields: A review", *Proceedings of 2016 International Conference on Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT)*, Chennai, India, IEEE, (2016), 2435-2439. <https://doi.org/10.1109/ICEEOT.2016.7755131>
 27. Ke, Q., Wang, J., "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review", *Journal of Materiomics*, Vol. 2, No. 1, (2016), 37-54. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>
 28. Syama, S., Mohanan, P. V., "Comprehensive application of graphene: Emphasis on biomedical concerns", *Nano-Micro Letters*, Vol. 11, No. 1, (2019), 6. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0237-5>
 29. Chen, D., Feng, H., Li, J., "Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications", *Chemical Reviews*, Vol. 112, No. 11, (2012), 6027-6053. <https://doi.org/10.1021/cr300115g>
 30. Abadi, Z., Sangpour, P., Tajabadi, F., "Fabrication of graphene oxide thin films on transparent substrate via a low-voltage electrodeposition technique", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 1, No. 2, (2015), 6-10. <https://doi.org/10.30501/acp.2015.70004>
 31. Eshghinejad, P., Farnoush, H., "Mechanical properties of electrophoretically deposited 45S5 bioglass-graphene oxide composite coatings", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 5, No. 4, (2019), 17-23. <https://doi.org/10.30501/acp.2019.103586>
 32. Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., Sun, L., "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites", *Nano Materials Science*, Vol. 1, No. 1, (2019), 31-47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
 33. Abraham, J., Vasu, K. S., Williams, C. D., Gopinadhan, K., Su, Y., Cherian, C. T., Dix, J., Prestat, E., Haigh, S. J., Grigorieva, I. V., Carbone, P., Geim, A. K., Nair, R. R., "Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes", *Nature Nanotechnology*, Vol. 12, No. 6, (2017), 546-550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>
 34. Ma, M., Guo, L., Anderson, D. G., Langer, R., "Bio-inspired polymer composite actuator and generator driven by water gradients", *Science*, Vol. 339, No. 6116, (2013), 186. <https://doi.org/10.1126/science.1230262>
 35. Pei, S., Cheng, H. -M., "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, Vol. 50, No. 9, (2012), 3210-3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
 36. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, No. 7, (2007), 1558-1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
 37. Williams, G., Seger, B., Kamat, P. V., "TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide", *ACS Nano*, Vol. 2, No. 7, (2008), 1487-1491. <https://doi.org/10.1021/nn800251f>
 38. Yang, S., Lohe, M. R., Müllen, K., Feng, X., "New-generation graphene from electrochemical approaches: production and applications", *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 29, (2016), 6213-6221. <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>
 39. Munasir, N., Kusumawati, R. P., Kusumawati, D. H., Supardi, Z. A. I., Taufiq, A., Darminto, D., "Characterization of Fe₃O₄/rGO composites from natural sources: application for dyes color degradation in aqueous solution", *International Journal of Engineering*, Vol. 33, No. 1, (2020), 18-27. <https://doi.org/10.5829/ije.2020.33.01a.03>
 40. Mohammadzadeh, A., Mazaheri, M., Sedighian, A., Ghanbari, H., Simchi, A., "Composites of reduced graphene oxide/nickel

- semiconductor layers: Application to transition metal dichalcogenides", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 13, (2018), 15795-15803. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.256>
75. Barua, S., Dutta, H. S., Gogoi, S., Devi, R., Khan, R., "Nanostructured MoS₂-based advanced biosensors: A review", *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 1, No. 1, (2018), 2-25. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00157>
 76. Syu, Y. -C., Hsu, W. -E., Lin, C. -T., "Review—Field-effect transistor biosensing: Devices and clinical applications", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 7, No. 7, (2018), 3196-3207. <https://doi.org/10.1149/2.0291807jss>
 77. Kalantar-zadeh, K., Ou, J. Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T., Fuhrer, M. S., "Two dimensional and layered transition metal oxides", *Applied Materials Today*, Vol. 5, (2016), 73-89. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.09.012>
 78. Osada, M., Sasaki, T., "Exfoliated oxide nanosheets: New solution to nanoelectronics", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 17, (2009), 2503-2511. <https://doi.org/10.1039/B820160A>
 79. Yang, T., Song, T. T., Callsen, M., Zhou, J., Chai, J. W., Feng, Y. P., Wang, S. J., Yang, M., "Atomically thin 2D transition metal oxides: Structural reconstruction, interaction with substrates, and potential applications", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 6, No. 1, (2019). <https://doi.org/10.1002/admi.201801160>
 80. Osada, M., Sasaki, T., "Two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 2, (2012), 210-228. <https://doi.org/10.1002/adma.201103241>
 81. Green, M. A., Ho-Baillie, A., Snaith, H. J., "The emergence of perovskite solar cells", *Nature Photonics*, Vol. 8, No. 7, (2014), 506-514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
 82. Chimene, D., Alge, D.L., Gaharwar, A. K., "Two-dimensional nanomaterials for biomedical applications: Emerging trends and future prospects", *Advanced Materials*, Vol. 27, No. 45, (2015), 7261-7284. <https://doi.org/10.1002/adma.201502422>
 83. Takada, K., Sakurai, H., Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Dilanian, R. A., Sasaki, T., "Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers", *Nature*, Vol. 422, No. 6927, (2003), 53-55. <https://doi.org/10.1038/nature01450>
 84. Damascelli, A., Hussain, Z., Shen, Z. -X., "Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 75, No. 2, (2003), 473-541. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
 85. Liang, L., Li, K., Xiao, C., Fan, S., Liu, J., Zhang, W., Xu, W., Tong, W., Liao, J., Zhou, Y. Ye, B., "Vacancy associates-rich ultrathin nanosheets for high performance and flexible nonvolatile memory device", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, No. 8, (2015), 3102-3108. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00021>
 86. Ameri, M., Yoosefi, M., "Power and fresh water production by solar energy, fuel cell, and reverse osmosis desalination", Vol. 3, No. 1, (2016), 25-34. <https://doi.org/10.30501/jree.2016.70075>
 87. Zhou, C., Lin, H., He, Q., Xu, L., Worku, M., Chaaban, M., Lee, S., Shi, X., Du, M. -H., Ma, B., "Low dimensional metal halide perovskites and hybrids", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 137, No. (2019), 38-65. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.12.001>
 88. Azimi-Nam, S., Farhani, F., "Effect of temperature on electrical parameters of phosphorous spin-on diffusion of polysilicon solar cells", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 4, No. 1, (2017), 41-45. <https://doi.org/10.30501/jree.2017.70105>
 89. Grätzel, M., "The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 50, No. 3, (2017), 487-491. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00492>
 90. Saparov, B., Mitzi, D. B., "Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 7, (2016), 4558-4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>
 91. Dunlap-Shohl, W. A., Zhou, Y., Padture, N. P., Mitzi, D. B., "Synthetic approaches for halide perovskite thin films", *Chemical Reviews*, Vol. 119, No. 5, (2019), 3193-3295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00318>
 - Advanced Energy Materials*, Vol. 5, No. 8, (2015), 1401943. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401943>
 57. Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., De, S., "New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology", *Nanotechnology, Science and Applications*, Vol. 7, No. 2, (2014), 1-29. <https://doi.org/10.2147/NSA.S40324>
 58. Kim, B. G., Choi, H. J., "Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones", *Physical Review B*, Vol. 86, No. 11, (2012), 115435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115435>
 59. Pan, L. D., Zhang, L. Z., Song, B. Q., Du, S. X., Gao, H. -J., "Graphyne- and graphdiyne-based nanoribbons: Density functional theory calculations of electronic structures", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 17, (2011), 173102. <https://doi.org/10.1063/1.3583507>
 60. Kang, J., Li, J., Wu, F., Li, S. -S., Xia, J. -B., "Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 42, (2011), 20466-20470. <https://doi.org/10.1021/jp206751m>
 61. Zhang, Y. Y., Pei, Q. X., Wang, C. M., "Mechanical properties of graphynes under tension: A molecular dynamics study", *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 8, (2012), 081909. <https://doi.org/10.1063/1.4747719>
 62. Zhou, J., Sun, Q., "How to fabricate a semihydrogenated graphene sheet? A promising strategy explored", *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 7, (2012), 073114. <https://doi.org/10.1063/1.4746756>
 63. Fiori, G., Lebègue, S., Betti, A., Michetti, P., Klintonberg, M., Eriksson, O., Iannaccone, G., "Simulation of hydrogenated graphene field-effect transistors through a multiscale approach", *Physical Review B*, Vol. 82, No. 15, (2010), 153404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.153404>
 64. Wu, M., Burton, J. D., Tsybmal, E. Y., Zeng, X. C., Jena, P., "Hydroxyl-decorated graphene systems as candidates for organic metal-free ferroelectrics, multiferroics, and high-performance proton battery cathode materials", *Physical Review B*, Vol. 87, No. 8, (2013), 081406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.081406>
 65. Reddy, C. D., Zhang, Y. W., Shenoy, V. B., "Patterned graphone—A novel template for molecular packing", *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 16, (2012), 165303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/16/165303>
 66. Zeng, H., Cui, X., "An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides", *Chemical Society Reviews*, Vol. 44, No. 9, (2015), 2629-2642. <https://doi.org/10.1039/C4CS00265B>
 67. Cotrufo, M., Sun, L., Choi, J., Alù, A., Li, X., "Enhancing functionalities of atomically thin semiconductors with plasmonic nanostructures", *Nanophotonics*, Vol. 8, No. 4, (2019), 577-598. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0185>
 68. Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C. -Y., Galli, G., Wang, F., "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂", *Nano Letters*, Vol. 10, No. 4, (2010), 1271-1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>
 69. Lopez-Sanchez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., Kis, A., "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂", *Nature Nanotechnology*, Vol. 8, No. 7, (2013), 497-501. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>
 70. Bertolazzi, S., Brivio, J., Kis, A., "Stretching and breaking of ultrathin MoS₂", *ACS Nano*, Vol. 5, No. 12, (2011), 9703-9709. <https://doi.org/10.1021/nn203879f>
 71. Castellanos-Gomez, A., Poot, M., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J., Agraït, N., Rubio-Bollinger, G., "Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 6, (2012), 772-775. <https://doi.org/10.1002/adma.201103965>
 72. Xu, M., Liang, T., Shi, M., Chen, H., "Graphene-like two-dimensional materials", *Chemical Reviews*, Vol. 113, No. 5, (2013), 3766-3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>
 73. Rahmani Taji Boyuk, M. R., Ghanbari, H., Simchi, A., Maghsoumi, A., "Seedless growth of two-dimensional disc-shaped WS₂ layers by chemical vapor deposition", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 257, (2021), 123837. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123837>
 74. Rahmani Taji Boyuk, M. R., Sovizi, S., Ghanbari, H., Simchi, A., Aboudzadeh, N., "Developing seedless growth of atomically thin

- with efficiencies exceeding 22 %", *Science Advances*, Vol. 5, No. 6, (2019), 2543. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2543>
108. Antonatos, N., Ghodrati, H., Sofer, Z., "Elements beyond graphene: Current state and perspectives of elemental monolayer deposition by bottom-up approach", *Applied Materials Today*, Vol. 18, (2020). <https://doi.org/10.1002/sml.201402041>
 109. Zhang, S., Guo, S., Chen, Z., Wang, Y., Gao, H., Gómez-Herrero, J., Ares, P., Zamora, F., Zhu, Z., Zeng, H., "Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment", *Chemical Society Reviews*, Vol. 47, No. 3, (2018), 982-1021. <https://doi.org/10.1039/C7CS00125H>
 110. Zhang, S., Xie, M., Li, F., Yan, Z., Li, Y., Kan, E., Liu, W., Chen, Z., Zeng, H., "Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities", *Angewandte Chemie*, Vol. 128, No. 5, (2016), 1698-1701. <https://doi.org/10.1002/ange.201507568>
 111. Akhtar, M., Anderson, G., Zhao, R., Alruqi, A., Mroczkowska, J. E., Sumanasekera, G., Jasinski, J. B., "Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene", *npj 2D Materials and Applications*, Vol. 1, No. 1, (2017), 5. <https://doi.org/10.1038/s41699-017-0007-5>
 112. Dai, J., Zeng, X. C., "Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 5, No. 7, (2014), 1289-1293. <https://doi.org/10.1021/jz500409m>
 113. Zhu, W., Yogeesh, M. N., Yang, S., Aldave, S. H., Kim, J. -S., Sonde, S., Tao, L., Lu, N., Akinwande, D., "Flexible black phosphorus ambipolar transistors, circuits and AM demodulator", *Nano Letters*, Vol. 15, No. 3, (2015), 1883-1890. <https://doi.org/10.1021/nl5047329>
 114. Vishnoi, P., Mazumder, M., Pati, S. K., Rao, C. N. R., "Arsenene nanosheets and nanodots", *New Journal of Chemistry*, Vol. 42, No. 17, (2018), 14091-14095. <https://doi.org/10.1039/c8nj03186j>
 115. Singh, D., Gupta, S. K., Sonvane, Y., Lukačević, I., "Antimonene: A monolayer material for ultraviolet optical nanodevices", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 4, No. 26, (2016), 6386-6390. <https://doi.org/10.1039/c6tc01913g>
 116. Wang, X., Song, J., Qu, J., "Antimonene: From experimental preparation to practical application", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 58, No. 6, (2019), 1574-1584. <https://doi.org/10.1002/anie.201808302>
 117. Wang, X., He, J., Zhou, B., Zhang, Y., Wu, J., Hu, R., Liu, L., Song, J., Qu, J., "Bandgap-tunable preparation of smooth and large two-dimensional antimonene", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 57, No. 28, (2018), 8668-8686. <https://doi.org/10.1002/anie.201804886>
 118. Liu, X., Zhang, S., Guo, S., Cai, B., Yang, S. A., Shan, F., Pumera, M., Zeng, H., "Advances of 2D bismuth in energy sciences", *Chemical Society Reviews*, Vol. 49, No. 1, (2020), 263-285. <https://doi.org/10.1039/c9cs00551j>
 119. Takagi, N., Lin, C. -L., Kawahara, K., Minamitani, E., Tsukahara, N., Kawai, M., Arafune, R., "Silicene on Ag(111): Geometric and electronic structures of a new honeycomb material of Si", *Progress in Surface Science*, Vol. 90, No. 1, (2015), 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.10.001>
 120. Ding, Y., Wang, Y., "Density functional theory study of the silicene-like SiX and XS₂ (X = B, C, N, Al, P) honeycomb lattices: the various Buckled structures and versatile electronic properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 35, (2013), 18266-18278. <https://doi.org/10.1021/jp407666m>
 121. Vishnoi, P., Pramoda, K., Rao, C. N. R., "2D elemental nanomaterials beyond graphene", *ChemNanoMat*, Vol. 5, No. 9, (2019), 1062-1091. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900176>
 122. Jose, D., Datta, A., "Structures and chemical properties of silicene: Unlike graphene", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 47, No. 2, (2014), 593-602. <https://doi.org/10.1021/ar400180e>
 123. Kawahara, K., Shirasawa, T., Arafune, R., Lin, C. L., Takahashi, T., Kawai, M., Takagi, N., "Determination of atomic positions in silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction", *Surface Science*, Vol. 623, (2014), 25-28. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.12.013>
 124. Tao, L., Cinquanta, E., Chiappe, D., Grazianetti, C., Fanciulli, M., Dubey, M., Molle, A., Akinwande, D., "Silicene field-effect transistors operating at room temperature", *Nature* 92. Akhtar, J., Aamir, M., Sher, M., "Chapter 2-Organometal lead halide perovskite", In Thomas, S., Thankappan, A. (ed.), *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation*, Academic Press, (2018), 25-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00002-2>
 93. Zhang, W., Liu, X., He, B., Zhu, J., Li, X., Shen, K., Chen, H., Duan, Y., Tang, Q., "Enhanced efficiency of air-stable CsPbBr₃ perovskite solar cells by defect dual-passivation and grain size enlargement with multifunctional additive", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 12, No. 32, (2020), 36092-36101. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08827>
 94. Zhang, F., Zhu, K., "Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells", *Advanced Energy Materials*, Vol. 10, No. 13, (2020), 1902579. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902579>
 95. Zhang, F., Lu, H., Tong, J., Berry, J. J., Beard, M. C., Zhu, K., "Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites", *Energy & Environmental Science*, Vol. 13, No. 4, (2020), 1154-1186. <https://doi.org/10.1039/C9EE03757H>
 96. Ortiz-Cervantes, C., Carmona-Monroy, P., Solis-Ibarra, D., "Two-dimensional halide perovskites in solar cells: 2D or not 2D?", *ChemSusChem*, Vol. 12, No. 8, (2019), 1560-1575. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802992>
 97. Sichert, J. A., Tong, Y., Mutz, N., Vollmer, M., Fischer, S., Milowska, K. Z., Garcia Cortadella, R., Nickel, B., Cardenas-Daw, C., Stolarczyk, J. K., Urban, A. S., Feldmann, J., "Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets", *Nano Letters*, Vol. 15, No. 10, (2015), 6521-6527. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
 98. Reshmi Varma, P. C., "Chapter 7-Low-dimensional perovskites", In Thomas, S., Thankappan, A. (ed.), *Perovskite Photovoltaics*, Academic Press, (2018), 197-229. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03790-7>
 99. Niu, W., Eiden, A., Prakash, G. V., Baumberg, J. J., "Exfoliation of self-assembled 2D organic-inorganic perovskite semiconductors", *Applied Physics Letters*, Vol. 104, No. 17, (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4874846>
 100. Wang, Y., Shi, Y., Xin, G., Lian, J., Shi, J., "Two-dimensional van der Waals epitaxy kinetics in a three-dimensional perovskite halide", *Crystal Growth & Design*, Vol. 15, No. 10, (2015), 4741-4749. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00949>
 101. Mao, L., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., "Two-dimensional hybrid halide perovskites: Principles and promises", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 141, No. 3, (2019), 1171-1190. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>
 102. Mao, L., Kennard, R. M., Traore, B., Ke, W., Katan, C., Even, J., Chabiny, M. L., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., "Seven-layered 2D hybrid lead iodide perovskites", *Chem*, Vol. 5, No. 10, (2019), 2593-2604. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.07.024>
 103. Mao, L., Ke, W., Pedesseau, L., Wu, Y., Katan, C., Even, J., Wasielewski, M. R., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., "Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 140, No. 10, (2018), 3775-3783. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00542>
 104. Soe, C. M. M., Stoumpos, C. C., Kepenekian, M., Traoré, B., Tsai, H., Nie, W., Wang, B., Katan, C., Seshadri, R., Mohite, A. D., Even, J., Marks, T. J., Kanatzidis, M. G., "New type of 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space, (C(NH₂)₃)(CH₃NH₃)_nPb_nI_{3n+1}: structure, properties, and photovoltaic performance", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, No. 45, (2017), 16297-16309. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09096>
 105. Lan, C., Zhou, Z., Wei, R., Ho, J. C., "Two-dimensional perovskite materials: From synthesis to energy-related applications", *Materials Today Energy*, Vol. 11, (2019), 61-82. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.008>
 106. Zhao, S., Lan, C., Li, H., Zhang, C., Ma, T., "Aurivillius halide perovskite: A new family of two-dimensional materials for optoelectronic applications", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 124, No. 3, (2020), 1788-1793. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08450>
 107. Liu, Y., Akin, S., Pan, L., Uchida, R., Arora, N., Milić, J. V., Hinderhofer, A., Schreiber, F., Uhl, A. R., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Dar, M. I., Grätzel, M., "Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells

141. Moraes, J. D. D., Bertolino, S. R. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E., Leonardi, G. R., "Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 534, No. 1, (2017), 213-219. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>
142. Zeaiean Firouzabadi, P., Ghanbari, H., Mahmoudi, N., Haramshahi, S. M. A., Javadpour, J., "Synthesis of nanobentonite-poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose nanocomposite by electrospinning for wound healing applications", *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 217, No. 6, (2020), 1900536. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900536>
143. Awasthi, A., Jadhao, P., Kumari, K., "Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment", *SN Applied Sciences*, Vol. 1, No. 9, (2019), 1076. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0858-9>
144. Ruzicka, B., Zulian, L., Ruocco, G., "More on the phase diagram of laponite", *Langmuir*, Vol. 22, No. 3, (2006), 1106-1111. <https://doi.org/10.1021/la0524418>
145. Fripiat, J., Cases, J., Francois, M., Letellier, M., "Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 89, No. 2, (1982), 378-400. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90191-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90191-6)
146. Li, Y., Liang, M., Dou, X., Feng, C., Pang, J., Cheng, X., Liu, H., Liu, T., Wang, Y., Chen, X., "Development of alginate hydrogel/gum Arabic/gelatin based composite capsules and their application as oral delivery carriers for antioxidant", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 132, (2019), 1090-1097. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.103>
147. Ghanbari, H., Shahmohamadi, N., Sarpoolaky, H., "Different roles of carbonate additives on hexagonal boron nitride microstructure prepared from urea and boric acid", *Proceedings of 15th Annual Congress on Materials Research and Technology*, France, Paris, (2018). <https://www.hilarispublisher.com/proceedings/different-roles-of-carbonate-additives-on-hexagonal-boron-nitride-microstructure-prepared-from-urea-and-boric-acid-10087.html>
148. Wang, J., Ma, F., Sun, M., "Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications", *RSC Advances*, Vol. 7, No. 27, (2017), 16801-16822. <https://doi.org/10.1039/C7RA00260B>
149. Lee, G. -H., Yu, Y. -J., Cui, X., Petrone, N., Lee, C. -H., Choi, M. S., Lee, D. -Y., Lee, C., Yoo, W. J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Nuckolls, C., Kim, P., Hone, J., "Flexible and transparent MoS₂ field-effect transistors on hexagonal boron nitride-graphene heterostructures", *ACS Nano*, Vol. 7, No. 9, (2013), 7931-7936. <https://doi.org/10.1021/nn402954e>
150. Decker, R., Wang, Y., Brar, V. W., Regan, W., Tsai, H. -Z., Wu, Q., Gannett, W., Zettl, A., Crommie, M. F., "Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy", *Nano Letters*, Vol. 11, No. 6, (2011), 2291-2295. <https://doi.org/10.1021/nl2005115>
151. Peng, J., Wang, S., Zhang, P. -H., Jiang, L. -P., Shi, J. -J., Zhu, J. -J., "Fabrication of graphene quantum dots and hexagonal boron nitride nanocomposites for fluorescent cell imaging", *Journal of Biomedical Nanotechnology*, Vol. 9, No. 10, (2013), 1679-1685. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1663>
152. Weng, Q., Wang, B., Wang, X., Hanagata, N., Li, X., Liu, D., Wang, X., Jiang, X., Bando, Y., Golberg, D., "Highly water-soluble, porous, and biocompatible boron nitrides for anticancer drug delivery", *ACS Nano*, Vol. 8, No. 6, (2014), 6123-6130. <https://doi.org/10.1021/nn5014808>
153. Angizi, S., Hatamie, A., Ghanbari, H., Simchi, A., "Mechanochemical green synthesis of exfoliated edge-functionalized boron nitride quantum dots: Application to vitamin C sensing through hybridization with gold electrodes", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 34, (2018), 28819-28827. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07332>
154. Azadmanjiri, J., Berndt, C. C., Wang, J., Kapoor, A., Srivastava, V. K., "Nanolaminated composite materials: Structure, interface role and applications", *RSC Advances*, Vol. 6, No. 111, (2016), 109361-109385. <https://doi.org/10.1039/c6ra20050h>
155. Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R. C., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., "Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides *Nanotechnology*, Vol. 10, No. 3, (2015), 227-231. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325>
125. Wang, M., Liu, L., Liu, C. -C., Yao, Y., "van der Waals heterostructures of germanene, stanene, and silicene with hexagonal boron nitride and their topological domain walls", *Physical Review B*, Vol. 93, No. 15, (2016), 155412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.155412>
126. Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W., Goldberg, J. E., "Stability and exfoliation of germanene: A germanium graphane analogue", *ACS Nano*, Vol. 7, No. 5, (2013), 4414-4421. <https://doi.org/10.1021/nn4009406>
127. Madhushankar, B. N., Kaverzin, A., Giousis, T., Potsi, G., Gournis, D., Rudolf, P., Blake, G. R., van der Wal, C. H., van Wees, B. J., "Electronic properties of germanene field-effect transistors", *2D Materials*, Vol. 4, No. 2, (2017), 021009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa57fd>
128. Yuhara, J., Shimazu, H., Ito, K., Ohta, A., Araidai, M., Kurosawa, M., Nakatake, M., Le Lay, G., "Germanene epitaxial growth by segregation through Ag(111) thin films on Ge(111)", *ACS Nano*, Vol. 12, No. 11, (2018), 11632-11637. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07006>
129. Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G., "Germanene: A novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene", *New Journal of Physics*, Vol. 16, No. 9, (2014), 095002. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>
130. Rahman, M. S., Nakagawa, T., Mizuno, S., "Germanene: Experimental study for graphene like two dimensional germanium", *Evergreen*, Vol. 1, No. 2, (2014), 25-29. <https://doi.org/10.5109/1495160>
131. Özçelik, V. O., Durgun, E., Ciraci, S., "New phases of germanene", *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 5, No. 15, (2014), 2694-2699. <https://doi.org/10.1021/jz500977v>
132. Sahoo, S. K., Wei, K. H., "A perspective on recent advances in 2D stanene nanosheets", *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 6, No. 18, (2019). <https://doi.org/10.1002/admi.201900752>
133. Lyu, J. K., Zhang, S. F., Zhang, C. W., Wang, P. J., "Stanene: A promising material for new electronic and spintronic applications", *Annalen der Physik*, Vol. 531, No. 10, (2019). <https://doi.org/10.1002/andp.201900017>
134. Wang, A., Wang, C., Fu, L., Wong-Ng, W., Lan, Y., "Recent advances of graphitic carbon nitride-based structures and applications in catalyst, sensing, imaging, and LEDs", *Nano-Micro Letters*, Vol. 9, No. 4, (2017), 47. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0148-2>
135. Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B., Norman, A. D., "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures", *New Journal of Chemistry*, Vol. 26, No. 5, (2002), 508-512. <https://doi.org/10.1039/B111062B>
136. Ong, W. -J., Tan, L. -L., Ng, Y. H., Yong, S. -T., Chai, S. -P., "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 12, (2016), 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
137. Sun, J., Fu, Y., He, G., Sun, X., Wang, X., "Green Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by palladium nanoparticles supported on graphitic carbon nitride", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 165, (2015), 661-667. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.072>
138. Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. -O., Schlögl, R., Carlsson, J. M., "Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, No. 41, (2008), 4893-4908. <https://doi.org/10.1039/B800274F>
139. Cheng, N., Jiang, P., Liu, Q., Tian, J., Asiri, A. M., Sun, X., "Graphitic carbon nitride nanosheets: One-step, high-yield synthesis and application for Cu²⁺ detection", *Analyst*, Vol. 139, No. 20, (2014), 5065-5068. <https://doi.org/10.1039/C4AN00914B>
140. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, Vol. 11, No. 2, (1991), 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)

160. Sinha, A., Mugo, S. M., Chen, J., Lokesh, K. S., "MXene-based sensors and biosensors: Next-generation detection platforms, In Handbook of nanomaterials in analytical chemistry", In Mustansar Hussain, C. (ed.), *Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Elsevier, (2020), 361-372.
161. Duan, H., Yan, N., Yu, R., Chang, C. -R., Zhou, G., Hu, H. -S., Rong, H., Niu, Z., Mao, J., Asakura, H., Tanaka, T., Dyson, P. J., Li, J., Li, Y., "Ultrathin rhodium nanosheets", *Nature Communications*, Vol. 5, No. 1, (2014), 3093. <https://doi.org/10.1038/ncomms4093>
162. Yuhara, J., Schmid, M., Varga, P., "Two-dimensional alloy of immiscible metals: Single and binary monolayer films of Pb and Sn on Rh(111)", *Physical Review B*, Vol. 67, No. 19, (2003), 195407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.195407>
163. Abdelhafiz, A., Vitale, A., Buntin, P., deGlee, B., Joiner, C., Robertson, A., Vogel, E. M., Warner, J., Alamgir, F. M., "Epitaxial and atomically thin graphene-metal hybrid catalyst films: the dual role of graphene as the support and the chemically-transparent protective cap", *Energy & Environmental Science*, Vol. 11, No. 6, (2018), 1610-1616. <https://doi.org/10.1039/C8EE00539G>
- (MXenes)", *ACS Nano*, Vol. 9, No. 10, (2015), 9507-9516. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03591>
156. Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. -Q., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance", *Nature*, Vol. 516, No. 7529, (2014), 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
157. Ren, C. E., Zhao, M. Q., Makaryan, T., Halim, J., Boota, M., Kota, S., Anasori, B., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y., "Porous two-dimensional transition metal carbide (MXene) flakes for high-performance Li-Ion storage", *ChemElectroChem*, Vol. 3, No. 5, (2016), 689-693. <https://doi.org/10.1002/celec.201600059>
158. Ren, C. E., Hatzell, K. B., Alhabeb, M., Ling, Z., Mahmoud, K. A., Gogotsi, Y., "Charge- and size-selective ion sieving through $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, No. 20, (2015), 4026-4031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01895>
159. Xie, X., Zhao, M. -Q., Anasori, B., Maleski, K., Ren, C. E., Li, J., Byles, B. W., Pomerantseva, E., Wang, G., Gogotsi, Y., "Porous heterostructured mxene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for sodium-based energy storage devices", *Nano Energy*, Vol. 26, (2016), 513-523. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.005>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی اثر دمای آبرگمایش بر ریزساختار و رفتار خوردگی آند فداشونده Al-Zn-In تولیدشده به روش ریخته‌گری نیمه‌جامد سطح شیب‌دار

مجتبی سلطانپور^۱، بهروز شایق بروجنی^{۲*}، امیرعباس نوربخش^۳

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران

^۳ دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

چکیده در این پژوهش، اثر دمای آبرگمایش بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی آند فداشونده Al-Zn-In بررسی شده است. ریخته‌گری در سه دمای مختلف ۶۶۰، ۶۸۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس، انجام و ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری، الکترونی و تحلیل تصویری بررسی شد. رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ نیز با انجام آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و قطبش مطالعه شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، نمونه ریخته‌گری‌شده در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس، با عدد کروید شدن ۰/۶۸ و عدد اندازه دانه ۴۵ میکرون، بالاترین درجه کروید شدن و ریزدانه‌گی را داشت. همچنین، نمونه مذکور دارای سرعت خوردگی ۰/۰۸۶ میلی‌متر در سال بود که در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشترین سرعت خوردگی را داشت و نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز، رفتار بهتر نمونه ریخته‌گری‌شده در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس را تأیید می‌کرد. افزایش دمای آبرگمایش به ۷۰۰ درجه سلسیوس، افت خواص الکتروشیمیایی و ریزساختاری نمونه را در پی داشت.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲
دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸
پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶
انتشار: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

کلیدواژه‌ها:

آند فداشونده آلومینیوم،
ریخته‌گری نیمه‌جامد سطح شیب‌دار،
عدد کروید شدن،
اندازه دانه،
سرعت خوردگی



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.277143.1161>

URL: https://www.jamt.ir/article_130854.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 77-87

Effect of Superheat Temperature on the Microstructure and Corrosion Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anode Produced by Semi-Solid Cooling Slope Casting

Mojtaba Soltanpour¹ ID, Behrooz Shayegh Boroujeny^{2*} ID, Amir Abbas Nourbakhsh³ ID

¹ Ph. D. Student, Department of Materials Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Isfahan, Isfahan, Iran

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Technology and Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Isfahan, Isfahan, Iran

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، چهارمحال و بختیاری، شهرکرد، دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۲۴۲۷۷۴۲۰، دورنگار: ۰۳۸-۳۲۳۲۴۴۳۸

پیام نگار: b.shayegh@eng.sku.ac.ir

Please cite this article as: Soltanpour, M., Shayegh Boroujeny, B., Nourbakhsh, A. A., "Effect of superheat temperature on the microstructure and corrosion behavior of Al-Zn-In sacrificial anode produced by semi-solid cooling slope casting", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 77-87. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.277143.1161>).

2783-0829/© 2022 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: 2021-04-11
 Revised in revised form: 2021-05-08
 Scientific Accepted: 2021-06-27
 Published: 2022-04-16

Keywords:

Aluminum Sacrificial Anode,
 Semi-Solid Cooling Slope Casting,
 Sphericity Number,
 Grain Size,
 Corrosion Rate

Abstract In this study, the effect of superheat temperature of cooling slope process on the microstructure and electrochemical behavior of Al-Zn-In sacrificial anode has been investigated. Cooling slope Semisolid Casting was performed at three different temperatures of 660, 680, and 700 °C and the microstructure investigated by optical microscopy, electron microscopy and image analysis software. The electrochemical behavior of the alloy was determined by electrochemical impedance and polarization tests. According to the results, the sample produced by cooling slope at a temperature of 680 °C with a sphericity number of 0.68 and grain size of 45 microns had the maximum sphericity and minimum grain size. Also, the mentioned sample had the corrosion rate of 0.086 mm/year, which was the highest corrosion rate compared to other samples, and the results of the electrochemical impedance test confirmed the better behavior of its. Increasing the superheat temperature to 700 °C has led to a decrease in the electrochemical and microstructural properties of the sample.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.277143.1161>

URL: https://www.jamt.ir/article_130854.html

۱- مقدمه

یکی از روش‌های کاهش سرعت خوردگی و خسارات ناشی از آن، استفاده از سیستم‌های حفاظت کاتدی است. به‌کارگیری آندهای فداشونده در این سیستم‌ها، به‌ویژه در سازه‌های دریایی، از مؤثرترین روش‌های جلوگیری از خوردگی شناخته می‌شود [۱]. در این روش، به‌منظور حصول اطمینان از فرایند حفاظتی مطمئن و قابل‌اعتماد، ماده مورد استفاده به‌عنوان آند فداشونده، باید چند ویژگی اساسی داشته باشد؛ پتانسیل خوردگی آزاد آن باید به اندازه کافی منفی باشد تا بتواند سازه را به‌صورت کاتدی قطبیده^۱ کند، در محیط خورنده به‌صورت یکنواخت خورده شود و جریان پایداری را به سازه اعمال کند و با گذشت زمان سطح آن غیرفعال نشود و در نهایت، از نظر ظرفیت الکتریکی (مقدار کولن باری که می‌تواند به‌ازای واحد وزن در فرایند خوردگی تأمین کند)، مناسب و مقرون به‌صرفه باشد [۲ و ۳]. نظر به اینکه فولادها، پایه اساسی اکثر سازه‌ها را تشکیل می‌دهند، آندهایی که برای حفاظت آن‌ها به‌روش آند فداشونده به‌کار می‌روند، شامل آندهای Zn، Al و Mg هستند. در این میان، برای حفاظت کاتدی سازه‌های دریایی، اغلب از آندهای پایه Al استفاده می‌شود که روزبه‌روز بر تنوع آن‌ها افزوده می‌شود [۴]. این آندها انواع مختلف دارند که از طریق آلیاژسازی Al با Zn همراه با عناصر In، Sn و Hg تهیه می‌شوند. از بین انواع آندهای آلومینیومی تولیدشده، آندهای Al-Zn-In با ظرفیت جریان بالا، جزء پرمصرف‌ترین و مطلوب‌ترین آندهای کاربردی در محیط‌های دریایی و مخازن هستند. در آندهای آلومینیومی، افزودن عنصر روی، تا حد ۵ درصد وزنی، باعث منفی‌تر شدن پتانسیل آند و افزایش راندمان آن می‌شود.

همچنین، استفاده از عنصر آلیاژی ایندیم در آند فداشونده، مانع تشکیل فیلم پایدار رویین^۲ روی سطح آند می‌شود [۵]. در فرایند تولید آلیاژهای آلومینیومی و به‌ویژه آندهای فداشونده آلومینیوم، کنترل شرایط و متغیرهای فرایند اهمیت فراوانی دارد؛ زیرا این مرحله نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری ریزساختار آلیاژ دارد [۶]. اصولاً ساختار انجمادی، تابعی از ترکیب شیمیایی مذاب و سرعت سرد شدن آن حین فرایند ریخته‌گری و انجماد است. در روش ریخته‌گری سنتی، روی، حین فرایند انجماد، به جدایش به‌طرف نواحی میان‌شاخه‌ای^۳ مرزخانه‌ها تمایل دارد. در نتیجه این جدایش و تشکیل فازهایی با پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت، بازده الکترودهای آلومینیومی کاهش می‌یابد. همچنین، اکسایش عناصر آلیاژی درون مذاب در حضور اکسیژن موجود در اتمسفر یا تبخیر عناصر آلیاژی دارای فشار بخار بالا، از عوامل دیگری است که موجب هدر رفتن آن‌ها حین فرایند ذوب و ریخته‌گری می‌شود [۷]. بنابراین، در تهیه آندهای فداشونده باید دقت شود تا ترکیب نهایی آند با مشخصات مورد نظر مطابقت داشته باشد. در غیر این صورت، از یک سو، جدایش عناصر آلیاژی موجود در آند اتفاق می‌افتد که به خوردگی موضعی آند منجر خواهد شد و از سوی دیگر، تمایل آند به رویینش^۴ و احتمال خرد شدن مکانیکی افزایش می‌یابد. مطالعات اخیر نشان داده است که علاوه بر ترکیب شیمیایی، ساختار میکروسکوپی آندهای فداشونده آلومینیومی، به‌شدت بر خواص الکتروشیمیایی، به‌ویژه بازده حفاظتی آن، مؤثر است. ساختارهای ریزدانه و با کروی‌شدن^۵ بالا می‌توانند نقش به‌سزایی در بهبود رفتار آند داشته باشند، به‌طوری که با افزایش

² Passive

³ Interdendritic

⁴ Passivation

⁵ Sphericity

¹ Polarized

آن‌ها، یکنواختی ریخت‌شناسی حمله، بالارفتن بازده و منفی‌تر شدن پتانسیل کاری آند می‌شود [۱۹ و ۲۰].

هدف این پژوهش، بررسی اثر دمای بارریزی در زاویه و طول ثابت سطح شیب‌دار، بر ریزساختار و رفتار خوردگی آندهای فداشونده آلومینیومی تولیدشده به روش ریخته‌گری سطح شیب‌دار است. پس از تولید نمونه‌ها، ابتدا، ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی بررسی و سپس، رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها با انجام آزمون‌های قطبش^۶ و امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شد. در پایان، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نمونه بهینه انتخاب شد و ریزساختار آن، پس از خوردگی سطحی در اثر آزمون قطبش، به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ بررسی شد.

۲- روش تحقیق

ماده اولیه آند Al-Zn-In از شرکت برناگداز تهیه شد. برای حصول اطمینان از ترکیب شیمیایی نمونه اولیه و هدرنفتمن احتمالی عناصر آلیاژی، به‌ویژه روی و ایندیم، در خلال ریخته‌گری، از شمش اولیه آند آلومینیوم و نمونه تولیدشده به روش ریخته‌گری نیمه‌جامد، آزمون کوانتومتری به‌عمل آمد. ریخته‌گری نمونه‌ها، مطابق شکل ۱، در شیب و زاویه ثابت و در سه دما، مطابق جدول ۱، انجام شد. برای ریخته‌گری هر نمونه، تقریباً ۳۰۰ گرم از شمش اولیه استفاده شد.



شکل ۱. تصویر سطح شیب‌دار ریخته‌گری

ریزدانگی و کروی‌شدن دانه‌ها، سرعت خوردگی آند افزایش می‌یابد و آند یکنواخت‌تر خورده می‌شود [۸]. روش‌های مختلفی برای تولید مخلوط مذاب - جامد، به‌منظور دستیابی به ریزساختار کروی در قطعات آلومینیومی، بررسی شده‌اند. تنوع این روش‌ها بسیار زیاد است، به‌طوری که از ریخته‌گری تیکسو^۱ [۹]، ریخته‌گری روی سطح شیب‌دار [۱۰-۱۳]، ریخته‌گری نیمه‌جامد با استفاده از هم‌زدن مکانیکی [۱۴] و هم‌زدن الکترومغناطیسی [۱۵] آغاز می‌شود و تا فرایندهای ترمومکانیکی نظیر اکستروژن [۱۶]، ایکپ^۲ [۱۷] و روش فعال‌سازی مذاب با ایجاد کرنش [۱۸] ادامه می‌یابد.

در روش‌های گرم‌مکانیکی^۳، مشکلاتی مانند محدودیت ابعادی در شمش‌های تولیدشده و هزینه بسیار زیاد آن، توسعه این روش را با مشکل مواجه کرده است. در سایر فرایندهای ذکرشده نیز، امکان فرسایش پروانه همزن و آلوده‌کردن مذاب وجود دارد. استفاده از روش هم‌زدن مکانیکی، به‌دلیل هزینه بالا و عدم توانایی تولید ساختار یکنواخت حاصل از همزن مغناطیسی، نسبتاً محدود شده است [۱۸].

روش سطح شیب‌دار، از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های ریخته‌گری نیمه‌جامد است. در این روش، مخلوط نیمه‌جامد، با ریختن مذاب با فوق ذوب کم، روی سطح شیب‌دار خنک‌کننده و سپس، انجماد آن در قالب تولید می‌شود. برخلاف روش‌های سنتی ریخته‌گری آلومینیوم که طی آن ساختار شاخه‌ای^۴ موجود اغلب دچار جدایش می‌شود و رسوب فاز دوم تشکیل می‌شوند، در این روش، دانه‌های کروی روی سطح شیب‌دار، جوانه‌زده و رشد می‌کنند. حرکت مذاب روی سطح، باعث شکسته‌شدن شاخه‌ها^۵ شده و بدین ترتیب، مذابی که درون قالب ریخته می‌شود، حاوی تعداد بسیار زیادی جوانه است که با انجماد باقیمانده مذاب در قالب، ساختار ریزدانه ایجاد می‌شود [۲۰]. بنابراین، با استفاده از روش مذکور می‌توان، علاوه بر کروی‌کردن دانه‌ها و کاهش رسوب، ساختار ریزدانه‌تری را به‌وجود آورد. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که توزیع مناسب دانه‌ها و ریزتر شدن آن‌ها موجب خوردگی یکنواخت‌تر

¹ Thixocasting

² Ecap

³ Thermomechanical

⁴ Dendritic

⁵ Dendrites

⁶ Polarization

⁷ Scanning Electron Microscope

جدول ۱. پارامترهای ریخته‌گری نمونه‌های تولیدشده به روش

ریخته‌گری نیمه‌جامد

نمونه	دمای بارریزی (°C)	زاویه (درجه)	طول سطح شیب‌دار (mm)
S ₁	۶۶۰	۴۵	۳۰۰
S ₂	۶۸۰	۴۵	۳۰۰
S ₃	۷۰۰	۴۵	۳۰۰

فداشونده، تصویربرداری ریخت‌شناسی خوردگی و تحلیل خط رویش^۳ و نقشه رویش^۴ از محصولات خوردگی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FESEM) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون کوانتومتری

نتایج تجزیه شیمیایی شمش آند فداشونده آلومینیوم، قبل و بعد از ریخته‌گری، به روش سطح شیب‌دار در جدول ۲ آمده است. مطابق نتایج موجود در جدول ۲، طی فرایند ریخته‌گری، درصد عناصر آلیاژی مفید، نظیر روی و ایندیم، تقریباً ثابت است سایر عناصر نیز در محدوده مجاز ترکیب شیمیایی آند فداشونده آلومینیوم طبق استاندارد DNV RP B401 قرار دارند.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی آند قبل و بعد از ریخته‌گری نیمه‌جامد و

آند فداشونده آلومینیوم

ترکیب شیمیایی آند قبل از ریخته‌گری نیمه‌جامد

Pb	Fe	Si	Cd	Al	In	Ti	Zn
۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۰۲	۹۶/۳۸	۰/۰۳	۰/۰۰۷	۳/۴۲

ترکیب شیمیایی آند بعد از ریخته‌گری نیمه‌جامد

Pb	Fe	Si	Cd	Al	In	Ti	Zn
۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۰۱	۹۶/۳۶	۰/۰۳	Trace	۳/۴۲

ترکیب شیمیایی آند فداشونده آلومینیوم مطابق استاندارد DNV RP B401

Fe	Si	In	Zn	Cu	Cd	Al	
*	*	۰/۰۲	۲/۵	*	*	Rem	Min
۰/۰۹	۰/۱۲	۰/۰۴	۵/۷۵	۰/۰۰۳	*	*	Max

۳-۲- بررسی ریزساختار

شکل ۲، ریزساختار نمونه‌های ریخته‌گری‌شده و نمونه شاهد را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپی، ریزساختار آلیاژ شامل دانه‌های جامد فاز Al-α است که در نمونه شاهد، شاخه‌ای و درشت‌دانه ظاهر شده است. همچنین، در برخی نواحی مرزدانه‌ها در همه نمونه‌ها، مقداری جزئی از

به‌منظور بررسی ریزساختار، سطح نمونه‌ها، پس از آماده‌سازی و حکاکی‌کردن، توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی، مطالعه شد. برای بررسی دقیق‌تر اندازه دانه‌ها و به‌منظور محاسبه میزان کروی‌شدن دانه‌ها، از برنامه تحلیل تصویری Clemex استفاده شد. اندازه دانه متوسط، با تقسیم طول خط (L) بر تعداد دانه‌های قطع‌شده توسط خط مستقیم (N) و میزان کروی‌شدن (فاکتور شکل) از رابطه ۱ محاسبه شد [۲۱].

$$F = \frac{\sum_{N=1}^N 4\pi A/P^2}{N} \quad (1)$$

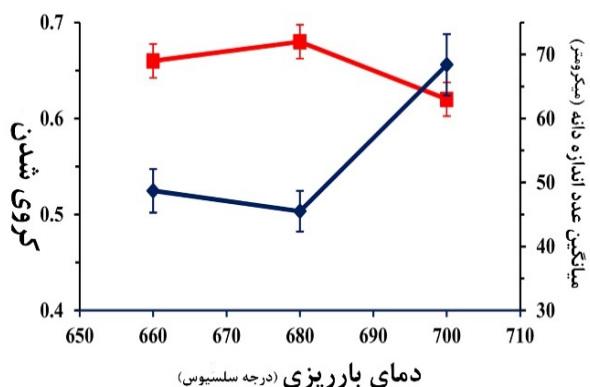
که در این رابطه، A، مساحت دانه، P، محیط دانه و N، تعداد دانه‌های جامد را نشان می‌دهد.

به‌منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی آندهای تولیدشده و تعیین نمونه بهینه با توجه به رفتار خوردگی، ابتدا، پتانسیل مدار باز، در ۱۵ دقیقه، تعیین شد و سپس، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی نسبت به پتانسیل مدار باز، در فرکانس‌های ۰/۰۱ تا ۱۰۰ هزار هرتز و قطبش پتانسیودینامیک^۱ در محدوده پتانسیل ۲۵۰ ± میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام انجام شد. تمامی آزمون‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات Autolab مدل 302N و با استفاده از الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کمکی پلاتین انجام شد. تحلیل تافل^۲ نمودارهای قطبش و امپدانس الکتروشیمیایی به‌ترتیب توسط نرم‌افزار NOVA و ZView انجام شد.

پس از انجام آزمون قطبش و خوردگی سطح آند

³ Line Scan⁴ Map⁵ Field Emission Scanning Electron Microscope¹ Potentiodynamic² TOFEL

شاهد، ریزدانه‌گی و فاکتور شکل بهبود دارد، اما در مقایسه با نمونه‌های S_1 و S_2 ، عدد اندازه دانه، بزرگ‌تر و فاکتور شکل آن، کمتر است. به‌طور کلی، عملیات ریخته‌گری به روش نیمه‌جامد، در همه حالات ریخته‌گری، باعث بهینه‌تر شدن ریزساختار از نظر ریزدانه‌گی و کروی شدن می‌شود که این حالت بهینه، در نمونه S_2 به اوج خود می‌رسد.



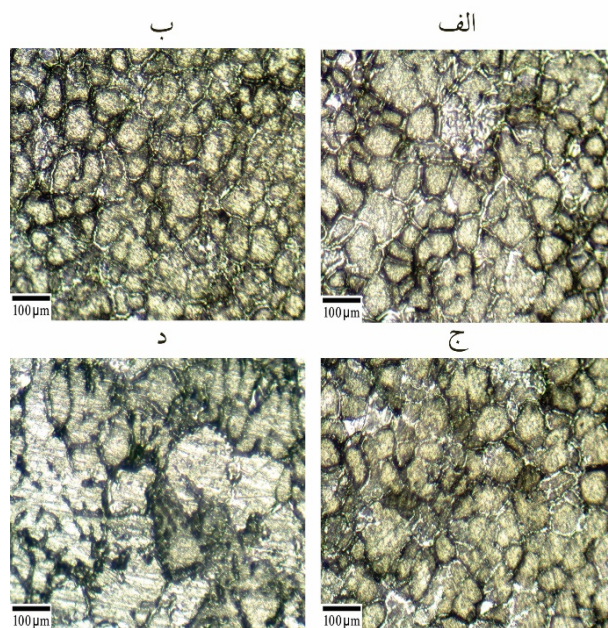
شکل ۳. اندازه دانه و کروی شدن نمونه‌های ریخته‌گری شده نسبت به دمای آبرگمایش

به‌علاوه، در شکل ۲ مشاهده می‌شود که در نمونه‌های ریخته‌گری شده در دماهای ۶۶۰ و ۶۸۰ درجه سلسیوس، از نظر اندازه دانه و کروی شدن، اختلاف چشمگیری وجود ندارد. اما نمونه ریخته‌گری شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، درشت‌دانه‌تر است و حتی در برخی نواحی، ساختار شاخه‌ای دارد. با افزایش دمای آبرگمایش، حجم مذاب بیشتر و با دمای بالاتر، وارد قالب می‌شود و انجماد، بیشتر در داخل قالب اتفاق می‌افتد، درحالی‌که تعداد بلورهای جوانه‌زده و شکسته‌شده از فاز $Al-\alpha$ برای ایجاد ساختار گلوبولار کافی نیستند. با کاهش دما، کسر جامد تشکیل شده روی سطح شیب‌دار افزایش می‌یابد و جوانه‌زنی بلورهای اولیه بیشتر می‌شود.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، اگرچه اندازه دانه ریزساختار نمونه S_1 از نمونه شاهد و نمونه S_3 کمتر و کروی شدن بیشتری دارد، در مقایسه با همه نمونه‌ها، از نظر ریزدانه‌گی و کروی شدن بهینه‌تر است؛ زیرا کاهش دمای بارریزی باعث سرد شدن سریع و افزایش نرخ انجماد مذاب روی سطح شیب‌دار شده و فرصت کافی برای شکسته شدن ذرات جامد در اثر تنش برشی، وجود نداشته است.

به‌طور کلی، به‌نظر می‌رسد دما، بیشتر در اندازه دانه و کمتر در فاکتور شکل دانه‌ها اثر داشته است؛ چراکه در هر سه نمونه

فاز مذاب به رنگ سفید مشاهده می‌شود. اما فاز غالب در ریزساختار آند فداشونده، $Al-\alpha$ است که در دانه‌بندی‌های مختلف، با توجه به شرایط ریخته‌گری، ظاهر می‌شود. مطابق شکل ۲، هنگام ریخته‌گری با استفاده از سطح شیب‌دار، ذرات درشت فاز $Al-\alpha$ ، شکسته و شاخه‌های ریزتر ایجاد می‌شوند. هنگامی‌که آلیاژ مذاب با آبرگمایش مناسب روی سطح شیب‌دار ریخته می‌شود، دمای آن به‌سرعت تا زیر دمای خم ذوب^۱ افت می‌کند و شاخه‌ها و بلورهای فاز اولیه $Al-\alpha$ تشکیل شده روی سطح شیب‌دار، بر اثر تنش برشی ناشی از نیروی ثقلی و جریان مذاب، خرد و همراه با مذاب، به درون قالب هدایت می‌شوند. این ذرات، به‌عنوان مکان‌های جوانه‌زنی، مانع شکل‌گیری ساختار شاخه‌ای می‌شوند و ساختاری ریزدانه و گلوبولار^۲ ایجاد می‌کنند [۲۲].

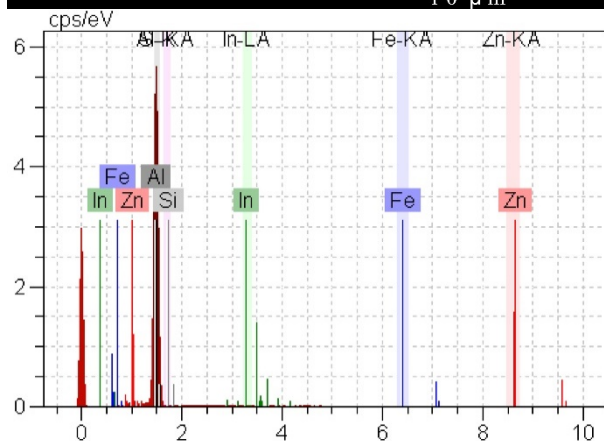
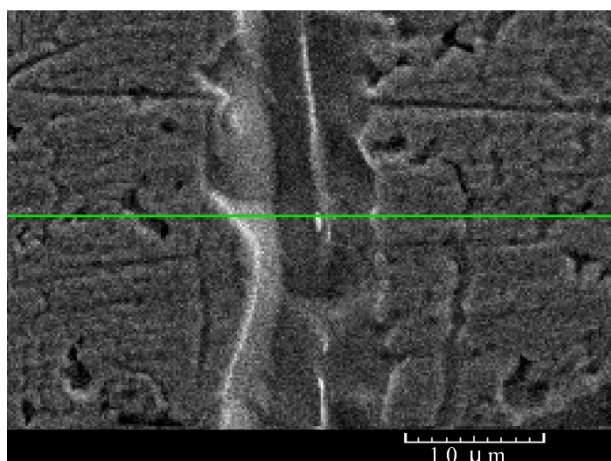


شکل ۲. ریزساختار نمونه‌های ریخته‌شده در دمای: الف) ۶۶۰ سلسیوس (S_1)، ب) ۶۸۰ سلسیوس (S_2)، ج) ۷۰۰ سلسیوس (S_3) و د) شاهد

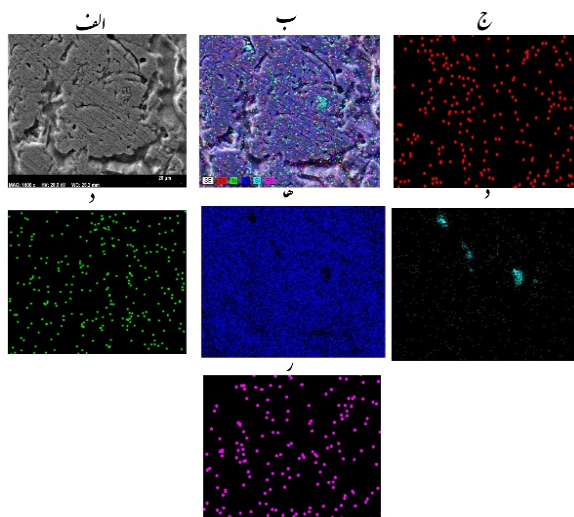
نتایج حاصل از ارزیابی اندازه دانه‌ها و کروی شدن ریزساختار هریک از نمونه‌ها، پس از چند بار میانگین‌گیری، در شکل ۳ آمده است. با توجه به نتایج نمایش داده‌شده در شکل ۳، اندازه دانه و فاکتور شکل در دو نمونه S_1 و S_2 ، بسیار به هم نزدیک و نمونه S_2 از نمونه S_1 کمی (جزئی) ریزدانه‌تر و کروی‌تر است. در نمونه S_3 نیز، در مقایسه با نمونه

¹ Liquidus

² Globular



شکل ۵. نتایج تحلیل خط روبش نمونه ریخته‌شده در دمای ۷۸۰ درجه سلسیوس (S₂)



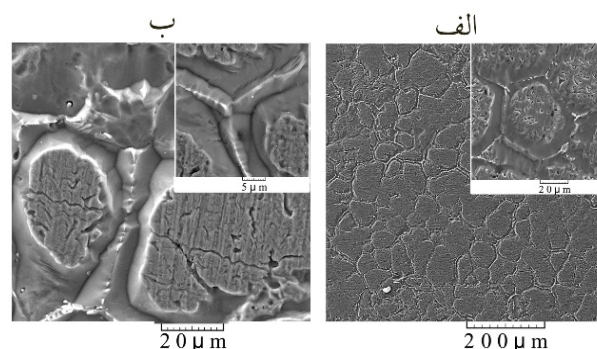
شکل ۶. نتایج تحلیل نقشه روبش نمونه شماره S₂: الف) تصویر SE در بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰x، ب) توزیع کلی عناصر، ج) Zn-KA، د) In-Fe-KA، ه) Al-K، و) Si-KA و ز) Fe-KA

۳-۳- نتایج آزمون قطبش

شکل ۷، منحنی‌های قطبش تافل مربوط به نمونه‌های آند آلومینیومی ریخته‌گری‌شده، قبل و بعد از انجام فرایند

ریخته‌گری‌شده به روش نیمه‌جامد سطح شیب‌دار، در مقایسه با نمونه شاهد، کروی‌شدن بهتر شده است، اما با افزایش دمای آبرگرمایش، تغییر چندانی در عدد کروی‌شدن مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) در حالت الکترون‌های ثانویه^۲ (SE) و الکترون‌های برگشتی^۳ (BSE) از نمونه S₂ در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ذرات فاز دوم و رسوب چندانی روی مرزدانه و سایر نقاط تصویر دیده نمی‌شود و ساختار تا حد زیادی هم‌محور و کروی شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی برگشتی (BSE)، با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ از محل تقاطع سه دانه، رسوبی را روی مرزدانه نشان نمی‌دهد.



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی الف) BSE ب) SE نمونه S₂

شکل ۵، نتایج تحلیل خط روبش نمونه S₂ را نشان می‌دهد که با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، عناصر آلومینیوم، روی و ایندیم، در مرکز دانه و حتی مرزدانه حضور دارند و تغییر چندانی در مقدار آن‌ها مشاهده نمی‌شود. همچنین، عناصری نظیر آهن و سیلیسیم که به مقدار ناچیزی در شمش اولیه وجود داشتند، به‌عنوان رسوب فاز دوم، در برخی نواحی مرزدانه شناسایی شدند.

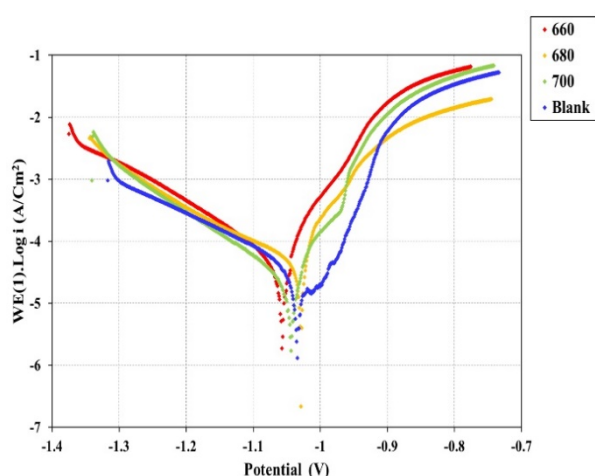
شکل شماره ۶، توزیع عناصر آلیاژی در یک دانه را به‌صورت تحلیل نقشه نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده، توزیع عناصر آلیاژی مفید، نظیر روی و ایندیم، بسیار مناسب و یکنواخت است. آهن موجود در نمونه، یکنواخت توزیع شده، اما سیلیسیم، به‌صورت رسوب خیلی ریز، در برخی نواحی مرزدانه دیده می‌شود.

^۱ Scanning Electron Microscope

^۲ Secondary Electrons

^۳ Back-Scattered Electrons

نمودارهای تافل انجام می‌شود [۸]. بررسی رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ Al-Zn-In در محلول‌های کلریدی نشان می‌دهد که آغاز حملات خوردگی با مناطق غنی از روی و ایندیم (مرزدانه‌ها و مناطق میان‌شاخه‌ای) ارتباط دارد. مونذ^۴ و همکارانش نشان دادند که پس از قطبش این آلیاژ در محلول کلریدی، حملات ترجیحاً از مرزدانه‌ها آغاز می‌شوند و سپس از مناطق شاخه‌ای به درون دانه گسترش می‌یابند. تحلیل پرتو ایکس روی مرزدانه‌ها نشان داده است که این مناطق، غنی از روی و ایندیم هستند [۲۳].

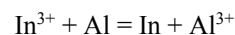


شکل ۷. نمودارهای قطبش آندهای ریخته‌گری شده به روش نیمه‌جامد

جدول ۳، نتایج حاصل از آزمون قطبش تافل برای نمونه‌ها در دماهای مختلف ریخته‌گری را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سرعت خوردگی برای نمونه ریخته‌شده در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، دارای بیشترین مقدار است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، سرعت خوردگی نمونه‌های ریخته‌گری شده در دمای ۶۶۰ و ۶۸۰، تفاوت چندانی با هم ندارند و به ترتیب برابر ۰/۰۸۶ و ۰/۰۸۱ میلی‌متر در سال است. اختلاف سرعت خوردگی کم این دو نمونه را می‌توان به ریزساختار آن‌ها نسبت داد؛ چراکه این دو نمونه، از نظر ریزساختاری نیز، بسیار به هم شبیه هستند و عدد اندازه دانه و کرووی شدن آن‌ها، اختلاف ناچیزی دارد. از این رو، با توجه به اینکه عدد اندازه دانه کمتر باعث افزایش سرعت خوردگی می‌شود، می‌توان نمونه بهینه را

ریخته‌گری نیمه‌جامد سطح شیب‌دار را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد تغییرات چشمگیری در مقدار پتانسیل خوردگی نمونه‌های ریخته‌گری شده در دماهای آبرگرمایش مختلف وجود نداشته و دمای آبرگرمایش اثر چندانی بر پتانسیل مدار باز آن‌ها ندارد. باین‌حال، به‌منظور حفاظت کاتدی، پتانسیلی نسبتاً پایدار و منفی ایجاد کرده است. با توجه به شکل ۷، شاخه‌های کاتدی نمودارهای قطبش تقریباً مشابه هم بوده، اما شاخه آندی نمونه‌ها متفاوت است و این رفتار آندی را می‌توان ناشی از تفاوت در ریزساختار آن‌ها دانست.

عنصر آلیاژی ایندیم در آند فداشونده آلومینیوم استفاده می‌شود که مانع تشکیل فیلم پایدار رویین روی سطح آند می‌شود. عملکرد کلی ایندیم در شکستن لایه رویین را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد [۲]:



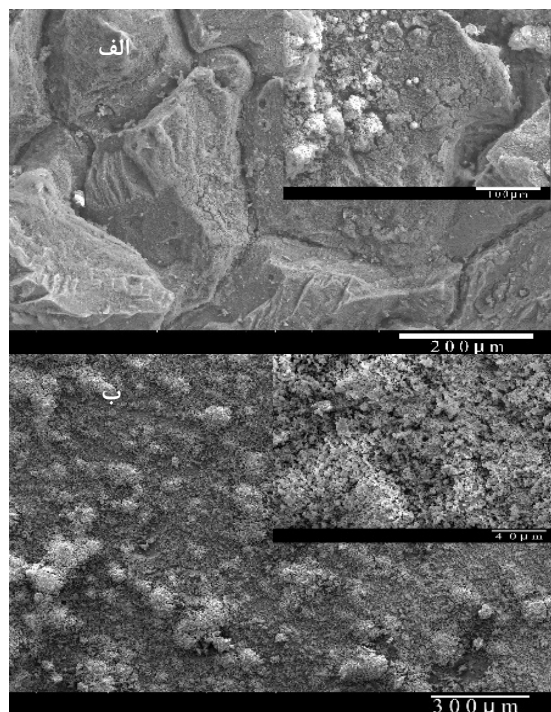
در مرحله اول، یون‌های ایندیم در اثر خوردگی برخی نقاط ضعیف فیلم اکسید آلومینیوم ایجاد می‌شوند و سپس، این یون‌ها روی آلومینیوم رسوب می‌کنند و باعث شکسته شدن فیلم اکسیدی می‌شوند. همچنین، عنصر روی می‌تواند اثر مناسبی روی آلیاژ آند فداشونده داشته باشد. به‌دلیل نفوذ^۱ و توزیع عنصر روی در زمینه آلومینیوم، فازهای جداگانه‌ای تشکیل می‌شود. ایجاد فاز α و سپس فاز β که غنی از عنصر روی است، می‌تواند رفتار آندی آند آلومینیوم را تحت تأثیر قرار دهد و به اکسایش عنصر روی به Zn(OH)_2 بینجامد. از طرف دیگر، برای انحلال آندی به واکنش کاتدی نیز نیاز است. اولین واکنش کاتدی محتمل که در محیط آب نمک یا آب دریا رخ می‌دهد، احیای اکسیژن ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) است. سینتیک^۲ این واکنش، موقعیت منحنی کاتدی در نمودارهای تافل^۳ را تعیین می‌کند. از دیگر واکنش‌های کاتدی می‌توان به $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ و $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ اشاره کرد که می‌توانند روی سطح آلیاژ آند اتفاق افتند. ارزیابی کاتدی واکنش‌های فوق توسط تغییر در موقعیت منحنی کاتدی

^۱ Diffusion

^۲ Kinetics

^۳ Tafel

روی هستند. از آنجاکه کلر نیز در ترکیب رسوب‌های سطحی شناسایی شده است، احتمال تشکیل فازهایی نظیر $AlCl_3$ یا $AlCl_3(H_2O)_n$ نیز وجود دارد.



شکل ۸. تصاویر FESEM از نمونه (الف) شاهد و (ب) نمونه بهینه S_2 (ریخته‌گری‌شده در دمای سلسیوس ۶۸۰) پس از خوردگی در محلول نمک طعام ۳/۵ درصد

با توجه به کاهش مناطق شاخه‌ای و افزایش کروی شدن و ریزدانه‌تر شدن ساختار پس از ریخته‌گری نیمه‌جامد، خوردگی یکنواخت‌تر شده و دانه و مرزدانه تقریباً به یک اندازه خورده شده‌اند. بنابراین، می‌توان ریزدانه‌بودن را عاملی برای افزایش بیشتر سرعت خوردگی و کروی شدن را عاملی برای خوردگی یکنواخت در نظر گرفت.

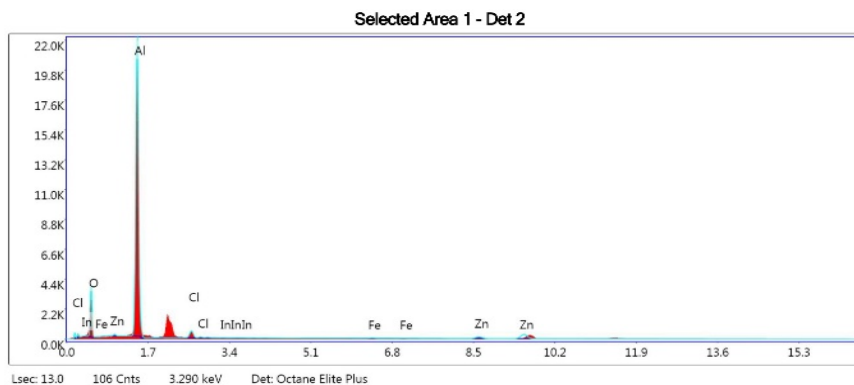
نمونه ریخته‌گری‌شده در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس دانست. به‌طور کلی، انحلال یکنواخت آندی، بیشینه راندمان را فراهم می‌کند.

جدول ۳. داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون قطبش تافل نمونه‌های آند

آلومینیوم

کد نمونه	$ bc $ (V/dec)	$ ba $ (V/dec)	Ecorr, Calc (V)	مقاومت پلاریزاسیون (Ω)	Icorr (μA)	سرعت خوردگی (mm/year)
S_1	۰/۱۳	۰/۰۷	-۱/۰۷	۳۸۷	۰/۵۲	۰/۰۸۱
S_2	۰/۲۰	۰/۰۸	-۱/۰۵	۴۴۴	۰/۵۵	۰/۰۸۶
S_3	۰/۱۴	۰/۰۹	-۱/۰۶	۷۷۸	۰/۳۰	۰/۰۴۸
شاهد	۰/۱۹	۰/۰۳۸	-۰/۹۹	۶۲۵	۰/۲۱	۰/۰۳۴

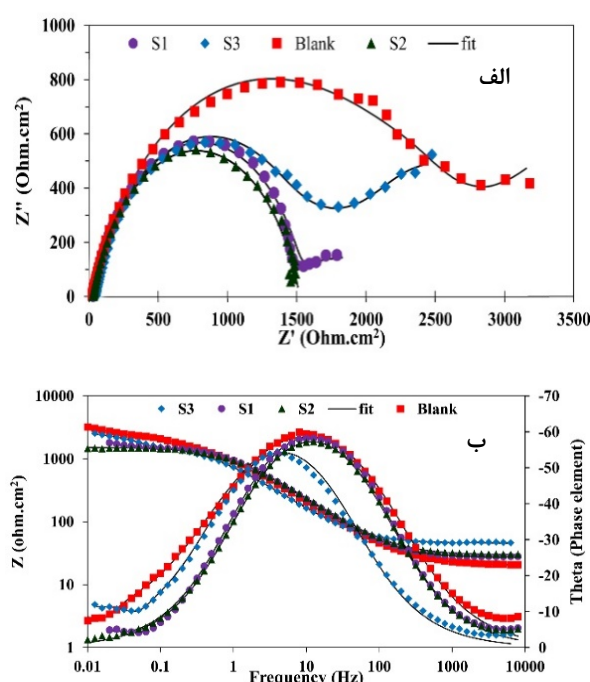
شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه S_2 و نمونه شاهد را پس از انجام آزمون قطبش پتانسیودینامیک نشان می‌دهد. در آندهای فداشونده در سیستم دوتایی Al-Zn، عنصر روی تمایل به رانده شدن به مناطق میان‌شاخه‌ای دارد؛ به این علت که نقطه ذوب روی، از آلومینیوم کمتر است [۲۴]. در نمونه شاهد که به روش سنتی ریخته‌گری شده است، تجمع رسوب در مرزدانه بیشتر است و خوردگی از مرزدانه‌ها آغاز می‌شود. اما نمونه ریخته‌گری‌شده به روش سطح شیب‌دار، براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۵، دارای ساختار یکنواخت‌تری است و رسوب بسیار کمی در مرزدانه تجمع یافته‌اند. همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپی مشخص است، با توجه به خوردگی بیشتر مرزها در نمونه شاهد، مرزدانه از دانه قابل تفکیک است. شکل ۹، نتایج تحلیل EDS سطح نمونه خورده‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار شکل ۹، محصولات خوردگی بیشتر شامل اکسید آلومینیوم و اکسید



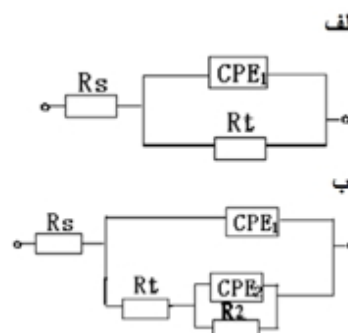
شکل ۹. تحلیل EDS نمونه بهینه S_2

۳-۴- نتایج آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی دقیق سازوکار خوردگی ایجاد شده در نمونه‌های ریخته‌گری شده، در دمای مختلف، از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. منحنی‌های نایکوئیست^۱، بُد^۲ و بُد- فاز حاصل از این آزمون برای نمونه‌های ریخته‌گری شده در دماهای مختلف، در شکل ۱۰ رسم شده است. برای معادل‌سازی داده‌های به دست آمده از آزمون EIS، از نرم‌افزار ZView استفاده و پس از معادل‌سازی، داده‌های کمی استخراج شده از آن، در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۱۰. منحنی‌های الف) نایکوئیست بُد و بُد- فاز آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های S1، S2، S3 و شاهد (Blank)



شکل ۱۱. مدارهای معادل منحنی‌های نایکوئیست برای الف) یک ثابت زمانی و ب) دو ثابت زمانی

با توجه به منحنی بُد- فاز نشان داده شده در شکل ۱۰، وجود یک ثابت زمانی برای نمونه S2 و دو ثابت زمانی برای نمونه‌های S1، S3 و شاهد، قابل مشاهده است. برای نمونه S2، ثابت زمانی اول، تقریباً در فرکانس بالا مشاهده می‌شود و برای بقیه نمونه‌ها، ثابت زمانی اول، در فرکانس مشابه نمونه S2 و ثابت زمانی دوم، در فرکانس‌های کمتر دیده می‌شود. به همین دلیل، دو مدار معادل، به صورت دو ثابت زمانی و یک ثابت زمانی، برای معادل‌سازی نتایج پیشنهاد شده است. منحنی مربوط به نمونه S2، به صورت یک ثابت زمانی و نمونه‌های S1، S3 و شاهد، به صورت دو ثابت زمانی معادل‌سازی شده‌اند.

در نمونه S2، به دلیل وجود یک نیم‌دایره در منحنی نایکوئیست، خوردگی یکنواخت بدون هیچ‌گونه حفره‌زایی در سطح نمونه پیش‌بینی می‌شود و به همین دلیل، از مدار معادل تک ثابت زمانی که مربوط به لایه دوگانه الکتریکی است، برای معادل‌سازی استفاده شده است. با این توضیحات می‌توان گفت که R_s و R_t مدار معادل نمونه S2 که در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند، به ترتیب مقاومت‌های محلول و لایه دوگانه الکتریکی هستند. عنصر فازی ثابت^۳ (CPE) نیز مربوط به رفتار خازنی لایه دوگانه الکتریکی است.

برای نمونه‌های S1، S3 و شاهد نیز از دو ثابت زمانی استفاده شده است. وجود ثابت زمانی دوم در این نمونه‌ها می‌تواند مربوط به حلالیت و رسوب مجدد عنصر ایندیم موجود در ساختار باشد. جینگ‌لینگ^۴ و همکاران، در مطالعات خود که رفتار خوردگی این آلیاژ را در محیط کلریدی بررسی کردند، نیز این موضوع را تأیید کرده‌اند [۲۵]. R_s و R_t (در نمونه‌های S1، شاهد و S3) به ترتیب، مقاومت‌های محلول، لایه دوگانه الکتریکی و حلالیت- رسوب مجدد ایندیم را نشان می‌دهند. CPE1 و CPE2 نیز مربوط به رفتارهای خازنی لایه دوگانه الکتریکی و حلالیت- رسوب مجدد ایندیم هستند.

همه پارامترهای معادل‌سازی شده، در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. علاوه بر این پارامترها، مشخص شد که χ^2 نیز دقت معادل‌سازی را نشان می‌دهد که کم آن، نشان از دقت بالا در فرایند معادل‌سازی است.

³ Constant Phase Element (CPE)

⁴ Jingling

¹ Nyquist

² Bode Plot

جدول ۴. داده‌های مربوط به پارامترهای مدار معادل

منحنی‌های نایکوئیست

نمونه‌ها	شاهد	S ₁	S ₂	S ₃
R _s (ohm.cm ²)	۲/۹	۳/۹	۴/۲	۶/۴
CPE _t (ohm ⁻¹ .cm ⁻²)	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۸
N _t	۰/۷۷	۰/۸۰	۰/۷۹	۰/۷۸
R _t (ohm.cm ²)	۲۰۱/۶	۲۲۱/۱	۲۱۲/۰	۲۳۱/۴
CPE ₂ (ohm ⁻¹ .cm ⁻²)	۲۳/۴۵	۸۰/۴	۰	۱/۰۲۹
n ₂	۳/۲۶	۴/۲۲	۰	۳/۵۶
R ₂ (ohm.cm ²)	۷۳/۴۸	۸۵	۰	۸۷/۲
chi-squared	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۱۵

در این مطالعه، به جای خازن خالص، از CPE استفاده شده است که دلیل آن غیرهمگنی سطوح و خارج شدن از شرایط ایدئال است. در این رابطه، امپدانس CPE به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$Z(j\omega) = (Y_0)^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (2)$$

در این رابطه، T، ثابت رده‌ی^۱، z، واحد فرضی^۲، ω ، فرکانس زاویه‌ای را نشان می‌دهند و n، توان تجربی CPE است که بین صفر و یک متغیر است. مقادیر صفر و یک برای n به ترتیب، نشانگر مقاومت خالص و خازن خالص است.

مقایسه نمودارهای نایکوئیست، بُد و بُد-فاز (شکل ۱۰) و اطلاعات موجود در جدول ۴ نشان می‌دهد که قطر بزرگ‌ترین نیم‌دایره به نمونه شاهد و بعد از آن، به ترتیب، به نمونه‌های S₃ و S₁ تعلق دارد و کمترین قطر مربوط به نمونه S₂ است. از آنجایی که قطر منحنی نایکوئیست، مقاومت قطبش را نشان می‌دهد، می‌توان بیشترین مقاومت خوردگی را به نمونه شاهد و سپس، به ترتیب، به S₃، S₁ و S₂ نسبت داد. پس می‌توان گفت که کاهش دمای بارریزی باعث کاهش اندازه دانه و افزایش کروی شدن می‌شود و در نهایت باعث افزایش خوردگی و بهبود در رفتار آند فداشونده می‌شود و نتایج به دست آمده، در این بخش، با نتایج حاصل از قطبش مطابقت دارد.

مقدار عددی n که مربوط به همگنی سطح در تماس با محلول است، در جدول نیز مشخص شده است. همان‌طور که گفته شد، هرچقدر این مقدار به عدد یک نزدیک‌تر شود، سطح یکنواخت‌تر است و می‌توان گفت خوردگی نیز به صورت یکنواخت‌تر اتفاق افتاده است. با مقایسه نمونه‌ها می‌توان فهمید که مقدار n نمونه S₂، به عدد یک نزدیک‌تر است و نسبت به بقیه نمونه‌ها، شرایط یکنواخت‌تری دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نتایج زیر به دست آمد:

۱- به طور کلی استفاده از روش ریخته‌گری نیمه‌جامد می‌تواند تأثیر مثبتی در ریزدانه‌تر شدن و کروی شدن نمونه‌ها داشته باشد و این عوامل می‌تواند خواص آند فداشونده آلومینیوم را بهبود بخشد.

۲- استفاده از سطح شیب‌دار باعث شکسته شدن ذرات فاز Al- α می‌شود و شاخه‌های ریزتری را پدید می‌آورد. بنابراین، باعث ریزدانه‌تر شدن ساختار و رشد گلبولار جوانه‌ها می‌شود.

۳- افزایش دمای آبرگرمایش باعث می‌شود حجم مذاب بیشتری با دمای بالاتر وارد قالب شده و بیشتر انجماد در داخل قالب اتفاق بیفتد. درحالی‌که با کاهش دما، کسر جامد تشکیل شده روی سطح شیب‌دار افزایش می‌یابد و جوانه‌زنی بلورهای اولیه بیشتر می‌شود.

۴- دمای بارریزی ۶۶۰ و ۶۸۰ درجه سلسیوس، از نظر خواص الکتروشیمیایی و ریزساختار نمونه‌های تولیدی، تفاوت چندانی با هم ندارند، اما افزایش دمای آبرگرمایش به ۷۰۰ درجه سلسیوس باعث تضعیف خواص یادشده می‌شود.

۵- مشخص شد که نمونه ریخته‌گری شده در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس (S₂)، بهترین نمونه از نظر سرعت خوردگی، عدد کروی شدن و اندازه دانه است.

۶- در دمای آبرگرمایش ۶۸۰ درجه سلسیوس، رسوب‌های خاصی روی مرز دانه‌ها تشکیل نشده و علاوه بر حفظ عناصر آلیاژی، توزیع آن‌ها با توجه به تحلیل نقشه نیز مناسب بوده است.

۷- در نمونه ریخته‌گری شده به روش سطح شیب‌دار در دمای ۶۸۰ سلسیوس، با توجه به نتایج SEM، خوردگی سطح

¹ Admittance

² Imaginary

11. Salarfar, S., Akhlaghi, F., Nili-ahmadabadi, M., "Influence of pouring conditions in the inclined plate process and reheating on the microstructure of the semisolid A356 aluminum Alloy", *Proceedings of 7th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Limassol, Cyprus, 21-23 September 2004, (2004). Online paper. https://www.researchgate.net/publication/288724174_Influence_of_pouring_conditions_in_the_inclined_plate_process_and_reheating_on_the_microstructure_of_the_semi-solid_A356_aluminum_alloy?_sg=CDkgqFtP5ZGIIbsAiKigQOEslSELvzNGqfTfeFPNCtKXun-NVcLnCROHgYctlI2tqXGcLOKOxgAMNbA
12. Movahedi, M., Karimi, A., Nia-Manesh, H., "Effect of angle of inclined plate on the microstructure of 7075 aluminum alloy", *Proceedings of 10th Congress of Iranian Institute of Materials and Metallurgy Engineering*, Shiraz, Iran, 16-18 November 2006, (2006). <https://civilica.com/doc/104771/>
13. Birol, Y., "Semi-solid processing of the primary aluminum die-casting alloys A356", *Alloys and Compounds*, Vol. 473, No. 7, (2009), 133-138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.074>
14. Motegi, T., Tanabe, F., sugiura, E., "Continuous casting of semisolid aluminium alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 1, (2002), 203-208. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.203>
15. Barabazon, D., Browne, D. J., Carr, A. J., "Mechanical stir casting of aluminium alloy from the mushy state: Process, microstructure and mechanical properties", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 326, No. 2, (2002), 370-381. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01832-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01832-9)
16. Nagato, K., Sugiyama, S., Yanagida, A., Yanagimoto, J., "Single-pass severe plastic forming of ultrafine-grained plain carbon steel", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 478, No. 1-2, (2008), 376-383. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.039>
17. Wang, J. T., Xu, C., Du, Z. Z., QU, G. Z., Langdon, T. G., "Microstructure and properties of a low-carbon processed by equal-channel angular pressing", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 410-411, (2005), 312-315. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.111>
18. Young, K. P., Kyonka, C. P., Courtois, J. A., *Fine Grained Metal Composition*, U. S. Patent 4,415,374, (1982). <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HTOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&s1=4415374.PN>
19. Haga, T., Kapranos, P., Kirkwood, K. D., Atkinson, H. V., "617 Thixoforming of laminate assembled from roll cast strips", *Proceedings of JSME Materials and Processing Conference*, Society of Mechanical Engineers, Japan, (2002), 512-515. <https://doi.org/10.1299/jsmeintmp.10.2.512>
20. Yilmaz, E., Cadirli, E., Acerc, E., Gunduz, M., "Microstructural evolution and mechanical properties in directionally solidified Sn-10.2 Sb peritectic alloy at a constant temperature gradient", *International Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 2, (2016), 370-378. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0104>
21. Yan, G., Zhao, S., Ma, S., Shou, H., "Microstructural evolution of A356.2 alloy prepared by the SIMA process", *Journal of Materials Characterization*, Vol. 69, (2012), 45-51. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.04.005>
22. Reisi, M., Niroumand, B., "Growth of primary particles during secondary cooling of a rheocast alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 475, No. 1, (2009), 643-647. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.04.005>
23. Munoz, A. G., Saidman, S. B., Bessone, J. B., "Corrosion of an Al-Zn-In alloy in chloride media", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 44, No. 10, (2002), 2171-2182. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00042-2)
24. Salinas, D. R., Garciaa, S. G., Bessone, J. B., "Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: Case of Al-Zn", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, No. 9, (1999), 1063-1071. <https://doi.org/10.1023/A:1003684219989>
25. Jingling, M. A., Jiuba, W., Gengxin, L. I., Chunhua, X. V., "The corrosion behaviour of Al-Zn-In-Mg-Ti alloy in NaCl solution", *Journal of Corrosion Science*, Vol. 52, No. 2, (2010), 534-539. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.010>

آند بسیار یکنواخت بوده و محصولات خوردگی به صورت یکنواخت روی سطح نمونه قرار گرفته‌اند.

۸- با توجه به قطر منحنی نایکوئیست که بیانگر مقاومت قطبش است، می‌توان بیشترین مقاومت خوردگی را به نمونه شاهد و سپس به ترتیب به S_3 ، S_1 و S_2 نسبت داد.

۵- سپاسگزاری

از آقایان مسعود عسگری، مهدی میرفتاح، سرکار خانم عسگریان و شرکت برناگداز که نویسندگان مقاله را در این پژوهش یاری کرده‌اند، قدردانی و تشکر می‌شود.

مراجع

1. Keyvani, A., Emamy, M., Saremi, M., Sina, H., Mahta, M., "Influence of casting temperature on electrochemical behavior of Al-Zn-In sacrificial anodes", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 24, No. 35, (2005), 1-8. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2005.7791>
2. Barrucci, A., Cerisola, G., "Activation of aluminum anodes by the presence of intermetallic compounds", *Electrochemical Acta Material*, Vol. 42, No. 15, (1996), 1045-1057. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00420-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00420-3)
3. Christian, V. I., *Corrosion of aluminium*, Amsterdam, Boston, Elsevier, (2004), 100-108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9>
4. Puridetvorakul, C., Poolthong, N., Tareelap, N., "Corrosion behavior of Al-Zn-In sacrificial anode alloys produced by conventional casting and semi-solid metal casting processes", *Key Engineering Materials*, Vol. 751, (2017), 101-106. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.751.101>
5. Lazzari, L., Pedefferr, D., *Cathodic protection*, Polipess, Milan, (2006), 151-170. https://www.amazon.com/Cathodic-Protection-Pedefferr-Pietro/dp/8873980201/detailBullets_feature_div
6. Metals Hand Book, *Casting*, 9th Ed., Vol. 15, (1992). http://sl.iranmavad.com/ASM%20handbooks/Vol_15_casting_iran-mavad.com.pdf
7. Khan, B., Rosli, M. U., Jahidi, H., IkmanIshak, M., Zakaria, M. S., Jamalludin, M. R., Khor, C. Y., Faizal, W. M., Rahim, W. M., Nawi, M. A. M., "Effect of zinc addition on the performance of aluminium alloy sacrificial anode for marine application", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1885, (2017). <https://doi.org/10.1063/1.5002268>
8. Shayegh Boroujeny, B., "Verifying the effects of SIMA (Strain Induced Melt Activation) process on corrosion behavior in Al sacrificial anodes", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 7, (2017), 51-64. <https://doi.org/10.30501/JMAT.2017070340>
9. Giordano, P., Chiarmetta, G., "Thixo and rheocasting: comparison on a high production volume component", *Proceedings of 7th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites*, Tsukuba, Japan, 25-27 September 2002, (2002), Online paper. https://www.researchgate.net/publication/264548682_THIXO_A_ND_RHEO_CASTING_COMPARISON_IN_A_HIGH_PRODUCTION_VOLUME_COMPONENT
10. Qin, Q. D., Zhao, Y. G., Cong, P. J., Zhou, W., Xu, B., "Semisolid microstructure of Mg/Si/Al composite by cooling slope cast and its evolution during partial remelting process", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 444, No. 1-2, (2007), 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.074>



مقاله کامل پژوهشی

افزایش زیست‌کانی‌سازی سلول‌های بنیادی و جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست زیست‌فعال تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربوکسیل‌دار

مرجان میرحاج^۱، محبوبه محمودی^{۲*}، سیدامیر میرافزالی^۳، منصور علیزاده^۳، محمدرضا توکلی^۱

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

^۳ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۰۲/۱۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

انتشار: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

کلیدواژه‌ها:

نانولوله کربن چنددیواره،

تمایز سلولی،

سلول بنیادی مزانشیمی،

داربست استخوان،

زیست‌کانی‌سازی

چکیده مهندسی بافت، با ارائه داربست‌هایی با قابلیت تحریک استخوان‌سازی، بستری مناسب را برای بازسازی و ترمیم بافت‌های استخوانی آسیب‌دیده فراهم می‌کند. در این مطالعه، داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون (داربست A)، پلی‌کاپرولاکتون/کراتین (داربست B) و پلی‌کاپرولاکتون/کراتین تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربوکسیل‌دار (MWCNT-COOH) (داربست C)، به روش الکتروریسی، ساخته و تمایز استئوژنیک (Osteogenic) سریع سلول‌های بنیادی مزانشیمی و زیست‌کانی‌سازی در داربست‌ها بررسی شد. زیست‌فعالی داربست‌ها، با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و پلاسمای جفت شده القایی-طیف‌سنجی نشر نوری (ICP-OES) و جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی، با کیت سنجش پروتئین BCA ارزیابی شد. همچنین، تأثیر COOH-MWCNT بر سوب کلسیم در روی سطح داربست‌ها در دو مقطع زمانی ۷ و ۱۴ روز، بررسی شد. شکل‌گیری لایه هیدروکسی آپاتیت روی سطح داربست C، قابلیت استخوان‌زایی و زیست‌فعالی عالی داربست را نشان داد. میزان جذب پروتئین روی سطح داربست‌های B و C، به ترتیب، ۳۲ و ۴۳ میکروگرم بر میلی‌متر مکعب اندازه‌گیری شد که نشانه رشد و تکثیر بیشتر سلول‌های مزانشیمی در داربست C نسبت به داربست B بود. همچنین، رسوب بالا کلسیم روی سطح داربست C، تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی (Mesenchymal stem cells differentiate) به سلول‌های استخوانی را در داربست نشان داد. نتایج این پژوهش نشان داد که داربست پلی‌کاپرولاکتون/کراتین تقویت‌شده با MWCNT-COOH، دارای زیست‌فعالی و آبدوستی عالی و تمایز استئوژنیک سلول‌های بنیادی مزانشیمی بوده و می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان باشد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.278619.1164> URL: https://www.jamt.ir/article_130850.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 89-106

Enhanced Biomineralization of Stem Cells and Adsorption of Extracellular Matrix Proteins on Bioactive Scaffold Reinforced with Carboxylated Multi-

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، یزد، یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، گروه مهندسی پزشکی، تلفن: ۰۳۵-۳۱۸۷۱۰۰۰، دورنگار: ۰۳۵-۳۸۲۱۴۸۱۰

پیام نگار: m.mahmoodi@iauyazd.ac.ir

Please cite this article as: Mirhaj, M., Mahmoodi, M., Mirafzali, S. A., Alizadeh, M., Tavakoli, M. R., "Enhanced biomineralization of stem cells and adsorption of extracellular matrix proteins on bioactive scaffold reinforced with carboxylated multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 89-106. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.278619.1164>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

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



Walled Carbon Nanotubes

Marjan Mirhaj ¹, Mahboobeh Mahmoodi ^{2*}, Seyed Amir Mirafzali ³, Mansoor Alizadeh ³, Mohammadreza Tavakoli ¹

¹ Ph. D. Student, Department of Biomedical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran

² Associate Professor, Department of Biomedical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Yazd, Iran

³ M. Sc., Department of Biomedical Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Yazd, Iran

Paper History:

Received: 2021-04-11

Revised in revised form: 2021-05-01

Scientific Accepted: 2021-06-27

Published: 2022-04-16

Keywords:

Multi-Walled Carbon Nanotubes,
Cell Differentiation,
Mesenchymal Stem Cell,
Bone Scaffold,
Biomaterialization

Abstract Tissue engineering creates a suitable substrate for the regeneration and repair of damaged bone tissue by providing scaffolds with the ability to stimulate bone formation. In this study, polycaprolactone (PCL) scaffold (scaffold A), PCL/keratin (Kr) scaffold (scaffold B), and PCL/Kr scaffold reinforced with carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-COOH) (scaffold C) were fabricated by electrospinning method and rapid osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells and biomineralization on the scaffolds surface were evaluated. The bioactivity of scaffolds was investigated using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) and extracellular matrix proteins adsorption on the surface of scaffolds were also evaluated by BCA assay kit. Moreover, the effect of MWCNT-COOH on calcium deposition in the scaffolds were studied on days 7 and 14 of culture. The formation of hydroxyapatite layer on the scaffold C indicated the excellent osteoproduction and bioactivity of scaffold. The amount of protein adsorption on the surface of scaffolds B and C was measured to be 32 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ and 43 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$, respectively, which showed an increase in mesenchymal stem cells proliferation on the surface of scaffold C compared to the scaffold B. Also, high calcium deposition on the surface of scaffold C indicated mesenchymal stem cells differentiate into osteoblasts on the surface of scaffold. Therefore, the results of this study demonstrated that the PCL/Kr scaffold reinforced with MWCNT-COOH with excellent bioactivity, high protein adsorption, and osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells can be a suitable candidate for bone tissue engineering applications.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.278619.1164>

URL: https://www.jamt.ir/article_130850.html

۱- مقدمه

مهندسی بافت، دانش طراحی و ساخت بافت جدید برای بازیابی عملکرد بافت‌های از دست رفته است که چندین دهه، مورد توجه پژوهشگران بوده است. سلول بنیادی داربست، دو جزء اصلی مهندسی بافت هستند [۱]. سلول‌های مزانشیمی^۱ (MSCs)، به عنوان سلول‌های بنیادی چندتوانی^۲ [۲]، قابلیت تمایز از سلول‌های استئوبلاست، کندروبللاست، سلول‌های چربی [۳]، کاردیومیوسیت‌ها [۴] و سلول‌های بتای لوزالمعده^۳ را دارد [۵ و ۶]. سلول‌های مزانشیمی، از بافت‌های مختلف بزرگسال مانند بافت چربی [۷]، مغز استخوان [۸]، پالپ دندان [۹] و بافت جفت [۱۰] استخراج می‌شود. سلول‌های مزانشیمی مشتق شده از بافت چربی^۴، پتانسیل بالایی برای ترمیم و بازسازی بافت‌های آسیب دیده دارند. تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی^۵ به استئوبلاست، با بیان نشانگرهای^۶ خاص، مانند استئوپروژیتور^۷، سنتز کلاژن و کانی سازی ماتریکس خارج سلولی^۸ (ECM) قابل تشخیص

است [۱۱-۱۴]. در پدیده تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی، عوامل محیطی و شیمیایی مختلفی از جمله دگزامتازون^۹، اسید اسکوربیک^{۱۰} و بتاگلیسرول فسفات^{۱۱} اثرگذارند. اسید اسکوربیک، ترشح کلاژن توسط سلول‌های مزانشیمی در حال تکثیر را افزایش می‌دهد. بتاگلیسرول فسفات، به عنوان منبعی غنی از فسفات آلی، در کانی سازی ماتریکس خارج سلولی مؤثر است [۱۵ و ۱۶]. داربست، جزء دیگر مهندسی بافت است که بستری موقت را برای رشد و تکثیر سلول و محیطی مناسب را برای تسهیل چسبندگی و رشد و تمایز سلول فراهم می‌کند [۱]. بنابراین، ساخت داربست مناسب با ویژگی‌های مورد انتظار، از اهداف مهم پژوهشگران مهندسی بافت است. بسیاری از پژوهشگران، برای تولید داربست‌های نانوالیاف، روش الکتروریسی را به کار برده‌اند [۱۷]. داربست‌های نانوالیاف با نسبت سطح به حجم کم الیاف الکتروریسی شده، قابلیت حمل دارو، رشد و تکثیر مناسب و تمایز سلول‌ها را دارند [۱۸-۲۰]. انتخاب و طراحی مواد زیستی^{۱۲} چالش برانگیز است. زیست مواد، برای ساخت داربست، علاوه بر زیست سازگار بودن، باید خواص مکانیکی، شیمیایی و تخریب پذیری بهینه داشته باشد [۲۱]. همچنین،

¹ Mesenchymal Stem Cells

² Multipotent

³ Pancreatic β Cells

⁴ Adipose Tissue-Derived Stem Cells

⁵ Mesenchymal Stem Cells Differentiate

⁶ Markers

⁷ Osteoprogenitor

⁸ Extracellular Matrix

⁹ Dexamethasone

¹⁰ Ascorbic Acid

¹¹ Beta-Glycerol Phosphate

¹² Biological

طراحی داربست‌های بافت سخت و نرم، دارای ویژگی‌های متفاوت‌اند. برای مثال، داربست‌های طراحی‌شده برای بافت‌های سخت باید هدایت استخوانی^۱، تحریک استخوان‌زایی^۲، استخوان‌سازی و یکپارچه‌شدن با استخوان^۳ را افزایش دهند [۲۲ و ۲۳]. طراحی بسترهای زیستی با خواص مطلوب می‌تواند نقش مهمی در ترمیم بافت استخوان داشته باشد. کاربرد چندسازه‌ها^۴ در ساخت داربست‌های استخوانی مورد توجه پژوهشگران است؛ چراکه بافت استخوان، خود چندسازه‌ای طبیعی است [۲۴]. نانولوله‌های کربنی^۵ (CNTs)، دارای خواص مکانیکی عالی، چگالی کم، پایداری بالا، خواص الکتریکی و گرمایی بی‌نظیری هستند [۲۵ و ۲۶]. خواص الکتریکی فوق‌العاده نانومواد کربن موجب انتقال سیگنال‌های سلولی می‌شود و ارتباط سلولی و فعالیت سلولی را افزایش می‌دهد. نانولوله‌های کربنی، هنگام تولید، به‌صورت رشته‌هایی درهم آرایش می‌یابند و شکل می‌گیرند و از ساختار سه‌بعدی پروتئین‌های موجود در بافت خارج سلولی تقلید می‌کنند که این حالت، مشابه وضعیت کلاژن‌ها در مایع خارج سلولی است [۲۷-۳۰]. نانولوله‌های کربنی، نانوذراتی با ساختارهای حلقوی توخالی و متشکل از اتم‌های کربن‌اند که با توجه به تعداد لایه‌های گرافیتی، به سه دسته نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، نانولوله‌های کربنی دودویاره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۶ (MWCNTs) تقسیم می‌شوند [۳۱]. بسیاری از پژوهشگران گزارش کرده‌اند که CNTs، بدون سمیت، وارد سلول می‌شوند و بارهای مختلف مولکولی زیستی را به سلول منتقل می‌کنند [۳۲]. با این حال، جنبه‌های منفی CNTs نیز گزارش شده است که نانولوله‌های غیرعامل‌دار برای سلول‌ها و حیوانات، سمیت ایجاد می‌کنند [۳۳] نانولوله‌های کربن بدون عامل و با سطح آب‌گریز در سلول جمع می‌شوند و با اتصال به گونه‌های مختلف زیستی از جمله پروتئین‌ها، از طریق فعل‌وانفعالات آب‌گریزی، با سلول‌ها ارتباط برقرار می‌کنند و سبب سمیت سلولی می‌شوند [۳۲ و ۳۴]. با افزودن گروه‌های کربوکسیل‌دار

یا الکل‌دار به دیواره و انتهای نانولوله‌های کربن، این نانولوله‌ها به MWCNT عامل‌دار (MWCNT-COOH) تبدیل می‌شوند که دارای سمیت سلولی نیستند [۳۵]. همچنین، عملکرد زیستی سطح نانولوله‌های کربنی با کربوهیدرات‌ها یا پپتیدها سبب بهبود زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی در داربست می‌شود [۳۶]. بارگذاری CNTs در الیاف الکتروریسی‌شده، هدایت الکتریکی، بقای سلولی، گسترده‌گی سلول‌ها در سطح و تحریک تولید α -کتین و تروپونین را افزایش می‌دهد [۳۷]. همچنین، حضور CNTs در داربست‌های مهندسی بافت، موجب افزایش میزان آلکالین فسفاتاز، کلسیم، استئوپنتین [۳۸]، مواد معدنی و هیدروکسی آپاتیت روی سطح داربست‌ها می‌شود که نشانه تمایز سلول‌ها از سلول‌های استخوانی است [۳۹]. اویفوسی^۷ و همکاران [۴۰]، افزایش رشد و تکثیر سلول‌های استئوبلاست روی سطح چندسازه هیدروکسی آپاتیت CNTs/(HA) را گزارش دادند. مشابه این پژوهش، افزایش چسبندگی سلول‌ها روی سطح داربست CNTs/آلژینات در مقایسه با داربست بدون CNTs، مشاهده شد [۳۱]. بنابراین، با چندسازه‌ای^۸ کردن CNTs با بسپار^۹‌های مصنوعی و طبیعی می‌توان داربست‌هایی با خواص مناسب برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان تهیه کرد. کراتین (Kr)، یک زیست‌بسپار^{۱۰} طبیعی با خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی مناسب در پزشکی است که توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. کراتین استخراج‌شده از مو دارای توانایی ذاتی برای خودسامانی^{۱۱} و چندسازه‌ای‌شدن در درون داربست‌های متخلخل و نانوالیاف است [۴۱]. زیست‌ماده کراتین مشتق‌شده از پشم و موی انسان دارای نقوش اتصال سلول، مانند لوسین-اسپارتیک اسید والین^{۱۲} (LDV) و گلوتامیک اسید اسپارتیک اسید-سرین^{۱۳} و RGD^{۱۴} است که می‌تواند از چسبندگی سلولی حمایت کند [۴۱-۴۳]. بنابراین، حفظ فعالیت زیستی در Kr می‌تواند مزایایی برای کنترل عملکردهای زیستی خاص در انواع

⁷ Oyefusi⁸ Composite⁹ Polymer¹⁰ Biopolymer¹¹ Self-Assembly¹² Leucine-Aspartic Acid-Valine¹³ Glutamic Acid-Aspartic Acid-Serine¹⁴ Arginyl-Glycyl-Aspartic Acid¹ Osteoconduction² Osteoinduction³ Osteointegration⁴ Composites⁵ Carbon Nanotube⁶ Multi-Walled Carbon Nanotubes

کاربردهای مهندسی بافت داشته باشد [۴۱]. در پژوهش قبلی ما [۴۴]، داربست پلی‌کاپرولاکتون /کراتین/ هیدروکسی آپاتیت، به روش الکتروریسی، به‌منظور کاربرد در مهندسی بافت استخوان، ساخته شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که با حضورکراتین و HA در داربست، تمایز سلول‌های MSCs افزایش می‌یابد. با توجه به گزارش‌های اخیر، مشخص شد که مطالعات کمی در خصوص زیست‌کانی‌سازی، جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی و تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی روی سطح داربست‌های مهندسی بافت برپایه کراتین تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره کربوکسیل‌دار، انجام شده است. در این مطالعه، داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین حاوی MWCNT-COOH، به روش الکتروریسی، برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان ساخته شد و زیست‌فعالی و جذب پروتئین، زیست‌سازگاری، تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی توسط رسوب کلسیم و رنگ‌آمیزی آلزارین قرمز^۱ بررسی شد.

۲- مواد و روش انجام آزمون‌ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش، کراتین، با درجه خلوص ۹۸ درصد و اندازه ذرات ۳۰ نانومتر، PCL (وزن مولکولی ۷۰-۹۰)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و MWCNT از شرکت سیگما-آلدريج (Sigma-Aldrich) خریداری شدند. همچنین، گلو تارآلدئید و L اسکوربیک اسید ۲-فسفات، دگزامتازون و بتاگلیسرول فسفات از شرکت سیگما-آلدريج تهیه شدند. سرم جنین گاوی (FBS)، محیط کشت DMEM-F12، آنزیم کلاژناز، بافر لیزکننده گلبول‌های قرمز، بافر نمک فسفات^۲ (PBS) نیز از شرکت گیبکو (Gibco) خریداری شدند.

۲-۲- ساخت داربست نانوالیاف

به‌منظور تهیه محلول پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین (PCL/Kr) [۴۴]، کراتین و پلی‌کاپرولاکتون در اسید

استیک:اسید فرمیک به نسبت ۳:۱، به‌ترتیب، به‌مدت ۱ ساعت و ۲۴ ساعت، با همزن مغناطیسی، به‌طور جداگانه، حل شدند. محلول‌های آماده‌شده، با نسبت ۳:۲، توسط همزن مغناطیسی مخلوط شدند. به‌منظور آماده‌سازی محلول پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین/ نانولوله‌های کربنی چند دیواره کربوکسیل‌دار (PCL/Kr/ MWCNT-COOH)، ابتدا، MWCNT-COOH با غلظت ۱ درصد در حلال اسید استیک و اسید فرمیک با نسبت ۳:۱، توسط همزن مغناطیسی، به‌مدت ۱ ساعت، حل و به محلول PCL/Kr اضافه شد. از آنجایی که CNT در تعلیق^۳ ایجادشده حل نمی‌شوند، به‌منظور یکنواخت‌شدن محلول، SDS با غلظت ۱ درصد وزنی نسبت به حلال، به محلول PCL/Kr/CNT اضافه و تعلیق با دستگاه پروب فراصوت^۴ (Top Sonics-ایران) همگن‌ساز^۵ و محلول PCL/Kr/ MWCNT-COOH، به‌منظور ساخت داربست، برای تزریق به دستگاه الکتروریسی آماده شد. داربست‌های نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین و پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین/ نانولوله‌های کربنی چند دیواره کربوکسیل‌دار به روش الکتروریسی (KYKY-SBC-12-2200) ساخته شدند. الکتروریسی نمونه‌ها توسط محلول آماده شده در سرنگ و با تنظیم پارامترهای دستگاه با نرخ تغذیه ۰/۱ میلی‌لیتر در ساعت، ولتاژ ۲۰ کیلووات و فاصله جمع‌کننده تا نوک سوزن ۱۰ سانتی‌متر، انجام شد. در این پژوهش، داربست پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین و پلی‌کاپرولاکتون/ کراتین تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربوکسیل‌دار شده، به‌ترتیب، داربست A، B و C نام‌گذاری شدند.

۲-۳- مشخصه‌یابی داربست‌ها

۲-۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی سطح داربست‌ها

بررسی ریخت‌شناسی سطح داربست‌ها و اندازه‌گیری قطر الیاف، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۶ (FESEM) مدل Quanta450 FEG انجام گرفت. بدین‌منظور، ابتدا، نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند و سپس، تصویربرداری انجام شد و توسط نرم‌افزار ImageJ، میانگین قطر متوسط

³ Suspension

⁴ Ultrasonic Probe

⁵ Homogenizer

⁶ Field Emission Scanning Electron Microscope

¹ Alizarin Red

² Phosphate-Buffered Saline

درصد وزنی عناصر موجود در سطح، به‌ترتیب از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۴ (EDS) و تحلیل نقشه‌ای^۵ آن استفاده شد. بررسی زیست‌فعالی ماده، از طریق اندازه‌گیری میزان کاهش مقدار کلسیم موجود در محلول SBF انجام شد. کلسیم موجود در محلول SBF با تشکیل رسوب کلسیم-فسفات (Ca-P) روی سطح داربست‌ها کاهش می‌یابد [۴۷ و ۴۸]. بنابراین، برای تأیید زیست‌فعالی داربست‌ها، پس از خارج‌سازی داربست‌ها از محلول SBF، آنالیز عنصری، از طریق پلاسمای جفت شده القایی-طیف‌سنجی نشر نوری^۶ (ICP-OES) (اپتیما ۷۳۰۰، شلتون، ایالات متحده آمریکا) از محلول SBF، انجام و نرخ کاهش کلسیم در روزهای ۷، ۱۴ و ۲۸ بررسی شد.

۲-۳-۴- بررسی زیست‌سازگاری داربست‌ها

۲-۳-۴-۱- استخراج سلول‌های بنیادی مزانشیمی

سمیت سلولی داربست‌ها، توسط سلول‌های بنیادی مزانشیمی استخراج‌شده از بافت چربی انسان (HMSCs) بررسی شد. برای استخراج سلول‌های بنیادی از بافت چربی گزینش‌شده، ابتدا، بافت چربی با محلول حاوی آنتی‌بیوتیک (بافر شست‌وشو با سه برابر غلظت - 3X) شست‌وشو و به تکه‌های ۱×۲ میلی‌متر مربع برش داده شد. سپس، تکه‌های بافت چربی شست‌وشو شده در آنزیم کلاژناز، یک ساعت، روی لرزاننده^۷ قرار داده شد تا بافت کاملاً هضم شود. پس از هضم بافت، محلول حاصل از بافت، در شرایط ۱۳۰۰ دور بر دقیقه و ۵ دقیقه، تا زمان جداشدن سلول‌ها، سانتریفیوژ شد. محلول زیری حاصل از سانتریفیوژ، از فیلتر سلولی ۷۰ میکرونی عبور داده شد. سپس، برای ازبین‌بردن گلبول‌های قرمز موجود در محلول، از بافر لیزکننده گلبول قرمز استفاده شد. پس از استخراج سلول‌های بنیادی مزانشیمی از بافت چربی، سلول‌ها به فلاسک حاوی محیط کشت DMEM-F12 با ۱۰ درصد FBS انتقال داده شد و در گرم‌خانه^۸ Memmert-

الیاف اندازه‌گیری شد. همچنین، برای بررسی حضور MWCNT-COOH در نانوالیاف، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM) مدل EM208S PHILIPS استفاده شد.

۲-۳-۲- اندازه‌گیری آب‌دوستی

میزان ترشوندگی سطح داربست‌ها به‌وسیله آزمون زاویه تماس آب با سطح داربست‌ها اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس، ۵ قطره آب، روی سطح داربست با اندازه ۲×۱ سانتی‌متر مربع قرار داده شد و ۳ ثانیه بعد با استفاده از دوربین (XCA-50) تصویربرداری شد و با نرم‌افزار Digimizer بررسی شد.

۲-۳-۳- بررسی زیست‌فعالی داربست‌ها و آزمون ICP-OES

محلول شبیه‌سازی‌شده بدن انسان^۲ (SBF)، محلولی است با غلظت یونی نسبتاً مشابه با پلاسمای خون که تحت شرایط دمایی pH فیزیولوژیکی بدن، نگهداری می‌شود. به‌منظور پیوند مناسب درون کاشتنی‌های فلزی با استخوان، شکل‌گیری لایه آپاتیت شبیه استخوان روی سطوح درون کاشت، اهمیت ویژه‌ای دارد [۴۵]. با مصرف‌شدن یون‌های کلسیم و فسفات موجود در محلول SBF، جوانه‌های آپاتیت روی سطح زیست‌مواد شروع به رشد می‌کنند. تشکیل لایه آپاتیت روی سطح زیست‌مواد به حداقل ۷ روز زمان نیاز دارد [۴۶]. در پژوهش حاضر، برای بررسی زیست‌فعالی داربست‌ها، از محلول SBF استفاده شد. بررسی زیست‌فعالی در شرایط آزمایشگاهی، با غوطه‌وری داربست‌های ساخته‌شده در ۵ میلی‌لیتر SBF، در مقطع زمانی ۷، ۱۴ و ۲۸ روز بررسی شد. داربست‌های ساخته‌شده در SBF غوطه‌ور و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس نگهداری شدند. پس از آن، نمونه‌ها سه بار با آب دو بار تقطیر^۳ (DI) شسته و به‌مدت ۲۴ ساعت، در خلأ خشک شدند و وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. ریخت‌شناسی داربست‌ها با میکروسکوپ (FESEM (Quanta 450 FEG) بررسی شد. برای تعیین توزیع عناصر روی سطح داربست‌ها و اندازه‌گیری میزان

^۴ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

^۵ Mapping Analysis

^۶ Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy

^۷ Shaker

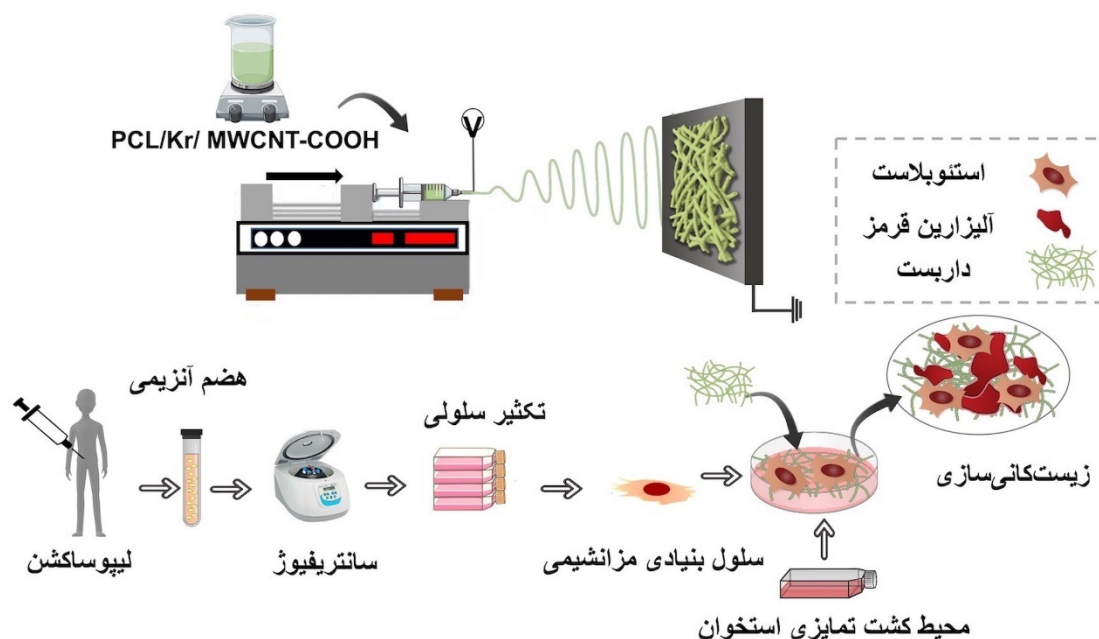
^۸ Incubator

^۱ Transmission Electron Microscope

^۲ Simulated Body Fluid

^۳ Deionized Water

یک بار، محیط کشت تعویض شد (شکل ۱).
 (GMBH) با شرایط رطوبت ۹۰ درصد و غلظت ۵ درصد
 CO_2 در دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار گرفت و هر سه روز



شکل ۱. طرحواره مراحل تهیه داربست PCL/Kr/ MWCNT-COOH و استخراج سلول‌های بنیادی HMSCs برای انجام آزمون تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی

۲-۳-۴-۲- آزمون MTT

میلی گرم بر میلی لیتر، در هر چاهک ریخته شد و در گرم‌خانه قرار گرفت. پس از گذشت ۴ ساعت، محلول روی سلول‌ها تخلیه و ایزوپروپانول به آن‌ها اضافه شد تا بلورهای بنفش رنگ ایجاد شده حل شوند. برای حل شدن بهتر رسوب MTT، ظرف، به مدت ۱۵ دقیقه، روی دستگاه شیکر قرار گرفت و در ادامه، رسوب حل شده به ظرف کشت سلول ۹۶ خانه‌ای منتقل شد و مقدار غلظت ماده حل شده در ایزوپروپانول با دستگاه الیزا ریدر^۲ (پیشتاز طب مدل Avecina)، در طول موج ۵۷۰ نانومتر، محاسبه شد. چاهک‌های دارای سلول‌های بیشتر، جذب نوری بالاتری از چاهک‌های دارای سلول کمتر نشان دادند. درصد زنده‌مانی سلول‌ها از رابطه (۱) محاسبه شد [۴۴].

$$(۱) \quad \text{جذب نوری داربست} \times ۱۰۰ = \frac{\text{جذب نوری داربست}}{\text{جذب نوری کنترل منفی}} \quad (\%) \text{ درصد زنده مانی}$$

۲-۳-۴-۳- بررسی چسبندگی سلول‌ها روی سطح داربست‌ها

درصد زنده‌مانی سلول‌های HMSCs روی سطح داربست‌ها، به روش رنگ‌سنجی MTT^۱ ارزیابی شد. ابتدا نمونه‌ها روی پوشش‌های شیشه‌ای، به‌طور عمودی، الکتروریسی شدند. سپس، پوشش‌های شیشه‌ای الکتروریسی شده درون ظرف کشت سلول قرار داده شدند و به مدت ۵ روز، تحت تابش پرتو گاما با توان ۲۵ کیلو گری استریل شدند. برای بررسی سمیت سلول‌های HMSCs تماس با داربست‌ها، 1×10^4 سلول با ۱۰۰ میکرولیتر محیط کشت DMEM-F12 حاوی ۱۰ درصد FBS روی هریک از داربست‌های قرارگرفته در چاهک‌های ظرف کشت، ریخته شد و سه روز، در گرم‌خانه با شرایط رطوبت ۹۰ درصد و غلظت ۵ درصد CO_2 در دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار داده شد. در این آزمون، سه چاهک ظرف کشت حاوی سلول و محیط کشت بدون حضور داربست، به‌عنوان کنترل منفی در نظر گرفته شدند. پس از گذشت سه روز، محیط کشت روی داربست‌ها خارج شد و ۵۰۰ میکرولیتر MTT با غلظت ۰/۵

^۲ Elisa Reader

^۱ Methyl Thiazol Tetrazolium

جذب‌شده، با استفاده از یک کیت سنجش پروتئین BCA (BioVision Inc. K812-1000, USA)، اندازه‌گیری شد. غلظت‌های شناخته‌شده از محلول‌های آلبومین سرم گاوی^۲ (BSA)، به‌منظور واسنجی^۳ آزمون رنگ‌سنجی، استفاده شد [۴۹].

۲-۳-۶- بررسی تمایز سلول‌های بنیادی

در پژوهش حاضر، برای نشان‌دادن تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی، آزمون‌های رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز و اندازه‌گیری میزان کلسیم روی سطح داربست‌ها انجام شد. برای تکثیر سلول‌های HMSCs، سلول‌ها با محیط کشت DMEM+F12 حاوی ۱۰ درصد FBS، در گرم‌خانه با شرایط رطوبت ۹۰ درصد و غلظت ۵ درصد CO₂، در ۳۷ درجه سلسیوس، قرار داده شدند و محیط کشت، هر سه روز یک‌بار، تعویض شد. محیط کشت DMEM-F12 حاوی ۱۰ درصد FBS، ۱ میلی‌مول دگزمتازون، ۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر L- اسکوربیک اسید ۲-فسفات و ۱۰ میلی‌مول بتاگلیسرول فسفات، به‌عنوان محیط تمایزی، در آزمون‌ها به‌کار برده شد. چاهک‌های حاوی سلول HMSCs با محیط تمایزی فاقد داربست، به‌عنوان کنترل نیز در نظر گرفته شدند.

۲-۳-۶-۱- رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز

به‌منظور مشاهده رسوب کلسیم روی سطح داربست‌ها که نشانه تمایز سلول‌های مزانشیمی به سلول‌های استخوانی است، از رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز استفاده شد. برای انجام رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز، ۵۰۰۰ سلول HMSCs، در حجم ۳۰۰ میکرولیتر محیط کشت DMEM+F12 شامل ۱۰ درصد FBS، روی هر یک از داربست‌های استریل‌شده قرار داده و انکوبه شدند. پس از گذشت ۲۴ ساعت و اطمینان از چسبیدن سلول‌ها روی سطح داربست‌ها، مقدار ۱ میلی‌لیتر محیط کشت تمایزی به هر یک از چاهک‌ها اضافه شد. محیط کشت هر چاهک، هر ۴ روز یک‌بار، خارج و محیط جدید به چاهک‌ها اضافه شد. بعد از ۱۴ روز، محیط روی داربست‌ها خارج شد و داربست‌ها، دو بار، با محلول ۰/۹ درصد NaCl شست‌وشو داده

به‌منظور بررسی چسبندگی سلول‌ها روی سطح داربست، نمونه‌های استریل‌شده با ۱×۱۰^۴ سلول در حجم ۱۰۰ میکرولیتر، روی هر یک از داربست‌های قرارگرفته در چاهک‌های ظرف کشت، ریخته و در گرم‌خانه قرار داده شدند. پس از سه روز، محیط کشت روی داربست‌ها خارج شد و داربست‌ها با PBS شست‌وشو شدند. برای تثبیت زیستی سلول‌ها روی سطح داربست‌ها، گلوآل‌دهید، به‌عنوان تثبیت‌کننده، روی داربست‌ها ریخته شد و سپس، نمونه‌ها در یخچال نگهداری شدند. پس از ۲ ساعت، ماده تثبیت‌کننده خارج شد و داربست‌ها دو بار با آب DI و الکل‌های ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۶ درصد شست‌وشو شدند. سپس، از سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ FESEM به‌منظور مشاهده چسبندگی و ریخت‌شناسی سلول‌ها روی سطح داربست‌ها، تصویربرداری شد.

۲-۳-۵- بررسی جذب پروتئین روی سطح داربست‌ها

برای انجام آزمون جذب پروتئین روی سطح داربست‌ها، ابتدا، داربست‌ها به‌صورت نوارهایی با ضخامت ۱۵ میلی‌متر برش داده شدند و در چاهک‌های ۲۴ خانه‌ای قرار گرفتند. داربست‌ها در اتانول ۷۵ درصد غوطه‌ور شدند و سه مرتبه در محلول PBS، هر بار به مدت ۱۵ دقیقه، شسته شدند. درحالی‌که مایعات باقی‌مانده توسط پمپ خارج می‌شدند، ۱ میلی‌لیتر محیط کشت DMEM با میزان گلوکز بالا حاوی ۱۰ درصد FBS و ۱۰۰ واحد بر میلی‌لیتر پنی‌سیلین و استرپتومایسین در هر خانه تزریق شد. داربست‌ها، پس از گرم‌خانه‌گذاری در ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت، سه مرتبه، با محلول PBS شسته شدند تا پروتئین‌های آزاد، پروتئین‌های با جذب ضعیف و همچنین محیط کشت باقی‌مانده حذف شوند. در مرحله بعد، داربست‌ها به یک ظرف ۲۴ خانه‌ای دیگر منتقل شدند و ۱ میلی‌لیتر محلول SDS به هر چاهک اضافه شد. سپس، ظرف حاوی داربست‌ها، به مدت ۴ ساعت، روی شیکر در ۳۷ درجه سلسیوس انکوبه^۱ شد تا پروتئین‌های جذب‌شده روی سطح داربست جدا شوند. مقدار پروتئین موجود در محلول یا همان مقدار کل پروتئین‌های

² Bovine Serum Albumin

³ Calibration

¹ Incube

حجم بسیار بالا، تخلخل قابل تنظیم و خواص مناسب برای رشد و تمایز سلول‌ها تهیه کرد [۲۲]. همچنین، حضور CNTs در الیاف الکتروریسی شده سبب افزایش هدایت الکتریکی، گسترده‌گی سلول‌ها در سطح و تحریک تولید α -کتین و تروپونین [۳۷]، فعالیت آکالین فسفاتاز، کلسیم [۳۸]، مواد معدنی و هیدروکسی آپاتیت روی سطح داربست‌ها می‌شوند که نشانه تمایز سلول‌های بنیادی از سلول‌های استخوانی است [۳۹]. بنابراین، در پژوهش حاضر، زیست‌فعالی، جذب پروتئین و تمایز سلول‌های HMSCs به سلول‌های استخوانی روی سطح داربست PCL/Kr/ MWCNT-COOH بررسی و ارزیابی شد.

۳-۱- ریخت‌شناسی و آب‌دوستی سطح نانوالیاف

شکل ۲ (الف-ج)، تصاویر میکروسکوپ FESEM داربست‌های A، B و C را نشان می‌دهد. مشاهده شد که داربست A دارای اندازه قطر الیاف نسبتاً غیریکنواخت و متوسط اندازه 210 ± 51 نانومتر و حاوی قطره است. داربست B دارای الیافی با اندازه نسبتاً یکنواخت و با حداقل گره است. با افزودن کراتین به محلول PCL، متوسط قطر الیاف الکتروریسی شده از 210 ± 51 به 125 ± 25 نانومتر کاهش یافت. همچنین، حضور کراتین در محلول الکتروریسی، هنگام تشکیل جت الکتریکی، مقاومت کمتری را در برابر کشش محوری ایجاد کرد که این دلیلی بر کاهش قطر الیاف داربست B در مقایسه با داربست A بود [۵۱]. هنگامی که از PCL به عنوان بسپاری غیررسانا در الکتروریسی استفاده می‌شود، بسپار نمی‌تواند بارها را تا جمع‌کننده با خود حمل کند. بنابراین، بسپار به خوبی در میدان کشیده نمی‌شود. در نتیجه، مخلوط کردن PCL با کراتین به افزایش هدایت الکتریکی محلول منجر، محلول تا محل جمع‌کننده به خوبی در میدان کشیده و سبب کاهش قطر الیاف داربست B می‌شود [۴۳]. در پژوهشی مشابه [۴۶]، داربست کراتین/ پلی‌کاپرولاکتون پوشش‌دهی شده با کلسیم فسفات، به روش الکتروریسی، برای ترمیم بافت استخوان ساخته شد. با افزودن کراتین به داربست پلی‌کاپرولاکتون، قطر الیاف کاهش، آب‌دوستی افزایش و روند رشد سلولی و چسبندگی بهبود یافت. در این مطالعه، به منظور بهبود خواص مکانیکی و افزایش زیست‌فعالی و چسبندگی

شدند. سپس، سلول‌ها با گلو تار آلدئید ۱ درصد، ۲۰ دقیقه، تثبیت شدند و با محلول رنگی آلیزارین قرمز (۲ درصد، pH=۴/۲)، به مدت ۴۵ دقیقه، در دمای اتاق رنگ‌آمیزی شدند. در نهایت، نمونه‌ها با محلول NaCl شست‌وشو شدند و از سطح داربست‌ها با میکروسکوپ نوری (Hp31 ساخت کشور آلمان) تصویربرداری شد.

۲-۳-۲- اندازه‌گیری رسوب کلسیم روی سطح داربست‌ها

رسوب کلسیم روی سطح داربست‌ها، با استفاده از کیت^۱ سنجش کلسیم (پارس آزمون، تهران، ایران)، طی تمایز سلول‌های مزانشیمی به سلول‌های استخوانی، اندازه‌گیری شد. داربست رنگ‌آمیزی شده با آلیزارین قرمز، ابتدا، با PBS و سپس، با ۲۰۰ میکرولیتر هیدروکلریک اسید (HCL) ۶ درصد شست‌وشو داده شد. داربست‌ها به داخل چاهک‌ها منتقل شدند و در دمای اتاق، به مدت ۴۰ دقیقه، هم‌زده شدند. سپس، محلول رویی داربست‌ها، در دمای ۴ درجه سلسیوس، به مدت ۱۵ دقیقه، در ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. میزان رسوب کلسیم، با استفاده از جذب نور، توسط دستگاه الیزایدر، در طول موج ۵۷۰ نانومتر، اندازه‌گیری شد [۵۰].

۲-۳-۷- ارزیابی آماری

مقایسه آماری داده‌های به دست آمده با نرم‌افزار GraphPad Prism Version 8.0 و روش ANOVA انجام شد. برای آزمون‌های انجام شده، سه بار تکرار در نظر گرفته و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف از معیار گزارش شد.

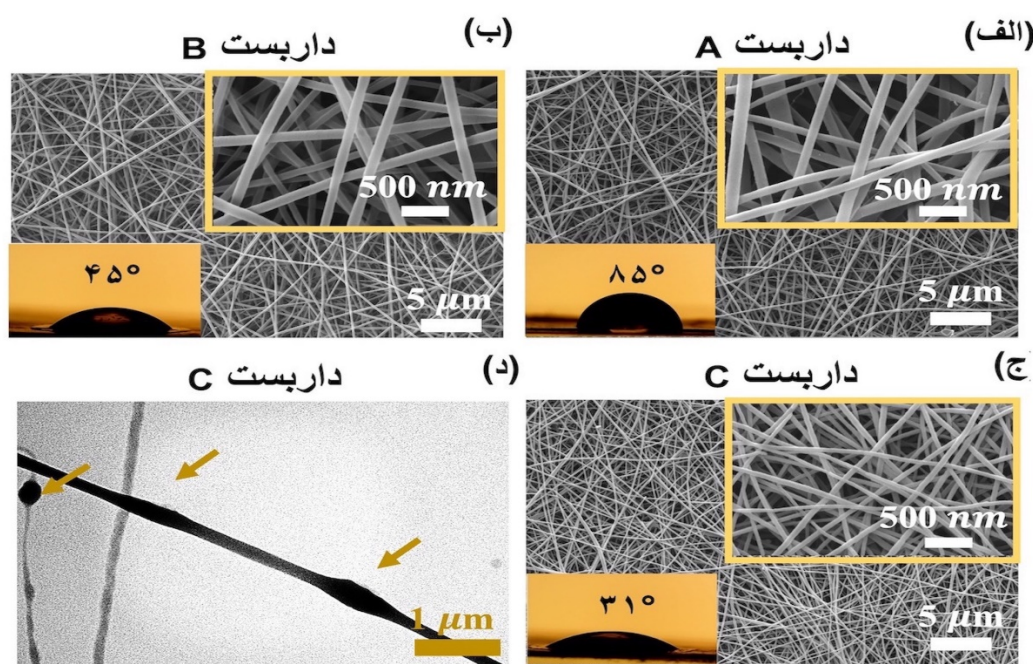
۳- نتایج و بحث

تمرکز اصلی داربست‌های مهندسی بافت استخوان بر بهبود خواص مکانیکی، زیست‌فعالی و رشد و تکثیر سلول‌ها روی سطح داربست است. داربست‌های نانوالیاف می‌توانند بستری مناسب برای چسبیدن، تکثیر و تمایز سلول‌های بنیادی به سلول‌های استخوانی در مهندسی بافت باشند. با روش الکتروریسی می‌توان داربست‌های نانوالیافی با نسبت سطح به

¹ Kit

شکل ۲ (الف-ج)، شکل قطره آب در تماس با داربست A، B و C را نشان می‌دهد. زاویه تماس داربست A، B و C، به ترتیب، ۸۵، ۴۵ و ۳۱ درجه اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده افزایش آب‌دوستی و ترشوندگی داربست حاوی MWCNT-COOH در مقایسه با داربست فاقد MWCNT-COOH است. کراتین از خانواده پروتئین‌ها و شامل گروه‌های آب‌دوست آزاد مانند آمین است. بنابراین، با افزودن کراتین به داربست، آب‌دوستی افزایش می‌یابد [۴۳]. همچنین، اصلاح‌شده با گروه عاملی COOH سبب افزایش آب‌دوستی و کاهش زاویه تماس داربست C می‌شوند [۳۲]. براساس مطالعات مشابه این پژوهش، با افزودن CNT به داربست PCL، زاویه تماس داربست کاهش می‌یابد [۵۴]. در مطالعه‌ای، پژوهشگران چندسازه کیتوسان با MWCNTs را با درصد‌های مختلف به سیمان استخوان پلی‌متیل متاکریلات اضافه کردند. نتایج پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که با افزودن MWCNTs به پلی‌متیل متاکریلات، زاویه تماس کاهش معنی‌داری می‌یابد [۵۵]. تصویر TEM داربست C، در شکل ۲(د) مشاهده می‌شود که حضور MWCNT-COOH در نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون/کراتین را نشان می‌دهد.

سلول‌ها روی سطح داربست B، MWCNT-COOH با محلول B، مخلوط و الکتروریسی شد. نانوالیاف به صورت منظم، کشیده و بدون قطره، با متوسط قطر الیاف 100 ± 21 نانومتر، مشاهده شدند. با افزودن MWCNT-COOH به محلول B، غلظت و هدایت الکتریکی محلول بسیاری افزایش یافت [۵۲]. افزایش انباشتگی بار، بر نیروهای چسبندگی غلبه می‌کند و نیروهای دافعه بارهای انباشته‌شده میان نانوالیاف، تشدید می‌شوند. به همین دلیل، قطر نانوالیاف، با افزودن MWCNT-COOH به محلول، کاهش قابل‌توجهی می‌یابد. در روش الکتروریسی، ویسکوزیته محلول باید در حدی باشد که وقتی جریان باریک و پرشتاب محلول بسیاری، نوک سوزن را حین الکتروریسی ترک می‌کند، هم‌زمان با حرکت محلول بسیار به سمت صفحه جمع‌کننده کشیده شود تا با افزایش ویسکوزیته، اثر متقابل بیشتری بین حلال و مولکول‌های بسیار ایجاد شود. وقتی محلول تحت تأثیر بارهای الکتریکی کشیده قرار می‌گیرد، مولکول‌های حلال تمایل دارند در سرتاسر مولکول‌های بسیار درهم‌رفته، منتشر شوند. بنابراین، مولکول‌های حلال، برای اینکه تحت تأثیر کشش سطحی تجمع یابند، کاهش می‌یابند و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهند و باعث کاهش قطر الیاف می‌شوند [۵۳].



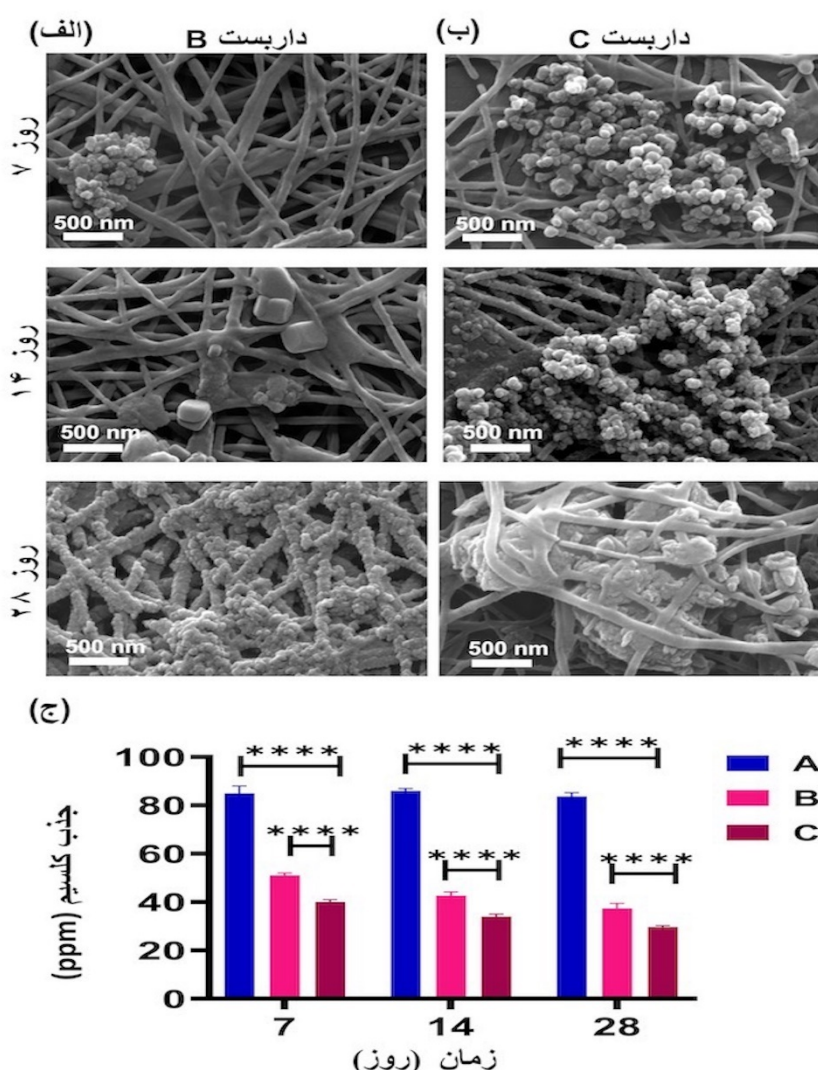
شکل ۲. الف-ج) تصاویر FESEM داربست‌های A، B و C در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، میزان متوسط زاویه تماس و تصاویر قطره آب در تماس با داربست‌های A، B و C و د) تصویر TEM داربست C (فلش‌های زرد نشان‌دهنده حضور MWCNT-COOH در درون نانوالیاف‌اند)

۲-۳- بررسی زیست‌فعالی داربست‌ها

شکل‌گیری لایه آپاتیت شبیه استخوان و ایجاد زیست‌فعالی عالی روی سطح داربست‌های مهندسی بافت، برای ایجاد پیوند مناسب داربست با استخوان، اهمیت ویژه‌ای دارد [۵۶]. در شکل ۳ (الف و ب)، زیست‌فعالی داربست B و C، پس از غوطه‌وری در محلول SBF، در روزهای ۷، ۱۴ و ۲۸ مشاهده می‌شود. شکل‌گیری بلورهای آپاتیت روی سطح داربست C، در مقایسه با داربست B، پس از گذشت ۷، ۱۴ و ۲۸ روز بیشتر است، به‌طوری که لایه‌های آپاتیت سطح داربست حاوی MWCNT-COOH را کاملاً پوشانده است. افزایش زیست‌فعالی داربست C، در مقایسه با داربست B، می‌تواند عاملی برای افزایش خاصیت تحریک استخوان‌زایی و تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی به سلول‌های استخوانی در

داربست C باشد. حضور MWCNT-COOH در داربست C سبب افزایش آب‌دوستی سطح داربست می‌شود که جذب یون‌های کلسیم و فسفات و تشکیل بلورهای آپاتیت روی سطح داربست C را نشان می‌دهد [۳۲].

در شکل ۳ (ج)، نتایج به‌دست‌آمده از آزمون ICP-OES در روزهای ۷، ۱۴ و ۲۸ مشاهده می‌شود. جذب کلسیم توسط داربست A در تمام روزها بسیار کم بود و تفاوت معناداری با داربست C داشت. داربست‌های B و C، مقادیر بالاتر کاهش کلسیم در SBF را نشان دادند و مشاهده شد که با گذشت زمان، میزان کاهش غلظت کلسیم در محلول بیشتر می‌شود. داربست حاوی MWCNT-COOH بیشترین جذب کلسیم از محلول SBF را در ۲۸ روز نشان داد و تفاوت معناداری با مقادیر جذب کلسیم در دو داربست B و C داشت.

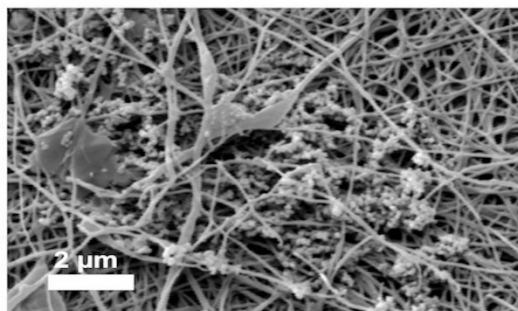


شکل ۳. میکروگراف FESEM سطح داربست غوطه‌ور شده در محلول SBF در روزهای ۷، ۱۴ و ۲۸: (الف) داربست B و (ب) داربست C و (ج) نمودار ICP-OES داربست‌های A، B و C (نتایج آزمون‌ها با سه‌بار تکرار و تحلیل آماری به‌صورت $p < 0.0001$ **** است)

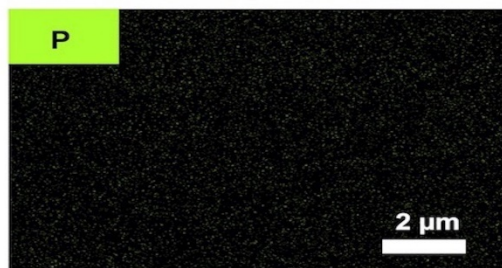
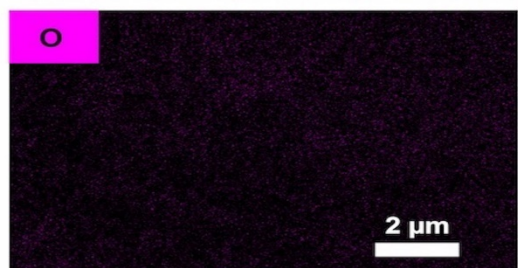
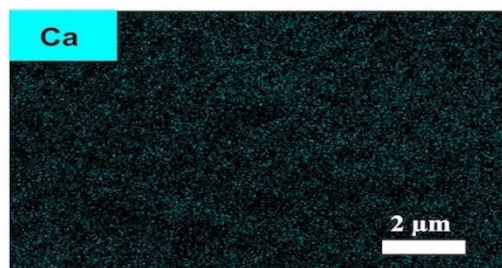
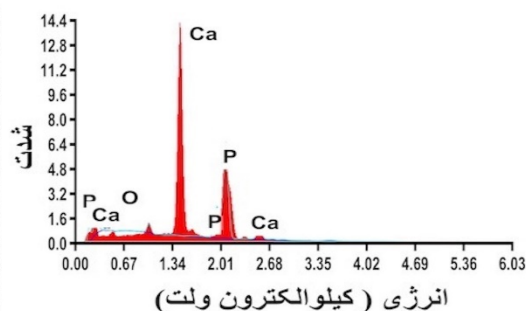
وزنی کلسیم (۳۶/۳۶ درصد) و فسفر (۲۲/۱۱ درصد)، تشکیل بلورهای آپاتیت با نسبت استوکیومتری $Ca/P=1/1.64$ روی سطح داربست حاوی MWCNT-COOH را نشان می‌دهند که به نسبت استوکیومتری استخوان (۱/۱.۶۷) بسیار نزدیک است.

تحلیل نقشه‌ای، توزیع یکنواخت عناصر Ca ، P ، C و O را روی سطح داربست C نشان می‌دهد (شکل ۴ الف)). در شکل ۴ ب)، آنالیز EDS داربست C و در جدول ۱ درصد وزنی عناصر در سطح داربست C مشاهده می‌شود. درصد

(الف)



(ب)



شکل ۴. الف) میکروگراف تحلیل نقشه‌ای داربست C غوطه‌ور شده در محلول SBF در روز ۲۸ و ب) آنالیز EDS داربست C

جدول ۱. آنالیز EDS و درصد وزنی و جرمی عناصر در سطح داربست C

عناصر	درصد وزنی	درصد جرمی
(C K) کربن	۲۱/۱۸	۴۷/۸۸
(O K) اکسیژن	۲۰/۳۵	۱۰/۱۱
(P K) فسفر	۲۲/۱۱	۱۲/۹۵
(Ca K) کلسیم	۳۶/۳۶	۲۹/۰۶
جمع	۱۰۰	

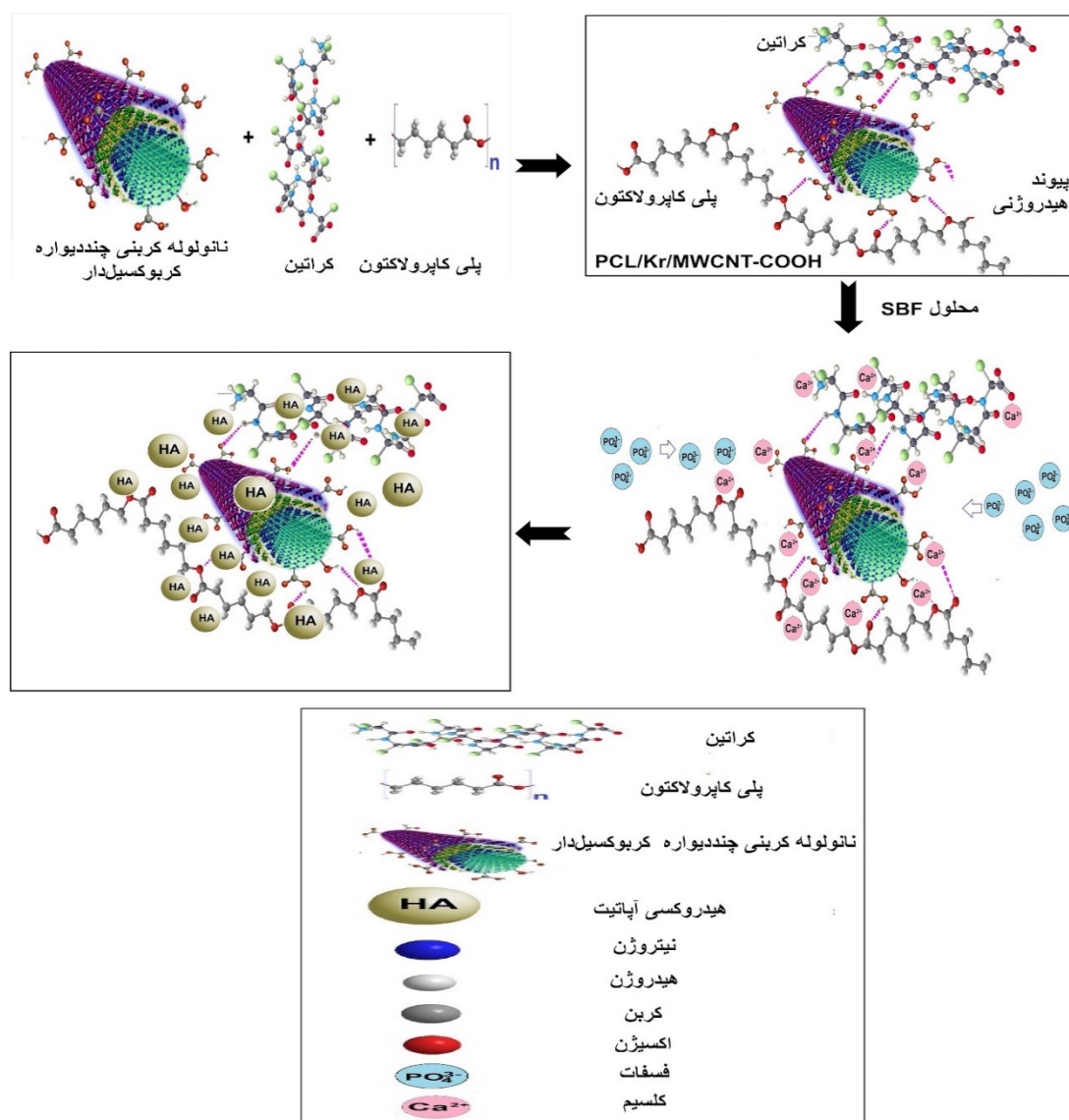
استخوان تهیه کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که حضور CNTs باعث افزایش مواد معدنی و هیدروکسی آپاتیت روی سطح داربست‌ها می‌شود.

داسیلوا^۱ و همکاران [۳۹]، داربست کلاژن/CNT را با روش خشک کردن انجمادی، برای بازسازی و ترمیم بافت

^۱ Da Silva

عاملی کربوکسیلیک با جاذبه الکترواستاتیک باعث جذب یون کلسیم و سپس، یون فسفر می‌شود که این واکنش‌ها به جوانه‌زنی رسوبات آپاتیتی و رشد جوانه‌ها روی سطح داربست و پوشش‌دهی کامل سطح می‌انجامد. علاوه بر این، گروه‌های آمین با بار مثبت در کراتین می‌تواند با گروه‌های COOH در MWCNT پیوند یونی برقرار کنند و جذب یون‌های فسفات توسط یون‌های کلسیم و شکل‌گیری سریع آپاتیت را شتاب بیشتری بخشند [۵۵].

شکل ۵، طرحواره سازوکار زیست‌فعالی داربست‌ها را در حضور کراتین و MWCNT-COOH نشان می‌دهد. برهم‌کنش شیمیایی بین گروه‌های عاملی کراتین و MWCNT-COOH با کلسیم و فسفر موجود در محلول SBF سبب جذب این یون‌ها روی سطح داربست C می‌شود. گروه‌های اسیدآمین موجود در کراتین با بار منفی و گروه عاملی کربوکسیلیک در MWCNTs سبب جذب کلسیم با بار مثبت و نهایتاً تشکیل لایه آپاتیت روی سطح داربست می‌شود [۴۶، ۵۷ و ۵۸]. گروه



شکل ۵. طرحواره ساختار مولکولی، زیست‌فعالی و برهم‌کنش شیمیایی داربست C در محلول SBF

سلول‌ها روی سطح داربست A و B، به ترتیب، از ۱۰۲ درصد به ۱۱۷ درصد افزایش یافت. در پژوهشی مشابه [۴۶]، حضور کراتین در داربست پلی‌کاپرولاکتون/کراتین پوشش‌دهی شده با کلسیم فسفات، سبب افزایش آب‌دوستی سطح داربست شد که

۳-۳- زیست‌سازگاری و جذب پروتئین

در شکل ۶(الف)، نمودار میزان زنده‌مانی و رشد سلول‌های HMSCs روی سطح داربست‌ها، بعد از سه روز کشت، مشاهده می‌شود. به دلیل حضور کراتین، زنده‌مانی

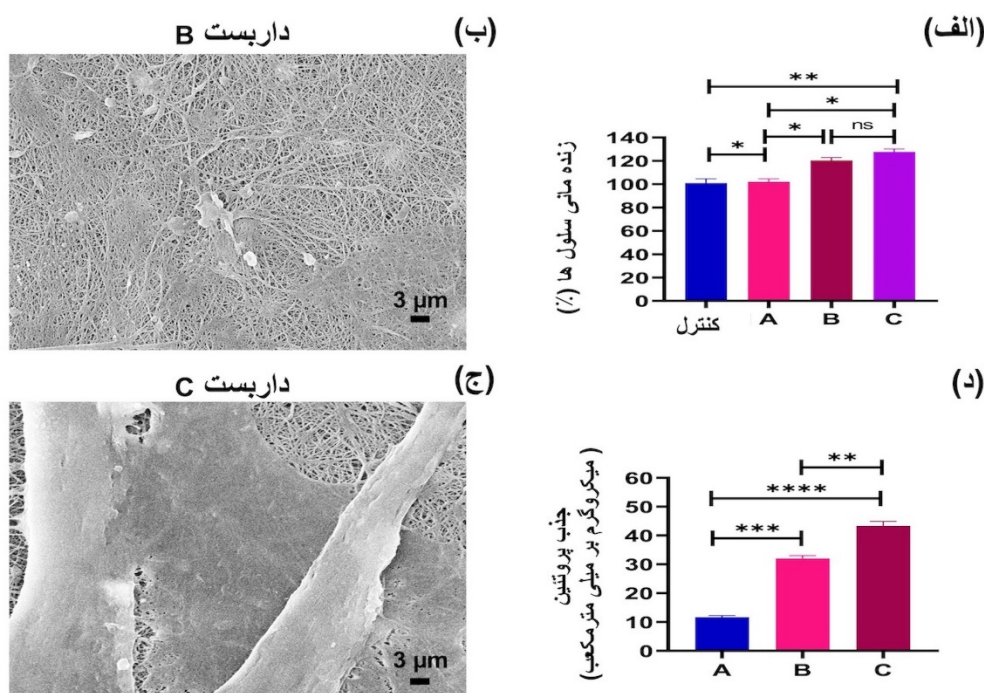
دلیلی بر افزایش رشد و تکثیر و چسبندگی سلول‌ها روی سطح داربست بود. همچنین، در این پژوهش، گزارش شد که حضور اتصال سلولی LDV روی کراتین، می‌تواند در تحریک ایتگرین $\alpha4\beta1$ واسطه و رشد و چسبندگی سلول‌ها مؤثر باشد. با افزایش MWCNT-COOH به داربست B، درصد زنده‌مانی سلول‌ها به مقدار ۱۲۳ درصد افزایش یافت که دارای تفاوت معناداری با مقادیر زنده‌مانی سلول‌ها روی سطح داربست‌های A و B بود. در مطالعه‌ای [۵۹]، رشد و تکثیر سلول‌ها روی سطح داربست PLGA /MWCNT ارزیابی شد. پژوهشگران، تشکیل فیلوپدیا^۲ و پاهای کاذب سلول روی سطح داربست را به دلیل حضور MWCNTs گزارش کردند. سلول‌ها از طریق منافذ MWCNTs در داخل داربست مهاجرت و رشد می‌کنند و توسط پاهای کاذب با سلول‌های اطراف به راحتی ارتباط برقرار کرده و یک شبکه سلولی سه‌بعدی با حفظ محیطی شبیه به ساختار ECM را ایجاد می‌کنند [۶۰]. افزایش آب‌دوستی روی سطح داربست C، در مقایسه با داربست B، دلیلی دیگر بر افزایش رشد، تکثیر و چسبندگی سلول‌ها روی سطح داربست C بود. در شکل ۶(ب-ج)، چسبندگی سلول‌های HMSCs روی سطح داربست‌های B و C، بعد از سه روز کشت، مشاهده می‌شود. سلول‌ها روی سطح داربست حاوی MWCNT-COOH گسترده شدند و خوشه‌های سلولی را روی سطح نانوفیبرها تشکیل دادند.

جذب پروتئین‌های چسبنده در سطح داربست‌ها، در رشد و تکثیر سلول‌ها و در نتیجه، در تشکیل بافت جدید استخوانی نقش اساسی دارد. برای ارزیابی میزان جذب پروتئین روی سطح داربست‌ها، محیط کشت گرم‌خانه‌گذاری داربست‌ها بررسی شد. در شکل ۶(د)، میزان پروتئین‌های جذب‌شده روی سطح داربست‌های A، B و C، پس از گرم‌خانه‌گذاری در محیط کامل به مدت ۴ ساعت، مشاهده می‌شود. جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست‌های A، B و C، به ترتیب، ۱۱، ۳۲ و ۴۳ میکروگرم بر میلی‌متر مکعب اندازه‌گیری شد. غلظت پروتئین‌های جذب‌شده روی سطح داربست حاوی MWCNT-COOH، تقریباً ۱/۳ برابر

بیشتر از غلظت پروتئین‌های روی سطح داربست B مشاهده شد. داربست C، دارای بالاترین مقدار جذب پروتئین بود که با جذب پروتئین روی سطح داربست‌های A و B تفاوت معناداری داشت. ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های سطحی شامل نقشه‌برداری^۳ سطح، آب‌دوستی، زبری، تخلخل و اندازه منافذ سطح داربست از جمله پارامترهایی هستند که در میزان جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست‌های مهندسی بافت، نقش مهمی را ایفا می‌کنند [۶۱]. بنابراین، حضور MWCNT-COOH در داربست‌های نانوالیاف با افزایش آب‌دوستی، زبری و سطح ویژه داربست C سبب ترشح پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی و افزایش جذب پروتئین‌ها روی سطح داربست می‌شود. در مطالعه‌ای، نایاک^۴ و همکاران [۶۲]، فیلم‌های نازک نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده با زنجیره‌های مولکولی آب‌دوست پلی‌اتیلن گلیکول را برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان ساختند. آن‌ها نشان دادند که ناهم‌واری سطح نمونه‌های حاوی CNTs، سبب افزایش جذب پروتئین‌ها روی سطح نمونه‌ها می‌شود. همچنین، در این پژوهش، تمایز سریع سلول‌های بنیادی مزانشیمی از سلول‌های استخوانی با بیان پروتئین‌هایی مانند BMP-2 مشاهده شد. کرودر^۵ و همکاران [۶۳]، تمایز سلول‌های بنیادی مزانشیمی در داربست چندسازه‌ای پلی‌کاپرولاکتون/ نانولوله‌های کربن را بررسی کردند. در این مطالعه، تأثیر تحریک‌های الکتریکی بر تمایز سلول‌های مزانشیمی و جذب پروتئین‌ها روی سطح داربست بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که CNTs، با حفظ محیطی شبیه ساختار ECM، با تحریک و بدون تحریک الکتریکی، سبب افزایش رشد و چسبندگی سلول‌ها، تمایز سلولی و جذب پروتئین‌ها روی سطح داربست می‌شوند.

بنابراین، حضور نانولوله‌های کربن دارای گروه‌های عاملی آب‌دوست در داربست، دلیلی بر افزایش جذب پروتئین روی سطح داربست C در مقایسه با داربست‌های A و B بود. همچنین، داربست C می‌تواند نقطه چسبندگی کانونی در دسترس‌تری را برای گیرنده‌های غشای سلول فراهم کند و باعث ایجاد تعامل بین سلول‌ها و داربست شود.

³ Topography⁴ Nayak⁵ Crowder¹ Integrin Alpha 4 Beta 1² Filopodia



شکل ۶. الف) نمودار زنده‌مانی سلول‌های HMSCs، پس از سه روز کشت روی نمونه کنترل و داربست‌های A، B و C، ب و ج) تصاویر SEM چسبندگی سلول‌های HMSCs، پس از ۳ روز کشت روی سطح داربست‌های B و C و د) نمودار جذب پروتئین‌های ماتریکس خارج سلولی روی سطح داربست‌های A، B و C (نتایج آزمون‌ها با سه بار تکرار و تحلیل آماری به صورت **** $p < 0.0001$ ، *** $p < 0.001$ ، ** $p < 0.01$ ، * $p < 0.05$ و ns (ناچیز) است)

سلول‌های HMSCs به سلول‌های استخوانی روی داربست C، در دو مقطع زمانی ۷ و ۱۴، با رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز و رسوب کلسیم بررسی شد.

۳-۴-۱- بررسی رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز

آلیزارین قرمز، ترکیبی آلی است که به‌طور اختصاصی ماتریکس معدنی‌شده را در سلول‌ها به رنگ قرمز رنگ‌آمیزی می‌کند، به‌طوری که شدت رنگ‌پذیری بافت با میزان مواد معدنی موجود در ماتریکس آن ارتباط مستقیم دارد. مثبت‌شدن رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز، دلیلی بر تشکیل نودول‌های کلسیمی در ماتریکس سلول و تمایز سلول‌های مزانشیمی به استئوبلاست است [۶۸ و ۶۹]. رسوبات کلسیم، نشانه معدنی‌شدن در سلول‌های استخوانی است که با استفاده از رنگ آلیزارین قرمز، به رنگ قرمز-نارنجی قابل مشاهده است. در شکل ۷(ب)، تصویر میکروسکوپ نوری رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز روی سطح داربست C، در چهاردهمین روز،

۳-۴-۲- بررسی تمایز سلول‌های بنیادی HMSCs

سلول‌های بنیادی مزانشیمی از توان تمایز بالایی برخوردارند، به‌طوری که می‌توانند، تحت شرایط مناسب، از انواع مختلفی از سلول‌ها نظیر سلول‌های استخوانی، تمایز یابند [۱۵]. در کشت اولیه، HMSCs، با ظاهری شبیه سلول‌های فیروبلاست یا دوکی‌شکل با هسته مشخص، رشد و تکثیر می‌یابند (شکل ۷(الف)). سلول‌های بنیادی مزانشیمی، پس از تمایز به سلول‌های استئوبلاست، دچار تغییرات ریخت‌شناسی از قبیل گردش سلول و تغییر موقعیت هسته در سیتوپلاسم می‌شوند. علاوه بر آن، در این سلول‌ها، تغییرات بیوشیمیایی شامل افزایش فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز [۶۴]، افزایش غلظت کلسیم و افزایش سوخت‌وساز^۱ سلولی نیز رخ می‌دهد [۶۵]. حضور بیومواد مانند MWCNT-COOH در نانوچندسازه‌ها و داربست‌ها نیز می‌تواند سبب افزایش چسبندگی، زنده‌مانی سلول‌های بنیادی مزانشیمی و تمایز سلول‌های بنیادی گردد [۶۷]. در پژوهش حاضر، تمایز

² Nodule

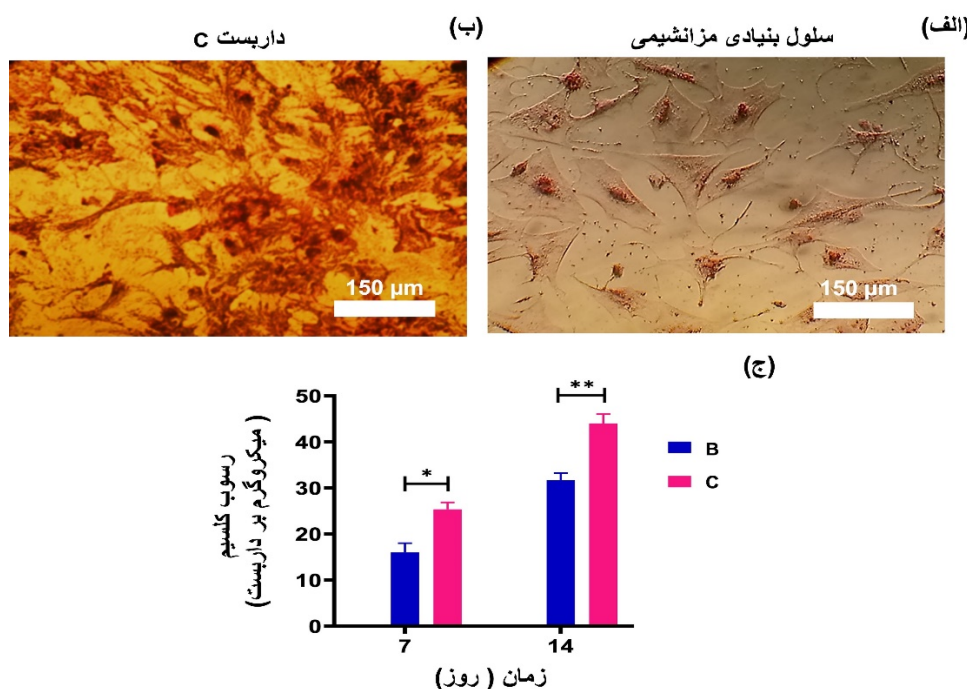
¹ Metabolism

(شکل ۷ ج)). میزان کلسیم رسوب یافته در داربست‌های B و C، پس از گذشت ۷ روز، به ترتیب، ۱۸ میکروگرم بر داربست و ۲۷ میکروگرم بر داربست بود که میزان این مقادیر، بعد از ۱۴ روز، به ترتیب، به ۳۳ میکروگرم بر داربست و ۴۶ میکروگرم بر داربست افزایش یافت. به دلیل حضور MWCNT-COOH، بالاترین میزان ماده معدنی و شکل‌گیری نودول‌های کلسیم در داربست C مشاهده شد که میزان رسوب، با داربست B، تفاوت معناداری داشت. مطابق پژوهش‌های مشابه [۶۳ و ۷۴]، حضور CNTs سبب بیان کلاژن نوع ۱، استئوکالین و استئونکتین که نشانگرهای تمایز سلول‌های بنیادی به سلول‌های استخوانی هستند، می‌شود. بنابراین، با بررسی نتایج آزمون رسوب کلسیم می‌توان دریافت که داربست C دارای تمایز استئوژنیک سریع سلول‌های HMSCs است و می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسبی برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان و بازسازی استخوان معرفی شود.

مشاهده می‌شود. رنگ قرمز-نارنجی داربست‌ها نشان‌دهنده رسوب کلسیم روی سطح این داربست‌ها بوده و تأییدکننده تمایز HMSCs به سلول‌های استخوانی است. رنگ‌آمیزی در سطح داربست C بیشتر از سطح نمونه کنترل و داربست B مشاهده شد که نشانه افزایش شکل‌گیری نودول‌های کلسیم روی سطح داربست C است. میزان مختلف انباشته شدن $\pi-\pi$ ویژگی‌های الکترواستاتیک در MWCNTs بر میزان جذب پروتئین، تکثیر و تمایز سلولی اثرگذار است [۷۰]. CNTs دارای ساختاری مشابه با ساختار پروتئین‌های موجود در ECM هستند. بنابراین، محیطی مناسب برای رشد و تکثیر سلول‌ها و تحریک رسوب مواد معدنی استخوان روی سطح داربست تشکیل می‌دهند [۷۱-۷۳].

۳-۲-۴- سنجش میزان رسوب کلسیم

میزان کلسیم رسوب یافته روی سطح داربست‌های B و C، در روزهای ۷ و ۱۴، با دستگاه الیزا ریدر اندازه‌گیری شد



شکل ۷. الف) تصویر میکروسکوپی نوری سلول HMSCs، ب) تصویر میکروسکوپ نوری رنگ‌آمیزی آلیزارین قرمز روی سطح داربست C در روز ۱۴ ج) میزان کلسیم رسوب یافته روی سطح داربست‌های B و C، در روزهای ۷ و ۱۴ (تحلیل آماری برای سه بار تکرار آزمون تحلیل آماری به صورت $p < 0.05$ و $p < 0.01$ است)

و تأثیر آن بر میزان تمایز سلول‌های بنیادی HMSCs به سلول‌های استخوانی بررسی شد. حضور MWCNT-COOH در داربست سبب کاهش قطر الیاف و افزایش آب‌دوستی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، داربست پلی‌کاپرولاکتون/کراتین تقویت‌شده با MWCNT-COOH به روش الکتروریسی ساخته

4. Li, X., Yu, X., Lin, Q., Deng, C., Shan, Z., Yang, M., Lin, S., "Bone marrow mesenchymal stem cells differentiate into functional cardiac phenotypes by cardiac microenvironment", *Journal of Molecular and Cellular Cardiology*, Vol. 42, No. 2, (2007), 295-303. <https://doi.org/10.1016/j.yjmcc.2006.07.002>
5. Zanini, C., Bruno, S., Mandili, G., Baci, D., Cerutti, F., Cenacchi, G., Izzi, L., Camussi, G., Forni, M., "Differentiation of mesenchymal stem cells derived from pancreatic islets and bone marrow into islet-like cell phenotype", *PLoS One*, Vol. 6, No. 12, (2011), e28175. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0028175>
6. Madhusoodan, A., Das, K., Mili, B., Kumar, K., Kumar, A., Saxena, A., Singh, P., Dutt, T., Bag, S., "In vitro proliferation and differentiation of canine bone marrow derived mesenchymal stem cells over hydroxyl functionalized CNT substrates", *Biotechnology Reports*, Vol. 24, (2019), e00387. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00387>
7. Huňáková, K., Hluchý, M., Špaková, T., Matejová, J., Mudroňová, D., Kuricová, M., Rosocha, J., Ledecký, V., "Study of bilateral elbow joint osteoarthritis treatment using conditioned medium from allogeneic adipose tissue-derived MSCs in Labrador retrievers", *Research in Veterinary Science*, Vol. 132, (2020), 513-520. <https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2020.08.004>
8. Nantavisai, S., Rodprasert, W., Pathanachai, K., Wikran, P., Kitcharoenhaworn, P., Smithiwong, S., Archasappawat, S., Sawangmake, C., "Simvastatin enhances proliferation and pluripotent gene expression by canine bone marrow-derived mesenchymal stem cells (cBM-MSCs) in vitro", *Heliyon*, Vol. 5, No. 10, (2019), e02663. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02663>
9. Shen, C., Li, L., Feng, T., Li, J., Yu, M., Lu, Q., Li, H., "Dental pulp stem cells derived conditioned medium promotes angiogenesis in hindlimb ischemia", *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 12, No. 1, (2015), 59-68. <https://doi.org/10.1007/s13770-014-9053-7>
10. Kim, J., Ha, C., Rhim, J., Park, Y., Kim, M., Han, W., Lee, K., Lee, L., Park, H., "Different characteristics of MSC isolated from differentiated layers of chorionic membrane & trophoblastic layers of term placenta", *Cytotherapy*, Vol. 20, No. 5, (2018), S43. <https://doi.org/10.1016/j.jcyt.2018.02.109>
11. Mueller, S. M., Glowacki, J., "Age-related decline in the osteogenic potential of human bone marrow cells cultured in three-dimensional collagen sponges", *Journal of Cellular Biochemistry*, Vol. 82, No. 4, (2001), 583-590. <https://doi.org/10.1002/jcb.1174>
12. Rodríguez, J. P., Montecinos, L., Ríos, S., Reyes, P., Martínez, J., "Mesenchymal stem cells from osteoporotic patients produce a type I collagen-deficient extracellular matrix favoring adipogenic differentiation", *Journal of Cellular Biochemistry*, Vol. 79, No. 4, (2000), 557-565. [https://doi.org/10.1002/1097-4644\(20001215\)79:4<557::AID-JCB40>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4644(20001215)79:4<557::AID-JCB40>3.0.CO;2-H)
13. Mao, A. S., Shin, J. W., Mooney, D. J., "Effects of substrate stiffness and cell-cell contact on mesenchymal stem cell differentiation", *Biomaterials*, Vol. 98, No. (2016), 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.05.004>
14. Toupadakis, C. A., Wong, A., Genetos, D. C., Cheung, W. K., Borjesson, D. L., Ferraro, G. L., Galuppo, L. D., Leach, J. K., Owens, S. D., Yellowley, C. E., "Comparison of the osteogenic potential of equine mesenchymal stem cells from bone marrow, adipose tissue, umbilical cord blood, and umbilical cord tissue", *American Journal of Veterinary Research*, Vol. 71, No. 10, (2010), 1237-1245. <https://doi.org/10.2460/ajvr.71.10.1237>
15. Pérez-Castrillo, S., González-Fernández, M., López-González, M., Villar-Suárez, V., "Effect of ascorbic and chondrogenic derived decellularized extracellular matrix from mesenchymal stem cells on their proliferation, viability and differentiation", *Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger*, Vol. 220, (2018), 60-69. <https://doi.org/10.1016/j.aanat.2018.07.006>
16. Wang, W., Li, G., Wang, J., Song, W., Luo, J., Meng, F., Zhang, Y., "Involvement of Rac1 in the micro/nano-topography sensing and osteogenic differentiation in bone marrow mesenchymal stem cells", *Materials & Design*, Vol. 157, (2018), 402-411. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.061>
17. Sattary, M., Rafienia, M., Kazemi, M., Salehi, H., Mahmoudzadeh, M., "Promoting effect of nano hydroxyapatite and vitamin D3 on the osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells in polycaprolactone/gelatin scaffold

داربست شد. شکل گیری بلورهای آپاتیت روی سطح داربست حاوی MWCNT-COOH، پس از گذشت ۲۸ روز، نشان دهنده زیست فعالی عالی داربست بود. همچنین، چسبندگی و رشد مطلوب سلول های HMSCs روی داربست حاوی MWCNT-COOH، این داربست را به عنوان بستر مناسب و زیست سازگار در بازسازی استخوان معرفی کرد. حضور MWCNT-COOH در داربست به افزایش جذب پروتئین های ECM روی سطح داربست، در مقایسه با داربست پلی کاپرولاکتون/کراتین، منجر شد که می تواند نقطه چسبندگی کانونی در دسترس تری را برای گیرنده های غشای سلول فراهم کند و باعث تعامل بین سلول ها و داربست ها شود. MWCNT-COOH، به واسطه جذب بیشتر پروتئین ها، موجب تسریع تمایز استئوژنیک سلول های بنیادی مزانشیمی شد. افزایش رسوب کلسیم روی سطح داربست PCL/Kr/MWCNT-COOH، تمایز سریع HMSCs به سلول های استخوانی را نشان داد. بنابراین، یافته های پژوهش حاضر نشان می دهد که داربست PCL/Kr/MWCNT-COOH، با زیست کانی سازی، جذب زیاد پروتئین های ماتریکس خارج سلولی و تمایز استئوژنیک سریع سلول های HMSCs، می تواند انتخابی مناسب برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان و بازسازی استخوان باشد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از مرکز پژوهش های نانو، در دانشگاه صنعتی اصفهان و انستیتو پاستور تهران، تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

1. Cassidy, J. W., "Nanotechnology in the regeneration of complex tissues", *Bone and Tissue Regeneration Insights*, Vol. 5, (2014), BTRI. S12331. <https://doi.org/10.4137/BTRI.S12331>
2. Lin, H., Sohn, J., Shen, H., Langhans, M. T., Tuan, R. S., "Bone marrow mesenchymal stem cells: Aging and tissue engineering applications to enhance bone healing", *Biomaterials*, Vol. 203, (2019), 96-110. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.06.026>
3. Kulterer, B., Friedl, G., Jandrositz, A., Sanchez-Cabo, F., Prokesch, A., Paar, C., Scheideler, M., Windhager, R., Preisegger, K. H., Trajanoski, Z., "Gene expression profiling of human mesenchymal stem cells derived from bone marrow during expansion and osteoblast differentiation", *BMC Genomics*, Vol. 8, No. 1, (2007), 1-15. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-8-70>

- Materials*, Vol. 25, No. 1, (2018), 259-272. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0439-5>
33. Liu, Z., Tabakman, S., Welshe, K., Dai, H., "Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery", *Nano Research*, Vol. 2, No. 2, (2009), 85-120. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9009-8>
 34. Bianco, A., Kostarelos, K., Partidos, C. D., Prato, M., "Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes", *Chemical Communications*, Vol. 5, (2005), 571-577. <https://doi.org/10.1039/B410943K>
 35. Harrison, B. S., Atala, A., "Carbon nanotube applications for tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 28, No. 2, (2007), 344-353. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.044>
 36. Pei, B., Wang, W., Dunne, N., Li, X., "Applications of carbon nanotubes in bone tissue regeneration and engineering: Superiority, concerns, current advancements, and prospects", *Nanomaterials*, Vol. 9, No. 10, (2019), 1501. <https://doi.org/10.3390/nano9101501>
 37. Liu, Y., Lu, J., Xu, G., Wei, J., Zhang, Z., Li, X., "Tuning the conductivity and inner structure of electrospun fibers to promote cardiomyocyte elongation and synchronous beating", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 69, (2016), 865-874. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.069>
 38. Hirata, E., Uo, M., Takita, H., Akasaka, T., Watari, F., Yokoyama, A., "Multiwalled carbon nanotube-coating of 3D collagen scaffolds for bone tissue engineering", *Carbon*, Vol. 49, No. 10, (2011), 3284-3291. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.002>
 39. Da Silva, E. E., Della Colleta, H. H., Ferlauto, A. S., Moreira, R. L., Resende, R. R., Oliveira, S., Kitten, G. T., Lacerda, R. G., Ladeira, L. O., "Nanostructured 3-D collagen/nanotube biocomposites for future bone regeneration scaffolds", *Nano Research*, Vol. 2, No. 6, (2009), 462-473. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9042-7>
 40. Oyefusi, A., Olanipekun, O., Neelgund, G. M., Peterson, D., Stone, J. M., Williams, E., Carson, L., Regisford, G., Oki, A., "Hydroxyapatite grafted carbon nanotubes and graphene nanosheets: Promising bone implant materials", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 132, (2014), 410-416. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.004>
 41. Rouse, J. G., Van Dyke, M. E., "A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications", *Materials*, Vol. 3, No. 2, (2010), 999-1014. <https://doi.org/10.3390/ma3020999>
 42. Kakkar, P., Verma, S., Manjubala, I., Madhan, B., "Development of keratin-chitosan-gelatin composite scaffold for soft tissue engineering", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 45, No. (2014), 343-347. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.09.021>
 43. Li, Y., Wang, Y., Ye, J., Yuan, J., Xiao, Y., "Fabrication of poly (ϵ -caprolactone)/keratin nanofibrous mats as a potential scaffold for vascular tissue engineering", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 68, (2016), 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.117>
 44. Mahmoodi, M., Kalantari, M., Mirhaj, M., "Effect of hydroxyapatite nanoparticles on differentiation of mesenchymal stem cells into bone cells in polycaprolactone/keratin/hydroxyapatite scaffolds", *Advanced Processes in Materials Engineering*, Vol. 14, No. 1, (2020), 55-71, (In Farsi). http://ma.iaumajlesi.ac.ir/article_667332_3b42ffbdf042f62e9589ad5dd795554.pdf?lang=en
 45. Samanta, A., Takkar, S., Kulshreshtha, R., Nandan, B., Srivastava, R. K., "Hydroxyapatite stabilized pickering emulsions of poly (ϵ -caprolactone) and their composite electrospun scaffolds", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 533, (2017), 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.001>
 46. Zhao, X., Lui, Y. S., Choo, C. K. C., Sow, W. T., Huang, C. L., Ng, K. W., Tan, L. P., Loo, J. S. C., "Calcium phosphate coated keratin-PCL scaffolds for potential bone tissue regeneration", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 49, (2015), 746-753. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.084>
 47. Kim, H. M., Kishimoto, K., Miyaji, F., Kokubo, T., Yao, T., Suetsugu, Y., Tanaka, J., Nakamura, T., "Composition and structure of the apatite formed on PET substrates in SBF modified with various ionic activity products", *Journal of Biomedical* for bone tissue engineering", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 97, (2019), 141-155. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.030>
 18. Lu, Y., Huang, J., Yu, G., Cardenas, R., Wei, S., Wujcik, E. K., Guo, Z., "Coaxial electrospun fibers: Applications in drug delivery and tissue engineering", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Vol. 8, No. 5, (2016), 654-677. <https://doi.org/10.1002/wnan.1391>
 19. Hosseini, S., Naderi-Manesh, H., Vali, H., Eslaminejad, M. B., Sayahpour, F. A., Sheibani, S., Faghihi, S., "Contribution of osteocalcin-mimetic peptide enhances osteogenic activity and extracellular matrix mineralization of human osteoblast-like cells", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 173, No. (2019), 662-671. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.035>
 20. Subia, B., Kundu, J., Kundu, S., "Biomaterial scaffold fabrication techniques for potential tissue engineering applications", *Tissue Engineering*, Intech Publisher, Chapter 7, 141, (2010). <https://doi.org/10.5772/8581>
 21. De-Paula, M. M., Afewerki, S., Viana, B. C., Webster, T. J., Lobo, A. O., Marciano, F. R., "Dual effective core-shell electrospun scaffolds: Promoting osteoblast maturation and reducing bacteria activity", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 103, (2019), 109778. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109778>
 22. Rajzer, I., Rom, M., Menaszek, E., Pasierb, P., "Conductive PANI patterns on electrospun PCL/gelatin scaffolds modified with bioactive particles for bone tissue engineering", *Materials Letters*, Vol. 138, (2015), 60-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.077>
 23. Yan, Y., Chen, H., Zhang, H., Guo, C., Yang, K., Chen, K., Cheng, R., Qian, N., Sandler, N., Zhang, Y. S., "Vascularized 3D printed scaffolds for promoting bone regeneration", *Biomaterials*, Vol. 190, (2019), 97-110. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.10.033>
 24. Martina, M., Huttmacher, D. W., "Biodegradable polymers applied in tissue engineering research: A review", *Polymer International*, Vol. 56, No. 2, (2007), 145-157. <https://doi.org/10.1002/pi.2108>
 25. Mahdich, Z. M., Mottaghtalab, V., Piri, N., Haghi, A. K., "Conductive chitosan/multi walled carbon nanotubes electrospun nanofiber feasibility", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29, No. 1, (2012), 111-119. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0129-y>
 26. Heikkilä, P., Harlin, A., "Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process", *Express Polymer Letters*, Vol. 3, No. 7, (2009), 437-445. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.53>
 27. Kim, T. H., Lee, T., El-Said, W. A., Choi, J. W., "Graphene-based materials for stem cell applications", *Materials*, Vol. 8, No. 12, (2015), 8674-8690. <https://doi.org/10.3390/ma8125481>
 28. Kumar, S., Chatterjee, K., "Comprehensive review on the use of graphene-based substrates for regenerative medicine and biomedical devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 40, (2016), 26431-26457. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09801>
 29. Tohidlou, M. H., Shafiei, S. S., Shiralipoor, F., "Preparation and evaluation of polycaprolactone/amine functionalized carbon nanotube electrospun nanocomposite scaffold containing mesenchymal stem cells for use in hard tissue engineering", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 8, No. 4, (2020), 19-30. (In Farsi) <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.93226>
 30. Afzali, A., Mottaghtalab, V., Afghahi, S. S., Jafarian, M., "The coating of composite nanoparticles of baf12019/MWCNT using silicon over nowoven substrate for radar absorption in X and Ku band", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 4, (2020), 67-77 (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.104247>
 31. Singh, G., Gangacharyulu, D., Thakur, M., "An experimental study on thermophysical properties of multiwalled carbon nanotubes", *International Journal of Engineering*, Vol. 30, No. 8, (2017), 1223-1230. <https://doi.org/10.5829/ije.2017.30.08b.15>
 32. Zarei, M., Karbasi, S., "Evaluation of the effects of multiwalled carbon nanotubes on electrospun poly (3-hydroxybutyrate) scaffold for tissue engineering applications", *Journal of Porous*

- Regenerative Biomaterials*, Vol. 3, No. 1, (2016), 13-23. <https://doi.org/10.1093/rb/rbv026>
62. Nayak, T. R., Jian, L., Phua, L. C., Ho, H. K., Ren, Y., Pastorin, G., "Thin films of functionalized multiwalled carbon nanotubes as suitable scaffold materials for stem cells proliferation and bone formation", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 12, (2010), 7717-7725. <https://doi.org/10.1021/nn102738c>
63. Crowder, S. W., Liang, Y., Rath, R., Park, A. M., Maltais, S., Pintauro, P. N., Hofmeister, W., Lim, C. C., Wang, X., Sung, H. J., "Poly (ϵ -caprolactone)-carbon nanotube composite scaffolds for enhanced cardiac differentiation of human mesenchymal stem cells", *Nanomedicine*, Vol. 8, No. 11, (2013), 1763-1776. <https://doi.org/10.2217/nmm.12.204>
64. Ino, K., Onodera, T., Kanno, Y., Suda, A., Kunikata, R., Matsue, T., Shiku, H., "Electrochemicolor imaging of endogenous alkaline phosphatase and respiratory activities of mesenchymal stem cell aggregates in early-stage osteodifferentiation", *Electrochimica Acta*, Vol. 268, (2018), 554-561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.094>
65. Jaroszewicz, J., Idaszek, J., Choinska, E., Szlajak, K., Hyc, A., Osiecka-Iwan, A., Swieszkowski, W., Moskalewski, S., "Formation of calcium phosphate coatings within polycaprolactone scaffolds by simple, alkaline phosphatase based method", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 96, (2019), 319-328. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.027>
66. Liu, Z., Tang, Y., Kang, T., Rao, M., Li, K., Wang, Q., Quan, C., Zhang, C., Jiang, Q., Shen, H., "Synergistic effect of HA and BMP-2 mimicking peptide on the bioactivity of HA/PMMA bone cement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 131, No. (2015), 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.04.032>
67. Lin, C., Wang, Y., Lai, Y., Yang, W., Jiao, F., Zhang, H., Ye, S., Zhang, Q., "Incorporation of carboxylation multiwalled carbon nanotubes into biodegradable poly (lactic-co-glycolic acid) for bone tissue engineering", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 83, No. 2, (2011), 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.12.011>
68. Gregory, C. A., Gunn, W. G., Peister, A., Prockop, D. J., "An Alizarin red-based assay of mineralization by adherent cells in culture: Comparison with cetylpyridinium chloride extraction", *Analytical Biochemistry*, Vol. 329, No. 1, (2004), 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.02.002>
69. Zamini, A., Ragerdi, K. I., Barbarestani, M., Hedayatpour, A., Mahmoudi, R., Vardasbi, S., Shokrgozar, M. A., "Effects of melatonin on the proliferation and differentiation of rat adipose-derived stem cells", *Indian Journal of Plastic Surgery*, Vol. 41, No. 1, (2008), 8-14. <https://doi.org/10.4103/0970-0358.41104>
70. Lee, W. C., Lim, C. H. Y., Shi, H., Tang, L. A., Wang, Y., Lim, C. T., Loh, K. P., "Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide", *ACS Nano*, Vol. 5, No. 9, (2011), 7334-7341. <https://doi.org/10.1021/nn202190c>
71. McCullen, S. D., Stevens, D. R., Roberts, W. A., Clarke, L. I., Bernacki, S. H., Gorga, R. E., Lobo, E. G., "Characterization of electrospun nanocomposite scaffolds and biocompatibility with adipose-derived human mesenchymal stem cells", *International Journal of Nanomedicine*, Vol. 2, No. 2, (2007), 253. <https://doi.org/10.1177/0883911509359486>
72. Zhang, H., Chen, Z., "Fabrication and characterization of electrospun PLGA/MWNTs/hydroxyapatite biocomposite scaffolds for bone tissue engineering", *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, Vol. 25, No. 3, (2010), 241-259. <https://doi.org/10.1177/0883911509359486>
73. Meng, J., Song, L., Meng, J., Kong, H., Zhu, G., Wang, C., Xu, L., Xie, S., Xu, H., "Using single-walled carbon nanotubes nonwoven films as scaffolds to enhance long-term cell proliferation in vitro", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 79, No. 2, (2006), 298-306. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30787>
74. Shi, X., Sitharaman, B., Pham, Q. P., Liang, F., Wu, K., Billups, W. E., Wilson, L. J., Mikos, A. G., "Fabrication of porous ultra-short single-walled carbon nanotube nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 28, No. 28, (2007), 4078-4090. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.033>
- Materials Research*, Vol. 46, No. 2, (1999), 228-235. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199908\)46:2<228::AID-JBM12>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199908)46:2<228::AID-JBM12>3.0.CO;2-J)
48. Tavakoli, M., Karbasi, S., Soleymani Eil Bakhtiari, S., "Evaluation of physical, mechanical, and biodegradation of chitosan/graphene oxide composite as bone substitutes", *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Vol. 59, No. 4, (2020), 430-440. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1653467>
49. Shafiei, S. S., Shavandi, M., Ahangari, G., Shokrolahi, F., "Electrospun layered double hydroxide/poly (ϵ -caprolactone) nanocomposite scaffolds for adipogenic differentiation of adipose-derived mesenchymal stem cells", *Applied Clay Science*, Vol. 127, (2016), 52-63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.004>
50. Norouz, F., Halabian, R., Salimi, A., Gholasi, M., "A new nanocomposite scaffold based on polyurethane and clay nanoplates for osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in vitro", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 103, (2019), 109857. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109857>
51. Esparza, Y., Ullah, A., Boluk, Y., Wu, J., "Preparation and characterization of thermally crosslinked poly (vinyl alcohol)/feather keratin nanofiber scaffolds", *Materials & Design*, Vol. 133, (2017), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.052>
52. Shokrgozar, M. A., Mottaghitab, F., Mottaghitab, V., Farokhi, M., "Fabrication of porous chitosan/poly (vinyl alcohol) reinforced single-walled carbon nanotube nanocomposites for neural tissue engineering", *Journal of Biomedical Nanotechnology*, Vol. 7, No. 2, (2011), 276-284. <https://doi.org/10.1166/jbn.2011.1284>
53. Salimbeygi, G., Nasouri, K., Shoushtari, A. M., Malek, R., Mazaheri, F., "Fabrication of polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotubes composite electrospun nanofibers and their application as microwave absorbing material", *Micro & Nano Letters*, Vol. 8, No. 8, (2013), 455-459. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0381>
54. Munz, M., Giusca, C. E., Myers-Ward, R. L., Gaskill, D. K., Kazakova, O., "Thickness-dependent hydrophobicity of epitaxial graphene", *ACS Nano*, Vol. 9, No. 8, (2015), 8401-8411. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03220>
55. Soleymani Eil Bakhtiari, S., Karbasi, S., Hassanzadeh Tabrizi, S. A., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Salehi, H., "Evaluation of the effects of chitosan/multiwalled carbon nanotubes composite on physical, mechanical and biological properties of polymethyl methacrylate-based bone cements", *Materials Technology*, Vol. 35, No. 5, (2020), 267-280. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1678086>
56. Wu, X., Walsh, K., Hoff, B. L., Camci-Unal, G., "Mineralization of biomaterials for bone tissue engineering", *Bioengineering*, Vol. 7, No. 4, (2020), 132. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7040132>
57. Guo, T., Yang, X., Deng, J., Zhu, L., Wang, B., Hao, S., "Keratin nanoparticles-coating electrospun PVA nanofibers for potential neural tissue applications", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 30, No. 1, (2019), 9. <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6207-5>
58. Atieh, M. A., Bakather, O. Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A. A., Abulaiwi, F. A., Fettouhi, M. B., "Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol. 2010, (2010). <https://doi.org/10.1155/2010/603978>
59. Zhang, H., "Electrospun poly (lactic-co-glycolic acid)/multiwalled carbon nanotubes composite scaffolds for guided bone tissue regeneration", *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, Vol. 26, No. 4, (2011), 347-362. <https://doi.org/10.1177/0883911511413450>
60. Crowder, S. W., Liang, Y., Rath, R., Park, A. M., Maltais, S., Pintauro, P. N., Hofmeister, W., Lim, C. C., Wang, X., Sung, H. J., "Poly (ϵ -caprolactone)-carbon nanotube composite scaffolds for enhanced cardiac differentiation of human mesenchymal stem cells", *Nanomedicine*, Vol. 8, No. 11, (2013), 1763-1776. <https://doi.org/10.2217/nmm.12.204>
61. Raucci, M., Alvarez-Perez, M., Giugliano, D., Zeppetelli, S., Ambrosio, L., "Properties of carbon nanotube-dispersed Sr-hydroxyapatite injectable material for bone defects",



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر اندازه فانتوم و هسته فرومغناطیس آلیاژ نیکل - مس بر میزان گرمای القایی در فرایند گرمادرمانی با استفاده از نرم‌افزار کامسول مولتی فیزیک

نجمه میرزابابایی^۱، الهام محقق‌پور^{۲*}، شهاب شبیبانی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

^۲ استادیار، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۱/۲۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۳/۱۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

انتشار: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

کلیدواژه‌ها:

گرمادرمانی،

القای مغناطیسی،

هسته فرومغناطیس،

نرم‌افزار کامسول مولتی فیزیک

چکیده از هسته فرومغناطیس نیکل - مس به منظور استفاده در فرایند گرمادرمانی به صورت موضعی و برای درمان تومورهای ایجاد شده در مناطق عمقی بدن مانند تومورهای مغزی و پروستات استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر، به منظور بررسی پارامترهای مؤثر بر میزان گرمای قابل تولید در هسته فرومغناطیس و تعیین شرایط بهینه قبل از انجام فرایندهای آزمایشگاهی، از نرم‌افزار کامسول مولتی فیزیک (Comsol Multiphysics 5.4) استفاده شد. مدل مورد مطالعه، از یک هسته فرومغناطیس آلیاژ نیکل - مس با $70/4 - 29/6$ درصد وزنی در دو اندازه متفاوت تشکیل شد که در مرکز فانتوم استوانه‌ای آب با شعاع‌های متغیر $60 - 20$ میلی‌متر قرار گرفته و از روش تحلیل اجزای محدود برای بررسی توزیع دمایی حاصل از القای امواج الکترومغناطیس استفاده شد. پروفایل دمایی ناشی از جای‌گذاری هسته فرومغناطیس در میدان الکترومغناطیس با فرکانس $350 - 75$ کیلوهرتز و شدت میدان مغناطیسی القایی $500 - 200$ اورستد نشان داد که امکان کنترل دمایی در محل قرارگیری هسته فرومغناطیس، به منظور ایجاد دمای مطلوب در فرایند گرمادرمانی وجود دارد. کاهش شعاع فانتوم، مانند افزایش حجم هسته فرومغناطیس، در نتیجه افزایش میزان میدان القایی در مرکز فانتوم، به افزایش دمای القایی در هسته، با اعمال یک جریان و فرکانس ثابت منجر شد. افزایش فرکانس در میدانی ثابت و همچنین افزایش میدان در فرکانسی ثابت، حاکی از افزایش دمای القایی در هسته بود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.275366.1162>

URL: https://www.jamt.ir/article_131672.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 107-114

Investigation of the Effect of Phantom Size and Ferromagnetic Core of Ni-Cu Alloy on the Amount of Induction Heating in the Thermotherapy Process Using Comsol Multiphysics® Software

Najmeh Mirzababaei¹, Elham Mohagheghpour^{2*}, Shahab Sheibani³

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، تلفن: ۰۲۱-۸۸۲۲۱۳۴۳، دورنگار: ۰۲۱-۸۸۲۲۱۱۲۱

پیام‌نگار: emohaghegh@aeoi.org.ir

Please cite this article as: Mirzababaei, N., Mohagheghpour, E., Sheibani, Sh., "Study of the phantom size and ferromagnetic core of Ni-Cu alloy on the amount of induction heating in the thermotherapy process by Comsol Multiphysics software", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 107-114. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.275366.1162>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

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



¹ M. Sc., Radiation Applications Research School, Nuclear Sciences and Technology Research Institute, Tehran, Tehran, Iran² Assistant Professor, Radiation Applications Research School, Nuclear Sciences and Technology Research Institute, Tehran, Tehran, Iran³ Associate Professor, Radiation Applications Research School, Nuclear Sciences and Technology Research Institute, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2021-04-14

Revised in revised form: 2021-06-05

Scientific Accepted: 2021-06-27

Published: 2022-06-15

Keywords:Thermotherapy,
Magnetic Induction,
Ferromagnetic Core,
Comsol Multiphysics Software

Abstract Nickel-Copper ferromagnetic core is used for interstitial local thermotherapy techniques to treat deep-seated tumors such as brain tumors and prostatic tumors. In the present study, the effective parameters on the amount of induction heating in the ferromagnetic core and determining the optimal conditions before performing laboratory processes was investigated by the Comsol Multiphysics 5.4 software. The model consisted of a single Nickel-Copper ferromagnetic core (29.6-70.4 wt %) in the two different size that placed in the central region of a cylindrical water phantom with different radius between 20 mm up to 60 mm. For the study of the thermal distribution due to the electromagnetic induction was used from a finite-element analysis method. The temperature profiles of the ferromagnetic core in the electromagnetic field with a frequency of 75- 350 kHz and the magnetic field of strength (H_0) with 200-500 Oe up to 30 minutes showed the possibility of temperature control at the thermo-seed for producing the desired temperature in the thermotherapy process. The decreased phantom radius, as well as increase in the volume of the ferromagnetic core led to a rise in the induction temperature of the core due to the increase in the amount of induced field at the center of the phantom in the constant current and frequency. The results showed that the induced temperature in the core was increased due to the rise of the magnetic field in the fixed frequency or the increase of the frequency in the fixed magnetic field type, which is within most of us interested.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.275366.1162>
[URL: https://www.jamt.ir/article_131672.html](https://www.jamt.ir/article_131672.html)
۱- مقدمه

گسترده‌ای در فرایند گرمادرمانی و ترمویراکی‌تراپی^۶ داشته است [۱، ۸، ۹ و ۱۹-۲۲].

دمای هسته فرومغناطیس، زمانی که تحت تأثیر میدان الکترومغناطیس متناوب قرار می‌گیرد، به دلیل موازی شدن ممان‌های مغناطیسی^۷، با جهت میدان القایی و ایجاد جریان گردابی^۸ در قطعه افزایش می‌یابد و این افزایش دما تا دمای کوری آلیاژ که تراوایی مغناطیسی^۹ کاهش می‌یابد، ادامه پیدا می‌کند. در دمای کوری، خاصیت فرومغناطیس ساختار به پارامغناطیس تبدیل می‌شود و با تغییر جهت میدان الکترومغناطیس و هم‌جهت شدن دوباره ممان‌های مغناطیسی با میدان مغناطیسی القایی، افزایش دما تا دمای کوری دوباره تکرار می‌شود. بدین ترتیب، هسته فرومغناطیس، به صورت یک سیستم خودتنظیم‌شونده، دمای بافت را تا زمان برقراری میدان مغناطیسی بیرونی در دمای ثابت نگه می‌دارد و در نتیجه، فرایند گرمادرمانی انجام می‌شود [۱۸].

هرچند برای تعیین شرایط بهینه یا پیش‌بینی پروفایل دمایی حاصل در هسته فرومغناطیس نیکل - مس، پژوهش‌هایی با استفاده از نرم‌افزار کامسول در فانتوم^{۱۰} انجام شده است [۱ و ۲۲]، در هیچ‌کدام از آن‌ها، تأثیر ابعاد فانتوم و هسته فرومغناطیس بر پروفایل دمایی هسته بررسی نشده است. بنابراین، در پژوهش حاضر که روند پژوهش‌های نویسندگان [۲۳] را ادامه می‌دهد، یک دانه فرومغناطیس نیکل - مس با دو

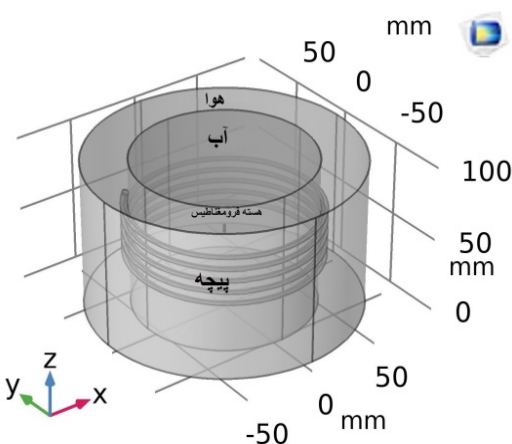
گرمادرمانی^۱ به معنی افزایش درجه حرارت تومور به میزان ۳-۸ درجه سلسیوس، نسبت به بافت سالم، با استفاده از روشی مصنوعی است که معمولاً به عنوان یک روش درمان الحاقی، به همراه پرتودرمانی یا شیمی‌درمانی، استفاده می‌شود و قادر است، بدون افزایش عوارض جانبی، میزان پاسخ تومور به درمان و درصد بقای بیماران را به میزان چشمگیری افزایش دهد [۱-۴]. البته، گرمادرمانی، به عنوان روش اصلی درمان، کاربرد فراوانی داشته است [۵-۱۲]. استفاده از امواج الکترومغناطیس در محدوده بسامد رادیویی^۲، به منظور افزایش دمای موضعی بافت معیوب و در شرایطی که هسته فرومغناطیس در محل بافت کاشت شده باشد، نمونه‌ای از استفاده از فرایند گرمادرمانی به عنوان درمان اصلی است [۲ و ۱۳-۱۷].

برتون^۳ و همکارانش، اولین بار، در سال ۱۹۷۱، استفاده از کاشتینه‌های خودتنظیم‌شونده را برای افزایش دمای بافت پیشنهاد دادند [۱۸]. لیلای^۵ و همکارانش، اولین بار، آلیاژ نیکل - مس را با استفاده از روش ذوبی برای استفاده در گرمادرمانی ساختند [۸]. آلیاژ نیکل - مس حاوی ۶۶ تا ۷۰ درصد نیکل و ۳۰ تا ۳۳ درصد مس، به دلیل خاصیت فرومغناطیس و دمای کوری ۵۰-۴۱ درجه سلسیوس، کاربرد

⁶ Thermo Brachytherapy⁷ Magnetic Moment⁸ Eddy Current⁹ Magnetic Permeability¹⁰ Phantom¹ Thermotherapy² Radio Frequency³ Burton⁴ Implant⁵ Lilly

۳- نتایج و بحث

دمای مطلوب در محل هسته فرومغناطیس، در شرایطی که از فرایند گرمادرمانی به عنوان یک روش درمان مستقل استفاده شود، حدود ۴۸-۴۶ درجه سلسیوس می‌باشد [۲، ۹، ۱۰ و ۲۲]، لذا نتایج حاصل از شبیه‌سازی در محدوده دمایی مذکور، معیار پیش‌بینی شرایط بهینه جهت انجام گرمادرمانی در نظر گرفته شده است. در شکل ۱ شماتیک سه بعدی فانتوم مورد استفاده در فرآیند شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار کامسول که از روش تحلیل اجزای محدود برای انجام محاسبات استفاده می‌کند، نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مدل مورد مطالعه متشکل از یک هسته فرومغناطیس جای‌گذاری شده در مرکز یک فانتوم استوانه‌ای آب است که توسط پیچه مسی پنج‌حلقه‌ای احاطه شده است و فضای بیرونی پیچه، هوا در نظر گرفته شده است.



شکل ۱. طرحواره سه‌بعدی فانتوم مورد استفاده در فرایند شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار کامسول به منظور بررسی توزیع دمایی یک هسته فرومغناطیس نیکل - مس در فانتوم آب

به منظور ساده‌سازی فرایند شبیه‌سازی، از آب به عنوان جایگزین بافت توموری استفاده شده است و از تأثیر خونریزی^۷ صرف‌نظر شده است. همچنین، از هندسه دوعبده برای راه‌اندازی نرم‌افزار استفاده شده است (شکل ۲).

یکی از پارامترهای مؤثر بر میزان میدان القایی در مرکز فانتوم که بر گرمای القایی در هسته فرومغناطیس تأثیر می‌گذارد، قطر پیچه است که با توجه به قرارگیری فانتوم آب

اندازه مختلف، به عنوان هسته مورد استفاده در سیستم گرمادرمانی، با استفاده از نرم‌افزار کامسول مولتی‌فیزیک (Comsol Multiphysics 5.4) شبیه‌سازی شده است. افزون بر آن، تأثیر ابعاد فانتوم بر پروفایل دمایی ناشی از قرارگیری هسته فرومغناطیس در میدان الکترومغناطیس، با فرکانس و شدت‌های متفاوت، به منظور تعیین پارامترهای بهینه برای گرمادرمانی، به تنهایی در مطالعات حیوانی بررسی شده است.

۲- روش تحقیق

پروفایل دمایی هسته فرومغناطیس ناشی از القای امواج الکترومغناطیس در مرکز فانتوم، با استفاده از نرم‌افزار Comsol Multiphysics 5.4، شبیه‌سازی شد. ماژول^۱ مورد استفاده در شبیه‌سازی، گرمایش القایی^۲ متشکل از دو بخش میدان مغناطیسی^۳ و انتقال حرارت در جامد^۴ بود و معادلات دیفرانسیل، در نرم‌افزار مذکور، برپایه روش تحلیل اجزای محدود^۵ حل شد. شرایط مرزی مورد استفاده در شبیه‌سازی، در بخش مغناطیس، شامل انتخاب پیچه^۶ و در بخش انتقال حرارت، براساس شرایط مرزی پیش‌فرض و انتخاب مقادیر اولیه برای حوزه‌های مربوطه بود. هسته فرومغناطیس نیکل - مس با ۷۰/۴-۲۹/۶ درصد وزنی و با دو اندازه به ارتفاع ۴/۵۴ میلی‌متر و قطر ۰/۴۸ میلی‌متر (کد C1) و در مرحله بعد، با ارتفاع ۳/۲ میلی‌متر و قطر ۰/۵ میلی‌متر (کد C2) بررسی شد. فانتوم استوانه‌ای آب با ارتفاع ۱۰۰ میلی‌متر و شعاع‌های متغیر ۶۰-۲۰ میلی‌متر با فاصله ۱۰ میلی‌متر، به منظور پیش‌بینی تأثیر شعاع فانتوم (R_t) بر میزان افزایش دمای هسته فرومغناطیس، بررسی شد. فانتوم در یک پیچه مسی پنج‌حلقه‌ای، با قابلیت اعمال شدت میدان مغناطیسی متغیر قرار گرفت. منبع تغذیه امکان تأمین توان ۱-۱۰۰۰ وات دارد. پروفایل دمایی ناشی از قرارگیری هسته فرومغناطیس در میدان الکترومغناطیس، با فرکانس ۳۵۰-۷۵ کیلوهرتز و شدت میدان مغناطیسی القایی ۲۰۰-۵۰۰ اورستد و در مدت ۳۰ دقیقه گزارش شد.

¹ Module

² Induction Heating

³ Magnetic Field

⁴ Heat Transfer in Solid

⁵ Finite Element

⁶ Coil

⁷ Perfusion

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در یک فرکانس و میدان ثابت، با کوچک‌شدن قطر پیچه، به دلیل افزایش میزان میدان القایی در مرکز فانتوم، دمای هسته فرومغناطیس افزایش پیدا کرده است. به گونه‌ای که در فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر و در شرایطی که از جریان ۲۹۶، ۲۵۳ و ۱۶۹ آمپر و به ترتیب فرکانس‌های ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ کیلوهرتز استفاده شود، افزایش دمای هسته فرومغناطیسی در حدود ۵۸ درجه سلسیوس قابل پیش‌بینی است. بنابراین، برای کاهش دمای هسته در فانتوم کوچک‌تر، باید مقدار میدان القایی را با کاهش جریان پیچه کاهش داد. همان‌طور که نتایج استخراج شده از نرم‌افزار کامسول در جدول ۲ نشان می‌دهد، برای تأمین دمای ۴۸ درجه سلسیوس در هسته C1 و در شرایطی که شعاع ۲۰ میلی‌متر است، جریان پیچه باید به ۹۵، ۷۰ و ۴۸ آمپر در فرکانس‌های به ترتیب ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ کیلوهرتز کاهش یابد تا با القای میدان مغناطیسی، به ترتیب، در مقادیر ۴۲۴، ۳۱۲ و ۲۱۴ اورستد، دمای مذکور در هسته القا شود.

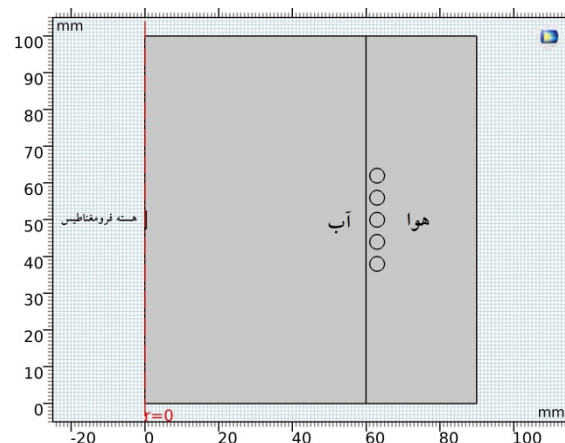
جدول ۲. بررسی تأثیر جریان پیچه بر میزان میدان القایی در مرکز

فانتوم

H_0 (Oe)	دما (°C)	I (A)	F (kHz)	R_t (mm)
۴۲۴	۴۸/۷	۹۵	۷۵	۲۰
۳۱۲	۴۸/۶	۷۰	۱۰۰	۲۰
۲۱۴	۴۸/۶	۴۸	۱۵۰	۲۰

در شکل ۴، سطح مقطع پروفایل توزیع دمایی هسته فرومغناطیس C1 برای فانتوم مذکور نمایش داده شده است. علاوه بر آن، در نمودار شبیه‌سازی، روند کاهش دما از مرکز هسته فرومغناطیس گزارش شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در فاصله ۲ و ۵ میلی‌متر از مرکز فانتوم، به ترتیب، دما حدوداً به ۴۱ و ۳۸ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که افزایش دما در هسته فرومغناطیس کاملاً متمرکز ایجاد می‌شود و آلیاژ نیکل-مس، با ترکیب حاضر، به صورت یک سیستم خودتنظیم‌شونده، دما را تا مقداری مشخص، بسته به میزان میدان القایی و فرکانس اعمالی، بالا می‌برد و درعین حال، به علت تمرکز دمایی، افزایش دما، در فاصله ۴ میلی‌متر از محل قرارگیری هسته فرومغناطیس، نگران‌کننده نیست.

در پیچه، شعاع پیچه و فانتوم با هم مساوی در نظر گرفته شده است. در جدول ۱ و شکل ۳، تأثیر شعاع فانتوم (R_t) بر میزان گرمای القایی در هسته فرومغناطیس استخراج شده است.

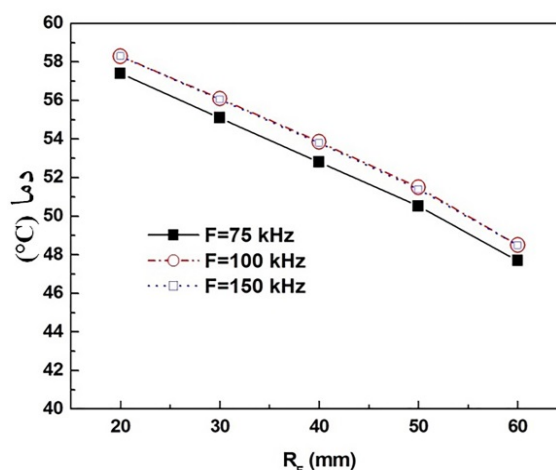


شکل ۲. طرحواره دوبعدی فانتوم مورد استفاده در فرایند شبیه‌سازی

جدول ۱. بررسی تأثیر قطر پیچه (قطر فانتوم) بر میزان میدان القایی

در مرکز فانتوم - هسته C1

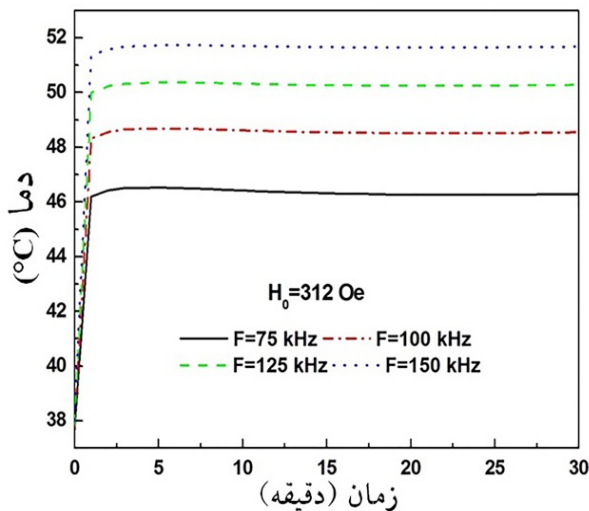
$I = 169 \text{ A}$ $F = 150 \text{ kHz}$ دما (°C)	$I = 253 \text{ A}$ $F = 100 \text{ kHz}$ دما (°C)	$I = 296 \text{ A}$ $F = 75 \text{ kHz}$ دما (°C)	R_t (mm)
۵۸/۳	۵۸/۳	۵۷/۴	۲۰
۵۶/۱	۵۶/۱	۵۵/۱	۳۰
۵۳/۸	۵۳/۸۶	۵۲/۸	۴۰
۵۱/۴	۵۱/۵	۵۰/۵۲	۵۰
۴۸/۵	۴۸/۵	۴۷/۷	۶۰



شکل ۳. تأثیر شعاع فانتوم بر میزان گرمای القایی در هسته

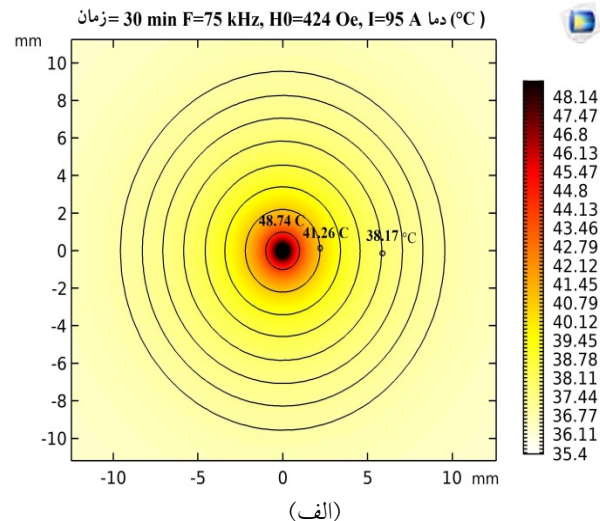
فرومغناطیس در سه فرکانس مختلف - هسته C1

در ادامه، به منظور بررسی تأثیر فرکانس و شدت میدان القایی بر دمای القایی، فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز و شدت میدان ۳۱۲ اورستد که یکی از شرایط مطلوب در فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر است (شکل ۴)، در نظر گرفته شد و شبیه‌سازی در فرکانس‌ها و میدان‌های مختلف بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، در شدت میدان مغناطیسی ثابت، با افزایش فرکانس اعمالی، دما در مرکز هسته فرومغناطیس افزایش می‌یابد و همان‌طور که در قسمت (ب) شکل ۴ نیز نمایش داده شده است، در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز و شدت میدان ۳۱۲ اورستد، دمای ۴۸ درجه سلسیوس در مرکز فانتوم حاصل می‌شود. علاوه بر آن، نمودار مذکور، افزایش دمای هسته فرومغناطیس را به محض اعمال میدان مغناطیسی و پایداری دما در طول فرایند گرم‌درمانی نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش فرکانس اعمالی تا ۱۵۰ کیلوهرتز، دمای القایی تا حدود ۵۲ درجه سلسیوس بالا می‌رود.

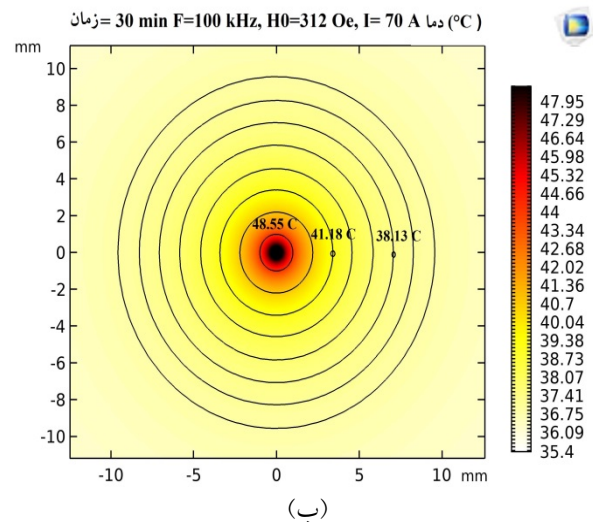


شکل ۵. نمایش تغییرات دما در مرکز هسته فرومغناطیس C1 با میدان مغناطیسی ثابت ۳۱۲ اورستد و در فرکانس‌های مختلف (فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر)

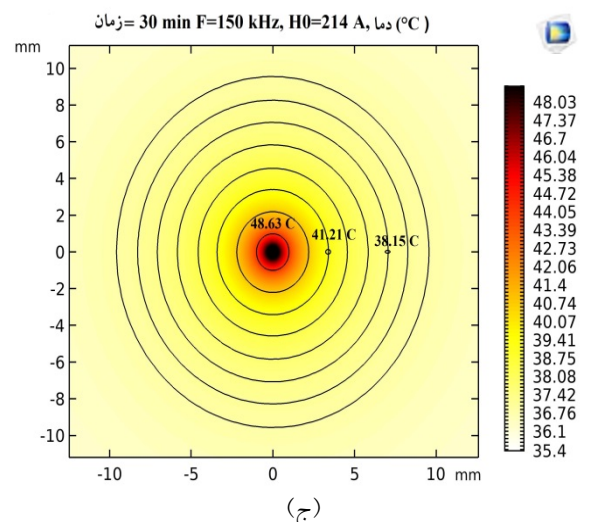
بررسی تأثیر فرکانس در یک میدان القایی ثابت، افزایش دمای هسته فرومغناطیس با افزایش فرکانس را آشکار می‌سازد. نمودار شکل ۶، افزایش دما در هسته فرومغناطیس تحت فرکانس ثابت ۱۰۰ کیلوهرتز را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در میدان ۴۰۰ اورستد، دمای هسته تا حدود ۵۱ درجه سلسیوس قابل پیش‌بینی است.



(الف)



(ب)



(ج)

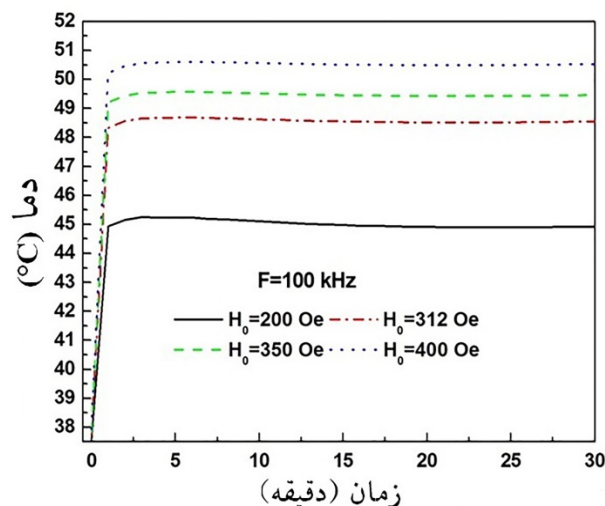
شکل ۴. نمایش توزیع دمایی هسته فرومغناطیس C1 در فرکانس و شدت میدان مغناطیسی متفاوت (فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر): (الف) $F = 75 \text{ kHz}$, $H_0 = 424 \text{ Oe}$, $I = 95 \text{ A}$; (ب) $F = 100 \text{ kHz}$, $H_0 = 312 \text{ Oe}$; (ج) $F = 150 \text{ kHz}$, $H_0 = 214 \text{ A}$, $I = 70 \text{ A}$

میزان گرمای القایی در هسته فرومغناطیس و در نتیجه دمای هسته با کاهش حجم کاهش می‌یابد.

جدول ۳. تأثیر ابعاد هسته فرومغناطیس بر میدان القایی مورد نیاز برای ایجاد دمای ۴۸ درجه سلسیوس در هسته‌ها (فانتوم با شعاع ۶۰ میلی‌متر)

میدان القایی در C2 (Oe)	جریان در پیچه با هسته C1	جریان در پیچه با هسته C2	دمای القایی در هسته‌ها
۲۴۰	۲۹۶	۳۷۰	۴۸
۳۲۳	۲۳۵	۲۸۰	۴۸
۲۲۶	۱۶۹	۱۹۰	۴۸

براساس نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی دوبعدی هسته فرومغناطیس در فانتومی با شعاع ۲۰ میلی‌متر، دمای بهینه در هسته فرومغناطیس C1 در فرکانس‌های ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ کیلوهرتز با میدان‌های القایی به‌ترتیب ۴۲۴، ۳۱۲ و ۲۱۴ اورستد و در هسته فرومغناطیس C2 با میدان‌های القایی به ترتیب ۴۵۵، ۳۵۰ و ۲۴۳ اورستد ایجاد می‌شود. در شکل ۷، طرحواره افزایش دما تا ۴۸ درجه سلسیوس در هسته C2 که در فانتومی با شعاع ۲۰ میلی‌متر قرار گرفته است، نمایش داده شده است.

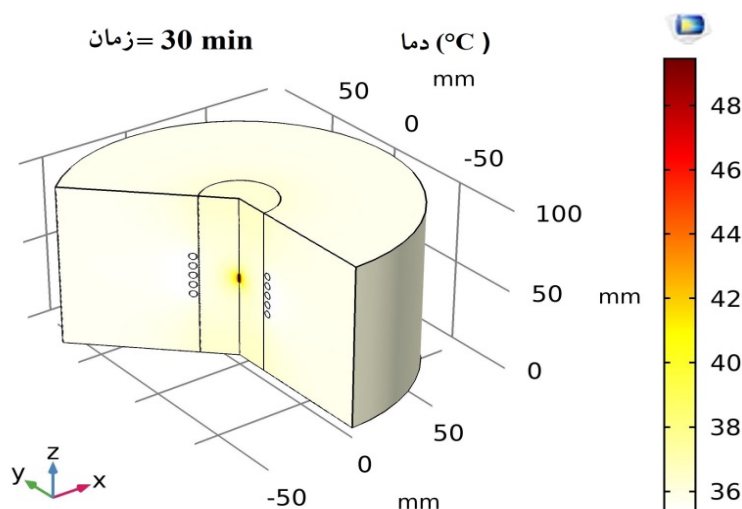


شکل ۶. نمایش تغییرات دما در مرکز هسته فرومغناطیس C1 با فرکانس ثابت ۱۰۰ کیلوهرتز و میدان مغناطیسی القایی مختلف (فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر)

ابعاد هسته فرومغناطیس، پارامتر دیگری است که در جریان مورد نیاز و میدان القایی لازم، به‌منظور تأمین دمای مورد نظر در مرکز فانتوم، مؤثر است. بنابراین، همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، در شرایطی که از فانتوم با شعاع ۶۰ میلی‌متر استفاده می‌شود، با کوچک شدن حجم هسته فرومغناطیس، باید میدان القایی مورد نیاز، برای ایجاد دمای ۴۸ درجه سلسیوس در هر فرکانس، افزایش یابد. براساس تحلیل مذکور، همان‌طور که در جدول ۴ گزارش شده است، در فانتومی با شعاع ۲۰ میلی‌متر در یک فرکانس و میدان القایی،

جدول ۴. تأثیر ابعاد هسته فرومغناطیس بر میزان افزایش دما تحت تأثیر میدان القایی متغیر (فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر)

فرکانس (kHz)	میدان القایی در مرکز فانتوم (Oe)	دمای القایی در هسته C1	دمای القایی در هسته C2
۷۵	۲۰۰	۴۲/۸	۴۱/۲
۷۵	۳۰۰	۴۶/۰	۴۴/۴
۷۵	۳۵۰	۴۷/۲	۴۵/۷
۷۵	۴۲۴	۴۸/۷	۴۷/۴
۷۵	۴۵۵	—	۴۸/۰
۱۰۰	۲۰۰	۴۵/۰	۴۳/۳
۱۰۰	۳۱۲	۴۸/۲	۴۷/۱
۱۰۰	۳۵۰	۴۹/۴	۴۸/۱
۱۰۰	۴۰۰	۵۰/۰	۴۹/۳
۱۵۰	۲۱۴	۴۸/۶	۴۷/۲
۱۵۰	۳۰۰	۵۱/۳	۵۰/۲
۱۵۰	۳۵۰	۵۲/۵	۵۱/۵
۱۵۰	۴۰۰	۵۳/۶	۵۲/۵
۱۵۰	۲۴۳	—	۴۸/۳



شکل ۷. نمایش پروفایل دمایی در هسته C2 تحت میدان القایی ۳۵۰ اورستد و فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز (فانتوم با شعاع ۲۰ میلی‌متر)

۴- نتیجه‌گیری

نتایج شبیه‌سازی، امکان کنترل دمایی در محل قرارگیری هسته فرومغناطیس با کنترل فرکانس اعمالی و شدت میدان القایی در هسته فرومغناطیس را نشان می‌دهد. همچنین، اندازه بافت توموری که تعیین‌کننده شعاع فانتوم در مرحله شبیه‌سازی است و حجم هسته فرومغناطیس، علاوه بر ترکیب آلیاژ، در طراحی درمان نیز باید مورد توجه قرار گیرد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار کامسول، پیش‌بینی می‌شود که دمای مطلوب برای انجام فرایند گرمادرمانی (۴۸ درجه سلسیوس در مرکز هسته فرومغناطیس) با استفاده از هسته فرومغناطیس نیکل-مس با ۷۰/۴-۲۹/۶ درصد وزنی و با اعمال فرکانس در محدوده ۳۵۰-۷۵ کیلوهرتز و القای میدان مغناطیسی در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ اورستد، بسته به شعاع فانتوم و ابعاد هسته فرومغناطیس، قابل کنترل است.

۵- سپاسگزاری

از آقای امیرحسین نظام‌دوست (دانشجوی دانشگاه صنعتی امیرکبیر- دانشکده مهندسی پزشکی) که در نحوه استخراج اشکال از نرم‌افزار کامسول همکاری داشته‌اند، قدردانی می‌شود.

مراجع

- treatments", *Medical Physics*, Vol. 43, No. 11, (2016), 6033-6048. <https://doi.org/10.1118/1.4964457>
- Chichel, A., Skowronek, J., Kubaszewska, M., Kanikowski, M., "Hyperthermia—description of a method and a review of clinical applications", *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, Vol. 12, No. 5, (2007), 267-275. [https://doi.org/10.1016/S1507-1367\(10\)60065-X](https://doi.org/10.1016/S1507-1367(10)60065-X)
- Fratila, R. M., Fuente, J.M., "Introduction to hyperthermia", *Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications*, (2019), 1-10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813928-8.09997-X>
- Taheri, A. A., Taghilou, M., "Towards a uncertainty analysis in thermal protection using phase-change micro/nano particles during hyperthermia", *International Journal of Engineering*, Vol. 34, No. 1, (2021), 263-271. <https://doi.org/10.5829/ije.2021.34.01a.29>
- Yacoob, S. M., Hassan, N. S., "FDTD analysis of a noninvasive hyperthermia system for brain tumors", *Biomedical Engineering Online*, Vol. 47, No. 1, (2012), 11. <https://link.springer.com/article/10.1186/1475-925X-11-47>
- Thiesen, B., Jordan, A., "Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia", *International Journal of Hyperthermia*, Vol. 24, No. 6, (2008), 467-474. <https://doi.org/10.1080/02656730802104757>
- Kobayashi, T., Kida, Y., Ohta, M., Tanaka, T., Kageyama, N., Kobayashi, H., Amemiya, Y., "Magnetic induction hyperthermia for brain tumor using ferromagnetic implant with low Curie temperature", *Neurologia Medico-Chirurgica*, Vol. 26, No. 2, (1986), 116-121. <https://doi.org/10.2176/nmc.26.116>
- Lilly, M. B., Brezovich, I. A., Atkinson, W. J., "Hyperthermia induction with thermally self-regulated ferromagnetic implants", *Radiology*, Vol. 154, No. 1, (1985), 243-244. <https://doi.org/10.1148/radiology.154.1.3964942>
- Brezovich, I. A., Atkinson, W. J., Lilly, M. B., "Local hyperthermia with interstitial techniques", *Cancer Research*, Vol. 44, No. 10, (1984), 4752s-4756s. https://cancerres.aacrjournals.org/content/44/10_Supplement/4752s.short
- Johannsen, M., Gneveckow, U., Eckelt, L., Feussner, A., Waldöfner, N., Scholz, R., Deger, S., Wust, P., Loening, S. A., Jordan, A., "Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: presentation of a new interstitial technique", *International Journal of Hyperthermia*, Vol. 21, No. 7, (2005), 637-647. <https://doi.org/10.1080/02656730500158360>
- Elengoe, A., Hamdan, S., "Hyperthermia and its clinical application in cancer treatment", *International Journal of Advancement in Life Sciences Research*, Vol. 1, No. 1, (2018), 22-27. <https://doi.org/10.31632/ijalsr.2018v01i01.003>
- Lee, S. Y., Szigeti, G. P., Szasz, A. M., "Oncological hyperthermia: The correct dosing in clinical applications",

- Warrell, G., Shvydka, D., Parsai, E. I., "Use of novel thermobrachytherapy seeds for realistic prostate seed implant

- developed thermobrachytherapy seed with ferromagnetic core for treatment of solid tumors", *Medical Physics*, Vol. 39, No. 4, (2009), 1980-1990. <https://doi.org/10.1118/1.3693048>
19. Geng, Y. C., Wang, X. X., Ma, Y., Hu, Y., Zhang, R. L., "Orientated thermotherapy offerromagnetic thermoseed in hepatic tumors", *World Journal of Gastroenterology*, Vol. 4, No. 4, (1998), 326. <https://doi.org/10.3748/wjg.v4.i4.326>
 20. Parsai, E. I., Gautam, B., Shvydka, D., "Evaluation of a novel thermobrachytherapy seed for concurrent administration of brachytherapy and magnetically mediated hyperthermia in treatment of solid tumors", *Journal of Biomedical Physics and Engineering*, Vol. 1, No. 1, (2011), 5-16. https://jbpe.sums.ac.ir/article_43019.html
 21. Khan, N., "Dosimetric calculation of a thermo brachytherapy seed: A Monte Carlo study", M. Sc. Thesis, University of Toledo, (2008). https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_olink/r/1501/10?clear=10&p10_accession_num=mco1228860927
 22. Gautam, B. R., "Study of dosimetric and thermal properties of a newly developed thermo-brachytherapy seed for treatment of solid tumors", Doctoral dissertation, University of Toledo, College of Arts and Sciences, (2013). https://etd.ohiolink.edu/pg_10?0::NO:10:P10_ACCESSION_NUM:toledo1365181537
 23. Mohagheghpour, E., Nezamdoust, A. H., "Simulation of the thermotherapy process by magnetic induction in Ni-Cu alloy by comsol multiphysics software", *Journal of Science and Engineering Elites*, Vol. 5, No. 1, (2021), 78-83. (In Farsi). <https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=537038>
 - International Journal of Oncology*, Vol. 54, No. 2, (2019), 627-643. <https://doi.org/10.3892/ijo.2018.4645>
 13. Shvydka, D., Gautam, B., Parsai, E., Feldmeier, J., "SU-FF-T-39: Investigating thermal properties of a thermobrachytherapy radioactive seed for concurrent brachytherapy and hyperthermia treatments: design considerations", *Medical Physics*, Vol. 36, No. 6, (2009), 2528-2528. <https://doi.org/10.1118/1.3181511>
 14. Kuznetsov, A., Shlyakhtin, O., Brusentsov, N., Kuznetsov, O., "Smart mediators for self-controlled inductive heating", *European Cells and Materials*, Vol. 3, No. 2, (2002), 75-77. https://www.researchgate.net/publication/279897579_Smart_mediators_for_self-controlled_inductive_heating
 15. Nezamdoust, A., Mohagheghpour, E., Sheibani, S., Mirzababaei, N., Solouk, A., "Simulation of hyperthermia process by magnetic induction in low curie temperature ferromagnetic core for the treatment of high grade solid tumors by comsol multiphysics software", *Proceedings of The Second National Congress of Bioelectromagnetic: Opportunities and Challenges*, Iran, 18-19 February 2020, (2020). (In Farsi). https://www.civilica.com/Paper-NBCOCMED02-NBCOCMED02_025.html
 16. Shahbahrami, B., Rabiee, S., Shidpoor, R., "An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 1, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.105923>
 17. Sharifi, I., Zaamanian, A., Behnamghader, A., "Synthesis and characterization of Co-Zn ferrite nanoparticles embedded in a thermo-sensitive polymer", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 7, No. 4, (2019), 51-57. (In Farsi). <https://www.sid.ir/fa/journal/ViewPaper.aspx?id=501411>
 18. Gautam, B., Parsai, E. I., Shvydka, D., Feldmeier, J., Subramanian, M., "Dosimetric and thermal properties of a newly



مقاله کامل پژوهشی

بررسی خواص حرارتی کاربید تیتانیم و کاربید زیرکونیم به عنوان تابعی از دما و فشار با استفاده از نظریه تابعی چگالی

مریم خانزاده^۱، حسن علی پور^۱، علی همدانی^۲، قاسم الهیاری زاده^۳، مهدی آقایی مغاللو^۴^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۴ استادیار، گروه چرخه سوخت، دانشکده مهندسی هسته‌ای دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۲/۱۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۰۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۱۲

انتشار: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸

کلیدواژه‌ها:

کاربید تیتانیم،

کاربید زیرکونیم،

نظریه تابعی چگالی،

دما و فشار بالا،

خواص مکانیکی و ترمودینامیکی

چکیده کاربید تیتانیم (TiC) و کاربید زیرکونیم (ZrC)، به عنوان نمونه‌هایی از سرامیک‌های کاربردی فلزات واسطه با ویژگی‌های عالی، از قبیل دمای ذوب بالا، استحکام و مقاومت فوق‌العاده زیاد تا دماهای بالا، چگالی کم، مقاومت در برابر اکسایش مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی خوب، پایداری شیمیایی و عدم تغییر فاز تا فشارهای بالا، همواره مورد توجه بوده‌اند. این ویژگی‌های منحصر به فرد و کارآمد، در کنار هم، موجب استفاده گسترده این ترکیبات در ابزارهای برش، فناوری ذخیره‌سازی اطلاعات، پوشش‌های سخت و نازک حفاظت‌کننده از سطوح الکترونیکی و دستگاه‌های اپتوالکترونیکی شده است. در این پژوهش، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی و مدل شبه‌هارمونیک دبی، ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی دو ترکیب TiC و ZrC، به صورت تابعی از دما و فشار، بررسی شدند. نتایج ساختاری حاصل از به کارگیری معادلات حالت مختلف نشان داد که پارامترهای ساختاری با نتایج تجربی موجود مطابقت دارند. بررسی تأثیر دما و فشار بر مدول حجمی نشان داد که ZrC در برابر افزایش دما و TiC در برابر اعمال فشار، مقاومت خوبی دارند. همچنین، نتایج حاصل از بررسی کمیت‌هایی مانند انرژی آزاد گیبس، بیانگر ثبات بیشتر ZrC در برابر افزایش دما و توجه‌کننده دمای ذوب بالای آن در مقایسه با TiC است. محاسبات انجام شده در خصوص ویژگی‌های ترمودینامیکی، نظیر دمای دبی، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت و ضریب انبساط حرارتی نیز گواه عملکرد خوب ترکیبات ZrC و TiC در برابر دما و فشار است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>URL: https://www.jamt.ir/article_151774.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 115-126

Investigation of Thermal Properties of Titanium Carbide and Zirconium Carbide as a Function of Temperature and Pressure Using Density Functional Theory

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، تلفن: ۰۲۱-۲۹۹۰۴۲۲۳، دورنگار: ۰۲۱-۲۹۹۰۴۲۲۳

پایم‌نگار: g_alahyarizadeh@yahoo.com

Please cite this article as: Khanzadeh, M., Alipour, H., Hamedani, A., Alahyarizadeh, Gh., Aghaei, M., "Investigation of thermal properties of titanium carbide and zirconium carbide as a function of temperature and pressure using density functional theory", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 115-126. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

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

Maryam Khanzadeh ¹, Hassan Alipour ¹, Ali Hamedani ², Ghasem Alahyarizadeh ^{3*}, Mahdi Aghaei Moghanloo ⁴¹ M. Sc., Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran² Ph. D. Student, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran³ Associate Professor, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran⁴ Assistant Professor, Department of Fuel Cycle, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2021-05-06

Revised in revised form: 2021-06-25

Scientific Accepted: 2021-07-03

Published: 2022-06-18

Keywords:Titanium Carbide,
Zirconium Carbide,
Density Functional Theory,
High Temperature and Pressure,
Mechanical and Thermodynamic
Properties**Abstract**

Titanium carbide (TiC) and zirconium carbide (ZrC) are among well-known transition-metal carbide ceramics which have received great attention in the past decades. This comes from their excellent properties including high melting temperature, extraordinary strength at high temperatures, chemical and mechanical stability, low density and, good resistance to corrosion and oxidation. All these unique and extraordinary features lead to the widespread applications of these compounds, including in cutting tools, information storage technology, hard and thin coatings as protectors of electronic surfaces protector, and optoelectronic devices. In this paper, the structural and thermodynamic properties of titanium carbide and zirconium carbide as a function of temperature and pressure were investigated, by using the density functional theory method and quasi-harmonic Debye model. The obtained structural results by using different equations of state showed that the structural parameters are in good agreement with the experimental results. The investigation of temperature and pressure effects on the bulk modulus indicated that zirconium carbide and titanium carbide have good strength at high temperatures and pressure, respectively. Also, the Gibbs free energy result showed that zirconium carbide remained stable up to high temperatures and this justifies its high melting temperature. Calculations of thermodynamic properties such as Debye temperature, specific heat capacity at constant volume and pressure, and thermal expansion coefficient also represent the good performance of zirconium carbide and titanium carbide compounds at high temperatures and pressures.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>
[URL: https://www.jamt.ir/article_151774.html](https://www.jamt.ir/article_151774.html)
۱- مقدمه

سرامیک های کاربردی، به دلیل ویژگی های عالی و منحصر به فرد خود، در بسیاری از کاربردهایی که نیازمند مقاومت و استحکام بالاست، استفاده می شوند. به طور کلی، این مواد، به دلیل ویژگی های فیزیکی و شیمیایی گسترده و متنوع، اهمیت فراوانی در کاربردهای صنعتی و فناوریانه^۱ مختلف دارند. در سال های اخیر، کاربردهای فلزات واسطه، به دلیل ویژگی های فوق العاده ای نظیر سختی و استحکام بالا، دمای ذوب بالا در محدوده ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ سلسیوس و همچنین پایداری شیمیایی، در بررسی های علمی و فناوریانه، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. این ترکیب ها شامل دو فاز سرامیکی و فلزی هستند که بخش سرامیکی دارای ویژگی های فیزیکی مشابه سرامیک ها، یعنی سختی و پایداری بالاست و بخش فلزی شامل مشخصات الکترونی و مغناطیسی مشابه فلزات، یعنی رسانایی الکتریکی خوب، قابلیت تغییر شکل و جذب انرژی است [۵-۱].

کاربید تیتانیوم^۲ (TiC) و کاربید زیرکونیم^۳ (ZrC)،

نمونه ای از این ترکیبات هستند که ویژگی های عالی و گسترده ای دارند. این دو ترکیب با دمای ذوب بالا، استحکام و مقاومت فوق العاده تا دماهای بالا، چگالی کم، مقاومت در برابر اکسایش مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی خوب، پایداری

شیمیایی و عدم تغییر فاز تا فشارهای بالا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. تمامی این ویژگی های منحصر به فرد و فوق العاده، در کنار هم، موجب استفاده گسترده این ترکیبات در ابزارهای برش، فناوری ذخیره سازی اطلاعات، پوشش های سخت و نازک حفاظت کننده از سطوح الکترونیکی، دستگاه های اپتو-الکترونیکی^۴ و صنایع فضایی به عنوان اجزای فضاپیماها شده است [۱-۳، ۶ و ۷].

با توجه به اهمیت ویژه ZrC و TiC، تاکنون، پژوهش های بسیاری در خصوص خواص مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی این مواد در شرایط عادی و حاد عملیاتی انجام شده است. از جمله پژوهش های جامع انجام شده در این حوزه می توان به پژوهش چاهان^۵ و گوپتا^۶ [۸] درباره ZrC، TiC و کاربید هافنیم^۷ (HfC) اشاره کرد. آن ها، به وسیله دو روش شبه پتانسیل^۸ و پتانسیل کامل^۹، ویژگی های ساختاری، الکتریکی، مکانیکی و فیزیک گرمایی^{۱۰} هر دو فاز B1 و B2 این ترکیبات را به دست آوردند و به این نتیجه رسیدند که مقادیر محاسبه شده به روش پتانسیل کامل، در مقایسه با مقادیر روش شبه پتانسیل، مطابقت بیشتری با مقادیر تجربی دارد. علاوه بر این، طی تجزیه و تحلیل ساختار الکترونیکی این کاربردهای

⁴ Optoelectronic⁵ Chauhan⁶ Gupta⁷ Hafnium Carbide⁸ Pseudo-Potential (PP)⁹ Full-Potential (FP)¹⁰ Thermophysics¹ Technologic² Titanium Carbide³ Zirconium Carbide

فلزات واسطه دریافتند در ساختار NaCl، ماهیت کووالانسی و در فاز CsCl، پیوندهای یونی غالب هستند. ورشنی و شریا^۱ [۱]، با استفاده از روش محاسباتی مکانیک کوانتومی، کاربردهای فلزات واسطه گروه چهار و پنج را بررسی کردند. آن‌ها، در گام نخست، با استفاده از روش تغییرات اسلاتر-کرکود^۲، ضریب واندروالس را تخمین زدند و سپس، تغییرات ضرایب الاستیک مرتبه دوم و سوم را محاسبه کردند. بدین ترتیب، با استفاده از نتایج به دست آمده، وابستگی دما و فشار خواص مکانیکی کاربردهای فلزات واسطه (ZrC، TiC، NbC، HfC و TaC) را بررسی کردند. راتود^۳ [۹] و همکارانش، از طریق محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و با استفاده از اینیت^۴، درباره ویژگی های ساختاری، الاستیکی و ارتعاشی دو فاز NaCl و CsCl از ZrC تحقیق کردند. آن‌ها، با دو روش محاسباتی پویا و ساکن^۵، فشار انتقال فاز از NaCl به CsCl را به ترتیب، ۲۶۰ گیگاپاسکال و ۳۰۸ گیگاپاسکال به دست آوردند. ایواشچنکو^۶ [۱۰] و همکارانش، به کمک روش شبه پتانسیل اصول اولیه و با به کارگیری کد «کوانتوم اسپرسو»، فازهای مختلف و انتقال فاز انجام شده تحت فشار کاربردها و نیتريد های زیرکونیم و تیتانیم را بررسی کردند.

اکثر آزمایش های انجام شده روی مواد مذکور، یک یا چند پارامتر محدود، مانند هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار یا دمای مشخص را بر اساس رویکرد شبه پتانسیل بررسی می کنند. بنابراین، بررسی جامعی در خصوص همه پارامترهای حرارتی در فشار و دمای بالا، با رویکرد پتانسیل کامل، به ویژه بررسی معادلات حالت مختلف برای دو ترکیب وجود ندارد. از این رو، در این مقاله، با به کارگیری محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، ویژگی های ترمودینامیکی دو ترکیب TiC و ZrC در دما و فشارهای مختلف بررسی شدند.

۲- روش شناسی

در این پژوهش، محاسبات نظریه تابعی چگالی^۷ (DFT)، در چارچوب روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل^۸ (FP-LAPW) و با اجرا در کد محاسباتی Wein2k نسخه ۱۸/۲ انجام شد [۱۱ و ۱۲]. همچنین، از تابع تبدیلی-همبستگی تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA، با رویکرد (PBE)^۹، در تمامی شبیه سازی ها استفاده شد [۱۳ و ۱۴]. ترکیبات ZrC و TiC، در حالت پایه، دارای شبکه بلوری مشابه NaCl (B1) هستند. مقدار ثابت شبکه مورد استفاده در این پژوهش، برای ساختار B1 دو ترکیب TiC و ZrC، به ترتیب، ۴/۳۳۲۴ و ۴/۷۰۷۷ آنگستروم است. در محاسبات انجام شده برای جداسازی حالات هسته از حالات ظرفیتی از انرژی بهینه شده، مقدار انرژی قطع، روی ۶ ریدبرگ^{۱۰} تنظیم شد. ماکزیمم عدد کوانتومی (I_{max})، برای توابع موج اتمی درون کره های اتمی، برابر ۱۰ بوده و پارامتر بهینه شده $R_{mt} * K_{max}$ ، به منظور کنترل هم گرایی مجموعه پایه، ۷ تعیین شد. همچنین، محاسبات خودسازگار، هنگامی که انرژی کل سیستم در ریدبرگ پایدار است، هم گرا در نظر گرفته شد. شرط هم گرایی محاسبات خودسازگار بر مبنای انرژی کل سیستم و برابر با 10^{-4} ریدبرگ در نظر گرفته شد و تعداد نقاط k برابر با $20 \times 20 \times 20$ ، به منظور نمونه برداری از اولین ناحیه بریلیون، معادل با ۸۰۰۰ انتخاب شد [۱۲].

به منظور بررسی ویژگی های ترمودینامیکی ترکیبات TiC و ZrC تحت فشار و دما، برخی از پارامترهای ترمومکانیکی استخراج و رفتار آن ها در این شرایط تحلیل و بررسی شد. این پارامترها عبارت اند از انرژی آزاد گیبس^{۱۱}، دمای دمای^{۱۲}، ظرفیت گرمایی ویژه^{۱۳} در حجم و فشار ثابت، پارامتر گرونایزن^{۱۴} و ضریب انبساط حرارتی^{۱۵} که در ادامه روابط حاکم بر آن ها شرح داده و بررسی می شود. برای محاسبه ویژگی های حرارتی مواد در دمای بالا، از مدل شبه هارمونیک دبای استفاده شد که در آن، تابع انرژی آزاد گیبس غیرتعدالی

⁷ Density Functional Theory

⁸ Full-Potential Linearized Augmented-Plane Wave

⁹ Perdew-Burke-Ernzerhof

¹⁰ Rydberg

¹¹ Gibbs Free Energy

¹² Debye Temperature

¹³ Specific Heat Capacity

¹⁴ Grüneisen Parameter

¹⁵ Thermal Expansion Coefficient

¹ Varshney & Shriya

² Slater-Kirkwood Variational Method

³ Rathod

⁴ ABINIT

⁵ Static and Dynamic Calculation

⁶ Ivashchenko

با حل معادله فوق، می توان معادله حرارتی حالت (V, P) را به دست آورد. در نتیجه، مدول حجمی همدمای^۱ به صورت زیر محاسبه می شود [۱۵ و ۱۸]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (۷)$$

همچنین، با حل معادله (۶)، ویژگی های ترمودینامیکی ظرفیت حرارتی در حجم ثابت (C_V) ، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت (C_P) و ضریب انبساط حرارتی (α) با استفاده از روابط زیر محاسبه می شوند [۱۸ و ۱۹]:

$$C_V = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (۸)$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (۹)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (۱۰)$$

در روابط فوق، γ ، پارامتر گرونایزن است و به صورت زیر توصیف می شود:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (۱۱)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های ساختاری

کاربیدهای فلزات واسطه در شرایط محیطی دارای ساختار بلوری مکعبی مرکز وجوه و از نوع نمک طعام NaCl (B1) هستند. ترکیبات ZrC و TiC نیز از این قاعده مستثنی نبوده و در شرایط محیط دارای شبکه بلوری B1 مشابه با گروه فضایی $(Fm\bar{3}m)$ هستند. در یک سلول واحد بلور، ۸ اتم وجود دارد که در آن، اتم های کربن جایگاه های $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ و اتم های زیرکونیم یا تیتانیم جایگاه های $(0,0,0)$ را دارند [۲ و ۶]. در این پژوهش، از طریق برازش داده های انرژی کل به صورت تابعی از حجم با معادله حالت مورنگان^۲، مقادیر ثابت شبکه تعادلی، حجم تعادلی و مدول حجم دو ترکیب محاسبه شدند [۲۰].

$G^*(V, P, T)$ به کار می رود [۱۵]. انرژی آزاد گیبس به صورت زیر تعریف می شود [۱]:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta(V); T) \quad (۱)$$

در این رابطه، $E(V)$ ، انرژی کل یک سلول واحد، PV ، شرایط فشار هیدرواستاتیک ثابت، $\theta(V)$ ، دمای دبای به صورت تابعی از حجم و A_{vib} ، انرژی آزاد هلمهولتز^۱ است که با استفاده از مدل دبای چگالی حالات فونونی به صورت زیر نوشته می شود:

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \{ 1 - e^{-\theta/T} \} - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (۲)$$

در اینجا، $D(\theta/T)$ ، انتگرال دبای و n ، تعداد اتم های موجود در یک سلول واحد است. دمای دبای توسط معادله (۳) محاسبه می شود [۱۵ و ۱۶].

$$\theta = \frac{h}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (۳)$$

در رابطه فوق، h ، ثابت پلانک، k_B ، ثابت بولتزمن^۲، M ، جرم مولکولی در یک سلول واحد و B_s ، مدول حجمی آدیاباتیک^۳ است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$B_s \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (۴)$$

$f(\sigma)$ ، نیز از طریق رابطه (۵) محاسبه می شود [۱۷]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (۵)$$

در رابطه فوق، σ ، نسبت پواسون است. بنابراین، تابع گیبس غیرتعادلی $G(V, P, T)$ ، به عنوان تابعی از (V, P, T) ، می تواند با توجه به حجم V به حداقل برسد:

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (۶)$$

^۱ Helmholtz

^۲ Boltzmann Constant

^۳ Adiabatic Bulk Modulus

^۴ Isothermal Bulk Modulus

^۵ Murnaghan

جدول ۱. مقادیر ثابت شبکه تعادلی، حجم تعادلی و مدول حجمی حاصل از معادلات حالت مختلف دو ترکیب ZrC و TiC در شرایط محیطی

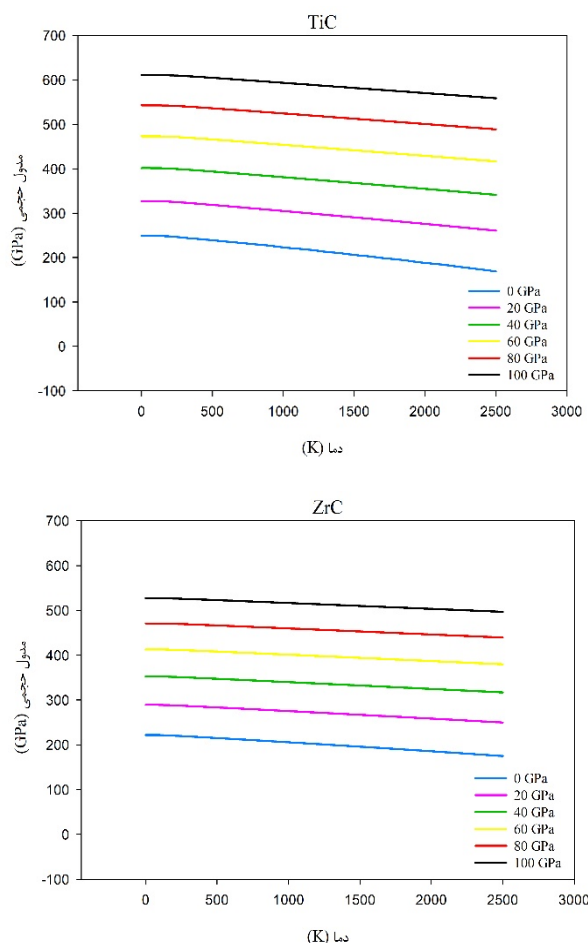
مقادیر حالت	ثابت شبکه $a(\text{\AA})$	حجم $(\text{\AA}^3)$	مدول حجمی (GPa)
TiC			
EOS	۳۴۴۳۸.۴	۹۹۴۴.۸۱	۵۷۰۶.۲۵۴
Murnaghan	۳۴۴۳۹.۴	۹۹۵۰.۸۱	۳۷۲۹.۲۵۴
Murnaghan-Birch	۳۴۴۳۸.۴	۹۹۴۴.۸۱	۵۵۴۴.۲۵۴
Vinet-Rose	۳۴۴۳۷۸.۴	۹۹۴۲.۸۱	۶۳۰۰.۲۵۴
Poirier-Tarantola	۳۴۴۳۷۵.۴	۹۹۳۹.۸۱	۷۰۵۸.۲۵۴
Exp [21, 22]	۳۲.۴	^a ۶۲۱۶.۸۰	۲۴۲
ZrC			
EOS	۷۱۶۱۲۶.۴	۳۹۵۳.۱۰۴	۰۹۳۷.۲۲۴
Murnaghan	۷۱۶۱۵۶.۴	۸۹۷۴.۱۰۴	۷۴۳۷.۲۲۳
Birch-Murnaghan	۷۱۶۱۲۹.۴	۸۹۵۶.۱۰۴	۱۹۶۷.۲۲۴
Vinet-Rose	۷۱۶۱۱۶.۴	۸۹۴۷.۱۰۴	۲۶۰۰.۲۲۴
Poirier-Tarantola	۷۱۶۱۰۴.۴	۸۹۳۹.۱۰۴	۳۰۶۵.۲۲۴
Exp [23, 24]	۶۸.۴	۵۰۳۲.۱۰۲	۲۰۸
	۷۰.۴	۸۲۳.۱۰۳	

در جدول (۱)، مقادیر محاسبه شده برای ثابت شبکه، حجم تعادلی و مدول حجمی ZrC و TiC با استفاده از معادلات حالت مختلف آورده شده و با مقادیر تجربی آن‌ها مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل خطای کمتری از نتایج تجربی دارد. پس از بهینه‌سازی پارامترهای ساختاری از قبیل ثابت شبکه، ساختارهای تحت مطالعه بر اساس ثوابت بهینه ساخته و ویژگی‌های حرارتی آن‌ها بررسی می‌شوند.

با بهینه‌سازی ساختارهای مختلف در فشار و دمای محیط، ساختارها در فشار و دمای مختلف نیز بهینه شدند (تحت تنش خارجی مثبت یا منفی قرار داده شدند)، به‌طوری که ثابت شبکه و حجم بلور تحت مطالعه، در فشار و دمای مورد بررسی، متناسب با آن فشار یا دما به‌دست آمد. سپس، از ساختار به‌دست‌آمده برای محاسبه پارامترهای حرارتی و ساختاری استفاده شد.

شکل (۱)، مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه ساختار بلوری ترکیبات ZrC و TiC را به‌صورت تابعی از دما، در

فشارهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه هر دو ترکیب، با افزایش دما و فشار، به‌ترتیب، افزایش و کاهش می‌یابد. افزایش دما به افزایش تغییرات حجم می‌انجامد که میزان این افزایش برای ZrC کمتر از TiC است. این امر می‌تواند ناشی از پیوندهای کوالانسی و یونی قوی‌تر در ZrC باشد که همین موضوع بالاتر بودن نقطه ذوب ZrC از نقطه ذوب TiC را توجیه می‌کند [۲۵]. اما در قبال اعمال فشار، وضعیت به‌گونه‌ای دیگر است. افزایش فشار، به کاهش تغییرات حجم به حجم اولیه منجر می‌شود که این امر می‌تواند با طول پیوندها ارتباط داشته باشد؛ زیرا با افزایش فشار، طول پیوندهای موجود در ساختار کاهش می‌یابد و ساختار متراکم‌تر می‌شود. از این‌رو، ثابت شبکه و حجم سلول واحد کاهش می‌یابد [۲۶]. نتایج نشان می‌دهد که روند کاهشی در ZrC بیشتر از روند کاهشی در TiC است؛ به این معنا که مقاومت TiC در برابر اعمال فشار بیشتر از مقاومت ZrC است. از آنجاکه مدول حجمی به‌صورت معیاری از مقاومت در برابر

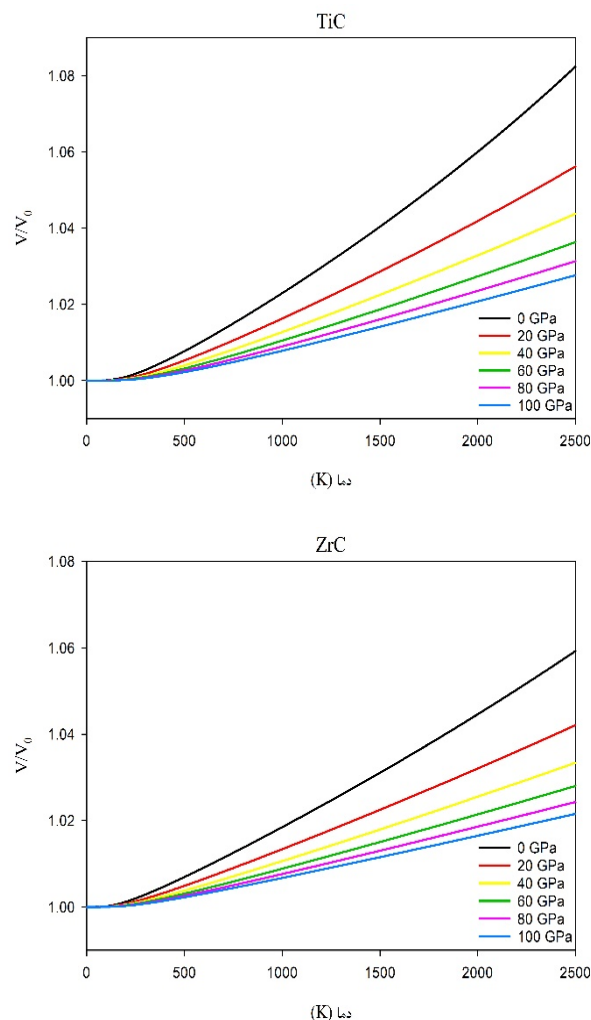


شکل ۲. مقادیر مدول حجمی بر حسب دما برای TiC و ZrC در فشارهای مختلف

۳-۲- دمای دبای

ارتعاشات اتم‌ها، در شبکه بلوری، در فرکانس‌های مختلف رخ می‌دهد. بالاترین فرکانس ارتعاشی اتم‌ها را که در آن، طول موج ارتعاشات با ثابت شبکه برابر است، «فرکانس دبای» و دمای مربوط به آن را «دمای دبای» می‌نامند [۲۹]. دمای دبای همچنین می‌تواند محدوده‌ای از پایداری شبکه را فراهم کند، به طوری که ارتعاشات اتمی، با فرکانس بیشتر از فرکانس دبای، به ناپایداری در شبکه منجر می‌شود [۳۰]. دمای دبای، پارامتری مهم است که تأثیر چشمگیری در بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی جامدات مانند ثابت‌های الاستیک، گرمای ویژه، انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی و دمای ذوب دارد [۱، ۲۷ و ۳۱]. دمای دبای، میزان استحکام ماده و پایداری آن را نیز نشان می‌دهد [۷]. مقادیر بالای دمای دبای بیانگر پیوندهای بین اتمی قوی و در نتیجه، دمای ذوب و سختی بالاست. در شکل (۳)، مقادیر دمای دبای محاسبه شده توسط رابطه (۳)، برای دو ترکیب TiC و ZrC، در فشار و دماهای مختلف، نشان داده

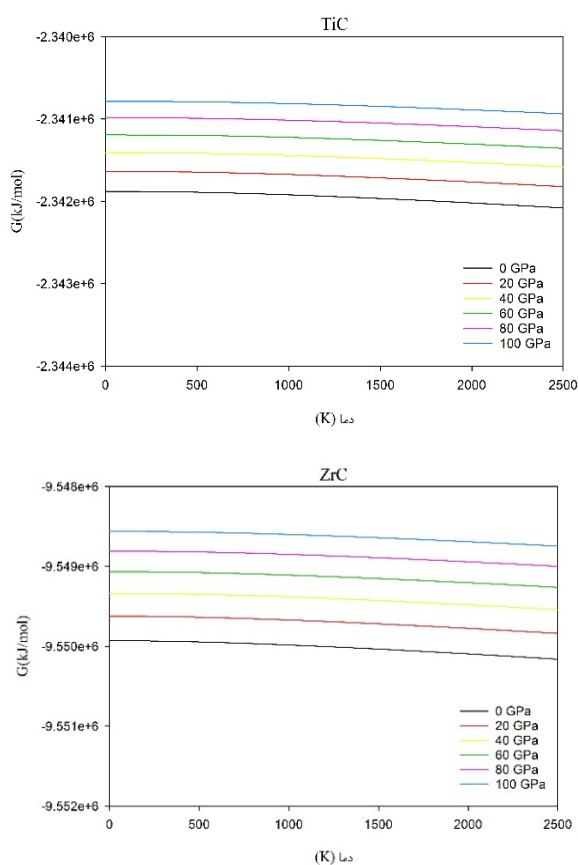
تغییر حجم ساختار تعریف می‌شود، کاهش حجم کمتر بیانگر مدول حجمی بیشتر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مدول حجمی TiC بزرگ‌تر از مدول حجمی ZrC است.



شکل ۳. مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه (V/V_0) به عنوان تابعی از دما برای TiC و ZrC در فشارهای مختلف

در شکل (۲)، مقادیر محاسبه شده برای مدول حجمی، به صورت تابعی از دما در فشارهای مختلف، نمایش داده شده است. به طور کلی، مدول حجمی به صورت مقاومت در برابر تغییر حجم تعریف می‌شود و میزان تراکم‌ناپذیری یک ماده را مشخص می‌کند [۲۷ و ۲۸]. مطابق شکل، با افزایش دما، مدول حجمی هر دو ترکیب کاهش می‌یابد. اما شیب این روند کاهشی در ZrC کمتر از شیب آن در TiC است که با نتایج قبلی هم‌خوانی دارد. با تحت فشار قرار دادن هر دو ترکیب، شاهد افزایش مدول حجمی با فشار هستیم که نشان می‌دهد افزایش فشار در مقاومت در برابر تغییر حجم و شکست تأثیر می‌گذارد [۱۹].

دما و سپس کاهش دمای دمای، انرژی آزاد گیس کاهش می‌یابد. مطابق رابطه (۲)، کاهش دمای دمای به کاهش انرژی آزاد هلمهولتز^۱ و در نتیجه کاهش انرژی آزاد گیس منجر می‌شود. همچنین، افزایش فشار نیز به افزایش فرکانس ارتعاشات اتمی می‌انجامد و انرژی آزاد گیس، با افزایش فشار، روندی صعودی را طی می‌کند. از طرفی، شاهدیم که مقادیر انرژی آزاد گیس، برای ZrC، به مراتب کمتر از TiC است که نشانگر پایداری بیشتر آن در برابر افزایش دما و در نتیجه، بالاتر بودن دمای ذوب آن از TiC است [۲۵].

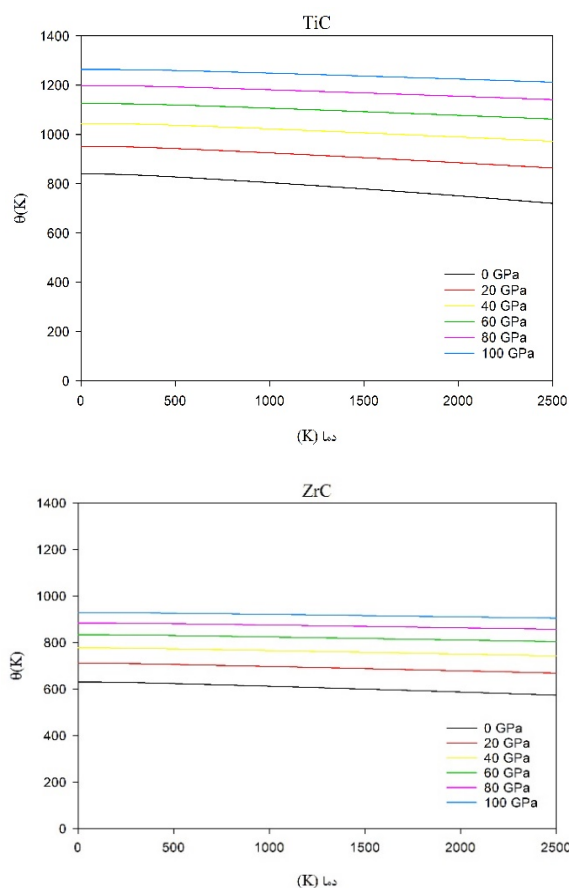


شکل ۴. مقادیر انرژی آزاد گیس بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

۳-۳- ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت

اتم‌های یک جامد بلوری، در فاصله تعادلی خود، نوسان می‌کنند. توزیع یا شدت این نوسانات را می‌توان، با استفاده از ارتعاشات فونونی، کمی‌سازی کرد. دامنه ارتعاشات با جذب انرژی حرارتی افزایش می‌یابد و موجب پراکندگی بیشتر فونون‌ها می‌شود [۳۳]. انرژی لازم برای تغییر دمای ماده به اندازه یک درجه که «ظرفیت گرمایی» نامیده می‌شود، اهمیت

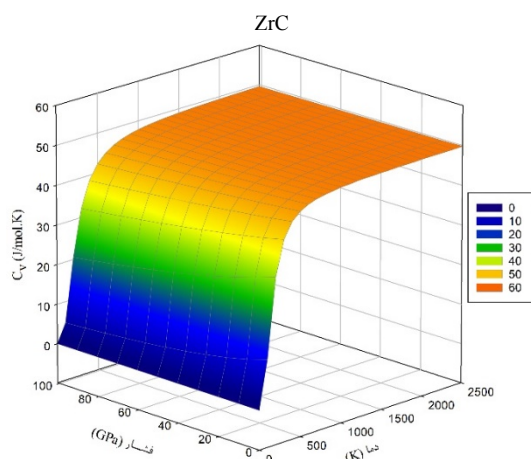
شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص شده است، دمای دمای با افزایش دما کاهش می‌یابد که شیب این روند نزولی برای ZrC ملایم‌تر از شیب TiC است. این امر نشان می‌دهد که ZrC، در دماهای بالا، عملکرد بهتری دارد و پایدارتر است و در نتیجه، دمای ذوب بالاتری نیز از TiC دارد. همچنین، مطابق شکل (۳)، با افزایش فشار، دمای دمای به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد؛ زیرا به واسطه کاهش طول پیوند و در نتیجه افزایش انرژی پیوندهای بین اتمی، ساختار مستحکم‌تر می‌شود. باید یادآوری کرد دمای دمای، با جرم مولکولی ماده رابطه عکس دارد؛ TiC با جرم اتمی کمتر، دمای دمای بیشتری از ZrC دارد.



شکل ۳. مقادیر دمای دمای بر حسب فشار و دما برای TiC و ZrC

در شکل (۴)، انرژی آزاد گیس، به صورت تابعی از دما، در فشارهای مختلف نمایش داده شده است. مطابق این شکل، با افزایش دما و فشار، مقادیر محاسبه شده G برای هر دو ترکیب، به ترتیب، کاهش و افزایش می‌یابند. این تغییر در انرژی آزاد گیس بیانگر تغییراتی در جزئیات ساختاری دو ماده است [۳۲]. با توجه به افزایش طول موج ارتعاشات شبکه با افزایش

^۱ Helmholtz Free Energy



شکل ۵. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برحسب فشار و دما برای ZrC و TiC

۳-۴- ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت

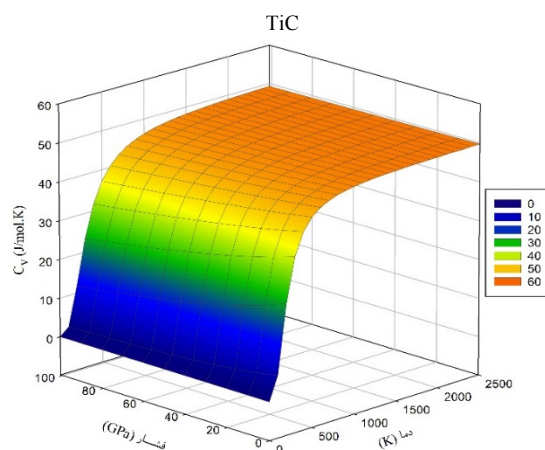
همان طور که در شکل (۶) ترسیم شده است، ظرفیت گرمایی ویژه، در فشار ثابت، تقریباً روندی مشابه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت دارد. اختلاف میان ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت که از طریق $C_p - C_v = \alpha_p^2(T)BTV$ به دست می آید، در دماهای پایین، به دلیل انبساط حرارتی ناشی از اثر غیرهارمونیک بوده و ناچیز و قابل چشم پوشی است [۳۶]. با افزایش دما، این اختلاف نیز افزایش می یابد؛ زیرا ضریب انبساط حرارتی با دما بیشتر می شود.

۳-۵- پارامتر گرونایزن

اثر غیرهارمونیک را می توان از طریق وابستگی حجم و پراکندگی فونونی مطرح و معرفی کرد. این کمیت را می توان برای هر فونون از طریق پارامتری به نام پارامتر «گرونایزن» تعیین کرد [۳۷]. درواقع، پارامتر گرونایزن که ارتباط میان فرکانس فونونی و حجم را توصیف می کند، به عنوان معیاری مناسب برای رفتار غیرهارمونیک بلور در نظر گرفته می شود. همچنین، می توان گفت گرونایزن، معیار کمی تأثیر تغییر دما بر اندازه یا پویایی^۳ شبکه بلور است که در توصیف ویژگی های ترمودینامیکی سودمند است. معادله حالت گرونایزن، یکی از ارزشمندترین معادلات حالت ترمودینامیکی به ویژه در فیزیک فشار بالاست؛ زیرا انرژی حرارتی ارتعاشات (فونون) را به

فراوانی دارد. ظرفیت گرمایی، درواقع، انرژی لازم برای افزایش دمای یک مول از ماده، به اندازه یک درجه کلوین یا سلسیوس است. در شکل (۵)، روند تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت دو ساختار ZrC و TiC، برحسب دما و فشار، نمایش داده شده است. مطابق شکل فوق، می توان دید که ظرفیت گرمایی C_v دو ساختار در دماهایی کمتر از دمای دمای، به صورت نمایی، با افزایش دما، افزایش می یابد و پس از آن، هنگامی که دما بیشتر از دمای دمای است، متفاوت رفتار می کند. رفتار ظرفیت گرمایی ویژه در دمای بالاتر، از مدل دمای که ناشی از فونون های صوتی با طول موج بالاست، پیروی می کند. در دماهای بالاتر، اثر غیرهارمونیک^۱ بر C_v ، سرکوب و C_v به حد دولون-پتی^۲، یعنی به مرز مجانبی کلاسیکی $C_v = 49.9 \text{ J/mol.K}$ ، نزدیک می شود. حد دولون-پتی نشان می دهد که این موضوع در خصوص تمام جامدات در دمای بالا صدق می کند. درواقع، این منحنی ها نشان می دهند که C_v در دمای پایین، رفتار کوانتومی و در دمای بالا، رفتار کلاسیک دارد. درنتیجه، توان جذب و ذخیره حرارت در حجم ثابت TiC، در دماهای بالاتر و در مدت زمان یکسان، بیشتر از ZrC است. همچنین، نرخ افزایش دما را کندتر می کند و رسیدن به دماهای بالاتر را به تأخیر می اندازد [۳۴ و ۳۵].

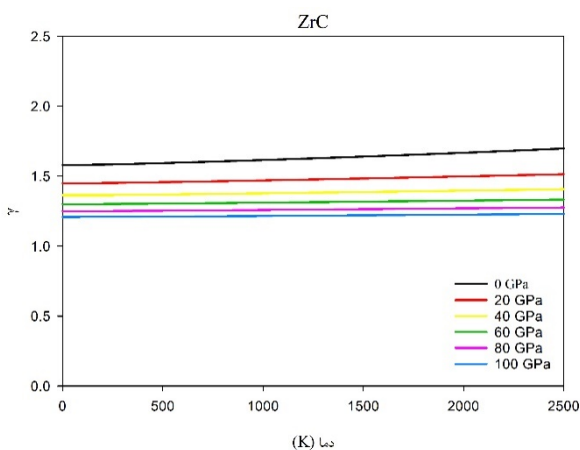
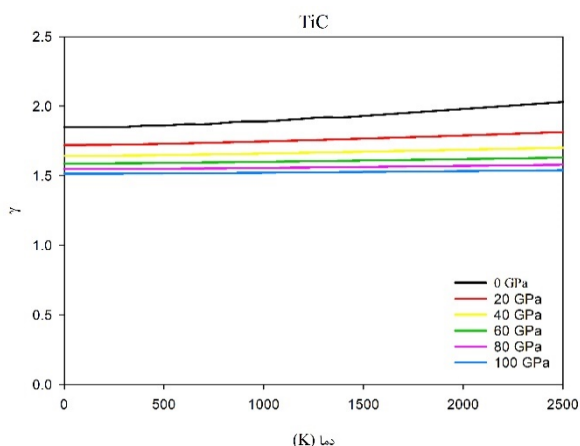
از طرفی، در شکل (۵)، می توان روند تغییرات ظرفیت گرمایی C_v با فشار را نیز مشاهده کرد. ظرفیت گرمایی C_v در دماهای مختلف، به صورت خطی، با فشار اعمال شده کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد که تأثیر فشار بر ظرفیت گرمایی کمتر از تأثیر دما است.



¹ Non-Harmonic

² Dulong-Petit

³ Dynamic

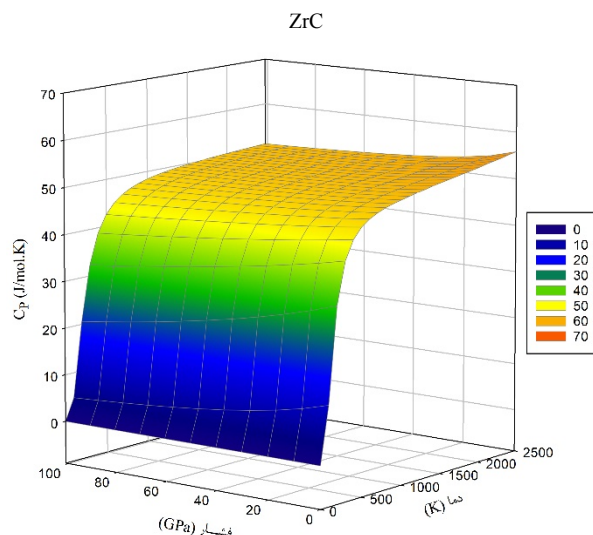
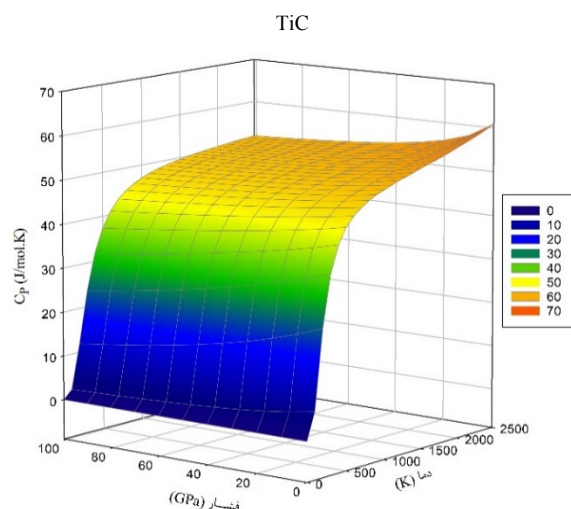


شکل ۷. مقادیر پارامتر گرونایزن بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

۳-۶- ضریب انبساط حرارتی

بیشتر مواد، خاصیت انبساط حرارتی دارند. از نظر میکروسکوپی^۱، نیروی تعاملی میان اتم ها، به طور متقارن، با افزایش دما تغییر می کند. با افزایش دما، حرکت ارتعاشی میان اتم ها موجب کشش پیوندها و افزایش فاصله بین اتمی می شود که از نظر ماکروسکوپی^۲، به شکل تغییرات ابعادی دیده می شود. میزان کشش به استحکام پیوندها بستگی دارد [۴۰]. به همین دلیل، انتظار می رود کاربردهایی با پیوند کووالانسی قوی، انبساط های حرارتی کمتری داشته باشند. هرچه پیوند بین اتم ها در شبکه بلور قوی تر باشد (ترکیبات با دمای ذوب بالا)، میزان انبساط حرارتی شبکه بلوری کمتر است؛ زیرا اتم ها، در مقابل حرکت، مقاومت نشان می دهند. ضریب انبساط حرارتی، معیاری است که تغییرات ناشی از انبساط حرارتی در مواد و اثر دما بر طول بلور را نشان می دهد. از آنجایی که انبساط حرارتی

انرژی مکانیکی مرتبط می کند و بنابراین، در بررسی های دما و مسائل جفت شدگی فشار مواد سودمند است [۳۵ و ۳۸].

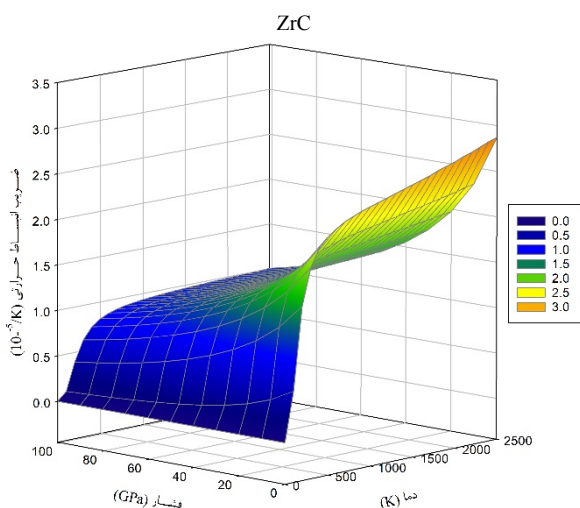


شکل ۶. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، پارامتر گرونایزن با افزایش دما افزایش می یابد که بیانگر تغییر برهمکنش ها از پیوندهای قوی کووالانسی به ترکیبی از پیوندهای ضعیف است [۳۹]. مطابق شکل فوق، افزایش فشار، پارامتر گرونایزن را کاهش می دهد، به طوری که در فشارهای بالا، اختلاف میان مقادیر گرونایزن به سمت صفر پیش می رود و روندی ثابت می یابد. از طرفی، مقادیر محاسبه شده برای ZrC کمتر از مقادیر TiC است که نشان می دهد پیوندهای شیمیایی قوی در ساختار آن غالب اند و نتایج بخش های پیشین را تأیید می کند.

¹ Microscopic

² Macroscopic



شکل ۸. مقادیر ضریب انبساط حرارتی برحسب فشار و دما برای TiC و ZrC

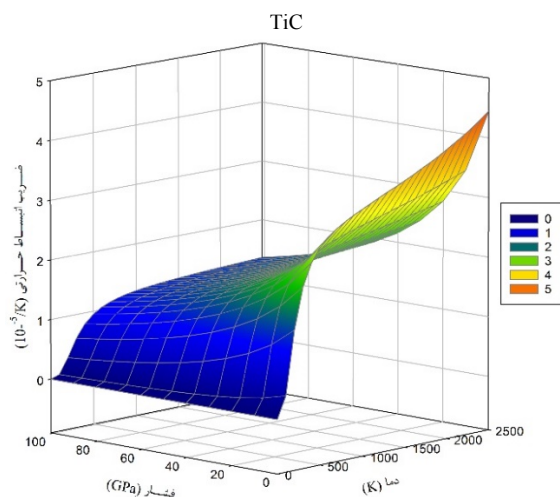
۴- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های ترمودینامیکی دو ترکیب ZrC و TiC نظیر انرژی آزاد گیبس، دمای دمای، پارامتر گرونایزن، ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط حرارتی در محدوده دمایی صفر تا ۲۵۰۰ درجه کلوین و فشارهای ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال استخراج شد. ثابت شبکه، حجم و مدول حجمی به‌دست‌آمده از معادلات حالات مختلف، با نتایج تجربی مطابقت دارند. مقادیر ثابت شبکه برای ZrC و TiC، به‌ترتیب، ۴/۳۴ و ۴/۷۲ آنگستروم به‌دست آمد. همچنین، در شرایط دما و فشار صفر، مدول حجمی حاصل از معادله حالت مورنگان برای ZrC و TiC، به‌ترتیب، ۲۵۴/۳۷ و ۲۲۳/۷۴ گیگاپاسکال محاسبه شد. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده، عملکرد TiC با ظرفیت گرمایی بالا، در ذخیره انرژی حرارتی و انتقال آن، بهتر از عملکرد ZrC است. در مقابل، ساختار بلوری ZrC، با ضریب انبساط حرارتی بزرگ‌تر، در برابر انبساط‌های حرارتی، استحکام بیشتری دارد. به‌طور کلی، ZrC، به‌دلیل حضور پیوندهای کووالانسی قوی، در شرایط حاد دمایی، پایداری حرارتی بیشتری از TiC از خود نشان می‌دهد و همین امر توجیه‌کننده دمای ذوب بالای آن (تقریباً ۳۸۰۰ درجه کلوین) در مقایسه با TiC است. به‌طور کلی، محاسبات انجام شده، در زمینه ویژگی‌های ترمودینامیکی، نشانگر عملکرد خوب ترکیبات کاربیدهای تیتانیم و زیرکونیم در مقابل دما و فشار بالاست.

به نوع پیوند میان اتم‌ها بستگی دارد، ساختارهایی که پیوندهای بین‌اتمی قوی‌تر یا دمای ذوب بالاتری دارند، دارای ضریب انبساط حرارتی کمتری هستند [۴۱].

در شکل (۸)، مقادیر محاسبه‌شده ضریب انبساط حرارتی TiC و ZrC، در بازه دمایی صفر تا ۲۵۰۰ درجه کلوین و در فشارهای ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در دماهای کمتر از دمای دمای، ضریب انبساط حرارتی α به‌صورت نمایی افزایش می‌یابد. در این مرحله، اثر غیرهارمونیک بسیار افزایش می‌یابد و در نتیجه، ضریب انبساط خطی ناگهان تغییر می‌کند و به افزایش دما واکنش نشان می‌دهد. همچنین، از شکل (۸) می‌توان نتیجه گرفت که در دماهای بالاتر از دمای دمای، ضریب انبساط حرارتی به‌صورت خطی افزایش می‌یابد. این رفتار با استفاده از انرژی ارتعاشات شبکه توجیه‌پذیر است. فواصل بین‌اتمی میان اتم‌های فلز و نافلز را می‌توان به‌صورت تابعی از دما تعریف کرد. در دماهای بالاتر از دمای دمای، تمامی فونون‌ها در حالت نرمال ارتعاشی خود قرار دارند و می‌توان انتظار داشت که در این محدوده، اثر هارمونیک بر نوسانات حرارتی غالب و ماده رفتاری کلاسیکی داشته باشد [۳۴ و ۳۵]. از طرفی، می‌دانیم انبساط حرارتی با دانسیته و نوع پیوندهای موجود در ساختار ارتباط دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار ZrC کمترین مقدار را دارد که گواه حضور پیوندهای کووالانسی قوی در ساختار آن است [۲۵].

همچنین، در بررسی تغییرات ضریب انبساط حرارتی با فشار، می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش فشار به کاهش ضریب انبساط حرارتی می‌انجامد.



۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های دانشگاه شهید بهشتی، در

پیشبرد این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Vol. 158, No. 1, (2004), 57-72.
<https://doi.org/10.1016/J.Comphy.2003.12.001>
16. Flórez, M., Recio, J., Francisco, E., Blanco, M., Pendás, A. M., "First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides", *Physical Review B*, Vol. 66, No. 14, (2002), 144112. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.66.144112>
17. Francisco, E., Blanco, M., Sanjurjo, G., "Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs", *Physical Review B*, Vol. 63, No. 9, (2001), 094107. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.63.094107>
18. Bidai, K., Ameri, M., Bensaid, D., Amel, S., Ameri, I., Al-Douri, Y., "FP-LAPW investigation of mechanical and thermodynamic properties of X₂O (X= Na and K) under pressure and temperature effects", *Optik*, Vol. 127, No. 12, (2016), 5155-5162. <https://doi.org/10.1016/J.Ijleo.2016.03.004>
19. Hao, A., Zhou, T., Zhu, Y., Zhang, X., Liu, R., "First-principles investigations on electronic, elastic and thermodynamic properties of ZrC and ZrN under high pressure", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 129, No. 1-2, (2011), 99-104. <https://doi.org/10.1016/J.Matchemphys.2011.03.060>
20. Murnaghan, F., "The compressibility of media under extreme pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 30, No. 9, (1944), 244. <https://dx.doi.org/10.1073%2Fpnas.30.9.244>
21. Gilman, J., Roberts, B., "Elastic constants of TiC and TiB₂", *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 7, (1961), 1405-1405. <https://doi.org/10.1063/1.1736249>
22. Razumovskiy, V., Popov, M., Ding, H., Odqvist, J., "Formation and interaction of point defects in group IVb transition metal carbides and nitrides", *Computational Materials Science*, Vol. 104, (2015), 147-154. <https://doi.org/10.1016/J.Commatsci.2015.03.042>
23. Pugh, S. F., "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 45, No. 367, (1954), 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
24. Brown, H., Kempter, C., "Elastic properties of zirconium carbide", *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 18, No. 1, (1966), K21-K23. <https://doi.org/10.1002/Pssb.19660180150>
25. Pierson, H. O., *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*, (1996). https://books.google.Nl/Books?Id=K_K7q3jaqxec
26. Rahman, Md. A., Rahaman, Md. Z., Rahman, Md. A., "The structural, elastic, electronic and optical properties of MgCu under pressure: a first-principles study", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 30, No. 27, (2016), 1650199. <https://doi.org/10.1142/S021797921650199x>
27. Ali, M. L., Rahaman, Md. Z., "Investigation of different physical aspects such as structural, mechanical, optical properties and debye temperature of Fe₂ScM (M= P and As) semiconductors: A DFT-based first principles study", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 32, No. 10, (2018), 1850121. <https://doi.org/10.1142/S0217979218501217>
28. Tian, Y., Xu, B., Zhao, Z., "Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, (2012), 93-106. <https://doi.org/10.1016/J.Ijrmhm.2012.02.021>
29. Garai, J., "Physics behind the debye temperature", *Arxiv Preprint Physics*, (2007). <https://arxiv.org/Abs/Physics/0703001>
30. Hossain, M. T., "First principles and experimental study on MoS₂-based nanocomposites for fuel cell application", Thesis, (2019). <http://lib.Buet.Ac.Bd:8080/Xmloi/Handle/123456789/5452>
31. Duan, Y., Sun, Y., Peng, M., Zhou, S., "Anisotropic elastic properties of the Ca-Pb compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 595, (2014), 14-21. <https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2014.01.108>
32. Li, X., Liu, Z., "First-principles investigations of structural and electronic properties of niobium nitrides under pressures", *Journal of Atomic and Molecular Sciences*, Vol. 3, No. 1, (2012), 78-88. <https://doi.org/10.4208/Jams.040911.050711a>
33. Tritt, T. M., *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, Springer, New York, (2004), 285. <https://doi.org/10.1007/b136496>
1. Varshney, D., Shriya, S., "Elastic, mechanical and thermodynamic properties at high pressures and temperatures of transition metal monocarbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 41, (2013), 375-401. <https://doi.org/10.1016/J.Ijrmhm.2013.05.013>
2. Li, H., Zhang, L., Zeng, Q., Guan, K., Li, K., Ren, H., Liu, Sh., Cheng, L., "Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides tmc (Tm= Ti, Zr, Hf and Ta) from first-principles calculations", *Solid State Communications*, Vol. 151, No. 8, (2011), 602-606. <https://doi.org/10.1016/J.Ssc.2011.02.005>
3. Singh, A., Aynyas, M., Sanyal, S. P., "High pressure behavior and structural properties of transition metal carbides", *Phase Transitions*, Vol. 82, No. 8, (2009), 576-586. <https://doi.org/10.1080/01411590903211309>
4. Rasei, F., Razavi, M., Mobasherpour, I., Rahimpour, M., "The effect of temperature on sintering behavior of Fe-TiC composite prepared from ilmenite by SPS method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 31-37. <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.99498>
5. Rajabi, A., Ghazali, M. J., Daud, A., "Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet-A review", *Materials & Design*, Vol. 67, (2015), 95-106. <https://doi.org/10.1016/J.Matdes.2014.10.081>
6. Jiao, Z. Y., Ma, S. H., Zhang, X. Z., Huang, X. F., "Pressure-induced effects on elastic and mechanical properties of TiC and TiN: a DFT study", *Epl (Europhysics Letters)*, Vol. 101, No. 4, (2013), 46002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/101/46002>
7. Jing, Q., Wu, C. Y., Gong, H. R., "Phase transition, thermodynamic and elastic properties of ZrC", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 28, No. 12, (2018), 2520-2527. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64898-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64898-8)
8. Chauhan M., Gupta, D. C., "Electronic, mechanical, phase transition and thermo-physical properties of TiC, ZrC and HfC: high pressure computational study", *Diamond And Related Materials*, Vol. 40, (2013), 96-106. <https://doi.org/10.1016/J.Diamond.2013.10.011>
9. Rathod, N., Gupta, S. K., Jha, P. K., "Dynamical stability and phase transition of ZrC under pressure", *Phase Transitions*, Vol. 85, No. 12, (2012), 1060-1069. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.661862>
10. Ivashchenko, V. I., Turchi, P. E. A., Shevchenko, V., I., "Phase transformation B1 to B2 in TiC, TiN, ZrC and ZrN under pressure", *Arxiv Preprint Arxiv:1309.6210*, (2013). <https://doi.org/10.5488/Cmp.16.33602>
11. Gill, P. M., "Molecular integrals over gaussian basis functions", *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 25, (1994), 141-205. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60019-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60019-2)
12. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., Marks, L. D., "Wien2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating the properties of solids", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 7, (2020), 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
13. Perdew, J. P., Burke, K., Wang, Y., "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system", *Physical Review B*, Vol. 54, No. 23, (1996), 16533. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.54.16533>
14. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, (1996), 3865. <https://doi.org/10.1103/Physrevlett.77.3865>
15. Blanco, M., Francisco, E., Luana, V., "Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model", *Computer Physics Communications*,

38. Zhang, X., Sun, S., Xu, T., Zhang, T., "Temperature dependent grüneisen parameter", *Science China Technological Sciences*, Vol. 62, No. 9, (2019), 1565-1576. <https://doi.org/10.1007/S11431-019-9526-3>
39. Sun, L., Gao, Y., Xiao, B., Li, Y., Wang, G., "Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 579, (2013), 457-467. <https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2013.06.119>
40. Cheng, T., Keiser, J. R., Brady, M. P., Terrani, K. A., Pint, B. A., "Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 427, No. 1-3, (2012), 396-400. <https://doi.org/10.1016/J.Jnucmat.2012.05.007>
41. Mayer, B., "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases", *Intermetallics*, Vol. 11, No. 1, (2003), 23-32. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00127-9)
34. Hou, H., Yang, J., Hu, F., Zhang, S., Yang, S., "Structural, elastic and thermodynamic properties of rock-salt structure cdse at high temperature and high pressure", *Chalcogenide Letters*, Vol. 11, No. 3, (2014), 121-128. https://chalcogen.Ro/121_Hou.Pdf
35. Li, Y. H., Wang, W. F., Zhu, B., Xu, M., Zhu, J., Hao, Y. J., Li, W. H., Long, X. J., "Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations", *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, Vol. 54, No. 1, (2011), 2196-2201. <https://doi.org/10.1007/S11433-011-4500-0>
36. Hasan, M. Z., Hossain, M. M., Islam, M. S., Parvin, F., Islam, A. K. M. A., "Elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of U₂Ti", *Computational Materials Science*, Vol. 63, No. 0, (2012), 256-260. <https://doi.org/10.1016/J.Commat.2012.06.019>
37. Chen, K., Zhao, L., "Elastic properties, thermal expansion coefficients and electronic structures of Ti_{0.75}X_{0.25}C Carbides", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, No. 9, (2007), 1805-1811. <https://doi.org/10.1016/J.Jpcs.2007.05.008>

CONTENTS

Determination of Dielectric and Optical Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (REELS)	1-7
Mehdi Pooriraj, Shaaker Hajati, Morteza Moradi	
Triple-Phase Contact Line in Partial Wetting: Theories, Experimental Measurements, and Nanoscopic Approach	9-23
Fatemeh Asjadi, Farshad Esmailian, Esmail Salahi	
Fabrication and Characterization of Properties of Silk Fibroin Scaffold Containing Ascorbic Acid-Loaded Chitosan Nanoparticles for Bone Regeneration Applications	25-36
Pegah Sanjarnia, Jhamak Nourmohammadi, Ali Hossein Rezayan, Mehrnaz Moaddab	
2D Materials; Introduction, Classifications, Properties, and Applications	37-75
Zahra Raadi, Amirhossein Rahimi, Hajar Ghanbari, Hossein Sarpoolaky	
Effect of Superheat Temperature on the Microstructure and Corrosion Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anode Produced by Semi-Solid Cooling Slope Casting	77-87
Mojtaba Soltanpour, Behrooz Shayegh Boroujeny, Amir Abbas Nourbakhsh	
Enhanced Biomineralization of Stem Cells and Adsorption of Extracellular Matrix Proteins on Bioactive Scaffold Reinforced with Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes	89-106
Marjan Mirhaj, Mahboobeh Mahmoodi, Seyed Amir Mirafzali, Mansoor Alizadeh, Mohammadreza Tavakoli	
Investigation of the Effect of Phantom Size and Ferromagnetic Core of Ni-Cu Alloy on the Amount of Induction Heating in the Thermotherapy Process Using Comsol Multiphysics® Software	107-114
Najmeh Mirzababaei, Elham Mohagheghpour, Shahab Sheibani	
Investigation of Thermal Properties of Titanium Carbide and Zirconium Carbide as a Function of Temperature and Pressure Using Density Functional Theory	115-126
Maryam Khanzadeh, Hassan Alipour, Ali Hamedani, Ghasem Alahyarizadeh, Mahdi Aghaei Moghanloo	

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

A. R. Khavandi

Iran university Science and Technology, Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesarakhi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

S. Hesarakhi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL ADVISORY BOARD

F. S. Torknik

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

PAGE MAKER

F. Hajizadeh

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

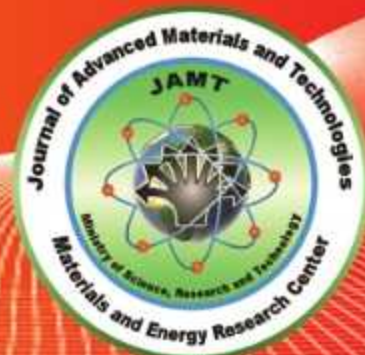
Journal of **Advanced Materials and Technologies** (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

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

Materials and Energy Research Center (MERC)

Journal of Advanced Materials and Technologies



Vol. 10, No. 4, Winter 2022

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

- | | |
|--|----------------|
| Determination of Dielectric and Optical Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (REELS) | 1-7 |
| Mehdi Pooriraj, Shaaker Hajati, Morteza Moradi | |
| Triple-Phase Contact Line in Partial Wetting: Theories, Experimental Measurements, and Nanoscopic Approach | 9-23 |
| Fatemeh Asjadi, Farshad Esmaeilian, Esmaeil Salahi | |
| Fabrication and Characterization of Properties of Silk Fibroin Scaffold Containing Ascorbic Acid-Loaded Chitosan Nanoparticles for Bone Regeneration Applications | 25-36 |
| Pegah Sanjarnia, Jhamak Nourmohammadi, Ali Hossein Rezayan, Mehrnaz Moaddab | |
| 2D Materials; Introduction, Classifications, Properties, and Applications | 37-75 |
| Zahra Raadi, Amirhossein Rahimi, Hajar Ghanbari, Hossein Sarpoolaky | |
| Effect of Superheat Temperature on the Microstructure and Corrosion Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anode Produced by Semi-Solid Cooling Slope Casting | 77-87 |
| Mojtaba Soltanpour, Behrooz Shayegh Boroujeny, Amir Abbas Nourbakhsh | |
| Enhanced Biomineralization of Stem Cells and Adsorption of Extracellular Matrix Proteins on Bioactive Scaffold Reinforced with Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes | 89-106 |
| Marjan Mirhaj, Mahboobeh Mahmoodi, Seyed Amir Mirafzali, Mansoor Alizadeh, Mohammadreza Tavakoli | |
| Investigation of the Effect of Phantom Size and Ferromagnetic Core of Ni-Cu Alloy on the Amount of Induction Heating in the Thermotherapy Process Using Comsol Multiphysics® Software | 107-114 |
| Najmeh Mirzababaei, Elham Mohagheghpour, Shahab Sheibani | |
| Investigation of Thermal Properties of Titanium Carbide and Zirconium Carbide as a Function of Temperature and Pressure Using Density Functional Theory | 115-126 |
| Maryam Khanzadeh, Hassan Alipour, Ali Hamedani, Ghasem Alahyarizadeh, Mahdi Aghaei Moghanloo | |