



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

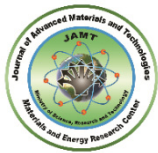
دوره ۱۴، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۴

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

- ۲۵-۱
مروری بر رویکردهای نوین مهندسی بافت قلب به منظور تولید سیگنال های الکتریکی مبتنی بر زیست مواد-فعال الکتریکی
الهام گل افشان؛ حبیب نیکوکار؛ شهره مشایخان؛ محمدعلی شکرگزار؛ عبدالرضا سیم چی
- ۳۶-۲۶
ساخت نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ برای تصفیه ی آب و حذف رنگ آلی متیل اورانژ
سیدعلی حسن زاده تبریزی؛ سعید جبار زارع
- ۵۴-۳۷
تأثیر دماها و زمان های نگهداری مختلف بر خواص ریزساختار و مکانیکی اتصال دومرحله ای TLP سوپرآلیاژ CMSX-4
آرش فرجی؛ محمدرضا رحیمی پور؛ محمد فرویزی؛ حمید امیدوار
- ۶۳-۵۵
بررسی خواص نیمه هادی مولین دی سولفید با استفاده از نرم افزار کوانتم اسپرسو
شاهین آتشبار تهرانی؛ سلیمه کیمیاگر
- ۷۵-۶۴
مطالعه ی تأثیر استفاده از سیستم چسب هیبریدی سیلیکای کلوئیدی-سیمان کلسیم آلومیناتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی جرم های ریختنی آلومینا بالا
سورن کشکولی؛ تورج عبادزاده؛ مسعود علیزاده؛ مهدی قاسمی کاکرودی
- ۸۹-۷۶
میکروساخت و مشخصه یابی آرایه های ریزسوزن پلیمری برپایه ی پلی وینیل الکل به منظور رهایش کورکومین
علیرضا کوهی کار؛ روح الله مهدی نواز اقدم

فهرست

- مروری بر رویکردهای نوین مهندسی بافت قلب به منظور تولید سیگنال‌های الکتریکی مبتنی بر زیست مواد-فعال الکتریکی
۲۵-۱
الهام گل‌افشان؛ حبیب نیکوکار؛ شهره مشایخان؛ محمدعلی شکرگزار؛ عبدالرضا سیم‌چی
- ساخت نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ برای تصفیه‌ی آب و حذف رنگ آلی متیل اورانژ
۳۶-۲۶
سیدعلی حسن‌زاده تبریزی؛ سعید جبار زارع
- تأثیر دماها و زمان‌های نگهداری مختلف بر خواص ریزساختار و مکانیکی اتصال دومرحله‌ای TLP سوپرآلیاژ CMSX-4
۵۴-۳۷
آرش فرجی؛ محمدرضا رحیمی پور؛ محمد فرویزی؛ حمید امیدوار
- بررسی خواص نیمه هادی مولین دی‌سولفید با استفاده از نرم‌افزار کوانتم اسپرسو
۶۳-۵۵
شاهین آتشبار تهرانی؛ سلیمه کیمیاگر
- مطالعه‌ی تأثیر استفاده از سیستم چسب هیبریدی سیلیکای کلونیدی-سیمان کلسیم آلومیناتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی جرم‌های ریختنی آلومینا بالا
۷۵-۶۴
سورن کشکولی؛ تورج عبادزاده؛ مسعود علیزاده؛ مهدی قاسمی کاکرودی
- میکروساخت و مشخصه‌یابی آرایه‌های ریزسوزن پلیمری برپایه‌ی پلی‌وینیل الکل به‌منظور رهایش کورکومین
۸۹-۷۶
علیرضا کوهی‌کار؛ روح‌الله مهدی‌نواز اقدم



An Overview of Innovate Approach Generating Electrical Stimulation via Electroactive Biomaterials for Cardiac Tissue Engineering

Elham Golafshan¹, Habib Nikukar², Shohreh Mashayekhan^{3*}, Mohammad Ali Shokrgozar⁴, Abdolreza Simchi^{5*}

¹ Ph.D. Candidate, Institute for Convergence Science and Technology, Center for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. School of Advanced Medical, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

² Associate Professor, Biotechnology Research Center, Yazd Reproductive Sciences Institute, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

³ Associate Professor, Institute for Convergence Science and Technology, Center for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

⁴ Professor, National Cell Bank of Iran, Pasteur Institute of Iran, Tehran, Iran.

⁵ Professor, Institute for Convergence Science and Technology, Center for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

*Corresponding Author's Email: simchi@sharif.edu (Abdolreza Simchi), mashayekhan@sharif.edu (Shohreh Mashayekhan)

Paper History:

Received: 2025-02-16

Revised: 2025-03-12

Accepted: 2025-06-01

Keywords:

Conductive Biomaterials,
Cardiac Tissue Engineering,
Electrical Stimulation,
Piezoelectric,
Magnetoelectric,
Triboelectric

Abstract Cardiovascular disease, particularly myocardial infarction, remains one of the leading causes of mortality worldwide. Despite advancements in treatment strategies, the clinical application of existing therapies is hindered by the impaired electrical and mechanical properties of damaged cardiac tissue. To address these challenges, researchers have explored the integration of stem cells with biomaterials to develop bio-mimetic engineered constructs in vitro. These constructs are essential for cardiac tissue regeneration, drug screening, and congenital heart disease research. During heart development, mechanical, chemical, and electrical signals contribute to enhanced cell-cell interactions, cellular alignment, and functional maturity. Among these stimuli, Electrical Stimulation (ES) has emerged as a promising intervention for cardiac tissue engineering. This review explores the role of endogenous bioelectrical signals in cardiac tissue and their impact on cellular processes such as adhesion, proliferation, alignment, migration, and differentiation in response to ES. In addition, we discuss the introduction of electroactive biomaterials (EABMs), which are capable of generating electrical signals, and the latest advancements in their application for cardiac tissue engineering. The final section highlights the current limitations of this approach and future prospects in the field.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.507009.1321>

URL: https://www.jamt.ir/article_224078.html

1. INTRODUCTION

Cardiovascular diseases, particularly myocardial infarction, are known as one of the major causes of morbidity worldwide due to poor self-healing capability of the myocardium (Benjamin et al., 2019). Nowadays, tissue engineering has emerged as an efficient approach to create bio-mimicking engineered constructs for cardiac tissue replacement, drug screening, and studies of congenital heart diseases (Zhao et al., 2019).

The tissue microenvironment and intercellular interactions, plays a pivotal role in modulating cellular behavior and tissue functionality. They should recapitulate the native microenvironmental cues, especially the structural and functional aspects. The cardiac ECM is a complex and highly dynamic microenvironment with electroactive properties (Liaw & Zimmermann, 2016). Therefore, tissue engineering-based techniques are focused on creating intelligent or stimuli-responsive materials for cardiac cell interface to replicate the biophysical characteristics and functional behavior of native heart tissues.

These stimuli-responsive or smart materials possess electroactive, piezoelectric, or magnetostrictive properties that can deliver electrical, electromechanical,

magnetomechanical, electrochemical, and piezo-electrochemical stimulations. Recent scientific attention has thus centered on the development of electroactive biomaterials (EABMs) with capacity to produce appropriate electrical fields. EABMs are a new generation of “smart” biomaterials capable of applying Electrical Stimulation (ES) directly to target cells or tissues (Roacho-Perez et al., 2024).

The family of EABMs is mainly composed of electrically conductive biomaterials and stimuli-responsive biomaterials that can generate electrical signals under specific stimuli. The main categories of conductive biomaterials include carbon-based biomaterials, metal/metal oxide-based biomaterials, and conductive polymers. The main categories of stimuli-responsive biomaterials include piezoelectric, magnetoelectric, and triboelectric nanogenerator. This review highlights the significant potential of EABMs in the field of cardiac tissue engineering that can generate electric fields wirelessly and non-invasively in response to external cues. The focus is on understanding the biological response of cells to bioelectrical stimuli and utilizing EABMs to improve the behavior of cardiac cells and the functionality of engineered constructs.



2. Role of Bioelectricity

Bioelectricity is an integral part of living organisms. The surface charge and the resulting internal potential regulate cellular behavior through biological processes and signaling pathways. Studies have shown that electrical stimulation affects the intracellular Ca^{2+} levels through ion channels embedded in the plasma membrane. Ca^{2+} ion levels mediate many vital cellular processes such as apoptosis, migration, proliferation, and differentiation through the activation of the calmodulin/calcineurin/NFAT signaling pathway. Electrical stimulation and changes in membrane potential can also affect membrane proteins, including integrins, and activate the MAPK/ERK signaling pathway. Action potentials regulate tissue function, governing both nerve signal conduction and heart contraction (Zhang et al., 2023b).

3. Electroactive Biomaterials-Based Electrical Stimulation

It has been shown that electrical stimulation plays a key role regulating cellular behavior and regenerating tissue (Zhao et al., 2019). Over the past two decades, several biomaterial-based approaches have been employed to non-invasively deliver electrical cues to cardiac cell for promoting cardiac tissue regeneration. These include electrically conductive biomaterials (such as carbon-based nanomaterials, metal/metal oxide-based biomaterials, and conductive polymers) as well as piezoelectric, magnetoelectric biomaterials, and triboelectric nanogenerator (Zhang et al., 2023b). These materials are designed to mimic the electrophysical properties of native cardiac tissue, which are crucial for proper heart function.

To enhance the functionality of engineered cardiac tissues, control over the electrical conductivity is considered critical. For this purpose, carbon-based nanomaterials as nano-filler to enhance electrical coupling, upregulate cardiac-specific genes, facilitate the development of mature and aligned sarcomeric structures, and increase the expression of gap junction proteins (Cx43) (Mehrotra et al., 2023).

Of note, metal-based nanostructure, such as gold (Au) nanostructure integrated into polymeric matrices, were used to interface with stem cells to encourage cardiomyogenesis and the differentiation of those cells into the cardiac lineage. For example, (Baei et al. 2016) developed chitosan hydrogels with embedded Au nanoparticles to simulate the electromechanical characteristics of cardiac tissues. The scaffolds promoted the migration and proliferation of Mesenchymal Stem Cells (MSCs) and assisted in their cardiomyogenic differentiation.

Electrically Conductive Polymers (ECPs) are biocompatible, biodegradable, and have adjustable electrical characteristics. For example, polyaniline (PANi) is a frequently employed ECP in cardiac tissue engineering owing to its excellent biocompatibility, electrical conductivity, increased surface area, chemical stability, and ease of surface modification for incorporating bioactive compounds (Qazi et al., 2014a). Polypyrrole (PPy) has also been thoroughly investigated for cardiac tissue engineering (Parchehbaf-Kashani et al., 2020). In regenerative medicine, especially cardiac

tissue engineering, piezoelectric biomaterials such as poly(vinylidene fluoride) and magnetic nanoparticle-incorporated piezoelectric materials with magnetoelectric properties, hold significant promise for creating minimally invasive combinatorial treatments (Ferson et al., 2021). For instance, in cardiac tissue engineering, magnetically stimulated scaffolds with magnetoelectric properties have been shown to enhance the expression of heart-specific markers (Cx43, troponin T) by generating electrical stimulation (Jing et al., 2024). Electrical stimulation generated via EABMs can modulate many cellular activities to enhance the maturation of engineered tissues in vitro, primarily through the activation of ion channels (K^+ , Na^+ , and Ca^{2+} channels) on the cardiac cell membranes (Zhao et al., 2019).

Moreover, Cardiac differentiation facilitated by such materials has often been attributed to the upregulation of cardiac-specific transcription factors including Nkx2.5 and GATA4, which regulate the transcription of cardiac-specific genes like cardiac troponin, Cx43, Myosin Heavy Chain (MHC), Myosin Light Chain (MLC), and their respective isoforms (Mehrotra et al., 2023). Although the function of biomaterials responsive to biophysical stimuli in generating electrical signals in natural tissue remains unclear, it is generally closely related to many physiological processes of tissue regeneration (Roacho-Perez et al., 2024).

4. CONCLUSION

In summary, this comprehensive review has explored the innovative application of electroactive biomaterials to generate biomimetic electrical signals, emphasizing their transformative role in cardiac tissue engineering. Electrical stimulation is a critical factor in tissue engineering, as it closely mimics the physiological environment of native cardiac tissue. Electroactive biomaterials serve as scaffolds that not only provide a supportive microenvironment but also actively generate electrical signals. These biomaterials can directly influence cellular behavior and promote tissue regeneration by integrating electrochemical, mechanical, and biological cues. Therefore, they offer substantial potential for innovative cardiac tissue engineering approaches.

REFERENCES

1. Baei, P., Jalili-Firoozinezhad, S., Rajabi-Zeleti, S., Tafazzoli-Shadpour, M., Baharvand, H., & Aghdami, N. (2016). Electrically conductive gold nanoparticle-chitosan thermosensitive hydrogels for cardiac tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 63, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.056>
2. Benjamin, E. J., Muntner, P., Alonso, A., Bittencourt, M. S., Callaway, C. W., Carson, A. P., Chamberlain, A. M., Chang, A. R., Cheng, S., & Das, S. R. (2019). Heart disease and stroke statistics—2019 update: a report from the American Heart Association. *Circulation*, 139(10), e56-e528. <https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000659>
3. Ferson, N. D., Uhl, A. M., & Andrew, J. S. (2021). Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68(2), 229-241. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.3020283>

4. Jing, T., Tao, X., Li, T., Li, Z., Zhang, H., Huang, G., Jin, Z., Xu, J., Xie, C., & Qu, S. (2024). Magnetostriction enhanced self-powered nanofiber sheet as cardiac patch with magnetoelectric synergistic effect on actuating Na⁺ k⁺-ATPase. *Chemical Engineering Journal*, 490, 151791. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151791>
5. Liaw, N. Y., & Zimmermann, W. H. (2016). Mechanical stimulation in the engineering of heart muscle. *Adv Drug Deliv Rev*, 96, 156-160. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.09.001>
6. Mehrotra, S., Dey, S., Sachdeva, K., Mohanty, S., & Mandal, B. B. (2023). Recent advances in tailoring stimuli-responsive hybrid scaffolds for cardiac tissue engineering and allied applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 11(43), 10297-10331. <https://doi.org/10.1039/D3TB00450C>
7. Parchehbaf-Kashani, M., Sepantafar, M., Talkhabi, M., Sayahpour, F. A., Baharvand, H., Pahlavan, S., & Rajabi, S. (2020). Design and characterization of an electroconductive scaffold for cardiomyocytes based biomedical assays. *Materials Science and Engineering: C*, 109, 110603. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110603>
8. Qazi, T. H., Rai, R., & Boccaccini, A. R. (2014a). Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. *Biomaterials*, 35(33), 9068-9086. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.07.020>
9. Roacho-Perez, J. A., Santoyo-Suarez, M. G., Quiroz-Reyes, A. G., Garza-Treviño, E. N., Islas, J. F., & Haider, K. H. (2024). Current Developments of Electroconductive Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. In K. H. Haider (Ed.), *Handbook of Stem Cell Applications* (pp. 911-938). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-7119-0_55
10. Zhang, X., Wang, T., Zhang, Z., Liu, H., Li, L., Wang, A., Ouyang, J., Xie, T., Zhang, L., Xue, J., & Tao, W. (2023b). Electrical stimulation system based on electroactive biomaterials for bone tissue engineering. *Materials Today*, 68, 177-203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.06.011>
11. Zhao, G., Bao, X., Huang, G., Xu, F., & Zhang, X. (2019). Differential Effects of Directional Cyclic Stretching on the Functionalities of Engineered Cardiac Tissues. *ACS Applied Bio Materials*, 2(8), 3508-3519. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00414>



مقاله‌ی کامل مروری

مروری بر رویکردهای نوین مهندسی بافت قلب به منظور تولید سیگنال‌های الکتریکی مبتنی بر زیست مواد-
فعال الکتریکی

الهام گل افشان^۱، حبیب نیکوکار^۲، شهره مشایخان^۳، محمدعلی شکرگزار^۴، عبدالرضا سیم چی^{۵*}

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری‌های همگرا، مرکز علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. دانشکده‌ی علوم و

فناوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

^۲ دانشیار، مرکز تحقیقات زیست فناوری، پژوهشکده‌ی تولیدمثل، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری‌های همگرا، مرکز علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت،

دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۴ استاد، بانک سلولی، انیستیتو پاستور ایران، تهران، ایران

^۵ استاد، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری‌های همگرا، مرکز علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه

صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۱۱/۲۸

بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۲۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۳/۱۱

کلیدواژه‌ها:

زیست مواد رسانا،

مهندسی بافت قلب،

تحریک الکتریکی،

بیوزالکتریک،

مگنتوالکتریک،

تریبولکتریک

چکیده بیماری‌های قلبی-عروقی به‌ویژه سکته‌ی قلبی یکی از علت‌های اصلی مرگ‌ومیر در جهان است. به‌رغم پیشرفت‌هایی که در دهه‌های اخیر انجام شده است، درمان‌های فعلی به‌دلیل اختلال ایجادشده در عملکرد الکتریکی و مکانیکی بافت قلب در کاربردهای بالینی با مشکل مواجه هستند. امروزه، ترکیب سلول‌های بنیادی با زیست مواد کارآمد به‌منظور ساخت سازه‌های مهندسی‌شده‌ی زیست-تقلید در محیط آزمایشگاه ابزار جذابی برای جایگزینی بافت ناکارآمد و آسیب‌دیده‌ی قلب، غربالگری و ارزیابی داروها و مطالعه‌ی بیماری‌های مادرزادی قلبی به شمار می‌رود. قلب در طول تکامل محرک‌های مکانیکی، شیمیایی و الکتریکی دریافت می‌کند که به هم‌ترازی سلولی، افزایش اتصالات سلول-سلول و بلوغ عملکردی منجر می‌شود. بنابراین، تحریک الکتریکی یک مداخله‌ی خارجی امیدوارکننده برای مهندسی بافت قلب است. در این مقاله‌ی مروری، ابتدا نقش سیگنال‌های زیست‌الکتریکی درون‌زای بافت قلبی و آثار آن بر رفتارهای سلولی از جمله چسبندگی، تکثیر، ترتیب، مهاجرت و تمایز سلول‌ها در پاسخ به تحریک الکتریکی بررسی خواهد شد. سپس، مروری بر معرفی زیست مواد فعال الکتریکی با قابلیت ایجاد سیگنال‌های الکتریکی و آخرین پیشرفت‌ها در زمینه‌ی کاربرد آن‌ها در حوزه‌ی مهندسی بافت قلب ارائه می‌شود. در بخش آخر، محدودیت‌ها و چشم‌انداز آینده در این حیطه تشریح می‌شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.507009.1321>

URL: https://www.jamt.ir/article_224078.html

۱- مقدمه

می‌شود هزینه‌های مراقبت‌های بهداشتی این دسته از بیماران تا

۲۰۳۵ حدود ۱/۱ تریلیون دلار در سال باشد (Benjamin et

al., 2019). لذا، محققان در پی روش‌های نوین برای افزایش

امید به زندگی بیماران قلبی-عروقی هستند. درمان‌های رایج و

مطابق با گزارش‌های انجمن قلب امریکا^۱، بیماری‌های

قلبی-عروقی از علل عمده‌ی مرگ‌ومیر در جهان است. پیش‌بینی

1. American Heart Association

کنونی به‌کارگرفته‌شده در درمان بیماری‌های قلبی-عروقی، که بافت خود را بر اثر انسداد عروق و کمبود اکسیژن از دست داده‌اند، دارودرمانی یا عمل جراحی و پیوند قلب است. اما همواره کمبود فرد اهداکننده و همچنین پاسخ سیستم ایمنی بدن در عدم‌پذیرش پیوند چالش‌هایی است که روش را ناکارآمد می‌سازد (Cahill et al., 2017). روش‌های دارودرمانی، که با هدف جلوگیری یا به تأخیر انداختن پیشرفت نارسایی قلبی و کاهش شدت و عوارض جانبی سکته‌ی قلبی استفاده می‌شوند، در بازسازی قلب و عروق مفید نیستند. لذا، توسعه‌ی دارویی برای ارائه‌ی درمان‌های غیرجراحی از یک سو و امید به تولید بافت‌های مهندسی‌شده‌ی قاب پیوند در بدن به‌منظور رفع ضایعه‌های قلبی از سوی دیگر باعث شده است تا مطالعه و پژوهش‌های گسترده‌ای در حیطه‌ی کشت بافت قلب انجام شود. پیشرفت‌های اخیر در زمینه‌ی بیولوژی سلول‌های بنیادی به‌ویژه سلول‌های بنیادی جنینی، بالغ، بنیادی پرتوان و مهندسی بافت قلب امکان تولید بافت‌های قلبی مهندسی‌شده را در محیط برون-تنی^۱ و آزمایشگاهی فراهم آورده است. این گونه بافت‌ها می‌توانند به‌عنوان ابزاری جذاب و کارآمد برای جایگزینی بافت‌های آسیب‌دیده و ناکارآمد، غربالگری و ارزیابی داروها، مدل‌سازی بیماری‌های ارثی و مطالعات فیزیولوژی و پاتالوژی قلب استفاده شوند. با این حال، برای کاربرد مناسب این بافت‌ها به‌منظور ارزیابی داروها نیازمند تمایز و بلوغ بافت‌های قلبی در محیط آزمایشگاه هستیم (Zhao et al., 2019).

در مهندسی بافت قلب همواره دستیابی به آرایش سلول‌های عضله‌ی قلبی و بازآفرینی عملکردهای فیزیولوژیکی ازجمله جفت‌شدگی الکترومکانیکی دو هدف مورد علاقه‌ی پژوهشگران بوده‌اند (Akiyama et al., 2010). اما بازآفرینی ضربان قلب و جفت‌شدگی الکترومکانیکی در آزمایشگاه به‌عنوان یک چالش مهم زیست‌فناوری مطرح است. مهندسی بافت قلب بر پایه‌ی سلول‌های بنیادی قادر به رسیدن به مرحله‌ی بلوغ سلول‌های بالغ نیستند و این امر محدودیتی اساسی برای کاربرد آن‌ها در محیط درون‌تنی^۲ و برون‌تنی به شمار می‌رود. به‌منظور دستیابی به سلول‌های قلبی بالغ‌تر و کاربردی‌تر، ارائه و توسعه‌ی سامانه‌هایی برای تقلید ریزمحیط فیزیولوژیکی و حرکات

دینامیکی طبیعی بافت ممکن است در مسیر دستیابی به تمایز و بلوغ مؤثر باشد (Liaw & Zimmermann, 2016; Ebad & Vahidi, 2022).

در طی فرایند بازسازی طبیعی بافت، ریزمحیط اطراف بافت شامل ماتریکس خارج سلولی^۳ (ECM) برهم‌کنش سلول-سلول و مجموعه‌ای از محرک‌های بیوشیمیایی و بیوفیزیکی نقش بالقوه‌ای در تعدیل رفتارهای سلولی و عملکرد بافت بازی می‌کنند. بافت قلب هم از لحاظ الکتریکی و هم از لحاظ مکانیکی فعال است و خاصیت الکتروفیزیولوژی و انقباضی را از خود نشان می‌دهد. لذا، در محیط درون‌تنی کاردیومیوسیت‌ها در معرض محرک‌های الکتریکی و مکانیکی قرار دارند. بنابراین، به نظر می‌رسد که حضور محرک‌های خارجی می‌تواند تغییرات بالقوه‌ای در ساختار و عملکرد سازه‌های مهندسی‌شده ایجاد کند. این دسته از محرک‌های خارجی به جهت‌گیری و آرایش‌یافتگی هماهنگ سلول‌ها و اتصال سلول-سلول کمک می‌کند و عملکرد انقباضی و الکتروفیزیولوژی سلول‌ها را بهبود می‌بخشد (Dozois et al., 2017; Scuderi & Butcher, 2017).

سلول‌های قلبی در ریزمحیطی پیچیده با محرک‌های بیوشیمیایی و بیوفیزیکی متنوع، که رفتارهای سلولی و عملکرد بافت را کنترل می‌کنند، مونتاژ می‌شوند. قلب انسان دارای نوعی سیستم هدایت الکتریکی داخلی است که کاردیومیوسیت‌ها (CM) را برای انقباض هم‌زمان فعال می‌کند، که برای عملکرد مناسب قلب بسیار مهم است (Padala et al., 2021). به‌طور خاص، سیگنال الکتریکی ابتدا توسط سلول‌های ضربان‌ساز در گره سینوسی دهلیزی تولید می‌شود و سپس از طریق گره دهلیزی بطنی و شبکه‌ی الیاف پورکنز منتشر می‌شود تا انقباض CM بطن را تحریک کند (Baruscotti et al., 2010). درواقع، CM‌ها فعالیت الکتریکی را از طریق تولید پتانسیل‌های عمل^۴ نشان می‌دهند (Chahal & Somers, 2016). وقتی پتانسیل غشایی کاردیومیوسیت‌ها از آستانه‌ای خاص (حدود منفی ۷۰ میلی‌ولت) فراتر می‌رود، کانال‌های یونی سدیم باز می‌شوند و اجازه می‌دهند یون‌های سدیم وارد سلول شوند و دیپلاریزاسیون غشا را آغاز می‌کنند. در ادامه، با بسته شدن کانال یونی سدیمی و فعال‌سازی کانال یونی کلسیمی نوع L ورود یون‌های کلسیم را تسهیل

1. In-vitro

2. In-vivo

3. extracellular matrix

4. Action Potential

می کنند. با بسته شدن کانال های کلسیمی از طریق خروج یون های پتاسیم به رپولاریزاسیون غشا منجر می شود و غشا را به حالت استراحت بازمی گرداند (da Silva et al., 2020).

بنابراین، بیوالکتریسته پایه اصلی عملکرد اندام ها/ بافت های زیست فعال از جمله سیستم عصب مرکزی و محیطی، عضلات و قلب است که نقش مهمی در فرایندهای بیولوژیکی از جمله تنظیم چرخه ی سلولی، مهاجرت، تمایز و تکثیر سلولی دارد (Balint et al., 2013; da Silva et al., 2020).

هدف مهندسی بافت قلب بازسازی یک ریزمحیط زیست- تقلید با محرک های بیوشیمیایی/ بیوفیزیکی برای تحریک سلول های قلبی به منظور جمع شدن در ساختارهای بافت عملکردی برای ترمیم یا جایگزینی بافت های آسیب دیده میوکارد است. لذا، داربست های زیستی به عنوان یکی از ارکان اصلی مهندسی بافت باید بتوانند زیست الکتریسته ی طبیعی را تکرار کنند. اخیراً زیست مواد فعال الکتریکی^۱ (EABMs) به عنوان نسل جدیدی از مواد هوشمند، که قادر به اعمال مستقیم تحریک الکتریکی بر سلول ها یا بافت ها هستند، در ساخت داربست بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. با توجه به اهمیت فعالیت الکترومکانیکی در توسعه ی عملکرد بافت های قلبی، محرک های الکتریکی (Cui et al., 2014; Yamada et al., 2007) و مکانیکی (Liaw & Zimmermann, 2016; Zhao et al., 2019) خارجی زیست تقلید به طور گسترده ای برای بازسازی قلب استفاده شده است. از این رو، چندین راهبرد برای ارتقای تمایز و بلوغ سلول های قلبی در محیط برون تنی از جمله به کارگیری EABMs و افزودن محرک های خارجی بیوفیزیکی مانند تحریک الکتریکی استفاده شده است (شکل ۱).

همان طور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، یکی از راهبردهای ایجاد محرک های الکتریکی استفاده از سامانه های تحریک الکتریکی مبتنی بر الکتروود هستند که از دو الکتروود و منبع تغذیه برای تولید میدان الکتریکی استفاده می کنند و پالس های الکتریکی ایجاد شده از طریق محیط کشت به سلول ها هدایت می شود. روش های ایجاد تحریک الکتریکی خارجی مبتنی بر الکتروود عمدتاً می تواند به سه دسته ی اتصال مستقیم^۲، اتصال خازنی^۳ و استفاده از میدان الکترومغناطیسی^۴ تقسیم شود

که در شکل ۱-الف نشان داده شده است (Balint et al., 2013). این روش تهاجمی است و نیازمند تجهیزات الکترونیکی از جمله منبع تغذیه ی بزرگ است که این تجهیزات استفاده از این روش را محدود می کنند. استراژی دیگر برای ایجاد سیگنال های الکتریکی استفاده از زیست مواد فعال الکتریکی از جمله مواد زیستی رسانا است که می توانند سیگنال های الکتریکی را انتقال دهند و همچنین زیست مواد هوشمند است که می تواند در پاسخ به محرک های خارجی سیگنال الکتریکی تولید کند (شکل ۱).

در این مقاله، پیشرفت های اخیر در به کارگیری و توسعه ی EABMs برای کنترل سرنوشت سلولی و بازسازی بافت مرور می شود. ابتدا، به اهمیت و سازوکار پاسخ دهی بیولوژیکی سلول ها به محرک های بیوالکتریسته پرداخته می شود. سپس، به تلاش های صورت گرفته برای بهبود رفتار سلول های بنیادی قلبی و عملکرد سازه های مهندسی شده در شرایط آزمایشگاهی با به کارگیری EABMs با قابلیت اعمال محرک های بیوفیزیکی به عنوان محیط پیرامون سلولی در محیط برون تنی اشاره می شود. در نهایت، کاربرد این دسته از مواد هوشمند در مهندسی بافت قلب ارائه خواهد شد.

۲- زیست الکتریسته ی درونزا و تعامل آن با سلول

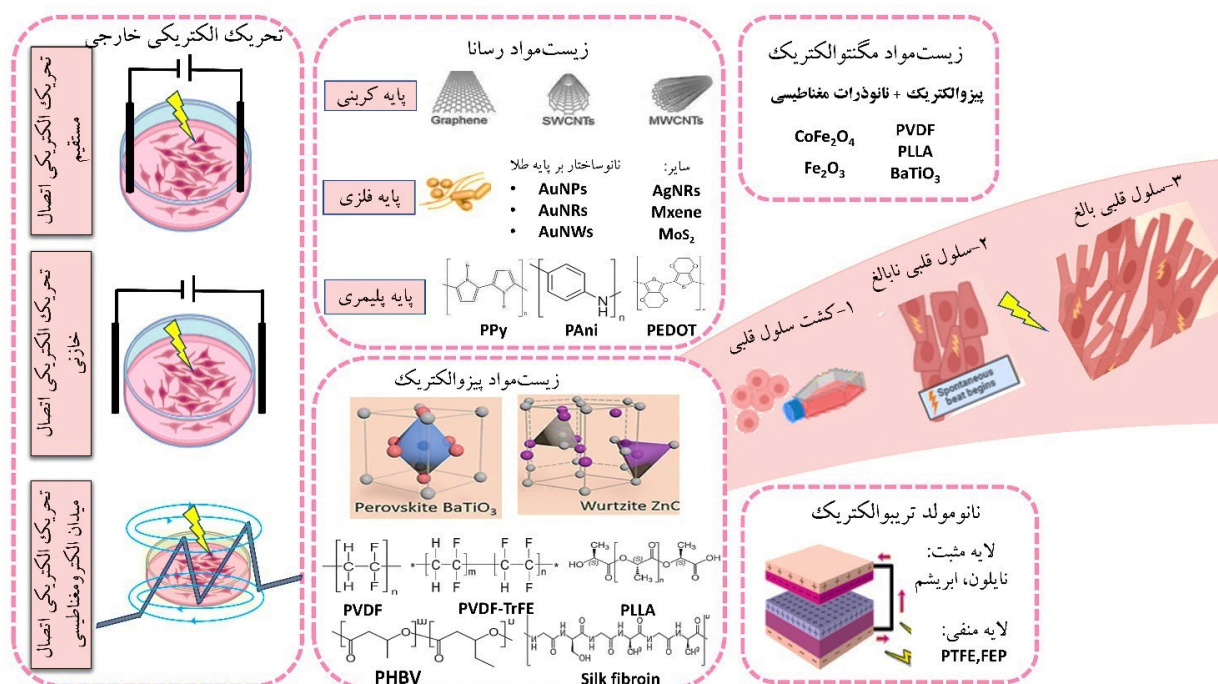
بار سطحی و پتانسیل داخلی ایجاد شده رفتار سلولی را از طریق فرایندهای بیولوژیکی و مسیرهای سیگنالی تنظیم می کند که خلاصه ی آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

مطالعات نشان داده است تأثیرات غالب تحریک الکتریکی بر میزان سطح Ca^{2+} داخل سلولی از طریق کانال های یونی تعبیه شده در غشای پلاسمایی و یون های ذخیره شده در شبکه ی آندوپلاسمی است. سطوح یون Ca^{2+} واسطه ی بسیاری از فرایندهای سلولی حیاتی مانند آپوپتوز، مهاجرت، تکثیر و تمایز از طریق فعال کردن مسیر سیگنالی calmodulin/calcineurin/NFAT است.

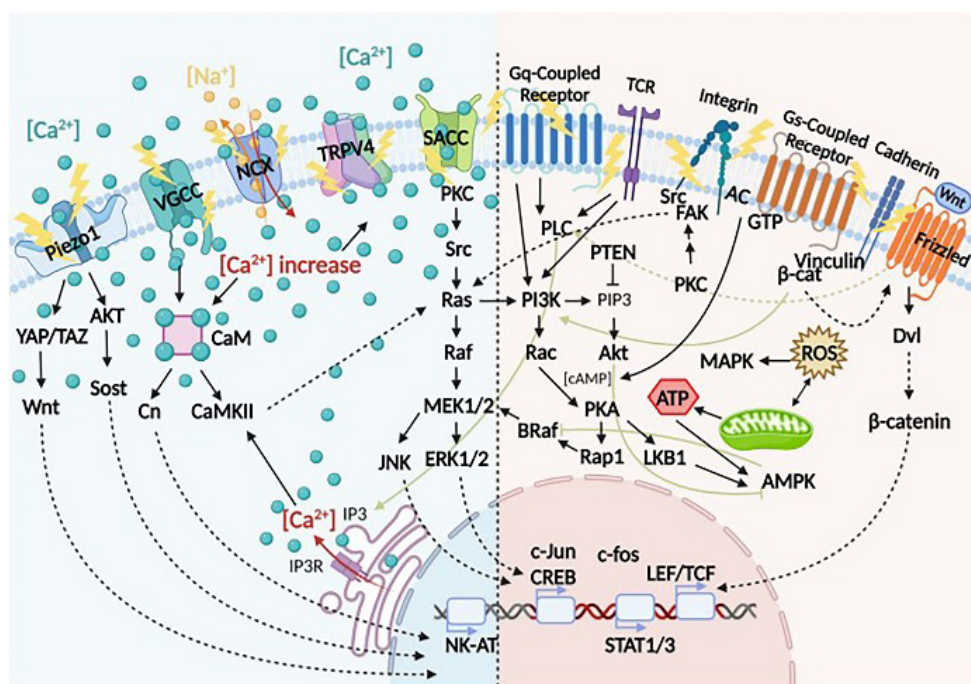
همچنین، تحریک الکتریکی و تغییرات پتانسیل غشایی می تواند بر پروتئین های غشایی از جمله اینتگرین ها اثر بگذارد و مسیر سیگنالی MAPK/ERK را فعال کند. علاوه بر این، بررسی ها نشان داده است تحریک الکتریکی می تواند بر فعالیت آدنوزین

عصبی، انقباض قلب و همچنین انقباض عضلانی را تعدیل می کند (Tsien & Carpenter, 1978). در سطح بافت می تواند واسطه ی ارتباط سلولی و تنظیم فرایندهای الکتروفیزیولوژیکی مهم مانند همگام سازی انقباضات میوکارد و ترمیم بافت و بهبود زخم باشد (Buzsaki & Draguhn, 2004). ب

تری فسفات^۱ (ATP) و میزان اکسیژن فعال^۲ (ROS) اثر بگذارند و سپس رفتار سلولی را تحت تأثیر قرار دهد (Zhang et al., 2023b). در سطح سلولی، پتانسیل عمل سلولی تحریک پذیری سلولی را به ویژه برای نوروها و کاردیومیوسیت ها تعیین می کند. بنابراین، تعداد بی شماری از عملکرد بافت، مانند پالایش عملکردی و ساختاری سیناپس ها/ شبکه های عصبی، هدایت



شکل ۱. شماتیکی از راهبردهای گوناگون اعمال محرک الکتریکی برای کاربرد در مهندسی بافت قلب



شکل ۲. خلاصه ای از سازوکار پاسخ سلولی به تحریک الکتریکی (Zhang et al., 2023b)

سلول ها و بافت های تخصصی درون خود ارگان و همچنین عملکردهای خاص آنها رخ می دهد تکرار کند. توسعه ساختارهای سه بعدی بافت قلب نشان دهنده نوعی راهبرد برای بهبود مدل های آزمایشگاهی به منظور کاربرد در مطالعات فیزیولوژی قلب و غربالگری دارویی و همچنین توسعه برنامه های کاربردی درون تنی است. با این حال، پیچیدگی بافت قلب در محیط برون تنی از منظر ساختار، ترکیب و خواص فیزیکی کار آسانی نیست. اخیراً استفاده از مواد هوشمند در مهندسی بافت برای ارائه ی عملکردهای اضافی و کنترل سرنوشت سلول به شدت جذاب شده است. مراحل رشد و بازسازی بافت به ویژه بافت قلبی اغلب به محرک های الکتریکی و الکترومکانیکی گوناگونی نیاز دارد که ماتریکس خارج سلولی آن را پشتیبانی می کند که اغلب در بیشتر رویکردهای مهندسی بافت نادیده گرفته می شود. مطالعات بسیاری نشان داده اند که، با توجه به ماهیت بافت قلبی، افزودن محرک های الکتریکی نقش مهمی در هدایت سلول ها به سمت فنوتیپ قلبی دارد (Zhao et al., 2019). تحریک الکتریکی ایجاد شده از طریق EABMs می تواند بسیاری از فعالیت های سلولی را به منظور افزایش بلوغ بافت های مهندسی شده در شرایط آزمایشگاهی تعدیل کند (Liu et al., 2021). هرچند عملکرد زیست مواد پاسخ گو به محرک های بیوفیزیکی به منظور تولید سیگنال های الکتریکی در بافت طبیعی مبهم باقی مانده است، به طور کلی ارتباط نزدیکی با بسیاری از فرایندهای فیزیولوژیکی رشد و بازسازی بافت دارد.

۴- محرک های الکتریکی

در سال های اخیر، به شبیه سازی میدان الکتریکی درونزا (EnEF) با اعمال میدان الکتریکی برونزا^۵ (ExEF) به صورت تهاجمی یا غیرتهاجمی توجه فزاینده ای شده است. برخلاف EnEF که به طور طبیعی در بدن زنده وجود دارد، ExEF نوعی میدان الکتریکی کاربردی خارجی است که به طور مصنوعی از منبعی خارجی به بدن وارد می شود. به طور کلی، ExEF می تواند سلول ها و بافت ها را به دو شکل اصلی تحت تأثیر قرار دهد: اختلاف پتانسیل ایجاد شده توسط میدان الکتریکی یا بار سطحی

رای کاردیومیوسیت ها (CM)، پتانسیل عمل^۱ ایجاد شده توسط کانال های یونی^۲ و گپ جانکشن^۳ به ضربان خودبه خودی سلول ها کمک می کند. پتانسیل عمل دائماً در بافت های قلب منتشر می شود و از طریق فیبرهای پورکنز به میوکارد می رسد تا انقباض میوکارد را القا کند (Tsien & Carpenter, 1978). بنابراین، تحریک الکتریکی برای درمان نارسایی قلبی و بازسازی میوکارد استفاده شده است (Radisic et al., 2004). پتانسیل غشایی و سیگنال های مرتبط، علاوه بر نقش خود به عنوان کنترل کننده ی فرایند تمایز سلولی و حالت بلوغ، نقش بسزایی در فرایند تمایز رده ی سلول های بنیادی دارند. با توجه به نقش کلیدی پتانسیل غشایی و پتانسیل عمل در سرنوشت سلولی، در سال های اخیر توجه فزاینده ای به شبیه سازی زیست الکتریسته ی درونزا^۴ با اعمال میدان الکتریکی خارجی برای کاربردهای درمانی شده است. با شبیه سازی پارامترهای میدان الکتریکی درونزا و تنظیمات مناسب با توجه به نوع سلول، ویژگی های بافت، اهداف تحقیق و روش های کاربردی، این میدان الکتریکی خارجی، برای تنظیم رفتار سلولی، ترویج بازسازی بافت یا بررسی آثار تحریک الکتریکی بر سیستم های بیولوژیکی استفاده می شود.

۳- پتانسیل تحریک الکتریکی و زیست مواد

فعال الکتریکی برای مهندسی بافت قلب

پس از کشف زیست الکتریک و بیوپیزوالکتریک طبیعی، تلاش های بسیاری در سال های اخیر برای توسعه ی مواد زیستی جدید و همچنین طراحی و ساخت داربست های زیستی بر پایه ی EABMs به منظور کنترل رفتار سلولی و بازسازی بافت انجام شده است (Roacho-Perez et al., 2024; Zhang et al., 2023b). بافت قلب دارای معماری منحصربه فرد با قابلیت هدایت سیگنال های الکتریکی به منظور انقباض هماهنگ بین سلول ها است. در حالت ایدهال، سیستم کشت سلولی ای که هدف آن بازتولید یک اندام در شرایط آزمایشگاهی است باید بتواند فعل وانفعالات پیچیده ای را که بین محیط خارج سلولی،

1. Action Potential
2. Ion Channels
3. Gap Junction
4. Endogenous Bioelectricity
5. Exogenous Electric Field

۴-۱-۱- زیست‌مواد رسانای الکتریکی

محیط الکتروفیزیولوژیک قلب ناهمسانگردی رسانایی 1.6 $\text{S/cm} \times 10^{-3}$ (طولی) و $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (عرضی) را از خود نشان می‌دهد (Roberts-Thomson et al., 2009). برای تقلید از ECM بافت قلب، انواع داربست‌های زیستی رسانا متشکل از مواد زیستی رسانا با خواص بیوفیزیکی مناسب با استفاده از تکنیک‌های متنوع ساخته شده‌اند (Roacho-Perez et al., 2024). با ادغام زیست‌مواد رسانا نه تنها می‌توان رسانای الکتریکی داربست‌های قلبی را افزایش داد، بلکه می‌توان سایر خواص فیزیکی داربست‌ها از جمله خواص مکانیکی و توپوگرافی آن را متناسب با بافت طبیعی قلب بهبود بخشید و پتانسیل آن را برای کاربردهای قلبی افزایش داد. این دسته از مواد شکل‌گیری ساختارهای سارکومری بالغ و هم‌تراز را تسهیل می‌کند و بیان پروتئین‌های اتصال شکاف‌دار کانکسین ۴۳ را افزایش می‌دهد (Mehrotra et al., 2023). منابع زیست‌مواد رسانای الکتریکی عمدتاً شامل سه دسته هستند. زیست‌مواد مبتنی بر کربن، زیست‌مواد مبتنی بر اکسیدفلز/فلز و بسپارهای رسانا که معمولاً در اجزای نارسا عموماً شامل بسپارهای طبیعی و سنتزی با زیست‌سازگاری خوب برای کشت سلول ترکیب می‌شوند. در بخش‌های آتی این مواد ارائه می‌شوند.

۴-۱-۱-۱- زیست‌مواد مبتنی بر کربن

نانوساختارهای کربنی، به دلیل داشتن مشخصه‌های نانوساختاری مشابه با بافت طبیعی قلبی، علائق تحقیقاتی قابل‌توجهی را در علوم زیست‌پزشکی برانگیخته‌اند. این ساختارها ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی مطلوب همراه با زیست‌سازگاری مناسب دارند که به دلیل سهولت ساخت، ارزانی، قابلیت کنترل راحت خواص فیزیکی و شیمیایی و الکتریکی مناسب و تأمین هدایت الکتریکی به‌عنوان جزء الکترواکتیو در داربست‌های قلبی استفاده شده‌اند (Tonelli et al., 2012). این دسته از نانوساختارها عموماً شامل گرافن (GR) و مشتقات آن، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و نانوالیاف کربنی (CNFs) هستند که رسانایی الکتریکی نسبتاً بالایی ($\sigma = 10^7 - 10^8 \text{ S/m}$) از خود نشان می‌دهند و کاربرد گسترده‌ای در افزایش استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی ماتریس پلیمری برای مهندسی بافت قلب دارند (Esmacili et al., 2022; Ghovvati et al., 2022). اگرچه این مواد مبتنی بر کربن عموماً همگی از عنصر کربن تشکیل

و جریانی که پس از اعمال میدان الکتریکی ایجاد می‌شود (Zhang et al., 2023b). با شبیه‌سازی پارامترهای EnEF و تنظیمات مناسب بر اساس نوع سلول، ویژگی‌های بافت، اهداف تحقیق و روش‌های کاربردی، این ExEF برای تنظیم رفتار سلولی، بازسازی بافت یا بررسی تأثیرات ES بر سیستم‌های بیولوژیکی استفاده می‌شود. اما این روش مستلزم به‌کارگیری تجهیزات حجیم از جمله منبع تغذیه‌ی بزرگ و الکترودهای فلزی است که محدودیت‌هایی به همراه دارد و مناسب بیماران نیست. بنابراین، در این مطالعه، به بررسی زیست‌موادی پرداخته خواهد شد که قابلیت تولید میدان‌های الکتریکی به‌صورت بی‌سیم و غیرتهاجمی در پاسخ به محرک‌های مکانیکی، الکتریکی و مغناطیسی را دارند.

۴-۱- تحریک الکتریکی مبتنی بر مواد زیست‌فعال

سلول‌های قلبی در ریزمحیطی پیچیده با محرک‌های بیوشیمیایی و بیوفیزیکی متنوعی که رفتارهای سلولی و عملکرد بافت را تعدیل می‌کنند مونتاز می‌شوند (Hendrickson et al., 2021). جدا از مسیرهای تنظیم بیوشیمیایی‌ای که مطالعات گسترده‌ای درباره‌ی آن‌ها انجام شده است، تأثیرات مثبت محرک‌های الکتریکی نیز بر بازسازی بافت قلبی نشان داده شده است (Allen et al., 2024). حوزه‌ی مهندسی بافت راهبردهایی را برای درمان نواحی آسیب‌دیده‌ی بافت قلب از طریق ترکیب مواد زیستی، عوامل زیست‌فعال و سلول‌ها در بافت‌های مهندسی‌شده‌ی قلب ایجاد کرده است. با این حال، هنوز ترمیم کامل عملکرد بومی برای جایگزینی یا تشویق بازسازی در میوکارد آسیب‌دیده انجام نشده است. بنابراین، امروزه توسعه‌ی EABMs، که می‌توانند رفتار سلولی و بازسازی بافت را هدایت کنند، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. زیست‌مواد فعال الکتریکی نسل جدیدی از زیست‌مواد «هوشمند» هستند که قادر به اعمال مستقیم تحریک الکتریکی بر سلول‌ها یا بافت‌های هدف هستند. در این بخش، عموماً دو نوع EABMs شامل الف) مواد زیستی رسانا که می‌توانند سیگنال‌های الکتریکی را انتقال دهند و ب) زیست‌مواد هوشمند که می‌توانند، در پاسخ به محرک‌های خارجی، سیگنال الکتریکی تولید کنند مرور می‌شوند.

شده اند، شکل های آلوتروپیک کربن، اندازه، خواص مکانیکی و شیمی سطح متفاوت به آن ها خواص متنوعی می بخشد (Kinloch et al., 2018). در میان آن ها، مواد مبتنی بر گرافن و CNT ها، به دلیل ویژگی های مکانیکی بی نظیر، پایداری شیمیایی، سطح ویژه ی بزرگ و رسانایی الکتریکی بالا، بیشترین کاربرد را در مهندسی بافت برای افزایش عملکرد مکانیکی و رسانایی ماتریس پلیمری دارند (Maiti et al., 2019). مواد زیستی مبتنی بر CNT ها رسانایی الکتریکی خوب، استحکام مکانیکی بالا، سطح ویژه ی بالا و خواص شیمیایی و حرارتی پایدار را نشان می دهند (Dozois et al., 2017). این ویژگی های منحصر به فرد آن ها را برای استفاده در داربست های قلبی برای حمایت از رشد سلولی جذاب می کند. در سال های اخیر، داربست های زیستی متعددی مبتنی بر بسپارهای طبیعی و مصنوعی مانند کلاژن (Liu et al., 2008)، فیبروئین ابریشم (Tufan et al., 2023)، پلی وینیل الکل / کیتوسان (Abedi et al., 2021; Mombini et al., 2019)، ژلاتین / پلی کاپرولاکتون (PCL) (Suh et al., 2022) حاوی CNT برای کاربردهای قلبی توسعه یافته اند. بررسی ها نشان می دهد که تماس مستقیم نانولوله های کربنی چند دیواره با غشای سلول های CM تغییرات ویژه ای در رفتار الکتریکی غشای سلول پدید می آورد (Martinelli et al., 2012). همچنین، این مواد قابلیت تحریک تکثیر میوسیت های قلبی نابالغ را دارند و می توانند فعالیت های متابولیکی و رشد سلول ها را افزایش دهند. به علاوه، با جهت گیری یکسان، می توانند پتانسیل آستانه ی منفی تری را در سطح سلول ایجاد کنند و سپس شار کلسیمی و توزیع مجدد مواد سیتوپلاسمی را بیشتر از سایر مشتقات این دسته از مواد افزایش دهند و با جلوگیری از آریتمی رفتار سلولی را بهبود بخشند (Kharaziha et al., 2014). همچنین، این دسته از نانوساختارهای رسانا با فعال کردن مسیر سیگنالی $\beta 1$ - integrin شکل گیری دیسک های بینابینی^۱ را افزایش می دهند که این امر اتصال سلول به سلول در سطح الکتریکی و مکانیکی را بهبود می بخشد. سازوکار انتشار سیگنال در CM ها بر پایه ی دی پلاریزاسیون غشای سلول است که بر اثر جریان یون (Na^+) ، (Ca^{2+}) و (K^+) از طریق کانال های مختلف در غشای سلول انجام می شود (Satin et al., 2004). هدایت الکتریکی کامپوزیت های

پلیمری تقویت شده با نانولوله های کربنی از طریق تونل زنی یا جهش الکترون^۲ انجام می شود که همراه با اتصالات CNT ها اتفاق می افتد و مسیر الکترونی پیوسته ای در شبکه ی CNT ها فراهم می آورد (Zhu et al., 2004; Kota et al., 2007). با وجود اختلاف بین سازوکارهای انتقال سیگنال کاردیومیوسیت ها و مواد هادی مانند CNT ها، هدف مطالعات بهبود سیگنال دهی الکتریکی از طریق مواد هادی است. از نانولوله های کربنی برای بهبود الاستیسیته ی مکانیکی و همچنین هدایت الکتریکی هیدروژل کلاژن استفاده شده است. هیدروژل کلاژنی حاوی ۱%wt CNT باعث رشد مناسب سلول های کاردیومیوسیت نوزاد موش صحرایی^۳ می شود، در حالی که ۲%wt CNT سمیت ایجاد می کند (Shin et al., 2013). سلول ها در حضور CNT ها، علاوه بر تکثیر خوب و ریخت شناسی ناهمسانگرد، فنوتایپ های قوی آکتین^۴ و Z-line، موجب می شوند کاردیومیوسیت ها تپش هماهنگ تری با فرکانس بالاتر داشته باشند (Liu et al., 2008). با وجود اینکه این نظریه ها می توانند بیانگر اثر میدان الکتریکی در ماده ی هادی بر سلول باشند، سازوکار انتقال سیگنال در فصل مشترک بین CNT ها و CM ها هنوز مشخص نیست (Izadifar et al., 2018). باین همه، به دلیل سمیت سلولی این دسته از نانوساختارهای کربنی بر اثر ورود به غشای سلولی اخیراً بیشتر مطالعات به نانوساختارهای دوبعدی گرافن معطوف شده است. خانواده ی گرافن مواد نسبتاً نوظهوری هستند. آن ها از صفحه ای دوبعدی از اتم های کربن، که در شبکه ای شش ضلعی قرار گرفته اند، تشکیل شده اند. با داشتن خواص منحصر به فرد، به دلیل ساختار اتمی و توزیع الکترونیکی، گرافن می تواند محیط ضد باکتریایی و ضد میکروبی مناسبی را برای تکثیر تمایز سلول های بنیادی را به وجود آورد (Norahan et al., 2019a) و لذا توجه محققان بسیاری را که در زمینه ی مهندسی بافت و پزشکی بازساختی فعالیت می کنند به خود جلب کرده است. اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) دو مشتق اصلی گرافن هستند که خواص الکتروشیمیایی و فیزیکی مطلوب و قابل تنظیم را نشان می دهند. اگرچه رسانایی آن از گرافن کمتر است، آب دوستی فوق العاده ای از خود نشان می دهد و پراکندگی آبی به دلیل وجود گروه های عاملی حاوی اکسیژن است

1. Intercalated Disc
 2. Electron hopping
 3. Neonatal rat myocytes
 4. Actinin

(Norahan et al., 2019b). علاوه بر این، سطح ویژه ی بزرگ گرافن و مشتقات آن می تواند بارگذاری و رهاسازی گونه های زیست فعال را تسهیل کند (Ovcharenko et al., 2020).

اگرچه به نظر می رسد گرافن در اکثر مطالعات نانوساختاری زیست سازگار است، هنوز لازم است تأثیرات جانبی سمی بالقوه ی آن به دقت ارزیابی شود و سازوکارهای متابولیکی آن در کاربردهای بیولوژیکی خاص شناسایی شود. در مقایسه با گرافن و مشتقات آن، داربست های کامپوزیتی مبتنی بر گرافن می توانند سمیت سلولی ناشی از تماس مستقیم بین گرافن و سلول ها را به خوبی کاهش دهند. بنابراین، داربست های رسانای الکتریکی مبتنی بر گرافن مانند داربست نانولیفی GR/PCL (Hitscherich et al., 2018)، هیدروژل GR/GelMA (Lee et al., 2019) و غشاهای نانولیفی فیبروئین ابریشم rGO (Zhao et al., 2018) از جنبه ی کاربرد گسترده اشان در مهندسی بافت قلب و ترمیم آن بررسی شده اند. داربست کامپوزیتی از ترکیب کیتوسان با GO رسانایی الکتریکی قابل مقایسه ای با بافت طبیعی قلب را نشان داد که این امر به بهبود بیان پروتئین و ژن های مسئول انقباض ماهیچه و جفت شدگی الکتریکی منجر شد (Jiang et al., 2019). علاوه بر این، rGO به عنوان نانومواد تقویت کننده ی رسانا در مواد کامپوزیت پلیمری برای تقلید از خواص الکترومکانیکی بافت طبیعی میوکارد مانند کلاژن/rGO (Norahan et al., 2019b) الکتروریسی فیبروئین ابریشم rGO (Zhao et al., 2018) استفاده می شود. با ادغام rGO در شبکه ی هیدروژلی GelMA، نرخ تپش کاردیومیوسیت ها روی هیدروژل rGO-GelMA از کلاسترهای سلولی روی GelMA بالاتر بود. علاوه بر این، حضور شبکه ی rGO هادی در هیدروژل GelMA مسیرهای بیشتری برای عبور مستقیم جریان الکتریکی فراهم می آورد و بنابراین باعث کاهش امپدانس برای توزیع مجدد بار^۱ و انتشار پتانسیل عمل می شود (Shin et al., 2016). اخیراً نشان داده شد که ادغام rGO آمین دار در ماتریس هیبریدی متشکل از اکسید آلزینات و بافت سلول زدایی قلب به بهبود خواص رسانایی، مکانیکی، تزریق پذیری و خواص زیستی (از جمله چسبندگی و تکثیر سلول های قلبی) منجر می شود (Mousavi et al., 2021).

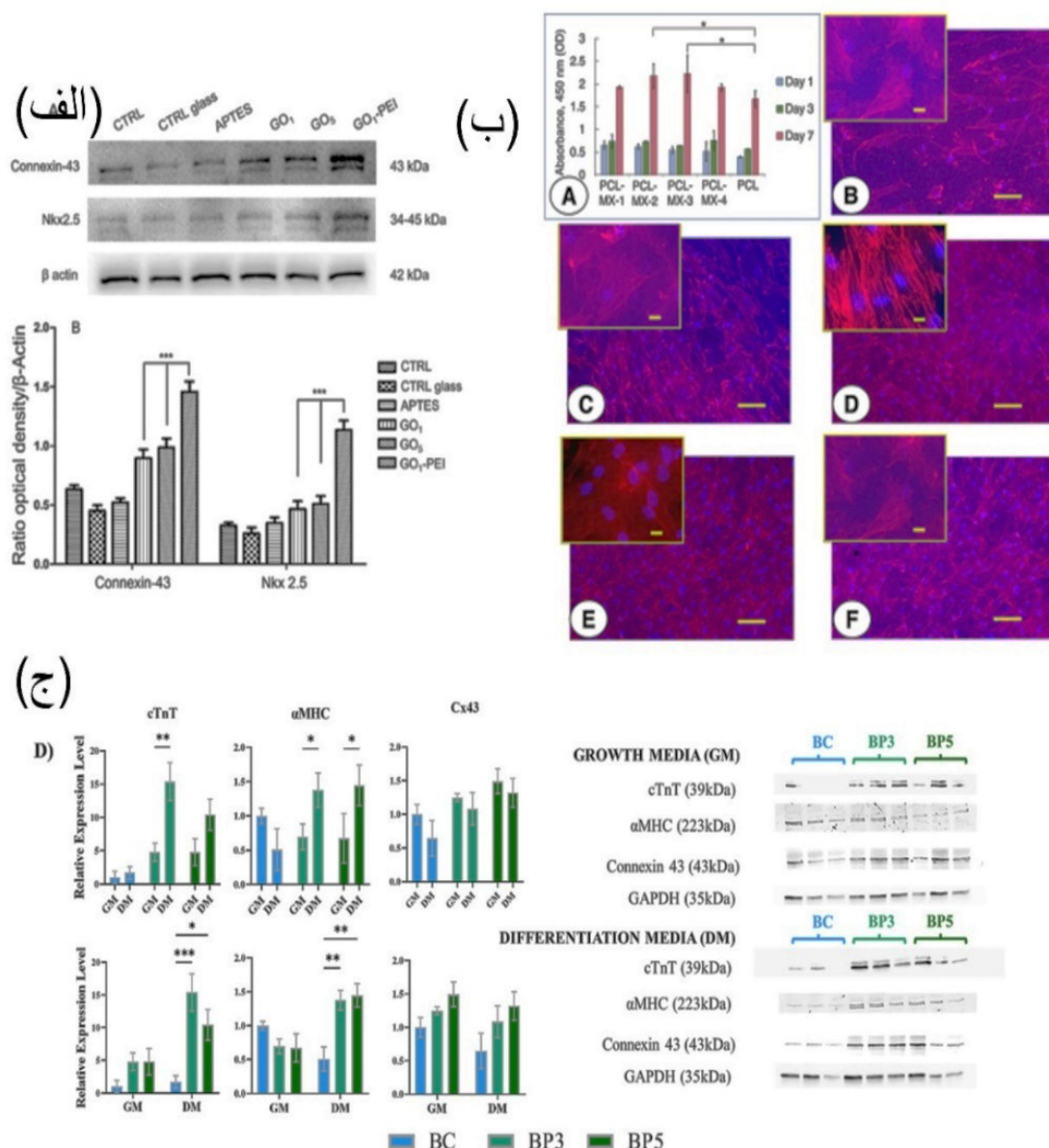
در مطالعه ی دیگری، داربست زیستی با ساختارهای لایه ای هیبریدی متشکل از پلی اتیلن ایمن (PEI) و GO با استفاده از

تکنیک غوطه وری با ضخامت و تخلخل متغیر برای استفاده در مهندسی بافت قلب توسعه داده شد (Pilato et al., 2023). ارزیابی های بیولوژیکی نشان داد که داربست الکترواکتیو قادر به تقویت چسبندگی و رشد سلولی HL-1 عضله ی قلبی بدون تداخل در ریخت شناسی سلول است. همچنین، نتایج وسترن بلات افزایش بیان نشانگرهای قلبی کانکسین ۴۳ و Nkx ۲/۵ سلول های کشت شده بر روی داربست GO1-PEI در مقایسه با نمونه های کنترل را نشان داد (شکل ۳ الف). به طور کلی، داربست های هیبریدی GO-PEI خواص مورد نیاز برای سازمان دهی ساختارهای بافت قلب را از خود نشان دادند (Pilato et al., 2023). از این رو، این مواد پتانسیل استفاده به عنوان مدل بافتی برای مطالعات دارویی یا سامانه ای جذاب برای مهندسی بافت قلب را دارند.

۴-۱-۱-۲- زیست مواد مبتنی بر فلز

فلزات زیست سازگار با سطح ویژه ی بالا و اصلاح سطحی آسان و مقاومت در برابر اکسیداسیون و فرسایش می توانند کارایی بازسازی بافت را ارتقا دهند (Mody et al., 2010). نانوساختارهای طلا (AuNMs) از جمله نانوذرات طلا (AuNPs) (Shevach et al., 2014)، نانومیله های طلا (AuNRs) (Esmacili et al., 2024) و نانوسیم های طلا (AuNWs) (Ganji et al., 2016) مواد تقویت کننده ای هستند که معمولاً برای بهبود هدایت الکتریکی و استحکام مکانیکی داربست های مهندسی بافت استفاده می شوند. ادغام AuNP در ماتریس های خارج سلولی (Shevach et al., 2014) و هیدروژل های مصنوعی و طبیعی از جمله تیول-۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) (You et al., 2011)، کیتوسان (Baei et al., 2016)، کلاژن (Hosoyama et al., 2018) و کلاژن/هیورونیک اسید (Tohidi et al., 2022; Tohidi et al., 2024) می تواند داربست هایی کامپوزیتی با سفتی و رسانایی شبیه به بافت طبیعی میوکارد و قابلیت کاربرد در مهندسی بافت را تولید کنند. استفاده از AuNRs در جوهر زیستی آلزینات/GelMA موجب بهبود بیشتر چسبندگی سلولی در مقایسه با ساختار فاقد نانوذرات می شود (Zhu et al., 2017).

¹. Charge redistribution



شکل ۳. الف) بیان نشانگرهای قلبی کانکسین ۴۳ و Nkx ۲/۵ وسط سلول های HL-1 کشت شده بر روی داربست زیستی لایه ای هیبریدی متشکل از پلی اتیلن ایمن (PEI) و GO با تعداد لایه های گوناگون (Pilato et al., 2023؛ ب) میزان زنده ماندی و تصاویر میکروسکوپ فلورسنت از سلول های کشت شده ی فیبروبلاست های پوستی انسانی بر روی داربست های PCL پوشش داده شده با تعداد لایه های مختلف مکسین (Diedkova et al., 2023 و ج) تمایز سلول های H9c2 کشت شده بر روی داربست های نانوسلولز باکتریایی حاوی نانوذرات ppy به سمت سلول های قلبی با افزایش بیان نشانگرهای قلبی (Srinivasan et al., 2023)

علاوه بر این، نانوذرات طلا بین دیواره های تخلخل پلیمرها، که از نظر الکتریکی عایق اند، پل الکتریکی ایجاد می کند که نهایتاً موجب بهبود جفت شدگی سلول به سلول و انقباض هماهنگ ساختار قلب چاپ شده می شود (Zhu et al., 2017). برخی از مطالعات نشان دادند که تجمع زیستی و سمیت موضعی مرتبط با AuNM ها به اندازه و شکل آن ها بستگی دارد که نانوساختارهای کوچک تر می توانند تأثیرات بیشتری را القا کنند (Abdelhalim, 2011; Chithrani et al., 2006). علاوه بر

AuNM، سایر فلزات مانند نانوذرات نقره (AgNPs) رسانندگی عالی (Allison et al., 2017) و خواص ضد میکروبی ذاتی از خود نشان می دهند (Barras et al., 2018). برای نمونه، نشان داده شده است که ادغام نانوذرات نقره در ماتریس کلاژن، علاوه بر بهبود هدایت الکتریکی، تأثیرات ضد التهابی نیز از خود نشان می دهد (Alarcon et al., 2015).

مکسین (MXene) به دلیل رسانایی الکتریکی خوب، خواص ضد میکروبی، ظرفیت خازنی بالا و خواص مکانیکی بسیار خوب

([al., 2018](#)). بسپارهای رسانایی، که معمولاً برای بازسازی بافت قلب استفاده می شوند، پلی پیرول (PPy)، پلی آنیلین (PAni)، پلی (۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن) (PEDOT) هستند که در دسته ی مواد نیمه هادی قرار می گیرند ($\sigma = 10^{-5}$ - 10^{-2} S/cm) (به دلیل محدودیت های مکانیکی (مانند شکنندگی) و فرایندپذیری ضعیف، بسپارهای رسانا برای کاربرد در مهندسی بافت قلب معمولاً با بسپارهای زیست تخریب پذیر و زیست سازگار ترکیب می شوند ([Guo & Ma, 2018](#))).

پلی پیرول، به دلیل زیست سازگاری خوب و رسانایی قابل تنظیم و سهولت سنتز، توجه بسیاری را در مهندسی بافت قلب به خود جلب کرده است ([Parchehbaf-Kashani et al., 2020](#)). علاوه بر این، PPy قادر است اتصال و آزادسازی داروها را به صورت الکتروشیمیایی به دلیل داشتن گروه های باردار کنترل کند. به منظور کنترل رفتار سلول های قلبی، PPy را می توان با زیست مواد مختلف ترکیب کرد یا روی آن قرار داد. برای نمونه، ماتریس های پلیمری حاوی ppy شامل فیلم های PCL ([Spearman et al., 2015](#))، نانوالیاف الکتروریسی شده ی ژلاتین/ PCL ([Kai et al., 2011](#))، فیلم های کیتوسان/ PCL ([Talebi et al., 2019](#))، داربست های فیبرین ابریشم با شیارهای نانومقیاس ([Tsui et al., 2018](#)) و پیچ PGS حاوی دارو ([Zanjanizadeh et al., 2020](#)) و نانوسلولز باکتریایی ([Srinivasan et al., 2023](#)) پتانسیل عملکردی منحصر به فردی برای کاربرد در مهندسی بافت قلب از خود نشان می دهد. در مطالعه ای، به منظور تقلید از ریزمحیط سلول های قلبی، ساختار سه بعدی رسانا بر پایه ی نانوسلولز باکتریایی حاوی نانوذرات ppy توسعه داده شد ([Srinivasan et al., 2023](#)). ارزیابی ها نشان داد که نانوذرات ppy با بهبود خواص فیزیکی، از جمله رسانایی و زبری سطح و خواص ترشوندگی، چسبندگی و زنده ماندن سلولی و همچنین بیان نشانگرهای عملکردی قلبی به سمت فنوتایپ کاردیومیوسیت مانند سلول های رده ی مایوبلاست H9c2 را بیشتر از داربست نانوسلولزی افزایش می دهند که این امر بیانگر تمایز بالاتر سلول های H9c2 است (شکل ۳ ج). سونگ و همکاران ([Song et al., 2019](#)) هیدروژل تزریق پذیر متشکل از PPy/پلی (اسید گلیکولیک) (PGA) پوشش داده شده با DA را توسعه دادند. پس از تزریق، سیم پیچ های الاستیک به صورت

در زمینه ی مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار گرفته است ([Koohkhezri et al., 2024; Lotfi et al., 2023](#)). این دسته از مواد قابلیت بهبود خواص رسانایی و آب دوستی ماتریس های بسپاری از جمله PCL را دارند ([Asaro et al., 2023](#)). در سال های اخیر از مکسین به عنوان نانوافزودنی به منظور بهبود خواص زیست فعالی ماتریس های بسپاری شامل PEG و PCL به منظور افزایش بلوغ سلول های قلبی نیز استفاده شده است ([Basara et al., 2022; Diedkova et al., 2023](#)). دیاکوا و همکاران ([Diedkova et al., 2023](#)) پتانسیل کاربردی ماتریس نانولیفی PCL پوشیده شده با مکسین با تعداد لایه های گوناگون با تکنیک غوطه وری در مهندسی بافت را ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که داربست های کامپوزیتی پوشش داده با دو و سه لایه مکسین اتصال سلولی خوب و اثر ضدباکتریایی دارند و همچنین سرعت تکثیر سلولی در داربست های حاوی مکسین به طور قابل توجهی بالاتر از داربست خالص PCL است (شکل ۳ ب). در مطالعه ی دیگری، بسترهای رسانای کامپوزیتی با ترکیب کلاژن نوع I و $Ti_3C_2T_x$ MXen برای مهار عملکرد زیستی جزء پروتئین و افزایش سفتی و هدایت الکتریکی منطبق بر خواص بافت طبیعی قلب طراحی شدند. این مطالعه ی آزمایشگاهی قابلیت بستر هیبریدی رسانای مهندسی شده را برای بازسازی بافت قلب نشان داد ([Asaro et al., 2023](#)). در پژوهشی بسارا و همکاران ([Basara et al., 2022](#)) قابلیت سازه های پرینت شده ی کامپوزیتی پلی اتیلن گلیکول/ $Ti_3C_2T_x$ MXene با ساختار منظم و رسانایی الکتریکی مطابق با بافت طبیعی قلب برای کاربرد در مهندسی بافت قلب را بررسی کردند. نتایج نشان داد این ترکیب کامپوزیتی پتانسیل بالقوه ای در ساخت پیچ های قلبی به عنوان رویکرد درمانی برای انفارکتوس میوکارد از طریق بهبود بیان نشانگرهای قلبی دارد ([Basara et al., 2022](#)).

۴-۱-۱-۳- بسپارهای رسانا

بسپارهای رسانا دسته ای از مواد آلی تعریف می شوند که نه تنها خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی مشابه با فلزات و نیمه رساناها دارند، بلکه خواص جذاب دیگری همچون سهولت تولید و پردازش را نیز از خود نشان می دهند. رسانایی این دسته از مواد به پرش الکترون ها در داخل و بین زنجیره های پلیمری نسبت داده می شود. رسانایی این پلیمرها به اندازه، گروه های عاملی و توزیع بار آن ها بستگی دارد ([Nezakati et al.](#)).

قلبی هستند. در مقایسه با حلالیت ضعیف PPy و PANi در آب، کامپوزیت رسانای PEDOT: پلی استایرن سولفونات (PEDOT: PSS) ترکیب شده با شبکه ی بسپاری ژلاتین پراکندگی بهتر در آب و سطح بالایی از زیست سازگاری را نشان می دهد (Roshanbinfar et al., 2018). در مطالعه ی دیگری، هیدروژلی با قابلیت چاپ متشکل از PVA و بسپار رسانای PEDOT با خواص رسانایی و استحکام مکانیکی مطلوب برای تقویت انتشار تکانه و سیگنال های الکتریکی به منظور بهبود پتانسیل عملکردی پچ های طراحی در درمان کاردیومیوپاتی ها به کار گرفته شده است (Kayser & Lipomi, 2019). علاوه بر این، به دلیل رسانایی یونی و الکترونی و پایداری الکتروشیمیایی، PEDOT به عنوان پوشش سطح رسانا روی زیست الکترودها برای نظارت طولانی مدت سیگنال های الکتریکی در بافت های الکترواکتیو یا اعمال تحریک الکتریکی برای تعدیل رفتارهای سلولی استفاده شده است (Kayser & Lipomi, 2019).

۴-۱-۲- زیست مواد پاسخ گو به محرک های خارجی

۴-۱-۲-۱- زیست مواد پیزوالکتریک

مواد پیزوالکتریک، به دلیل قابلیت های تبدیل الکترومکانیکی و انعطاف پذیری برای مقابله با چالش های مربوط به ارسال سیگنال الکتریکی تهاجمی، در درمان احیاکننده نویدبخش هستند. مواد پیزوالکتریک می توانند جریان های الکتریکی را در سراسر بافت مورد نظر ایجاد کنند و با تقلید از میدان الکتریکی درون زرا برای هدایت ارتباطات درون سلولی، انتقال یون و فعالیت های عصبی استفاده شوند (Liu et al., 2021). عموماً اعتقاد بر این است که سازوکار تحریک الکتریکی این مواد شبیه به سازوکار تحریک الکتریکی از طریق ماده ای رسانا است که عمده تاً بر روی پتانسیل غشایی، کانال های یونی، گیرنده های غشایی و ترکیبات ECM تمرکز دارد. پیزوالکتریک از ماهیت غیرمتمقارن مواد از جمله ساختار بلوری غیرمتمقارن در مواد پیزوالکتریک معدنی و ساختار و جهت گیری مولکولی غیرمتمقارن در مواد پیزوالکتریک آلی منشأ می گیرد و با اعمال نیروی مکانیکی بارهای مثبت و منفی در سطوح مخالف ماده ایجاد و جمع می شود (Chorsi et al., 2019). مواد پیزوالکتریک با دو اثر متضاد مشخص می شوند: اثر پیزوالکتریک مستقیم (تولید الکتریسیته تحت فشار اعمال شده) و اثر پیزوالکتریک

شبکه ای سه بعدی رسانا شکل گرفتند که نه تنها می تواند عملکرد قلب را تعدیل کند، بلکه می تواند نیروی انقباضی CM ها را نیز اندازه گیری کند.

پلی آنیلین یکی دیگر از پلیمرهای رسانای متداول مورد استفاده در مهندسی بافت قلب است، زیرا خواص مطلوبی مانند زیست سازگاری، فعالیت الکتریکی خوب، در دسترس بودن و فرایندپذیری آسان دارد (Qazi et al., 2014a). بررسی های گسترده ای درباره ی این بسپار در تولید پچ های قلبی رسانای الکتریکی، بر پایه ی هیدروژل تزریق پذیر کیتوسان/ ژلاتین و گلیسرول فسفات (Kazemi et al., 2022) بر پایه ی بستر نانولیفی کلاژن (Sirivisoot et al., 2014)، ساختارهای پرینت شده بر پایه ی کیتوسان/ فیبروئین ابریشم، هیدروژل فیبرین، ژلاتین (Roshanbinfar et al., 2020)، غشاهای الکترورسی شده PCL (Li et al., 2017)، هیدروژل های فیبرین و داربست های الکترورسی شده PGS (Qazi et al., 2014b) انجام شده است. اخیراً داربست های نانولیفی ژلاتین/ PCL حاوی PANi با خواص فیزیکوشیمیایی مطلوب از طریق الکترورسی پس از انحلال در مخلوط اسیدفرمیک/ استیک ساخته شدند (Gil-Castell et al., 2022). ریخت شناسی، زیست سازگاری، هدایت الکتریکی و تجزیه پذیری داربست های الکترورسی شده ی حاصل را می توان با کنترل زمان انحلال و درصد ژلاتین به خوبی تنظیم کرد. با این حال، سمیت سلولی، زیست تخریب پذیری و حلالیت ضعیف در آب مسائل رایج برای پلیمرهای رسانا در کاربرد مهندسی بافت هستند (Lalegül-Ülker et al., 2018; Mota et al., 2019). به منظور بهبود زیست سازگاری و به حداقل رساندن سمیت سلولی، اغلب اصلاحات شیمیایی نیاز است. در مطالعه ای نشان داده شد زیست سازگاری الیاف PANi هنگام ترکیب ساختار هسته-پوسته متشکل از ترکیب PLA/PAni به عنوان هسته و PLA یا PLA/PEG به عنوان پوسته از طریق الکترورسی دومحوره^۱ بهبود می یابد (Bertuoli et al., 2019).

اخیراً PEDOT به دلیل رسانایی خوب و زیست سازگاری بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده است (Del Valle et al., 2007). مطالعات نشان داده است داربست های زیستی حاوی پلیمرهای رسانا با ارسال پالس های الکتریکی قادر به افزایش ضربان هم زمان CM ها، افزایش ارتباطات سلول-سلول و تمایز

معکوس (تغییر شکل ماده در پاسخ به میدان الکتریکی اعمال شده). در پاسخ به محرک های فیزیکی مربوطه، هر دو اثر می توانند به عنوان محرک برای بازسازی بافت های مختلف عمل کنند. در سال های اخیر، زیست مواد پیزوالکتریک گوناگونی از جمله پیزوسرامیک ها و پیزوبسپارها به عنوان کاندیدای امیدوارکننده ای برای کاربرد در مهندسی بافت و پزشکی بازساختگی ظاهر شده اند که در این بخش به معرفی این دسته از مواد پرداخته می شود.

۴-۱-۲-۲- پیزوسرامیک ها

سرب زیرکونات تیتانات (PZT) با ضریب پیزوالکتریک تا $200-350 \text{ pC/N}$ کاربرد گسترده ای در صنایع الکترونیک، دارد، ولی به دلیل سمیت نمی تواند در زیست پزشکی استفاده شود. سایر پیزوسرامیک های رایج شامل $d_{33} = 191 \text{ pC/N}$ (BaTiO₃، $d_{33} = 23 \text{ pC/N}$ ، LiNbO₃، لیتیم سدیم پتاسیم نیوبات $d_{33} = 98 \text{ pC/N}$ و $d_{33} = 160 \text{ pC/N}$ Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃) نیز به دلیل چقرمگی ضعیف و مقاومت در برابر اعوجاج کاربرد محدودی در مهندسی بازساختی دارند (Zhang et al., 2023b). این مواد معمولاً به عنوان مواد افزودنی یا تقویت کننده استفاده می شوند تا داربست را به لحاظ خواص پیزوالکتریک و مکانیکی تقویت کنند. در این میان، BaTiO₃ برای ترمیم قلب استفاده شده است، چون علاوه بر زیست سازگاری به بازسازی بهتر قلب نیز کمک می کند (Khalil et al., 2023).

۴-۱-۲-۳- پیزو بسپارها

اگرچه خواص پیزوالکتریک بسپارهای پیزوالکتریک به خوبی پیزوسرامیک ها نیستند، دارای انعطاف پذیری و زیست سازگاری بهتری هستند و می توانند به روش های گوناگون پردازش شود. ضرایب پیزوالکتریک این دسته از مواد را می توان با اصلاح روش ساخت و آماده سازی مانند ترکیب با نانو افزودنی ها، انجام دادن عملیات حرارتی و اعمال کشش یا قطبش در امتداد جهت کشش کنترل کرد (Ma et al., 2019). مطالعات نشان داده اند که بسپارهای پیزوالکتریک می توانند الزامات زیست مواد مهندسی بافت را از نظر زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری برآورده کنند (Marino et al., 2024; Najjari et al., 2022). بسپارهای پیزوالکتریک طبیعی شامل کیتوزان، کلاژن، کراتین، سلولز و بسپارهای پیزوالکتریک مصنوعی شامل پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و کوپلیمرهای

آن پلی ال-لاکتیک اسید (PLLA)، پلی هیدروکسی بوتیرات-کو-هیدروکسی والرات (PHBV) و پلی آمید هستند (Zaszczyńska et al., 2020). در این میان، PVDF و کوپلیمرهای آن یکی از زیست بسپارهای پیزوالکتریک هستند که بیشتر بررسی شده اند. این پلیمر از مونومر $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ تشکیل شده است، اما آرایش های مختلف اتم های هیدروژن و فلوئور به شکل گیری پنج فاز بلوری (α ، β ، γ ، δ) منجر می شود. فازهای β ، γ و δ دارای گشتاورهای دوقطبی دائمی هستند و مانند فازهای پیزوالکتریک رفتار می کنند (Jacob et al., 2018). افزایش درصد فاز بلوری β با تبدیل فاز α به فاز β از طریق کشش یا قطبش ممکن است (Liu et al., 2017). البته پلی وینیلیدین فلوراید تری فلورو اتیلن [P(VDF-TrFE)] در مقایسه با PVDF دارای خواص مطلوب تری از جمله بلورینگی بهتر، انعطاف پذیری بیشتر، خواص مکانیکی بهتر، ضریب پیزوالکتریک بالاتر (pC/N) (30) و همچنین پایداری خواص پیزوالکتریک در محیط های بیولوژیکی است که آن را برای کاربردهای مهندسی بافت جذاب تر می کند (Chorsi et al., 2019; Jacob et al., 2018). اگرچه این بسپار آب گریز تر از PVDF است، آب دوستی آن را می توان با اصلاح سطح بهبود بخشید (Wang et al., 2018). به هر روی، اگرچه بسپارهای پیزوالکتریک پردازش و انعطاف پذیری بهتری دارند، ضرایب پیزوالکتریک آن ها در مقایسه با پیزوسرامیک ها نسبتاً کمتر است. بنابراین، مواد کامپوزیتی پیزوالکتریک توسعه یافته اند تا مزایای پیزوسرامیک ها و بسپارهای پیزوالکتریک را ترکیب کنند، و در نتیجه چشم انداز کاربرد گسترده تری دارند. داربست های مهندسی بافت مبتنی بر پلیمرهای پیزوالکتریک باید ریخت شناسی و ساختار ECM بافت را تقلید کنند و دارای درصد فاز قطبی بالایی باشند که مسئول پیزوالکتریک بالا است (Li et al., 2019).

الکتروریسی، به عنوان رایج ترین روش مورد استفاده برای ساخت الیاف پیزوالکتریک، با اعمال کشش مکانیکی و میدان الکتریکی تشکیل فاز β قطبی را تسهیل می کند و به القای پیزوالکتریک در الیاف PVDF منجر می شود (Ribeiro et al., 2018). از طرف دیگر، به منظور بهبود خواص پیزوالکتریک ماتریس های بسپاری از نانو افزودنی هایی متنوعی مانند BaTiO₃ (Kabir et al., 2022)، نانوذرات فلزی اکسید روی (ZnO) (Deng et al., 2019; Fotouhi Ardakani et al., 2022)،

کوپلیمر آن دارای مزایای مطلوبی هستند، کاربردهای زیست پزشکی آن ها معمولاً به دلیل عدم تجزیه ی زیستی ذاتی و زیست سازگاری کم آن ها محدود است. برای این منظور، اخیراً برخی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر و زیست سازگار پیژوالکتریک به عنوان بستری برای تحریک الکتریکی بازسازی بافت یا به عنوان دستگاه های زیست الکترونیک قابل کاشت برای نظارت بر نیروهای فیزیولوژیکی مورد توجه قرار گرفته اند (Adadi et al., 2020). برای نمونه، در مطالعه ای نشان داده شد که الکتروریسی می تواند باعث القای پیژوالکتریک وابسته به قطر فیبر در نانوالیاف PLLA شود (Tai et al., 2021).

شایان ذکر است که جهت گیری الیاف پیژوالکتریک PLLA تأثیر قابل توجهی بر تمایز سلول های بنیادی می گذارد. فیبروئین ابریشم (SF) یکی دیگر از بسپارهای پیژوالکتریک با بلورینگی قابل تنظیم است که دارای پیژوالکتریک ذاتی است (Yucel et al., 2011). مطالعات نشان داده است که ادغام میدان الکتریکی بالا و تبخیر سریع حلال در طول فرایند الکتروریسی موجب هم ترازای بالای زنجیره های پلیمری و جهت گیری دوقطبی در داخل الیاف می شود و در نتیجه خواص پیژوالکتریک برجسته ای مشاهده می شود (Sencadas et al., 2019).

با توجه به آنچه بیان شد، بسپارهای پیژوالکتریک می توانند میدان الکتریکی داخلی تحت تغییر شکل ایجاد کنند، لذا کاربرد بالقوه ای برای تحریک الکتریکی درجا برای بازسازی قلب دارند. ویژگی های تبدیل الکترومکانیکی پلیمرهای پیژوالکتریک پتانسیل بالایی برای اندازه گیری نیروی انقباضی ایجاد شده توسط بافت های قلبی مهندسی شده برای سنجش بیولوژیکی در زمان واقعی دارد. اما باید در نظر داشت استفاده از اثر پیژوالکتریک مستلزم اعمال محرک های مکانیکی متناوب است که ممکن است چالش های خاص خود را داشته باشد. برای مثال، هنگامی که از امواج ماورای صوت به عنوان محرک استفاده می شود، این امواج ممکن است توسط بافت های بدن ضعیف شوند (Cafarelli et al., 2021)؛ بدان معنی که کارایی تحریک توسط امواج ماورای صوت برای بافت های عمیق داخل بدن محدود است. بنابراین، هنوز چالشی برای توسعه ی مواد الکترواکتیو که می توانند امکان ارسال میدان های الکتریکی را به نقاط عمیق تر فراهم کنند وجود دارد.

چهارچوب های آلی فلزی ۱ (MOFs) (Moghadam et al., 2020)، GO و CNT ها (Abbasipour et al., 2017) استفاده می شود. برای مثال، ادغام نانوکوره های اکسید روی در محلول PVDF می تواند میدان الکتریکی موضعی را در حین الکتروریسی افزایش دهد، که این کار به محتوای فاز β در نانوالیاف الکتروریسی شده منجر می شود و خروجی الکتریکی حاصل از آن ها، همان طور که انتظار می رفت، افزایش می یابد (Deng et al., 2019). در مطالعه ای، هیستریچ و همکاران (Hitscherich et al., 2016) قابلیت داربست های مبتنی بر PVDF-TrFE را در تمایز سلول های بنیادی به سلول های قلبی بررسی کردند. نتایج نشان داد سیگنال های الکتریکی ایجاد شده بر اثر نیروی مکانیکی ایجاد شده توسط تپش سلولی چسبندگی، بقا، کشیدگی سلولی و انقباض خود به خود سلول های قلبی را بهبود بخشید.

ادادی و همکاران (Adadi et al., 2020) عملکرد سنسوری الیاف الکتروریسی PVDF-TrFE و فعالیت بیولوژیکی آن را بررسی کردند. در این مطالعه نشان داده شد الیاف PVDF-TrFE با جهت گیری موازی، در مقایسه با الیاف با جهت گیری تصادفی، توانایی بیشتری برای پشتیبانی از انقباض و حفظ یکپارچگی CM ها به دلیل داشتن درصد فاز بلوری β بالاتر و خواص مکانیکی بهتر دارند. علاوه بر این، داربست های تولید شده PVDF-TrFE با موفقیت به عنوان سامانه ای برای تمایز iPSC ها به CM ها استفاده شده اند. پتانسیل کاربردی داربست های الکترواکتیو بر پایه ی PVDF و گرافن اکسید در مهندسی بافت قلب نیز توسط گروه های مختلف ارزیابی شد (Doustvandi et al., 2023; Meira et al., 2024).

در این مطالعات نشان داده شد که حضور نانوساختار گرافنی قابلیت بهبود خواص الکترواکتیویتی داربست PVDF و PVDF-TrFE را دارد. نتایج حاصل از ارزیابی بیولوژیکی نیز نشان داد که این نوع داربست ها قابلیت بهبود بیان نشانگرهای قلبی را دارند. داربست مهندسی شده ی نانولیفی PVDF پوشش داده شده با لایه ی گرافنی تحت میدان الکتریکی پالسی قادر به افزایش فنوتایپ قلبی سلول های H9c2 از طریق جفت شدگی محرک الکترومکانیکال بر اثر پدیده ی معکوس پیژوالکتریک است (Golafshan et al., 2024). اگرچه PVDF و

۴-۱-۲-۴- زیست مواد مگنتوالکتریک

این تنش مکانیکی از طریق ناحیه ی متصل به BaTiO_3 منتقل و به تولید سیگنال الکتریکی منجر می شود. در مطالعه ی دیگری، یک پچ قلبی نانولیفی، $\text{PVDF-CoFe}_2\text{O}_4$ ، با اثر هم افزایی مغناطیسی-الکتریکی را جینگ و همکاران توسعه دادند ([Jing et al., 2024](#)). نتایج نشان داد محرک مغناطیسی می تواند، از جنبه ی هم افزایی، اثری مثبت بر تکثیر سلول های H9c2 آسیب دیده ی استرس اکسیداتیو یا سلول های کاردیومیوسیت داشته باشد. همچنین، تحریک مغناطیسی-الکتریکی تنظیم بیوسنتز هورمون استروئید، افزایش آنزیم سدیم پتاسیم و افزایش Ca^{2+} داخل سلولی را بهبود می بخشد. بنابراین، نانوالیاف کامپوزیتی $\text{PVDF-CoFe}_2\text{O}_4$ به عنوان چسب مغناطیسی قابلیت درمان بالینی میوکارد آسیب دیده پس از انفارکتوس میوکارد را دارد. البته، موادی که از میدان های مغناطیسی برای تولید سیگنال های الکتریکی استفاده می کنند، معمولاً با محدودیت هایی در زیست سازگاری مواجه می شوند که این امر نیازمند توجه است. علاوه بر این، توان الکتریکی تولید شده اغلب محدود است و بازده تولید جریان از طریق میدان های مغناطیسی نسبتاً کم است و کارایی کلی را محدود می کند. در نتیجه، طراحی مواد برای تولید جریان با استفاده از میدان مغناطیسی به تولید الکتریکی پایدار و ثابت نیاز دارد.

۴-۱-۲-۵- نانومولد تریبوالکتریک

نانومولدهای تریبوالکتریک^۳ (TENG) یکی دیگر از انواع سامانه های برداشت انرژی با قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی هستند که برای اولین بار تیم وانگ^۴ در ۲۰۱۲ پیشنهاد کرد ([Fan et al., 2012](#)). یکی از مزایای مهم TENG ها توانایی آن ها در برداشت انرژی از حرکات بیومکانیکی انسان در زندگی روزمره مانند حرکت اندام، ضربان قلب و تنفس است ([Dong et al., 2017](#)). فناوری تولید سیگنال الکتریکی و برداشت انرژی این نوع نانومولدها بر دو اصل تریبوالکتریفیکاسیون و القای الکترواستاتیک استوار است و نقش مهمی در کاربردهای پزشکی از جمله کنترل رفتار سلولی و بازسازی بافت آسیب دیده دارد ([Zhou et al., 2023b](#)). سامانه ی نانومولدهای تریبوالکتریک از چهار بخش تشکیل شده اند: لایه ی تولیدکننده ی بار الکتریکی، لایه ی به دام انداختن بار الکتریکی، لایه ی جمع کننده ی بار

مگنتوالکتریک^۱ (ME) دسته ای دیگر از زیست مواد فعال الکتریکی هستند که می توانند میدان الکتریکی را به صورت غیرتهاجمی به سلول های قلبی اعمال کنند. مطالعات اخیر نشان داده است که تحریک از طریق میدان مغناطیسی باعث فعال شدن گیرنده های حساس متعدد در سطح سلول و همچنین مسیرهای سیگنالینگ مرتبط برای ارتقای فعالیت سلولی می شود ([Ferson et al., 2021](#)). برای مثال، راهبردی جدید برای ساخت پچ قلبی عملکردی با ترکیب آلزینات ماکرو متخلخل حاوی نانوذرات پاسخ دهنده ی مغناطیسی و استفاده از تحریک مغناطیسی خارجی ارائه شده است ([Sapir et al., 2014](#)). هم افزایی تحریک میدان مغناطیسی با ویژگی های نانوذرات محیط ایدئالی برای بهبود بلوغ عملکردی سلول های استخراج شده از بافت قلب نوزاد موش ایجاد می کند ([Sapir et al., 2014](#)). باین حال، پیچیدگی اعمال میدان های مغناطیسی و الکتریکی موضعی به تنهایی تأثیرات هم افزایی الکتریسته و مغناطیس را محدود می کند. بنابراین، توسعه ی مواد مغناطیسی و کنترل هم زمان سیگنال های مغناطیسی و الکتریکی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به راهبردی جایگزین تبدیل شده است. این راهبرد معمولاً از ترکیب نانوذرات مغناطیسی با پلیمرهای پیژوالکتریک به دست می آید که، با قرار گرفتن آن ها در میدان مغناطیسی، محرک های الکتریکی و مکانیکی را برای سلول های مجاور فراهم می کنند ([Kopyl et al., 2021](#)). این دسته از EABMs به عنوان ابزاری ارزشمند برای تقلید محرک های بیوفیزیکی موجود در بافت های فعال الکتریکی بدن در شرایط آزمایشگاهی ارائه شده است. برای نمونه، مطالعه و ارزیابی های زیستی نشان داده است که فیلم های هیبریدی $\text{PVDF(TrFE)/CoFe}_2\text{O}_4$ قابلیت بهبود تکثیر و تمایز سلول های میوبلاست C2C12 از طریق اعمال تحریک مکانیکی و / یا الکتریکی را دارند ([Ribeiro et al., 2020](#)). در مطالعه ی دیگری، فانگوی^۲ و همکاران ([Qi et al., 2022](#)) تأثیرات جفت مغناطیسی-الکتریکی را از طریق طراحی ساختار هسته-پوسته ای متشکل BaTiO_3 و CoFe_2O_4 بررسی کردند. نتایج نشان داد که با قرار گرفتن این سامانه در میدان مغناطیسی، به دلیل حرکت و چرخش حوزه های مغناطیسی، سامانه دچار تغییر شکل می شود.

1. Magnetoelectric Biomaterials

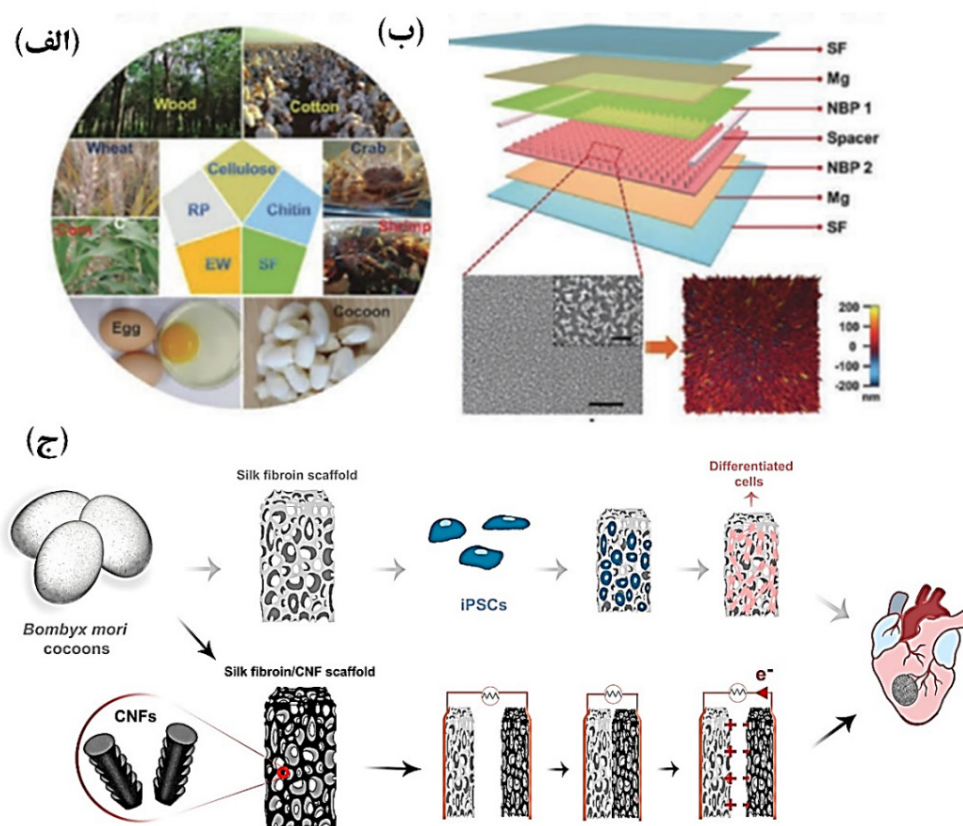
2. Fangwei

3. Triboelectric Nanogenerator

4 Wang

برنج (RP) و سفیده ی تخم مرغ (EW) توسعه داد (شکل ۴ الف و ب). این سامانه عملکرد تولید سیگنال الکتریکی بسیار خوبی را با حداکثر ولتاژ خروجی و جریان به ترتیب ۳۴ ولت و ۰/۳۲ میکروآمپر نشان داد. تجزیه پذیری زیستی این سامانه توسط لایه های کپسوله ی SF اصلاح شده کنترل می شود. در این مطالعه نشان داده شد که این سامانه قابلیت بهبود نیروی انقباضی CM ها را پس از تحریک الکتریکی دارد که رویکرد جدیدی برای درمان اختلالات قلبی به شمار می رود (Jiang et al., 2018). در مطالعه ی دیگری، داربست های متخلخل مبتنی بر SF برای بهبود تمایز کاردیومیوژنیک سلول های بنیادی پرتوان القایی (iPSCs) با برداشت انرژی از حرکت شبیه سازی شده ی قلبی در شرایط آزمایشگاهی طراحی شد (Tufan et al., 2023). شکل ۴ ج شماتیک این سامانه را نشان می دهد. شایان ذکر است که به کارگیری فناوری TENG ها در مهندسی بافت قلب، علاوه بر تحریک الکتریکی سلول ها برای افزایش تمایز و بلوغ قلبی، قابلیت نظارت در زمان واقعی و در محل بافت بازسازی با تشخیص سیگنال های الکتریکی را فراهم می کند.

الکتریکی و لایه ی ذخیره کننده ی بار الکتریکی (Macário et al., 2022). این نانومولدها در چهار حالت تماس-جدایش، لغزیدن نسبی، تک الکترود و آزاد طراحی و ساخته می شوند. پلیمرهایی مانند پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) و فلوئوردار اتیلن پروپیلن (FEP) به دلیل داشتن الکترون بالا اغلب به عنوان لایه ی منفی استفاده می شود و زیست موادی مانند نایلون، ابریشم و غیره به عنوان لایه ی مثبت استفاده می شوند (Macário et al., 2022). در سال های اخیر، مواد دوبعدی (2D) برای استفاده در نانوژنراتورهای تریبو الکتریک به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و تأثیرات کوانتومی با قابلیت ذخیره ی بار حاصل از القای الکترواستاتیک مورد توجه قرار گرفته اند (Zhou et al., 2023b). مواد دوبعدی متفاوتی مانند گرافن، مولیبدن دی سولفید، دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs)، Mxene و برخی هیبریدهای دوبعدی در ساخت TENG گزارش شده است (Zhou et al., 2023). برای نمونه، جیانگ و همکاران (Jiang et al., 2018) زیست تخریب پذیر را با استفاده از پلیمرهای طبیعی از جمله سلولز، کیتین، فیبروئین ابریشم، کاغذ



شکل ۴. الف) و ب) سامانه ی TENG مبتنی بر پلیمرهای طبیعی (Jiang et al., 2018) و ج) سامانه ی TENG مبتنی بر SF برای مهندسی بافت قلب (Tufan et al., 2023)

این پیشرفت می تواند به توسعه ی راهبردهای مؤثرتر درمانی برای بیماران مبتلا به نارسایی قلبی منجر شود. اگرچه این فناوری هنوز در مراحل ابتدایی خود است، در توسعه ی داربست های زیست فعال چندمنظوره نقش بسزایی دارد.

۵- نتیجه گیری و چشم انداز

اهمیت بلوغ سلول های قلبی در محیط برون تنی و آزمایشگاهی به منظور دستیابی به کاربردهای بالینی از جمله توسعه و غربالگری داروهای قلبی، مدل سازی بیماری های قلبی در محیط آزمایشگاهی، کشت سازه های مهندسی شده در محیط درون تنی و پیوند مناسب این سازه با بدن میزبان بدون عارضه ی آریتمی بر هیچ کس پوشیده نیست. بسیاری از محققان با الهام از فیزیولوژی محیط طبیعی بافت قلب در پی ایجاد ریز محیط مشابه با بافت قلب در محیط برون تنی برای سلول های بنیادی هستند تا بتوانند گام ارزشمندی برای درمان های موفقیت آمیز بالینی و افزایش امید به زندگی بیماران قلبی-عروقی بردارند. در سال های

اخیر، رویکردهای نوین مهندسی برای فراهم آوردن بستری مشابه با بافت قلب ایجاد شده است. در این میان، به کارگیری زیست مواد هوشمند، که قادر به تقلید و ایجاد محرک های بیوشیمیایی و بیوفیزیکی محیط طبیعی قلب است، در کانون توجه محققان قرار گرفته است. به کارگیری مواد الکترواکتیو از جمله مواد رسانا و مواد پاسخ گو به محرک های الکتریکی همراه با محرک های مکانیکی خارجی به دلیل فراهم آوردن محیط فعال مکانیکی و فعال الکتریکی به منظور انتقال و انتشار سیگنال های الکتریکی به سلول های قلبی و ایجاد اتصال الکترومکانیکی سلول-سلول می تواند انقلاب بزرگی در درمان بیماری های قلبی-عروقی ایجاد کند.

گام های اخیر در به کارگیری زیست مواد برای تحریک الکتریکی رویکردهای جدیدی را برای بهبود و بازسازی بافت به وجود آورده است. جدول ۱ خلاصه ای از خواص مواد الکترواکتیو و قابلیت آن در کاربرد مهندسی بافت قلب است.

جدول ۱. خلاصه ای از خواص و عملکرد مواد الکترواکتیو در مهندسی بافت قلب

خواص	زیست مواد رسانا			زیست مواد پیزوالکتریک		مگنتوالکتریک	تریبولکتریک
	بر پایه ی کربن	بر پایه ی فلز	بر پایه ی پلیمر	پیزو سرامیک	پیزو پلیمر		
خواص الکترواکتیو (هدایت الکتریکی و ضریب پیزوالکتریسته)	رسانایی الکتریکی نسبتاً بالا- $\sigma = 10^7 - 10^8$ S/m	رسانایی الکتریکی بسیار بالا	در محدوده ی نیمه رسانا $\sigma = 10^{-5} - 10^{-2}$ S/cm	با هیبرید کردن قابل دستکاری -20 pC/N ۲۰۰	با هیبرید کردن قابل دستکاری مربوط به پلیمر pC/N PVDF ۳۰	-	-
زیست سازگاری	زیست سازگار	زیست سازگار	زیست سازگار	زیست سازگار	زیست سازگار	زیست سازگار	زیست سازگار
مزیت های عملکرد سلولی	بهبود بیان نشانگرهای قلبی از جمله کانکسین ۴۳ بهبود شار کلسیمی مونتاژ و سازمان دهی مجدد سارکومر	بهبود بیان نشانگرهای قلبی از جمله کانکسین ۴۳ و تروپونین	بهبود بیان نشانگرهای قلبی از جمله کانکسین ۴۳ و تروپونین و آلفا آکتینین	ایجاد هم تراز و جهت گیری سلولی بیان نشانگرهای قلبی شامل فاکتورهای رونویسی قلبی، ساختاری پروتئین ها، پروتئین های اتصال شکاف و تنظیم یون پروتئین های کانالی	بهبود بلوغ عملکردی سلول های قلبی ایجاد جهت گیری سلول های در راستای میدان اعمالی	بهبود نیروی انقباضی سلول قلبی بهبود تمایز کاردیومیوژنیک سلول بنیادی	
قابلیت ایجاد تمایز قلبی سلول های بنیادی	بله	بله	بله	بله	بله	بله	بله

استفاده از مواد پاسخ گو به محرک است که داروها را در پاسخ به سیگنال های فیزیولوژیکی خاص آزاد می کند. مهندسی بافت و پزشکی بازساختی حوزه ی دیگری است که در آن زیست مواد هوشمند پتانسیل قابل توجهی ارائه می دهند. آن ها می توانند برای ترویج بازسازی و ترمیم بافت استفاده شوند و امکانات جدیدی برای درمان آسیب ها و بیماری ها ارائه دهند که شامل توسعه ی داربست ها و ماتریس هایی است که از رشد سلولی و تشکیل بافت حمایت می کنند.

۶- سپاسگزاری

بدین وسیله از مرکز نوآوری سلول های بنیادی و پزشکی بازساختی دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد به دلیل فراهم آوردن بستر مناسب برای انجام دادن این مطالعه تقدیر و تشکر می کنیم.

مراجع

1. Abbasipour, M., Khajavi, R., Yousefi, A. A., Yazdanshenas, M. E., & Razaghian, F. (2017). The piezoelectric response of electrospun PVDF nanofibers with graphene oxide, graphene, and halloysite nanofillers: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(21), 15942-15952. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7491-4>
 2. Abdelhalim, M. A. K. (2011). Exposure to gold nanoparticles produces cardiac tissue damage that depends on the size and duration of exposure. *Lipids in health and disease*, 10, 1-9. <https://doi.org/10.1186/1476-511X-10-205>
 3. Abedi, A., Bakhshandeh, B., Babaie, A., Mohammadnejad, J., Vahdat, S., Mombeiny, R., Moosavi, S. R., Amini, J., & Tayebi, L. (2021). Concurrent application of conductive biopolymeric chitosan/polyvinyl alcohol/MWCNTs nanofibers, intracellular signaling manipulating molecules and electrical stimulation for more effective cardiac tissue engineering. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123842. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123842>
 4. Adadi, N., Yadid, M., Gal, I., Asulin, M., Feiner, R., Edri, R., & Dvir, T. (2020). Electrospun Fibrous PVDF-TrFe Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering, Differentiation, and Maturation. *Advanced Materials Technologies*, 5(3). <https://doi.org/10.1002/admt.201900820>
 5. Akiyama, H., Ito, A., Sato, M., Kawabe, Y., & Kamihiro, M. (2010). Construction of cardiac tissue rings using a magnetic tissue fabrication technique. *International Journal of molecular sciences*, 11(8), 2910-2920. <https://doi.org/10.3390/ijms11082910>
 6. Alarcon, E. I., Udekwu, K. I., Noel, C. W., Gagnon, L. B. P., Taylor, P. K., Vulesevic, B., Simpson, M. J., Gkotszis, S., Islam, M. M., & Lee, C. J. (2015). Safety and efficacy of composite collagen-silver nanoparticle hydrogels as tissue engineering scaffolds. *Nanoscale*, 7(44), 18789-18798. <https://doi.org/10.1039/C5NR03826J>
- چشم انداز آینده ادغام زیست مواد هوشمند با حسگرها را برای نظارت بر پاسخ های فیزیولوژیکی بلادرنگ امکان تحریک الکتریکی تطبیقی و شخصی سازی شده را فراهم می کند. زیست مواد هوشمند این پتانسیل را دارند که انقلابی در زمینه ی زیست پزشکی ایجاد کنند و امکانات جدیدی برای پزشکی شخصی سازی شده، تحویل دارو، مهندسی بافت، دستگاه های پوشیدنی و تصویربرداری و تشخیص ارائه دهند. پزشکی شخصی حوزه ای است که در آن زیست مواد هوشمند پتانسیل قابل توجهی ارائه می دهند. با تطبیق مواد با نیازهای خاص یک فرد، می توان به پزشکی شخصی دست یافت و درمان های مؤثرتر و هدفمندتری را ممکن ساخت. همچنین، با توسعه ی مداوم علم مواد، فناوری میکرو/نانو و نانومواد الکترواکتیو جدید، امکان تحقق درمان های نوآورانه ی مبتنی بر تحریک الکتریکی افزایش قابل توجهی یافته است. برای مثال، ظهور فناوری های جدید مانند نانومولدها، محدودیت های فناوری های سنتی را شکسته است. نکته ی قابل توجه، به منظور اثربخشی مطلوب درمانی، تنظیم دقیق پارامترهای تحریک الکتریکی مانند شدت میدان، فرکانس و مدت زمان اعمال، بهینه سازی عوامل زیست فعال و توسعه ی غیرتهاجمی، دستگاه های تحریک الکتریکی قابل کاشت با قابلیت کنترل و نظارت دقیق در شرایط آزمایشگاهی و بالینی ضروری است. شایان ذکر است با توجه به پیشرفت های به وجود آمده، عملکرد زیست مواد پاسخ گو به محرک های بیوفیزیکی در تولید سیگنال های الکتریکی در بافت طبیعی هنوز مبهم است و پاسخ گویی متفاوت سلول های گوناگون به میدان های الکتریکی طراحی سیستم های مناسب برای بافت های پیچیده را دشوار می سازد. علاوه براین، استفاده از نانومواد مانند نانولوله های کربنی (CNTs) در مهندسی بافت قلب با چالش هایی مانند سمیت و تجمع نانوذرات در بافت ها همراه است. بنابراین، استفاده از این مواد پیشرفته در شرایط آزمایشگاهی و بالینی می تواند چالش برانگیز باشد که این امر نیازمند ارزیابی دقیق زیست سازگاری و عملکردهای خاص از طریق مدل های حیوانی مرتبط است. تحویل پیشرفته ی دارو حوزه ی دیگری است که در آن زیست مواد هوشمند می توانند تأثیر قابل توجهی داشته باشند. با فعال کردن دارورسانی هدفمند و کنترل شده، زیست مواد هوشمند می توانند عوارض جانبی را کاهش دهند و نتایج درمان را بهبود بخشند. این کار شامل

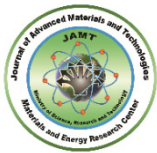
7. Allen, K., Bandl, A., Pachter, N., & Hookway, T. (2024). Short-term Electrical Stimulation Impacts Cardiac Cell Structure and Function. *bioRxiv*, 2024-05. <https://doi.org/10.1101/2024.05.19.594880>
8. Allison, S., Ahumada, M., Andronic, C., McNeill, B., Variola, F., Griffith, M., Ruel, M., Hamel, V., Liang, W., & Suuronen, E. J. (2017). Electroconductive nanoengineered biomimetic hybrid fibers for cardiac tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(13), 2402-2406. <https://doi.org/10.1039/C7TB00405B>
9. Asaro, G. A., Solazzo, M., Suku, M., Spurling, D., Genoud, K., Gonzalez, J. G., Brien, F. J. O., Nicolosi, V., & Monaghan, M. G. (2023). MXene functionalized collagen biomaterials for cardiac tissue engineering driving iPSC-derived cardiomyocyte maturation. *npj 2D Materials and Applications*, 7(1), 44. <https://doi.org/10.1038/s41699-023-00409-w>
10. Baei, P., Jalili-Firoozinezhad, S., Rajabi-Zeleti, S., Tafazzoli-Shadpour, M., Baharvand, H., & Aghdami, N. (2016). Electrically conductive gold nanoparticle-chitosan thermosensitive hydrogels for cardiac tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 63, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.056>
11. Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2013). Electrical stimulation: a novel tool for tissue engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 19(1), 48-57. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2012.0183>
12. Barras, F., Aussel, L., & Ezraty, B. (2018). Silver and antibiotic, new facts to an old story. *Antibiotics*, 7(3), 79. <https://doi.org/10.3390/antibiotics7030079>
13. Baruscotti, M., Barbuti, A., & Bucchi, A. (2010). The cardiac pacemaker current. *Journal of Molecular and Cellular Cardiology*, 48(1), 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.yjmcc.2009.06.019>
14. Basara, G., Saeidi-Javash, M., Ren, X., Bahcecioglu, G., Wyatt, B. C., Anasori, B., Zhang, Y., & Zorlutuna, P. (2022). Electrically conductive 3D printed Ti3C2Tx MXene-PEG composite constructs for cardiac tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 139, 179-189. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.12.033>
15. Benjamin, E. J., Muntner, P., Alonso, A., Bittencourt, M. S., Callaway, C. W., Carson, A. P., Chamberlain, A. M., Chang, A. R., Cheng, S., & Das, S. R. (2019). Heart disease and stroke statistics—2019 update: a report from the American Heart Association. *Circulation*, 139(10), e56-e528. <https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000659>
16. Bertuoli, P. T., Ordone, J., Armelin, E., Perez-Amodio, S., Baldissera, A. F., Ferreira, C. A., Puiggali, J., Engel, E., Del Valle, L. J., & Aleman, C. (2019). Electrospun Conducting and Biocompatible Uniaxial and Core-Shell Fibers Having Poly(lactic acid), Poly(ethylene glycol), and Polyaniline for Cardiac Tissue Engineering. *ACS Omega*, 4(2), 3660-3672. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03411>
17. Buzsaki, G., & Draguhn, A. (2004). Neuronal oscillations in cortical networks. *science*, 304(5679), 1926-1929. <https://doi.org/10.1126/science.1099745>
18. Cafarelli, A., Marino, A., Vannozzi, L., Puigmartí-Luis, J., Pané, S., Ciofani, G., & Ricotti, L. (2021). Piezoelectric nanomaterials activated by ultrasound: the pathway from discovery to future clinical adoption. *ACS nano*, 15(7), 11066-11086. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03087>
19. Cahill, T. J., Choudhury, R. P., & Riley, P. R. (2017). Heart regeneration and repair after myocardial infarction: translational opportunities for novel therapeutics. *Nature reviews Drug discovery*, 16(10), 699-717. <https://doi.org/10.1038/nrd.2017.106>
20. Chahal, A. A., & Somers, V. K. (2016). Ion Channel Remodeling—A Potential Mechanism Linking Sleep Apnea and Sudden Cardiac Death. *Journal of the American Heart Association*, 5(8), e004195. <https://doi.org/doi:10.1161/JAHA.116.004195>
21. Chithrani, B. D., Ghazani, A. A., & Chan, W. C. (2006). Determining the size and shape dependence of gold nanoparticle uptake into mammalian cells. *Nano letters*, 6(4), 662-668. <https://doi.org/10.1021/nl052396o>
22. Chorsi, M. T., Curry, E. J., Chorsi, H. T., Das, R., Baroody, J., Purohit, P. K., Ilies, H., & Nguyen, T. D. (2019). Piezoelectric biomaterials for sensors and actuators. *Advanced Materials*, 31(1), 1802084. <https://doi.org/10.1002/adma.201802084>
23. Cui, H., Liu, Y., Cheng, Y., Zhang, Z., Zhang, P., Chen, X., & Wei, Y. (2014). In vitro study of electroactive tetraaniline-containing thermosensitive hydrogels for cardiac tissue engineering. *Biomacromolecules*, 15(4), 1115-1123. <https://doi.org/10.1021/bm4018963>
24. da Silva, L. P., Kundu, S. C., Reis, R. L., & Corrello, V. M. (2020). Electric phenomenon: A disregarded tool in tissue engineering and regenerative medicine. *Trends in biotechnology*, 38(1), 24-49. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.07.002>
25. Del Valle, L., Aradilla, D., Oliver, R., Sepulcre, F., Gamez, A., Armelin, E., Alemán, C., & Estrany, F. (2007). Cellular adhesion and proliferation on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): benefits in the electroactivity of the conducting polymer. *European Polymer Journal*, 43(6), 2342-2349. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.050>
26. Deng, W., Yang, T., Jin, L., Yan, C., Huang, H., Chu, X., Wang, Z., Xiong, D., Tian, G., & Gao, Y. (2019). Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures. *Nano Energy*, 55, 516-525. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.049>
27. Diedkova, K., Pogrebnjak, A. D., Kyrilenko, S., Smyrnova, K., Buranich, V. V., Horodek, P., Zukowski, P., Koltunowicz, T. N., Galaszkiwicz, P., Makashina, K., Bondariev, V., Sahul, M., Čaplovičová, M., Husak, Y., Simka, W., Korniienko, V., Stolarczyk, A., Blacha-Grzechnik, A., Balitskyi, V., Zahorodna, V., Baginskiy, I., Rieksina, U., Gogotsi, O., Gogotsi, Y., & Pogorielov, M. (2023). Polycaprolactone–MXene Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(11), 14033-14047. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22780>
28. Dong, C., Fu, Y., Zang, W., He, H., Xing, L., & Xue, X. (2017). Self-powering/self-cleaning electronic-skin basing on PVDF/TiO2 nanofibers for actively detecting body motion and degrading organic pollutants. *Applied Surface Science*, 416, 424-431. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.188>
29. Doustvandi, B., Imani, R., & Yousefzadeh, M. (2023). Study of Electrospun PVDF/GO Nanofibers as a Conductive Piezoelectric Heart Patch for Potential Support of Myocardial Regeneration. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1), 2300243. <https://doi.org/10.1002/mame.202300243>
30. Dozois, M. D., Bahlmann, L. C., Zilberman, Y., & Tang, X. (2017). Carbon nanomaterial-enhanced scaffolds for the creation of cardiac tissue constructs: A new frontier in cardiac tissue engineering. *Carbon*, 120, 338-349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.050>
31. Ebad, M., & Vahidi, B. (2022). In silico analysis of stem cells mechanical stimulations for mechnoregulation toward cardiomyocytes. *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 35(10.5829). <https://doi.org/10.5829/ije.2022.35.11b.18>

32. Esmaeili, H., Patino-Guerrero, A., Hasany, M., Ansari, M. O., Memic, A., Dolatshahi-Pirouz, A., & Nikkhah, M. (2022). Electroconductive biomaterials for cardiac tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 139, 118-140. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.08.031>
33. Esmaeili, H., Patino-Guerrero, A., Nelson, R. A., Jr., Karamanova, N., T. M. F., Zhu, W., Perreault, F., Migrino, R. Q., & Nikkhah, M. (2024). Engineered Gold and Silica Nanoparticle-Incorporated Hydrogel Scaffolds for Human Stem Cell-Derived Cardiac Tissue Engineering. *ACS Biomater Sci Eng*, 10(4), 2351-2366. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c01256>
34. Fan, F. R., Tian, Z. Q., & Lin Wang, Z. (2012). Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 1(2), 328-334. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.01.004>
35. Ferson, N. D., Uhl, A. M., & Andrew, J. S. (2021). Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68(2), 229-241. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.3020283>
36. Fotouhi Ardakani, F., Mohammadi, M., & Mashayekhan, S. (2022). ZnO-incorporated polyvinylidene fluoride/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite scaffold with controlled release of dexamethasone for bone tissue engineering. *Applied Physics A*, 128(8), 654. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05762-z>
37. Ganji, Y., Li, Q., Quabius, E. S., Böttner, M., Selhuber-Unkel, C., & Kasra, M. (2016). Cardiomyocyte behavior on biodegradable polyurethane/gold nanocomposite scaffolds under electrical stimulation. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.074>
38. Ghovvati, M., Kharaziha, M., Ardehali, R., & Annabi, N. (2022). Recent advances in designing electroconductive biomaterials for cardiac tissue engineering. *Advanced healthcare materials*, 11(13), 2200055. <https://doi.org/10.1002/adhm.202200055>
39. Gil-Castell, O., Ontoria-Oviedo, I., Badia, J., Amaro-Prellezo, E., Sepúlveda, P., & Ribes-Greus, A. (2022). Conductive polycaprolactone/gelatin/polyaniline nanofibres as functional scaffolds for cardiac tissue regeneration. *Reactive and Functional Polymers*, 170, 105064. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105064>
40. Golafshan, E., Nikukar, H., Mashayekhan, S., Shokrgozar, M. A., & Simchi, A. (2024). PVDF-Modified Graphene Nanosheets as a Piezoelectric and Electroconductive Bilayer Platform for Cardiac Cell Stimulation. *ACS Applied Nano Materials*, 7(18), 21778-21790. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c03749>
41. Guo, B., & Ma, P. X. (2018). Conducting polymers for tissue engineering. *Biomacromolecules*, 19(6), 1764-1782. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00276>
42. Hendrickson, T., Mancino, C., Whitney, L., Tsao, C., Rahimi, M., & Taraballi, F. (2021). Mimicking cardiac tissue complexity through physical cues: A review on cardiac tissue engineering approaches. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 33, 102367. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2021.102367>
43. Hitscherich, P., Wu, S., Gordan, R., Xie, L. H., Arinzeh, T., & Lee, E. J. (2016). The effect of PVDF-TrFE scaffolds on stem cell derived cardiovascular cells. *Biotechnology Bioengineering*, 113(7), 1577-1585. <https://doi.org/10.1002/bit.25918>
44. Hitscherich, P., Aphale, A., Gordan, R., Whitaker, R., Singh, P., Xie, L. H., Patra, P., & Lee, E. J. (2018). Electroactive graphene composite scaffolds for cardiac tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106(11), 2923-2933. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36481>
45. Hosoyama, K., Ahumada, M., McTiernan, C. D., Davis, D. R., Variola, F., Ruel, M., Liang, W., Suuronen, E. J., & Alarcon, E. I. (2018). Nanoengineered electroconductive collagen-based cardiac patch for infarcted myocardium repair. *ACS applied materials & interfaces*, 10(51), 44668-44677. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18844>
46. Izadifar, M., Chapman, D., Babyn, P., Chen, X., & Kelly, M. E. (2018). UV-assisted 3D bioprinting of nanoreinforced hybrid cardiac patch for myocardial tissue engineering. *Tissue Engineering Part C: Methods*, 24(2), 74-88. <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2017.0346>
47. Jacob, J., More, N., Kalia, K., & Kapusetti, G. (2018). Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering. *Inflammation and regeneration*, 38(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s41232-018-0059-8>
48. Jiang, W., Li, H., Liu, Z., Li, Z., Tian, J., Shi, B., Zou, Y., Ouyang, H., Zhao, C., Zhao, L., Sun, R., Zheng, H., Fan, Y., Wang, Z. L., & Li, Z. (2018). Fully Bioabsorbable Natural-Materials-Based Triboelectric Nanogenerators. *Advance Materials*, 30(32), e1801895. <https://doi.org/10.1002/adma.201801895>
49. Jiang, L., Chen, D., Wang, Z., Zhang, Z., Xia, Y., Xue, H., & Liu, Y. (2019). Preparation of an electrically conductive graphene oxide/chitosan scaffold for cardiac tissue engineering. *Applied biochemistry and biotechnology*, 188(4), 952-964. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-02967-6>
50. Jing, T., Tao, X., Li, T., Li, Z., Zhang, H., Huang, G., Jin, Z., Xu, J., Xie, C., & Qu, S. (2024). Magnetostriction enhanced self-powered nanofiber sheet as cardiac patch with magnetoelectric synergistic effect on actuating Na⁺-ATPase. *Chemical Engineering Journal*, 490, 151791. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151791>
51. Kabir, H., Kamali Dehghan, H., Mashayekhan, S., Bagherzadeh, R., & Sorayani Bafqi, M. S. (2022). Hybrid fibrous (PVDF-BaTiO₃)/PA-11 piezoelectric patch as an energy harvester for pacemakers. *Journal of Industrial Textiles*, 51(3_suppl), 4698S-4719S. <https://doi.org/10.1177/15280837211057575>
52. Kai, D., Prabhakaran, M. P., Jin, G., & Ramakrishna, S. (2011). Polypyrrole-contained electrospun conductive nanofibrous membranes for cardiac tissue engineering. *Journal of biomedical materials research Part A*, 99(3), 376-385. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33200>
53. Kayser, L. V., & Lipomi, D. J. (2019). Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Advance Materials*, 31(10), e1806133. <https://doi.org/10.1002/adma.201806133>
54. Kazemi, M., Chogan, F., Rezaian, A. H., Mehdi Nawaz Eghmad, R. A., & Ahmadi Tafti, S. (2022). Injectable Thermosensitive Hydrogel (Chitosan/Gelatin/ β -Glycerol Phosphate) Reinforced with Polyaniline/Carboxylated Carbon Nanotube/Gelatin Containing Stem Cells for Cardiac Tissue Engineering. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 11(2), 71-87. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2023.311513.1199>
55. Khalil, A. K., Fouad, H., Abdal-hay, A., Abd El-salam, N. M., & Abdelrazek Khalil, K. (2023). Fabrication and Characterization of Piezoelectric PEO/SF/BaTiO₃ Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Journal of Composites Science*, 7(5), 200. <https://doi.org/10.3390/jcs7050200>
56. Kharaziha, M., Shin, S. R., Nikkhah, M., Topkaya, S. N., Masoumi, N., Annabi, N., Dokmeci, M. R., & Khademhosseini, A. (2014). Tough and flexible CNT-polymeric hybrid scaffolds for engineering cardiac constructs. *Biomaterials*, 35(26), 7346-7354. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.05.014>

57. Kinloch, I. A., Suhr, J., Lou, J., Young, R. J., & Ajayan, P. M. (2018). Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science*, 362(6414), 547-553. <https://doi.org/10.1126/science.aat7439>
58. Koohkhezri, M., Lotfi, R., Zandi, N., Emami, Z., Tamjid, E., & Simchi, A. (2024). Drug-Eluting and Antibacterial Core-Shell Polycaprolactone/Pectin Nanofibers Containing Ti3C2Tx MXene and Medical Herbs for Wound Dressings. *ACS Applied Bio Materials*, 7(11), 7244-7255. <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c00880>
59. Kopyl, S., Surmenev, R., Surmeneva, M., Fetisov, Y., & Kholkin, A. (2021). Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine— a review. *Materials Today Bio*, 12, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2021.100149>
60. Kota, A. K., Cipriano, B. H., Duesterberg, M. K., Gershon, A. L., Powell, D., Raghavan, S. R., & Bruck, H. A. (2007). Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromolecules*, 40(20), 7400-7406. <https://doi.org/10.1021/ma0711792>
61. Lalegül-Ülker, Ö., Elçin, A. E., & Elçin, Y. M. (2018). Intrinsically conductive polymer nanocomposites for cellular applications. *Cutting-edge enabling technologies for regenerative medicine*, 135-153. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0950-2_8
62. Lee, J., Manoharan, V., Cheung, L., Lee, S., Cha, B.-H., Newman, P., Farzad, R., Mehrotra, S., Zhang, K., & Khan, F. (2019). Nanoparticle-based hybrid scaffolds for deciphering the role of multimodal cues in cardiac tissue engineering. *ACS nano*, 13(11), 12525-12539. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03050>
63. Li, Y., Li, X., Zhao, R., Wang, C., Qiu, F., Sun, B., Ji, H., Qiu, J., & Wang, C. (2017). Enhanced adhesion and proliferation of human umbilical vein endothelial cells on conductive PANI-PCL fiber scaffold by electrical stimulation. *Materials Science and Engineering: C*, 72, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.052>
64. Li, Y., Liao, C., & Tjong, S. C. (2019). Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous scaffolds with piezoelectric characteristics for bone and neural tissue engineering. *Nanomaterials*, 9(7), 952. <https://doi.org/10.3390/nano9070952>
65. Liaw, N. Y., & Zimmermann, W. H. (2016). Mechanical stimulation in the engineering of heart muscle. *Adv Drug Deliv Rev*, 96, 156-160. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.09.001>
66. Liu, Z., Davis, C., Cai, W., He, L., Chen, X., & Dai, H. (2008). Circulation and long-term fate of functionalized, biocompatible single-walled carbon nanotubes in mice probed by Raman spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(5), 1410-1415. <https://doi.org/10.1073/pnas.0707654105>
67. Liu, X., Ma, J., Wu, X., Lin, L., & Wang, X. (2017). Polymeric Nanofibers with Ultrahigh Piezoelectricity via Self-Oriented of Nanocrystals. *ACS Nano*, 11(2), 1901-1910. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07961>
68. Liu, Z., Wan, X., Wang, Z. L., & Li, L. (2021). Electroactive biomaterials and systems for cell fate determination and tissue regeneration: design and applications. *Advanced Materials*, 33(32), 2007429. <https://doi.org/10.1002/adma.202007429>
69. Lotfi, R., Zandi, N., Pourjavadi, A., Christiansen, J. d. C., Gurevich, L., Mehrali, M., Dolatshahi-Pirouz, A., Pennisi, C. P., Tamjid, E., & Simchi, A. (2023). Engineering photo-cross-linkable MXene-based hydrogels: durable conductive biomaterials for electroactive tissues and interfaces. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 10(2), 800-813. <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.3c01394>
70. Ma, B., Liu, F., Li, Z., Duan, J., Kong, Y., Hao, M., Ge, S., Jiang, H., & Liu, H. (2019). Piezoelectric nylon-11 nanoparticles with ultrasound assistance for high-efficiency promotion of stem cell osteogenic differentiation. *Journal of materials chemistry B*, 7(11), 1847-1854. <https://doi.org/10.1039/C8TB03321H>
71. Macário, D., Domingos, I., Carvalho, N., Pinho, P., & Alves, H. (2022). Harvesting circuits for triboelectric nanogenerators for wearable applications. *iScience*, 25(4), 103977. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103977>
72. Maiti, D., Tong, X., Mou, X., & Yang, K. (2019). Carbon-based nanomaterials for biomedical applications: a recent study. *Frontiers in pharmacology*, 9, 430833. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01401>
73. Marino, A., Barger, A., & Ciofani, G. (2024). Piezoelectric nanomaterials: latest applications in biomedicine and challenges in clinical translation. *Nanomedicine*(0). <https://doi.org/10.2217/nmm-2024-0080>
74. Martinelli, V., Cellot, G., Toma, F. M., Long, C. S., Caldwell, J. H., Zentilin, L., Giacca, M., Turco, A., Prato, M., & Ballerini, L. (2012). Carbon nanotubes promote growth and spontaneous electrical activity in cultured cardiac myocytes. *Nano letters*, 12(4), 1831-1838. <https://doi.org/10.1021/nl204064s>
75. Mehrotra, S., Dey, S., Sachdeva, K., Mohanty, S., & Mandal, B. B. (2023). Recent advances in tailoring stimuli-responsive hybrid scaffolds for cardiac tissue engineering and allied applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 11(43), 10297-10331. <https://doi.org/10.1039/D3TB00450C>
76. Meira, R. M., Ribeiro, S., Irastorza, I., Silvan, U., Lanceros-Mendez, S., & Ribeiro, C. (2024). Electroactive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/graphene composites for cardiac tissue engineering applications. *J Colloid Interface Sci*, 663, 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.02.139>
77. Mody, V. V., Siwale, R., Singh, A., & Mody, H. R. (2010). Introduction to metallic nanoparticles. *Journal of Pharmacy and bioallied sciences*, 2(4), 282-289. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.72127>
78. Moghadam, B. H., Hasanzadeh, M., & Simchi, A. (2020). Self-Powered Wearable Piezoelectric Sensors Based on Polymer Nanofiber-Metal-Organic Framework Nanoparticle Composites for Arterial Pulse Monitoring. *ACS Applied Nano Materials*, 3(9), 8742-8752. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01551>
79. Mombini, S., Mohammadnejad, J., Bakhshandeh, B., Narmani, A., Nourmohammadi, J., Vahdat, S., & Zirak, S. (2019). Chitosan-PVA-CNT nanofibers as electrically conductive scaffolds for cardiovascular tissue engineering. *International journal of biological macromolecules*, 140, 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.046>
80. Mota, M. L., Carrillo, A., Verdugo, A. J., Olivas, A., Guerrero, J. M., De la Cruz, E. C., & Noriega Ramirez, N. (2019). Synthesis and novel purification process of PANI and PANI/AgNPs composite. *Molecules*, 24(8), 1621. <https://doi.org/10.3390/molecules24081621>
81. Mousavi, A., Mashayekhan, S., Baheiraei, N., & Pourjavadi, A. (2021). Biohybrid oxidized alginate/myocardial extracellular matrix injectable hydrogels with improved electromechanical properties for cardiac tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 692-708. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.097>
82. Najjari, A., Mehdiavaz Aghdam, R., Ebrahimi, S. S., Suresh K. S., Krishnan, S., Shanthi, C., & Ramalingam, M. (2022). Smart piezoelectric biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: A review. *Biomedical Engineering/ Biomedizinische Technik*, 67(2), 71-88. <https://doi.org/10.1515/bmt-2021-0265>
83. Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., & Seifalian, A. M. (2018). Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications. *Chemical reviews*, 118(14), 6766-6843. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00275>
84. Ning, C., Zhou, Z., Tan, G., Zhu, Y., & Mao, C. (2018). Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives. *Progress in polymer science*, 81, 144-162. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.001>

85. Norahan, M. H., Amroon, M., Ghahremanzadeh, R., Mahmoodi, M., & Baheiraei, N. (2019a). Electroactive graphene oxide-incorporated collagen assisting vascularization for cardiac tissue engineering. *J Biomed Mater Res A*, 107(1), 204-219. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36555>
86. Norahan, M. H., Pourmokhtari, M., Saeb, M. R., Bakhshi, B., Soufi Zomorrod, M., & Baheiraei, N. (2019b). Electroactive cardiac patch containing reduced graphene oxide with potential antibacterial properties. *Materials Science and Engineering: C*, 104, 109921. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109921>
87. Ovcharenko, E. A., Seifalian, A., Rezvova, M. A., Klyshnikov, K. Y., Glushkova, T. V., Akenteva, T. N., Antonova, L. V., Velikanova, E. A., Chernonosova, V. S., & Shevelev, G. Y. (2020). A new nanocomposite copolymer based on functionalised graphene oxide for development of heart valves. *Scientific Reports*, 10(1), 5271. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62122-8>
88. Padala, S. K., Cabrera, J. A., & Ellenbogen, K. A. (2021). Anatomy of the cardiac conduction system. *Pacing and Clinical Electrophysiology*, 44(1), 15-25. <https://doi.org/10.1111/pace.14107>
89. Parchehbaf-Kashani, M., Sepantafar, M., Talkhabi, M., Sayahpour, F. A., Baharvand, H., Pahlavan, S., & Rajabi, S. (2020). Design and characterization of an electroconductive scaffold for cardiomyocytes based biomedical assays. *Materials Science and Engineering: C*, 109, 110603. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110603>
90. Pilato, S., Moffa, S., Siani, G., Diomedede, F., Trubiani, O., Pizzicannella, J., Capista, D., Passacantando, M., Samori, P., & Fontana, A. (2023). 3D Graphene Oxide-Polyethylenimine Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *ACS Appl Mater Interfaces*, 15(11), 14077-14088. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c00216>
91. Qazi, T. H., Rai, R., & Boccaccini, A. R. (2014a). Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. *Biomaterials*, 35(33), 9068-9086. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.07.020>
92. Qazi, T. H., Rai, R., Dippold, D., Roether, J. E., Schubert, D. W., Rosellini, E., Barbani, N., & Boccaccini, A. R. (2014b). Development and characterization of novel electrically conductive PANI-PGS composites for cardiac tissue engineering applications. *Acta biomaterialia*, 10(6), 2434-2445. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.023>
93. Qi, F., Gao, X., Shuai, Y., Peng, S., Deng, Y., Yang, S., Yang, Y., & Shuai, C. (2022). Magnetic-driven wireless electrical stimulation in a scaffold. *Composites Part B: Engineering*, 237, 109864. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109864>
94. Radisic, M., Park, H., Shing, H., Consi, T., Schoen, F. J., Langer, R., Freed, L. E., & Vunjak-Novakovic, G. (2004). Functional assembly of engineered myocardium by electrical stimulation of cardiac myocytes cultured on scaffolds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(52), 18129-18134. <https://doi.org/10.1073/pnas.0407817101>
95. Ribeiro, C., Costa, C. M., Correia, D. M., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Martins, P., Goncalves, R., Cardoso, V. F., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications. *Nat Protoc*, 13(4), 681-704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>
96. Ribeiro, S., Ribeiro, C., Carvalho, E. O., Tubio, C. R., Castro, N., Pereira, N., Correia, V., Gomes, A. C., & Lanceros-Méndez, S. (2020). Magnetically activated electroactive microenvironments for skeletal muscle tissue regeneration. *ACS Applied Bio Materials*, 3(7), 4239-4252. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00315>
97. Roacho-Perez, J. A., Santoyo-Suarez, M. G., Quiroz-Reyes, A. G., Garza-Treviño, E. N., Islas, J. F., & Haider, K. H. (2024). Current Developments of Electroconductive Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. In K. H. Haider (Ed.), *Handbook of Stem Cell Applications* (pp. 911-938). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-99-7119-0_55
98. Roberts-Thomson, K. C., Kistler, P. M., Sanders, P., Morton, J. B., Haqqani, H. M., Stevenson, I., Vohra, J. K., Sparks, P. B., & Kalman, J. M. (2009). Fractionated atrial electrograms during sinus rhythm: relationship to age, voltage, and conduction velocity. *Heart rhythm*, 6(5), 587-591. <https://doi.org/10.1016/j.hrthm.2009.02.023>
99. Roshanbinfar, K., Vogt, L., Greber, B., Diecke, S., Boccaccini, A. R., Scheibel, T., & Engel, F. B. (2018). Electroconductive biohybrid hydrogel for enhanced maturation and beating properties of engineered cardiac tissues. *Advanced Functional Materials*, 28(42), 1803951. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803951>
100. Roshanbinfar, K., Vogt, L., Ruther, F., Roether, J. A., Boccaccini, A. R., & Engel, F. B. (2020). Nanofibrous composite with tailorable electrical and mechanical properties for cardiac tissue engineering. *Advanced Functional Materials*, 30(7), 1908612. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908612>
101. Sapir, Y., Polyak, B., & Cohen, S. (2014). Cardiac tissue engineering in magnetically actuated scaffolds. *Nanotechnology*, 25(1), 014009. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/1/014009>
102. Satin, J., Kehat, I., Caspi, O., Huber, I., Arbel, G., Itzhaki, I., Magyar, J., Schroder, E. A., Perlman, I., & Gepstein, L. (2004). Mechanism of spontaneous excitability in human embryonic stem cell derived cardiomyocytes. *The Journal of physiology*, 559(2), 479-496. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2004.068213>
103. Scuderi, G. J., & Butcher, J. (2017). Naturally Engineered Maturation of Cardiomyocytes. *Front Cell Dev Biol*, 5, 50. <https://doi.org/10.3389/fcell.2017.00050>
104. Sencadas, V., Garvey, C., Mudie, S., Kirkensgaard, J. J., Gouadec, G., & Hauser, S. (2019). Electroactive properties of electrospun silk fibroin for energy harvesting applications. *Nano Energy*, 66, 104106. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104106>
105. Shevach, M., Fleischer, S., Shapira, A., & Dvir, T. (2014). Gold nanoparticle-decellularized matrix hybrids for cardiac tissue engineering. *Nano letters*, 14(10), 5792-5796. <https://doi.org/10.1021/nl502673m>
106. Shin, S. R., Jung, S. M., Zalabany, M., Kim, K., Zorlutuna, P., Kim, S. b., Nikkhah, M., Khabiry, M., Azize, M., & Kong, J. (2013). Carbon-nanotube-embedded hydrogel sheets for engineering cardiac constructs and bioactuators. *ACS nano*, 7(3), 2369-2380. <https://doi.org/10.1021/nn305559j>
107. Shin, S. R., Zihlmann, C., Akbari, M., Assawes, P., Cheung, L., Zhang, K., Manoharan, V., Zhang, Y. S., Yükksekaya, M., & Wan, K. t. (2016). Reduced graphene oxide-gelMA hybrid hydrogels as scaffolds for cardiac tissue engineering. *Small*, 12(27), 3677-3689. <https://doi.org/10.1002/smll.201600178>
108. Sirivisoot, S., Pareta, R., & Harrison, B. S. (2014). Protocol and cell responses in three-dimensional conductive collagen gel scaffolds with conductive polymer nanofibres for tissue regeneration. *Interface focus*, 4(1), 20130050. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2013.0050>
109. Song, C., Zhang, X., Wang, L., Wen, F., Xu, K., Xiong, W., Li, C., Li, B., Wang, Q., Xing, M. M. Q., & Qiu, X. (2019). An Injectable Conductive Three-Dimensional Elastic Network by Tangled Surgical-Suture Spring for Heart Repair. *ACS Nano*, 13(12), 14122-14137. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06761>

110. Spearman, B. S., Hodge, A. J., Porter, J. L., Hardy, J. G., Davis, Z. D., Xu, T., Zhang, X., Schmidt, C. E., Hamilton, M. C., & Lipke, E. A. (2015). Conductive interpenetrating networks of polypyrrole and polycaprolactone encourage electrophysiological development of cardiac cells. *Acta biomaterialia*, 28, 109-120. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.09.025>
111. Srinivasan, S. Y., Cler, M., Zapata-Arteaga, O., Dorling, B., Campoy-Quiles, M., Martinez, E., Engel, E., Perez-Amodio, S., & Laromaine, A. (2023). Conductive Bacterial Nanocellulose-Polypyrrole Patches Promote Cardiomyocyte Differentiation. *ACS Applied Bio Materials*, 6(7), 2860-2874. <https://doi.org/10.1021/acsabm.3c00303>
112. Suh, T. C., Twiddy, J., Mahmood, N., Ali, K. M., Lubna, M. M., Bradford, P. D., Daniele, M. A., & Gluck, J. M. (2022). Electrospun Carbon Nanotube-Based Scaffolds Exhibit High Conductivity and Cytocompatibility for Tissue Engineering Applications. *ACS Omega*, 7(23), 20006-20019. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01807>
113. Tai, Y., Yang, S., Yu, S., Banerjee, A., Myung, N. V., & Nam, J. (2021). Modulation of piezoelectric properties in electrospun PLLA nanofibers for application-specific self-powered stem cell culture platforms. *Nano Energy*, 89, 106444. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106444>
114. Talebi, A., Labbaf, S., & Karimzadeh, F. (2019). A conductive film of chitosan-polycaprolactone-polypyrrole with potential in heart patch application. *Polymer Testing*, 75, 254-261. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.02.029>
115. Tohidi, H., Maleki-Jirsaraei, N., Simchi, A., Mohandes, F., Emami, Z., Fassina, L., Naro, F., Conti, B., & Barbagallo, F. (2022). An Electroconductive, Thermosensitive, and Injectable Chitosan/Pluronic/Gold-Decorated Cellulose Nanofiber Hydrogel as an Efficient Carrier for Regeneration of Cardiac Tissue. *Materials (Basel)*, 15(15). <https://doi.org/10.3390/ma15155122>
116. Tohidi, H., Maleki, N., & Simchi, A. (2024). Conductive, injectable, and self-healing collagen-hyaluronic acid hydrogels loaded with bacterial cellulose and gold nanoparticles for heart tissue engineering. *International Journal Biology Macromolecule*, 280(Pt 2), 135749. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135749>
117. Tonelli, F. M., Santos, A. K., Gomes, K. N., Lorencon, E., Guatimosim, S., Ladeira, L. O., & Resende, R. R. (2012). Carbon nanotube interaction with extracellular matrix proteins producing scaffolds for tissue engineering. *International Journal Nanomedicine*, 7, 4511-4529. <https://doi.org/10.2147/IJN.S33612>
118. Tsien, R., & Carpenter, D. (1978). Ionic mechanisms of pacemaker activity in cardiac Purkinje fibers. *Federation Proceedings (Vol. 37, No. 8, pp. 2127-2131)*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/350631/>
119. Tsui, J. H., Ostrovsky-Snyder, N. A., Yama, D. M., Donohue, J. D., Choi, J. S., Chavanachat, R., Larson, J. D., Murphy, A. R., & Kim, D.-H. (2018). Conductive silk-polypyrrole composite scaffolds with bioinspired nanotopographic cues for cardiac tissue engineering. *Journal of materials chemistry B*, 6(44), 7185-7196. <https://doi.org/10.1039/C8TB01116H>
120. Tufan, Y., Öztatlı, H., Doganay, D., Buyuksungur, A., Cicek, M. O., Döş, I. p. T. c. e., Berberoglu, C., Unalan, H. E., Garipcan, B., & Ercan, B. (2023). Multifunctional Silk Fibroin/Carbon Nanofiber Scaffolds for In Vitro Cardiomyogenic Differentiation of Induced Pluripotent Stem Cells and Energy Harvesting from Simulated Cardiac Motion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(36), 42271-42283. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c08601>
121. Wang, A., Liu, Z., Hu, M., Wang, C., Zhang, X., Shi, B., Fan, Y., Cui, Y., Li, Z., & Ren, K. (2018). Piezoelectric nanofibrous scaffolds as in vivo energy harvesters for modifying fibroblast alignment and proliferation in wound healing. *Nano Energy*, 43, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.023>
122. Yamada, M., Tanemura, K., Okada, S., Iwanami, A., Nakamura, M., Mizuno, H., Ozawa, M., Ohyama-Goto, R., Kitamura, N., & Kawano, M. (2007). Electrical stimulation modulates fate determination of differentiating embryonic stem cells. *Stem cells*, 25(3), 562-570. <https://doi.org/10.1634/stemcells.2006-0011>
123. You, J.-O., Rafat, M., Ye, G. J., & Auguste, D. T. (2011). Nanoengineering the heart: conductive scaffolds enhance connexin 43 expression. *Nano letters*, 11(9), 3643-3648. <https://doi.org/10.1021/nl201514a>
124. Yucel, T., Cebce, P., & Kaplan, D. L. (2011). Structural origins of silk piezoelectricity. *Advanced functional materials*, 21(4), 779-785. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002077>
125. Zanzanjadeh Ezazi, N., Ajdary, R., Correia, A., Mäkilä, E., Salonen, J., Kemell, M., Hirvonen, J., Rojas, O. J., Ruskoaho, H. J., & Santos, H. I. A. (2020). Fabrication and characterization of drug-loaded conductive poly (glycerol sebacate)/nanoparticle-based composite patch for myocardial infarction applications. *ACS applied materials & interfaces*, 12(6), 6899-6909. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21066>
126. Zaszczynska, A., Sajkiewicz, P., & Grady, A. (2020). Piezoelectric Scaffolds as Smart Materials for Neural Tissue Engineering. *Polymers (Basel)*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/polym12010161>
127. Zhang, X., Wang, T., Zhang, Z., Liu, H., Li, L., Wang, A., Ouyang, J., Xie, T., Zhang, L., Xue, J., & Tao, W. (2023b). Electrical stimulation system based on electroactive biomaterials for bone tissue engineering. *Materials Today*, 68, 177-203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.06.011>
128. Zhao, G., Qing, H., Huang, G., Genin, G. M., Lu, T. J., Luo, Z., Xu, F., & Zhang, X. (2018). Reduced graphene oxide functionalized nanofibrous silk fibroin matrices for engineering excitable tissues. *NPG Asia Materials*, 10(10), 982-994. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0092-8>
129. Zhao, G., Bao, X., Huang, G., Xu, F., & Zhang, X. (2019). Differential Effects of Directional Cyclic Stretching on the Functionalities of Engineered Cardiac Tissues. *ACS Applied Bio Materials*, 2(8), 3508-3519. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00414>
130. Zhou, X., Li, G., Wu, D., Liang, H., Zhang, W., Zeng, L., Zhu, Q., Lai, P., Wen, Z., & Yang, C. (2023a). Recent advances of cellular stimulation with triboelectric nanogenerators. *Exploration*, <https://doi.org/10.1002/EXP.20220090>
131. Zhou, Y., Zhang, J. H., Li, S., Qiu, H., Shi, Y., & Pan, L. (2023b). Triboelectric Nanogenerators Based on 2D Materials: From Materials and Devices to Applications. *Micromachines*, 14(5), 1043. <https://doi.org/10.3390/mi14051043>
132. Zhu, J., Peng, H., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J. L., Khabashesku, V. N., Imam, A. M., Lozano, K., & Barrera, E. V. (2004). Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 14(7), 643-648. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305162>
133. Zhu, K., Shin, S. R., van Kempen, T., Li, Y. C., Ponraj, V., Nasajpour, A., Mandla, S., Hu, N., Liu, X., & Leijten, J. (2017). Gold nanocomposite bioink for printing 3D cardiac constructs. *Advanced Functional Materials*, 27(12), 1605352. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605352>



Fabrication of TiO₂/CoFe₂O₄ Nanocomposite for Water Purification and Removal of Methyl Orange Organic Dye

Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi^{1*}, Saeid Jabbarzare²

¹ Professor, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

*Corresponding Author's Email: hassanzadeh@iau.ac.ir (Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi)

Paper History:

Received: 2025-03-02

Revised: 2025-04-27

Accepted: 2025-08-26

Keywords:

Nanocomposite,
TiO₂,
CoFe₂O₄,
Methyl Orange

Abstract Contaminated water is considered one of the major problems facing societies in recent years, leading to the increasing need for new purification systems, which has consequently become a leading area of research among scientists. Photocatalysts and Advanced Oxidation Processes (AOPs) are recognized as effective techniques for water purification and pollutant removal. These methods are particularly applicable in reducing both organic and inorganic contaminants in wastewater. The development of new technologies and nanostructures can enhance the efficiency of these processes and make them more suitable for broader use in water treatment. In the present study, a TiO₂/CoFe₂O₄ nanocomposite was synthesized using the sol-gel method. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) were employed to analyze the synthesized composite. The photocatalytic activity of the produced composite was studied through the degradation of methyl orange. The X-ray diffraction analysis indicated that titania was in the anatase phase while cobalt ferrite exhibited a cubic spinel structure. The average particle size of the nanoparticles was approximately 100 nm. The synthesized composite demonstrated effective degradation performance without the addition of oxidants. The photocatalytic degradation of titania increased followed by the addition of cobalt ferrite. The band gap energy of the samples decreased from 2.3 eV to 2.91 eV following the inclusion of CoFe₂O₄. The kinetic rate constants for the degradation of methyl orange for pure titania and composite samples were 0.0082 and 0.0143, respectively. Scavenger tests were conducted to investigate the photocatalytic degradation mechanism, which showed that superoxide and hydroxyl radicals were the most active species in the photocatalytic degradation process.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510098.1322>

URL: https://www.jamt.ir/article_229110.html

1. INTRODUCTION

One of the most critical current topics in industrial wastewater treatment is identifying the most effective method to convert industrial wastewater pollutants into less harmful forms. Industrial wastewater contains various types of pollutants that must be removed from water streams. This can be achieved through physical, chemical, biological, or combined processes. Discharging untreated wastewater undoubtedly impacts the environment, particularly limited water resources. Any contamination in one source ultimately affects others. Pollution of groundwater by pathogens, inorganic, as well as organic pollutants, is one of the most significant challenges facing humanity. Given the long lifespan and high pollutant release potential of factories, their removal remains one of the most challenging problems confronting human societies ([Morin-Crini et al., 2022](#)).

Titanium dioxide is a light-sensitive semiconductor that can be used as a photocatalyst to decompose organic compounds and toxic pollutants in wastewater and air. UV radiation on TiO₂ leads to the formation of valence band holes and conduction band electrons, creating an oxidative and reductive environment where toxic materials and organic pollutants are decomposed into

simple, non-toxic molecules such as carbon dioxide and water, which do not require additional disposal or recycling. However, this material is only activated by high-energy UV radiation, which significantly limits its practical application. Research has therefore focused on integrating TiO₂ with other materials to control electron-hole recombination and enhance limited solar light absorption. In addition, smaller and nano-sized particles are preferred to enhance the photocatalytic activity of this semiconductor, as a higher surface area improves photocatalytic activity ([Peiris et al. 2021](#)). However, this poses some problems in separating the catalyst from treated water. Fixing the semiconductor using supports results in a significant reduction in surface area. To benefit from the high surface area of nano-sized TiO₂ photocatalyst particles and achieve effective catalyst recovery, use of titanium dioxide composite with magnetic nano-powders can be considered as an alternative option. Among various magnetic materials, cobalt ferrite nanoparticles were selected as the catalyst in this study. These magnetic particles possess strong anisotropy, high coercivity, and good magnetism along with chemical stability ([Heydaryan & Almasi Kashi, 2023](#)). Therefore, the objective of this research is to synthesize a titanium dioxide-cobalt ferrite

Please cite this article as: Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. & Jabbarzare, S. (2025). Fabrication of TiO₂/CoFe₂O₄ nanocomposite for water purification and removal of methyl orange organic dye. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 2, 26-36. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510098.1322>.



nanocomposite to enhance the catalytic activity of the composite. The synthesized composite was characterized through different methods, and its capability for methyl orange degradation was then evaluated.

2. MATERIALS AND METHODS

The raw materials for synthesizing cobalt ferrite powder included cobalt nitrate, iron nitrate salts, and citric acid. Nickel ferrite nanoparticles were synthesized via a self-combustion sol-gel method. Initially, cobalt nitrate, iron nitrate salts, and citric acid were separately dissolved in distilled water. After complete dissolution, the solution was stirred continuously for one hour. The mixture was then heated under stirring to 80°C until the water completely evaporated, forming a thick gel. The resulting brown gel was heated at 250°C to initiate the combustion reaction.

The burnt powders were mechanically ground in a mortar to remove agglomerates and subsequently calcined at 800°C for one hour to obtain cobalt ferrite spinel structures. Mesoporous titanium dioxide particles were synthesized using the sol-gel method, with titanium tetra-isopropoxide (TTIP) as the titanium precursor and P123 as a surfactant. Specifically, 0.9 g of P123 was dissolved in 60 mL of absolute ethanol under stirring. TTIP was then added dropwise to the resulting clear solution and stirred for three hours to achieve uniform dispersion. Subsequently, 36 mL of distilled water was gradually added to the mixture and aged for 24 hours to form a gel. Meanwhile, ammonia solution was added to adjust the pH to 10. The resulting gel was repeatedly washed with distilled water and dried under vacuum at 80°C for five hours. It was then calcined at 200°C and 450°C for two and three hours, respectively, to produce mesoporous TiO₂ powder. Mesoporous TiO₂-CoFe₂O₄ composites were prepared by adding CoFe₂O₄, obtained from the self-combustion sol-gel process, into the TiO₂ gel under stirring. The gel

underwent thermal treatment similar to that of pure TiO₂ to produce the composite material.

X-ray diffraction analysis was used to examine the phases of the obtained composite. For this purpose, a Philips X'Pert model device was employed. The morphology of the powder and the surface of the composite components was investigated using a MIRA3 TESCAN scanning electron microscope (SEM). For imaging, the components and powder were coated with gold and then placed inside the SEM chamber. Absorption measurements were conducted using a spectrophotometer (T70 UV/VIS Spectrometer, PG Instruments Ltd), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was performed using an Avantes-Avaspec-2048 spectrophotometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The produced composite was analyzed using X-ray diffraction (XRD) after the calcination process to investigate its phases, and the results are presented in Figure 1. The diffraction peaks at angles of 25.35°, 36.88°, 37.78°, 38.50°, 48.08°, 53.92°, 55.12°, 68.59°, 70.36°, and 75.09° correspond to the crystal planes (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (116), (220), and (215), respectively. They indicate the formation of titanium dioxide with an anatase structure (Liu & Fu, 2020). In this structure, anatase has a tetragonal crystal system where titanium atoms are located at the corners and center of the unit cell along the c-axis, while oxygen atoms are arranged in an octahedral configuration, resulting in a distorted structure. This unique arrangement enhances the photocatalytic activity of anatase. Moreover, peaks at angles of 18.28°, 30.08°, 35.4°, 37.05°, 43.05°, 56.9°, 62.41°, 70.50°, and 78.7° correspond to the crystal planes (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440), (620), and (444), respectively, indicating the formation of CoFe₂O₄ with a cubic spinel structure and an inverse spinel configuration.

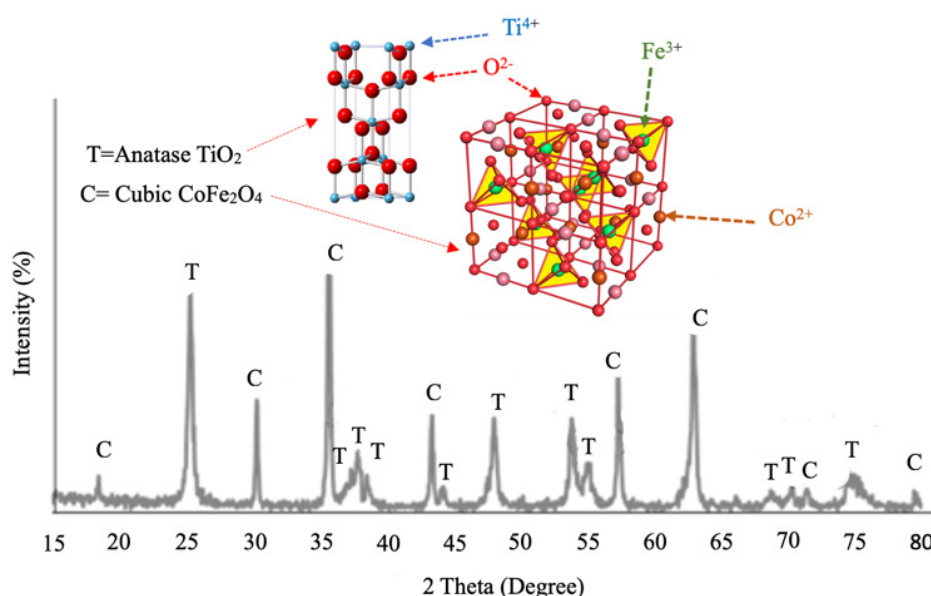


Figure 1. X-ray diffraction pattern of calcined composite.

The photocatalytic efficiency of the samples over time was investigated. The results showed that, as time passes, methyl orange is degraded; however, the degradation is more pronounced in the composite sample compared to pure titanium dioxide. The higher photocatalytic activity of the composite sample can be attributed to the interaction between the two semiconductors which reduces electron-hole recombination. In other words, when light is applied to the photocatalytic system, electrons are transferred from the valence band to the conduction band, creating a hole in the valence band. The generated electron-hole pairs participate in reactions with water, producing free radicals. The generated free radicals attack the organic dye adsorbed on the surface of the photocatalyst, decomposing it into harmless species like water and carbon dioxide.

4. CONCLUSION

In the present study, a titanium dioxide-cobalt ferrite photocatalyst was synthesized using the sol-gel method. The resulting material was examined in terms of its phase and crystallite size. The synthesized nanoparticles were approximately spherical in shape, with an average particle size of about 100 nanometers. The bandgap energy of titanium dioxide decreased with the addition of cobalt ferrite. The photocatalytic activity results indicated that compositing titanium dioxide with cobalt ferrite enhances the degradation of methyl orange. Further investigations revealed that superoxide and hydroxyl radicals are the primary active species responsible for the photocatalytic activity of this composite system.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Islamic Azad University of Najafabad for its support in conducting this research.

REFERENCES

1. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., et al. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311-2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
2. Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738-769. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000465>
3. Heydaryan, K., & Almasi Kashi, M. (2023). Characterization and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized under Gas Atmosphere: Effect of Ferrofluid Concentration on Hyperthermia Properties. *Advanced Ceramics Progress*, 9(2), 45-52. <https://doi.org/10.30501/acp.2023.402618.1126>
4. Liu, X., & Fu, J. (2020). Electronic and elastic properties of the tetragonal anatase TiO₂ structure from first principle calculation. *Optik*, 206, 164342. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164342>



مقاله‌ی کامل پژوهشی

ساخت نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ برای تصفیه‌ی آب و حذف رنگ آلی متیل اورانژسیدعلی حسن‌زاده تبریزی^{۱*}، سعید جبار زارع^۲^۱استاد، گروه مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران^۲استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۱۲/۱۲

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۰۷

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۶/۰۴

کلیدواژه‌ها:

نانوکامپوزیت،

 TiO_2 , CoFe_2O_4 ,

متیل اورانژ

چکیده

آب‌های آلوده و بحران‌های محیط زیستی مربوط به آن یکی از معضلات بزرگ جوامع در سال‌های اخیر است و در نتیجه به سیستم‌های تصفیه‌ی جدیدی یکی از زمینه‌های تحقیقاتی پیشرو در بین محققان نیاز است. فوتوکاتالیست‌ها و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به عنوان تکنیک‌های مؤثر در تصفیه‌ی آب و حذف آلاینده‌ها شناخته می‌شوند. این روش‌ها به‌ویژه در کاهش آلاینده‌های آلی و معدنی در پس‌آب‌ها کاربرد دارند. توسعه‌ی فناوری‌های جدید و نانوساختارها می‌تواند به افزایش کارایی این فرایندها کمک کند و آن‌ها را برای استفاده‌ی گسترده‌تر در تصفیه‌ی آب مناسب‌تر سازد. در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش سل-ژل ساخته شد. پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی انعکاسی ماوراءبنفش-مرئی (UV-vis DRS) برای شناسایی کامپوزیت تولیدی استفاده شدند. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت تولیدی با استفاده از تخریب رنگ آلی متیل اورانژ مطالعه شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که تیتانیا در فاز آاناتاز و فریت کبالت با ساختار اسپینل مکعبی تشکیل شده است. اندازه‌ی متوسط دانه‌ها حدود ۱۰۰ نانومتر بود. محصولات تولیدی بدون استفاده از اکسیدان‌ها عملکرد تخریب مناسبی را نشان دادند. تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌ی تیتانیا پس از کامپوزیتی شدن افزایش یافت. شکاف انرژی پس از کامپوزیت شدن از ۳/۲ الکترون ولت به ۲/۹۱ الکترون ولت کاهش یافت. ثابت سرعت سینتیک به‌دست‌آمده در تخریب متیل اورانژ برای نمونه‌ی تیتانیای خالص و نمونه‌ی کامپوزیتی به ترتیب برابر ۰/۰۰۸۲ و ۰/۰۱۴۳ به دست آمد. آزمایش‌های اسکونج‌گذاری برای بررسی سازوکار تخریب فوتوکاتالیستی انجام شد که نشان داد رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل به ترتیب فعال‌ترین گونه‌ها در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی هستند.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510098.1322>URL: https://www.jamt.ir/article_229110.html

۱-مقدمه

در یک منبع در نهایت منابع دیگر را تحت تأثیر قرار خواهد داد. آلودگی منابع آب زیرزمینی توسط موجودات بیماری‌زا، آلاینده‌های معدنی و آلی یکی از مهم‌ترین مسائل برای انسان خواهد بود. با توجه به طول عمر و پتانسیل بالای آزادسازی این آلودگی‌ها توسط کارخانه‌ها، حذف آن‌ها یکی از چالش‌برانگیزترین مشکلات جوامع بشری است (Pournajaf & Hassanzadeh-Tabrizi, 2018; Morin-Crini et al., 2022; Kumar et al., 2022). روش‌های شیمیایی و فیزیکی شامل انعقاد، جذب سطحی، جذب، رسوب و جداسازی غشایی همگی دچار

یکی از مهم‌ترین بحث‌های کنونی در زمینه‌ی تصفیه‌ی فاضلاب صنعتی یافتن مؤثرترین روش برای تبدیل آلاینده‌های فاضلاب صنعتی به گونه‌های کمتر مضر است. فاضلاب‌های صنعتی منابع مختلفی از گونه‌های آلاینده هستند که باید از جریان آب حذف شوند. این کار از طریق یکی از روش‌های فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی یا فرایندهای ترکیبی انجام می‌شود. تخلیه‌ی این فاضلاب‌های تصفیه‌نشده بدون شک در محیط زیست ما و به‌ویژه منابع آب محدود تأثیر خواهد گذاشت. هرگونه آلودگی

عهده‌دار مکاتبات: سیدعلی حسن‌زاده تبریزی

نشانی: گروه مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

پیام‌نگار: hassanzadeh@iaua.ac.ir

نانویی TiO_2 و همچنین بازیابی مؤثر کاتالیست، استفاده از تیتانیای کامپوزیت شده با پودرهای مغناطیسی نانویی می تواند گزینه ای جایگزین در نظر گرفته شود ([Khasawneh & Palaniandy, 2021](#); [Mao et al., 2024](#)).

در میان انواع مواد ذرات مغناطیسی، در این تحقیق، نانوذرات فریت کبالت به عنوان کاتالیست انتخاب شد. این ذرات مغناطیسی دارای ناهمسانگردی قوی، وادارندگی بالا و مغناطیس خوب به همراه پایداری شیمیایی هستند ([Heydaryan & Almasi Kashi, 2023](#)). بنابراین، هدف از این تحقیق ایجاد یک نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم-کبالت فریت کبالت است تا بتوان فعالیت کاتالیستی کامپوزیت را افزایش داد. ترکیب ساخته شده توسط روش های مختلف مشخصه یابی شد و سپس توانمندی آن برای تخریب رنگ متیل اورانژ ارزیابی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و روش ساخت نمونه ها

مواد اولیه برای ساخت پودر فریت کبالت شامل نمک های نیترات کبالت و نیترات آهن و همچنین اسید سیتریک استفاده شد. واکنشگرهای شیمیایی برای سنتز TiO_2 مزوپور شامل تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید، پلورنیک ۱۲۳ (Pluronic P123)، اتانول و آمونیاک بودند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. متیل اورانژ به عنوان رنگ آزو استفاده شد. همچنین، بی کربنات پتاسیم (Potassium bicarbonate, PB)، اسید اسکوربیک (Ascorbic acid, PP)، پتاسیم پرسولفات (Potassium persulfate, AO)، آمونیوم (Ammonium oxalate, AS)، تهیه شدند تا گونه های واکنش دهنده، که مسئول تخریب نوری هستند، بیشتر بررسی شوند. نانوذرات نیکل فریت از طریق مسیر سل-ژل خود احتراقی سنتز شدند. ابتدا، نمک های نیترات کبالت و نیترات آهن و اسید سیتریک جداگانه در آب دوبار تقطیر شده حل شدند. پس از حل شدن کامل مواد اولیه، محلول به مدت یک ساعت به طور مداوم هم زده شد. سپس، pH محلول با افزودن تدریجی محلول آمونیاک روی ۷ تنظیم شد. مخلوط تحت هم زدن تا دمای ۸۰ درجه ی سلسیوس گرم شد تا آب کاملاً حذف شود و ژل غلیظی به دست آید. ژل قهوه ای در دمای ۲۵۰ درجه ی سلسیوس نگه داشته شد تا واکنش احتراق آغاز شود. پودرهای سوخته ی مکانیکی در هاون آسیاب شدند تا توده های تجمع یافته حذف شوند و در دمای ۸۰۰ درجه ی

مشکلاتی از قبیل تشکیل زباله های جامد هستند که به فرایند دفع یا بازیافت اضافی نیاز دارند. از سوی دیگر، آلودگی های غیرقابل تجزیه ی زیستی فرایندهای تجزیه ی بیولوژیکی را محدود می کنند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر رادیکال های آزاد، تابش UV، فوتوکاتالیستی، ازوناسیون، اکسیداسیون فنتون، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون کاتالیزوری و غیره در حذف آلاینده ها از فاضلاب بسیار کارآمدتر هستند. در این تکنیک ها، رادیکال هایی تشکیل می شوند که در اکسیداسیون آلودگی های آلی در آب آلوده بسیار فعال هستند. از میان همه، تکنیک فوتوکاتالیسی به دلیل کارایی بالا، هزینه ی کم و پایداری کاتالیست ها در برابر منابع مختلف خوردگی مورد توجه ویژه قرار دارد ([Kordbacheh & Heidari, 2023](#); [Hairom et al., 2021](#)).

دی اکسید تیتانیم نیمه رسانایی حساس به نور است که می تواند به عنوان فوتوکاتالیست ها برای تجزیه ی ترکیبات آلی و آلودگی های سمی در فاضلاب و هوا استفاده شود. همچنین، خواص ضدباکتری برای این ماده گزارش شده است ([Abbasi et al., 2022](#)). تابش UV بر TiO_2 به تشکیل حفره های نوار ظرفیت و الکترون های نوار رسانایی منجر می شود که محیط اکسیدی و احیایی ایجاد می کند که در آن مواد سمی و آلودگی های آلی به مولکول های ساده مانند دی اکسید کربن و آب، که سمی نیستند و حتی به مراحل دفع یا بازیافت اضافی نیاز ندارند، تجزیه می شوند ([Peiris et al. 2021](#)). با وجود این، این ماده تنها توسط تابش پراورژی UV تحریک می شود که این موضوع به طور قابل توجهی کاربرد عملی آن را محدود می کند. تلاش های تحقیقاتی بر روی ادغام TiO_2 با مواد دیگر برای کنترل بازترکیبی الکترون-حفره و افزایش جذب نوری محدود تحت نور خورشید انجام شده است. علاوه بر این، برای افزایش بیشتر فعالیت فوتوکاتالیستی این نیمه هادی، ذرات کوچک و نانویی ترجیح داده می شوند؛ زیرا با افزایش سطح ویژه فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود می یابد ([Purabgola et al., 2022](#)).

اما این مسئله باعث مشکلات جداسازی در بازیابی کاتالیست از آب تصفیه شده می شود. ثابت کردن نیمه هادی با استفاده از پشتیبان ها به کاهش شدید سطح ویژه منجر می شود. برای بهره مندی از سطح ویژه ی بالای ذرات فوتوکاتالیست

سلسیوس به مدت یک ساعت کلسینه شدند تا ساختارهای اسپینل فریت کبالت به دست آید. ذرات دی‌اکسید تیتانیم مزوپور با استفاده از روش سل-ژل و تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم به عنوان پیش‌ماده‌ی تیتانیم و P123 به عنوان سورفکتانت سنتز شدند. به‌طور دقیق، ۰/۹ گرم P123 در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق تحت هم زدن حل شد. تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید قطره‌قطره به محلول شفاف حاصل اضافه شد و به مدت ۳ ساعت هم زده شد تا پراکندگی یکنواخت حاصل شود. سپس، ۳۶ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر به تدریج به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت برای تشکیل ژل عملیات پیرسازی انجام شد. در همین حال، محلول آمونیاک به ژل اضافه شد تا pH به مقدار ۱۰ برسد. ژل حاصل به‌طور مکرر با آب دوبار تقطیر شسته شد و در خلأ در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۵ ساعت خشک شد و سپس در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس و ۴۵۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲ و ۳ ساعت به ترتیب کلسینه شد تا پودر دی‌اکسید تیتانیم مزوپور به دست آید. کامپوزیت‌های TiO_2 مزوپور و CoFe_2O_4 با اضافه کردن CoFe_2O_4 به دست‌آمده توسط فرایند سل-ژل خود احتراقی به ژل TiO_2 تحت هم زدن تهیه شدند. سپس، این ژل مانند مراحل ساخت TiO_2 خالص عملیات حرارتی شد و کامپوزیت با ۶۰ درصد وزنی تیتانیا و ۴۰ درصد وزنی فریت کبالت به دست آمد.

۲-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

از آنالیز پراش پرتو ایکس برای بررسی فازی کامپوزیت به دست‌آمده استفاده شد. برای این منظور، از دستگاه مدل فیلیپس X-pert استفاده شد. ریخت‌شناسی پودر و سطح قطعات کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 TESCAN بررسی شد. به منظور نمونه‌سازی برای تصویربرداری، قطعات و پودر با استفاده از طلا پوشش‌دهی شدند و سپس داخل محفظه‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار گرفتند. اندازه‌گیری‌های جذب توسط اسپکتروفتومتر (T70 UV/VIS Spectrometer، PG Instruments Ltd) انجام شد و اسپکتروسکوپی انعکاسی (DRS) با استفاده از اسپکتروفتومتر Avantes-Avaspec-2048 انجام شد.

۳-۲- اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

کارایی فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از تخریب متیل اورانژ به عنوان مدل رنگ در راکتور ساخته‌شده‌ی مجهز به دو لامپ زنون ۳۵۰

وات اندازه‌گیری شد. در هر مرحله، مقدار مشخصی از نمونه‌ها در ۵۰ میلی‌لیتر محلول متیل اورانژ غوطه‌ور و به‌طور مداوم هم زده شدند. پیش از انجام فرایند تخریب، محلول حاوی نمونه‌ها در محیط تاریک و تحت هم زدن برای یک ساعت نگهداری شد تا به تعادل جذب/دفع برسد. سپس، نمونه‌ها تحت تابش قرار گرفتند و مقادیر کوچکی از محلول رنگ به‌صورت دوره‌ای، برای تجزیه و تحلیل، سانتریفیوژ شدند. تعیین غلظت رنگ با اسپکتروسکوپی UV-Vis در $\lambda=506$ نانومتر انجام شد. نرخ تخریب (R) با استفاده از رابطه‌ی ۱ محاسبه شد (Behzadi et al., 2020).

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، C_0 غلظت متیل اورانژ در تعادل و C_t به غلظت متیل اورانژ در فاصله‌ی زمانی t اشاره دارد.

۳- نتایج و بحث

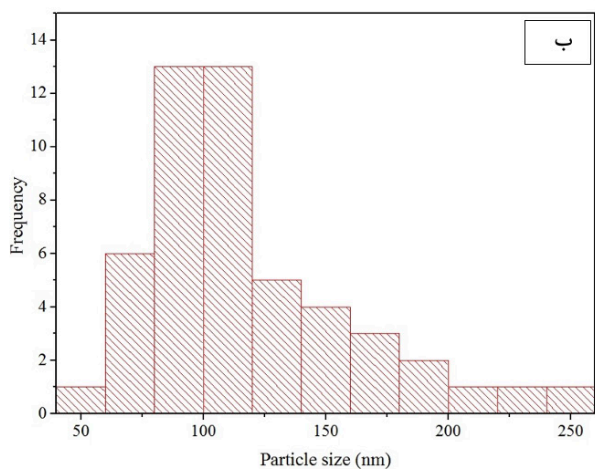
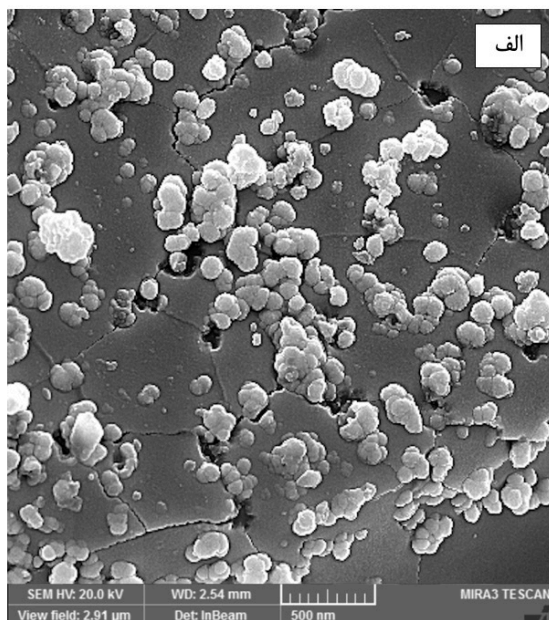
کامپوزیت تولیدی پس از فرایند کسیناسیون برای بررسی فازهای توسط دستگاه پراش پرتو ایکس بررسی شد و نتایج نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های پراش در زوایای $25/35^\circ$ ، $37/88^\circ$ ، $37/78^\circ$ ، $38/50^\circ$ ، $48/08^\circ$ ، $53/92^\circ$ ، $55/12^\circ$ ، $68/59^\circ$ ، $70/36^\circ$ و $75/09^\circ$ به ترتیب به صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) مربوط می‌شوند که نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز اکسید تیتانیم با ساختار آناتاز است. در این ساختار، آناتاز دارای سیستم بلوری تتراگونال است (Liu & Fu, 2020). در این ساختار، اتم‌های تیتانیم در گوشه‌ها و مرکز سلول واحد در امتداد محور c قرار دارند. همچنین، اتم‌های اکسیژن در آرایشی هشت‌وجهی احاطه شده‌اند و ساختاری اعوجاج‌یافته را ایجاد کرده‌اند. این آرایش منحصربه‌فرد سبب می‌شود که در آناتاز فعالیت فوتوکاتالیستی بالا ایجاد شود. علاوه‌براین، قله‌ها در زوایای $18/28^\circ$ ، $30/08^\circ$ ، $35/4^\circ$ ، $37/05^\circ$ ، $43/05^\circ$ ، $56/9^\circ$ ، $62/41^\circ$ ، $70/50^\circ$ و $77/8^\circ$ که به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰) و (۴۴۴) مربوط شوند و نشان‌دهنده‌ی تشکیل ساختار CoFe_2O_4 است. این ساختار مربوط به گروه اسپینل‌های مکعبی و با ساختار اسپینل معکوس است (Hou et al., 2010). در این ساختار، مکان‌های چهاروجهی شامل یون‌های آهن هستند. مکان‌های هشت‌وجهی

تغییرات غیریکنواخت شبکه بستگی دارد، میکرو کرنش شناخته می شود (Dolabella et al., 2022).

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (۳)$$

کرنش شبکه برای دو فاز آناتاز و فریت کبالت محاسبه شد. این کرنش برای آناتاز برابر ۰/۰۰۴۳۴ و برای فاز فریت کبالت ۰/۰۰۱۳ است. کمتر بودن کرنش داخلی فاز فریت کبالت می تواند به رهايش استرس شبکه به دلیل دیفوزیون اتم ها در دمای کلسیناسیون بالاتر مربوط به فاز فریت منجر شود.

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین هیستوگرام اندازه ی دانه ی نمونه ی تیتانیا- فریت کبالت را نشان می دهد.

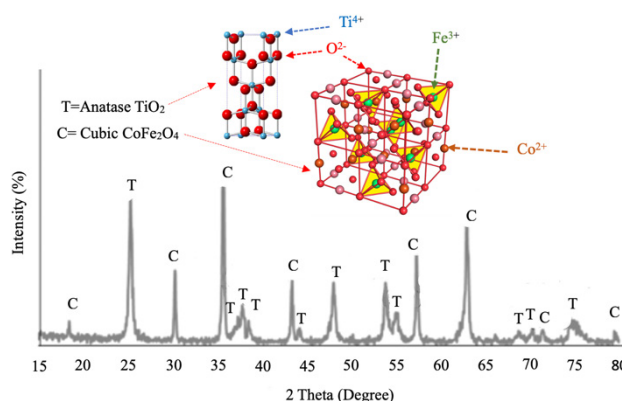


شکل ۲. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی و ب) هیستوگرام اندازه ی دانه های نمونه ی تیتانیا-فریت کبالت

شامل ترکیبی از یون های کبالت و باقی مانده ی یون های آهن هستند. این توزیع کاتیون ها در ساختار اسپینل معکوس باعث ایجاد خواص مغناطیسی در این ماده می شود. برای محاسبه ی اندازه ی بلورک ها در نمونه ها، با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه ی شرر ۲ استفاده شد (Elsayed et al., 2024).

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲)$$

در این رابطه، d اندازه ی بلور، λ طول موج، θ زاویه ی پراش و β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه است.

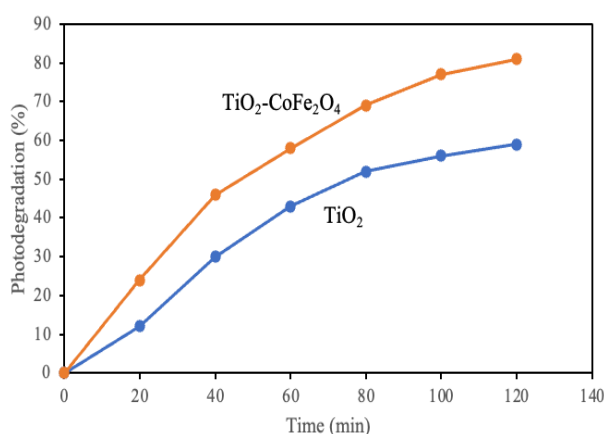


شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی کلسینه شده ی کامپوزیتی

از پیک حدود ۲۵ درجه برای فاز آناتاز و از پیک حدود ۳۵ درجه برای تعیین پهنای پیک در نصف شدت ماگزیمم فاز فریت کبالت استفاده شد. اندازه ی بلورک برای آناتاز حدود ۱۹ نانومتر و برای فریت کبالت حدود ۴۶ نانومتر محاسبه شد. همان طور که مشخص است، ذرات فریت ابعاد بزرگتری از دانه های آناتاز دارند که این موضوع به روش ساخت و دمای عملیات حرارتی آن ها نسبت داده می شود. علت رشد بیشتر بلورک ها فریت کبالت به دمای بالاتر کلسیناسیون آن است؛ زیرا دمای کلسیناسیون بالاتر می تواند به فعال شدن سازوکارهای دیفوزیون اتمی شود (Waje et al., 2010). درواقع، نانوذرات تمایل دارند تا انرژی سطحی خود را با کاهش سطح کاهش دهند (Nanda et al., 2003). با افزایش بیشتر دمای کلسیناسیون، با فعال شدن سیستم های نفوذ این امکان بیشتر فراهم و در نتیجه رشد بیشتری ایجاد می شود.

کرنش شبکه (ε) با استفاده از رابطه ی ۳ محاسبه شد. نزدیک به یک نقص مانند نابجایی، شبکه ی بلوری به صورت الاستیک تحت کرنش یا خمیدگی قرار می گیرد. قله های پراش، به دلیل چنین کرنش های الاستیکی شبکه، پهن می شوند. این اثر، که به

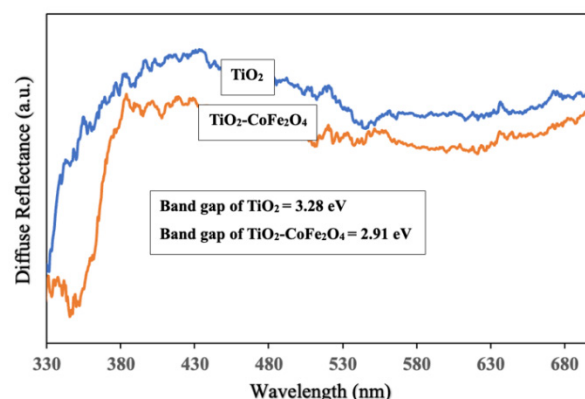
در این رابطه، طول موج (λ) همان لبه‌ی جذب نمونه‌ها است. c سرعت نور و h ثابت پلانک است. این مقدار برای نمونه‌ی تیتانیای خالص حدود $3/28$ الکترون ولت به دست آمد، درحالی‌که شکاف انرژی نمونه‌ی کامپوزیتی حدود $2/91$ الکترون ولت تخمین زده شد. این کاهش شکاف انرژی می‌تواند جذب بهتر نور در طول موج‌های بلندتر در محدوده‌ی نور مرئی را افزایش دهد که در نتیجه خواص فوتوکاتالیستی نمونه را بهبود خواهد داد. شکل ۴ کارایی فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را در زمان مختلف نشان می‌دهد. از محلول 20 ppm متیل اورانژ و $0/1$ گرم از فوتوکاتالیست استفاده شد. با گذشت زمان متیل اورانژ تخریب می‌شود. با وجود این، تخریب بر روی نمونه‌ی کامپوزیتی بیشتر از نمونه‌ی تیتانیای خالص است. علت بالاتر بودن قدرت فوتوکاتالیستی نمونه‌ی کامپوزیتی را می‌توان به برهم‌کنش دو نیمه‌هادی نسبت داد که باعث می‌شود تا بازترکیب الکترون-حفره کاهش یابد. به عبارت دیگر، با تابیدن نور به سیستم فوتوکاتالیستی الکترون‌ها از مدار والانس ایجاد می‌شود. این الکترون-حفره‌ی ایجاد شده وارد واکنش‌هایی با آب می‌شود و رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند. رادیکال‌های آزاد تولید شده به رنگ آبی جذب شده بر روی سطح فوتوکاتالیست حمله می‌کنند و آن‌ها را به گونه‌های بی‌خطر مثل آب و دی‌اکسید کربن تجزیه می‌کنند.



شکل ۴. منحنی تخریب نوری نمونه‌های تیتانیای خالص و تیتانیا-فریت کبالت

در تحقیقی، کامپوزیت تیتانیا-فریت کبالت با روش هیدروترمال سنتز شد و نتایج نشان داد که کامپوزیت تولیدی توانایی تخریب رنگ‌ها و آلاینده‌های مختلف را دارد (Ibrahim et al., 2022). نتایج این تحقیق نشان داد که ۴۵ درصد رنگ

از تصویر میکروسکوپی مشخص است که اکثر دانه‌ها تقریباً کروی شکل هستند. همچنین، مقداری پدیده‌ی آگلومره شدن ذرات در عکس مشاهده می‌شود که به علت سطح ویژه‌ی بالای ذرات نانو است، به طوری که این ذرات به یکدیگر می‌چسبند و آگلومره را تشکیل می‌دهند تا سطح انرژی خود را کاهش دهند (Pang et al., 2021). هیستوگرام اندازه‌ی دانه‌ها نشان می‌دهد اکثر ذرات متوسط اندازه‌ی دانه‌ی ۱۰۰ نانومتر دارند. علاوه بر این، می‌توان توزیع نسبتاً نرمال اندازه‌ی ذرات را مشاهده کرد. توزیع نرمال تضمین می‌کند که ذرات دارای اندازه‌ی کنترل شده‌ای هستند که این ویژگی برای دستیابی به خواص و عملکرد یکنواخت در کاربردهای مختلف بسیار مهم است (Jensen et al., 2006). خواص نوری و به ویژه جذب فوتون اهمیت بالایی برای تعیین و کارایی رفتار فوتوکاتالیستی دارد. شکل ۳ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های اکسید تیتانیم خالص و اکسید تیتانیم کامپوزیت شده با فریت کبالت را نمایش می‌دهد.



شکل ۳. طیف UV-Vis نمونه‌ی تیتانیای خالص و نمونه‌ی تیتانیا-فریت کبالت

همان‌طور که مشخص است، اکسید تیتانیم دارای لبه‌ی جذب در محدوده‌ی نور ماوراءبنفش است که این کاربرد این ماده را به عنوان فوتوکاتالیست کاهش می‌دهد. با کامپوزیت کردن این ماده با فریت کبالت، لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود که ناشی از هم‌پوشانی شکاف انرژی یا همان باند گپ آن‌ها است. از داده‌های طیف‌سنجی UV-Vis همچنین می‌توان برای تعیین انرژی شکاف انرژی (Eg) کامپوزیت اکسید تیتانیم-فریت کبالت استفاده کرد. برای این منظور، از رابطه‌ی ۴ استفاده شد (Upadhyay et al., 2012).

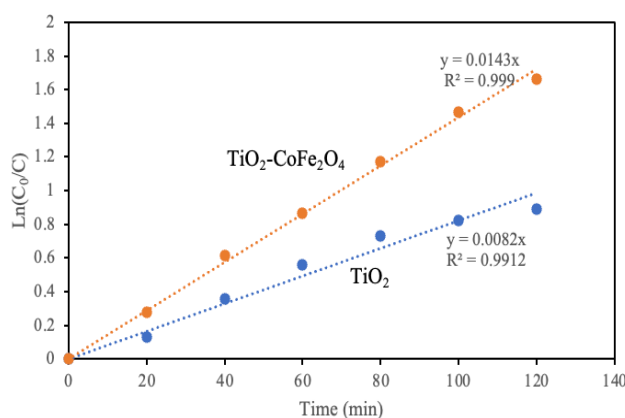
$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad (4)$$

سازوکار تخریب فوتوکاتالیستی با استفاده از چهار نوع اسکونجر برای تعیین عوامل مؤثر تخریب یعنی گونه های $OH^\bullet$ ، $h\nu_{bb}^+$ ، e_{cb}^- و $O_2^{\bullet-}$ بررسی شد (شکل ۶). این اسکونجرها برای پیش بینی غیرمستقیم انتقال الکترون بین واکنش دهنده ها و کاتالیست استفاده می شوند. در این تحقیق، برای بررسی اینکه آیا رادیکال هیدروکسیل، رادیکال های سوپراکسید، حفره ها یا الکترون ها گونه های مسئول واکنش های تخریب متیل اورانژ بر روی کامپوزیت تیتانیا-فریت کبات هستند، عملیات فوتوکاتالیستی در حضور بی کربنات پتاسیم (اسکونجر رادیکال های هیدروکسیل)، اگزالات آمونیوم (اسکونجر حفره ها)، پرسولفات پتاسیم (اسکونجر الکترون ها) و اسید آسکوربیک (اسکونجر رادیکال های سوپراکسید) انجام شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه ی تیتانیا-فریت کبات قبل از استفاده از اسکونجرها ۸۱ درصد بود. استفاده از پرسولفات پتاسیم تأثیر چشمگیری در عملکرد نمونه ی ساخته شده نداشت که این امر نشان دهنده ی این است که گونه های فعال اصلی الکترون ها نبودند. پس از پرسولفات پتاسیم، اگزالات آمونیوم کمترین اثر را در تخریب دارد. این موضوع نشان می دهد که حفره ها نیز نقش مهمی در تخریب ندارند. در حضور بی کربنات پتاسیم فعالیت فوتوکاتالیستی به طور چشمگیری کاهش می یابد. همچنین، با استفاده از اسید آسکوربیک، نرخ تخریب متیل اورانژ به ۲۱ درصد کاهش یافت. بنابراین، مهم ترین گونه های فعال غالب برای تجزیه ی متیل اورانژ رادیکال های سوپراکسید هستند. بر اساس این نتایج، می توان گفت که الکترون و حفره ابتدا وارد واکنش های تشکیل رادیکال های سوپراکسید و هیدروکسیل می شوند و از این طریق متیل اورانژ را تخریب می کنند. تشکیل رادیکال های سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) و هیدروکسیل ($OH^\bullet$) شامل چندین مرحله است. در ابتدا فتورانگیختگی رخ می دهد. وقتی کامپوزیت ساخته شده تحت تابش نور قرار می گیرد، الکترون ها در نوار ظرفیت تحریک شده و به نوار رسانایی منتقل می شوند و حفره های مثبت (h^+) در نوار ظرفیت باقی می ماند. سپس، گونه های اکسیژن واکنشی (ROS) تشکیل می شوند. الکترون های تحریک شده در نوار رسانایی می توانند با اکسیژن مولکول حل شده در آب واکنش و رادیکال های سوپراکسید را تشکیل دهند (واکنش ۶). حفره های مثبت در نوار ظرفیت نیز با

متیل اورانژ توسط این کامپوزیت تخریب می شود. در تحقیقی دیگر، نانوکامپوزیت تیتانیا-فریت کبات به روش سل-ژل و فناوری الکترواسپینینگ ساخته شد. نتایج مطالعه ی این تحقیق نشان داد که این کامپوزیت می تواند ۹۵ درصد رنگ متیلن بلور را تخریب کند (Li et al., 2012). محققان همچنین فریت کبات را بر روی تیتانیا پوشش دادند و این سیستم کامپوزیتی را به صورت هسته-پوسته تولید کردند (Mourão et al., 2010). نتایج نشان داد که، در تخریب رنگ دانه ی رودامین بی، سیستم تک جزئی بهتر از نمونه ی کامپوزیتی تخریب انجام می دهد. تولید این کامپوزیت به روش هم رسوبی نیز گزارش شده است (Sathishkumar et al., 2013). نتایج این تحقیق نشان داد تیتانیا-فریت کبات ساخته شده به روش هم رسوبی به خوبی و بهتر از سیستم تک جزئی توانسته رنگ دانه ی ری اکتیو رد ۱۲۰ را تخریب کند. از رابطه ی سینتیکی ۵ می توان ثابت سینتیک تخریب آلاینده روی نمونه ها را محاسبه کرد (Zawadzki et al., 2018).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (5)$$

در این رابطه، C_0 غلظت اولیه ی رنگ و C غلظت رنگ در زمان t و k ثابت سینتیک واکنش است. با رسم نمودار و تعیین شیب خط می توان ثابت سینتیک واکنش را تعیین کرد (شکل ۵). ثابت سرعت سینتیک به دست آمده برای نمونه ی تیتانیای خالص و نمونه ی کامپوزیتی به ترتیب برابر 0.0082 و 0.0143 به دست آمد. همان طور که قبلاً بحث شد، فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر این نمونه را می توان به شکاف باند کمتر و برهم کنش بین دو نیمه هادی نسبت داد.



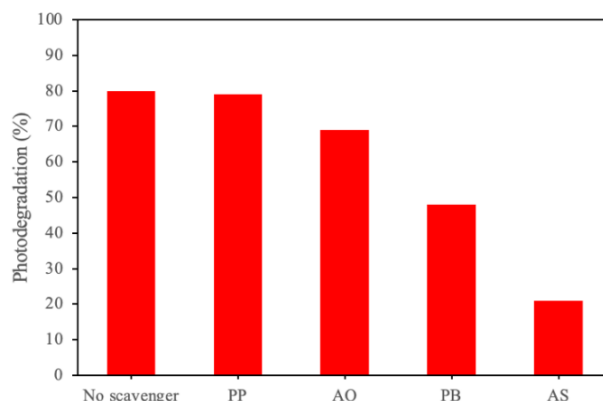
شکل ۵. منحنی سینتیک تخریب نمونه های تیتانیای خالص و تیتانیا-

فریت کبات

مراجع

- Behzadi, S., Nonahal, B., Royae, S. J., & Asadi, A. A. (2020). TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Synthesis and Application in Methyl Orange UV Photocatalytic Removal. *Water Science and Technology*, 82(11), 2432–2445. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.509>
- Dolabella, S., Aurelio Borzi, A. D., & Neels, A. (2022). Lattice Strain and Defects Analysis in Nanostructured Semiconductor Materials and Devices by High-resolution X-ray Diffraction: Theoretical and Practical Aspects. *Small Methods*, 6(2), 2100932. <https://doi.org/10.1002/smt.202100932>
- Elsayed, Y. M. H., Yusoff, M. Z. M., Kamil, S. A., Idris, M. H. M., Mohamad, S. A. S., Yahya, M. S., & Yap, M. F. A. A. H. (2024). Characterizations of ZnO nanoparticles green synthesized using flaxseeds extract for biomedical applications. *Trends in Sciences*, 21(8), 7923–7923. <https://doi.org/10.48048/tis.2024.7923>
- Hairom, N. H. H., Soon, C. F., Mohamed, R. M. S. R., Morsin, M., Zainal, N., Nayan, N. et al. (2021). A review of nanotechnological applications to detect and control surface water pollution. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102032. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102032>
- Heydaryan, K., & Almasi Kashi, M. (2023). Characterization and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized under Gas Atmosphere: Effect of Ferrofluid Concentration on Hyperthermia Properties. *Advanced Ceramics Progress*, 9(2), 45–52. <https://doi.org/10.30501/acp.2023.402618.1126>
- Abbasi, H., Ali Noori, R., & Doudi, M. (2022). Evaluation of the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on MDR Bacteria In Vitro and Male Wistar Rats Liver In Vivo. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 11(1), 55–68. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.265267.1149>
- Hou, Y. H., Zhao, Y. J., Liu, Z. W., Yu, H. Y., Zhong, X. C., Qiu, W. Q., et al. (2010). Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe₂O₄: a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(44), 445003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/44/445003>
- Ibrahim, I., Belessiotis, G. V., Elseman, A. M., Mohamed, M. M., Ren, Y., Salama, T. M., & Mohamed, M. B. I. (2022). Magnetic TiO₂/CoFe₂O₄ photocatalysts for degradation of organic dyes and pharmaceuticals without oxidants. *Nanomaterials*, 12(19), 3290. <https://doi.org/10.3390/nano12193290>
- Jensen, H., Pedersen, J. H., Jørgensen, J. E., Pedersen, J. S., Joensen, K. D., Iversen, S. B., & Søgaard, E. G. (2006). Determination of size distributions in nanosized powders by TEM, XRD, and SAXS. *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(3), 355–373. <https://doi.org/10.1080/17458080600752482>
- Khasawneh, O. F. S., & Palaniandy, P. (2021). Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101230. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101230>
- Kordbacheh, F., & Heidari, G. (2023). Water pollutants and approaches for their removal. *Materials Chemistry Horizons*, 2(2), 139–153. <https://doi.org/10.22128/mch.2023.684.1039>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2022.100219>

مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش می‌دهند و رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل می‌دهند (واکنش ۷).



شکل ۶. تخریب نوری متیل اورانژ نمونه‌ی تیتانیا-فریت کبات در حضور پرسولفات پتاسیم (PP)، اگزالات آمونیوم (AO)، بی‌کربنات پتاسیم (PB) و اسید اسکوربیک (AS)

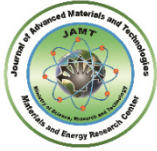
۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، فوتوکاتالیست تیتانیا-فریت کبات به روش سل-ژل ساخته شد. محصول تولیدی از نظر فازی و اندازه‌ی بلورک‌های آن بررسی شد. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از آنالیزهای پراش پرتو ایکس میکروسکوپ الکترونی روبشی و UV-Vis استفاده شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که دو آناتاز و فریت کبات با موفقیت تشکیل شده‌اند. ابعاد بلورک‌های فریت کبات بزرگ‌تر از فاز آناتاز بود، درحالی‌که کرنش شبکه‌ی فریت کبات کمتر بود. نانوذرات تولیدی تقریباً کروی‌شکل بود و متوسط اندازه‌ی دانه‌های آن حدود ۱۰۰ نانومتر بود. شکاف انرژی تیتانیا با افزودن فریت کبات کاهش یافت. نتایج فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که کامپوزیت کردن تیتانیا با فریت کبات سبب بهبود تخریب رنگ متیل اورانژ می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل گونه‌ای اصلی فعالیت فوتوکاتالیستی این سیستم کامپوزیتی هستند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد در پیشبرد این پژوهش سپاسگزاری می‌کنند.

13. Li, C. J., Wang, J. N., Wang, B., Gong, J. R., & Lin, Z. (2012). A novel magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light. *Materials Research Bulletin*, 47(2), 333-337. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.012>
14. Liu, X., & Fu, J. (2020). Electronic and elastic properties of the tetragonal anatase TiO_2 structure from first principle calculation. *Optik*, 206, 164342. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164342>
15. Mao, T., Hu, Y., Zha, J., Cheng, Y., Fang, C., & Luo, X. (2024). Research progress of magnetic TiO_2 photocatalyst in wastewater treatment. *Composite Interfaces*, 31(11), 1291-1308. <https://doi.org/10.1080/09276440.2024.2338636>
16. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaran, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., et al. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311-2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
17. Mourão, H. A., Malagutti, A. R., & Ribeiro, C. (2010). Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.007>
18. Nanda, K. K., Maisels, A., Kruis, F. E., Fissan, H., & Stappert, S. (2003). Higher surface energy of free nanoparticles. *Physical review letters*, 91(10), 106102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102>
19. Pang, W., Li, Y., DeLuca, L. T., Liang, D., Qin, Z., Liu, X. et al. (2021). Effect of metal nanopowders on the performance of solid rocket propellants: a review. *Nanomaterials*, 11(10), 2749. <https://doi.org/10.3390/nano11102749>
20. Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO_2 photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738-769. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000465>
21. Pournajaf, R., & Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2018). Polyacrylamide synthesis of nanostructured copper aluminate for photocatalytic application. *Journal of Advanced Materials and Processing*, 5(4), 12-19. <https://sanad.iau.ir/en/Article/981429>
22. Purabgola, A., Mayilswamy, N., & Kandasubramanian, B. (2022). Graphene-based TiO_2 composites for photocatalysis & environmental remediation: synthesis and progress. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(22), 32305-32325. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18983-9>
23. Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2013). $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical engineering journal*, 220, 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.036>
24. Upadhyay, R. K., Sharma, M., Singh, D. K., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2012). Photo degradation of synthetic dyes using cadmium sulfide nanoparticles synthesized in the presence of different capping agents. *Separation and purification technology*, 88, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.040>
25. Waje, S. B., Hashim, M., Yusoff, W. D. W., & Abbas, Z. (2010). X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering. *Applied Surface Science*, 256(10), 3122-3127. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.084>
26. Zawadzki, P., Kudlek, E., & Dudziak, M. (2018). Kinetics of the photocatalytic decomposition of bisphenol a on modified photocatalysts. *Journal of Ecological Engineering*, 19(4). <https://doi.org/10.12911/22998993/89651>



The Effect of Different Temperatures and Holding Times on Microstructural and Mechanical Characterization in the Two-Stage TLP Bonding of CMSX-4 Superalloy

Arash Faraji ¹, Mohammad Reza Rahimpour ^{2*}, Mohammad Farvizi ³, Hamid Omidvar ⁴

¹PhD Student, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

²Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

³Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, P. O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran.

⁴Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amir Kabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

*Corresponding Author's Email: m.rahimpour@merc.ac.ir (Mohammad Reza Rahimpour)

Paper History:

Received: 2025-05-10

Revised: 2025-07-08

Accepted: 2025-09-22

Keywords:

CMSX-4,
Transient Liquid Phase Bonding,
Bonding Temperature,
Microstructure,
Shear Strength

Abstract Transient liquid phase (TLP) bonding is a critical process for joining materials such as CMSX-4, where precise control of variables is essential for achieving optimal results. This study investigates the effect of temperature and holding time in a two-step TLP process on the microstructural and mechanical behavior of CMSX-4 superalloy. In this work, CMSX-4 was joined using MBF 20 filler metal at temperatures of 1100°C and 1150°C for varying durations. The microstructure and mechanical properties of the bonded joints were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), electron microscopy, elemental spectroscopy (EDS/WDS), microhardness testing, and shear tests. The results showed that complete isothermal solidification was achieved in the samples bonded at 1150°C for 85 minutes and at 1100°C for 120 minutes. Microstructural examination revealed different zones in the joints, including the Athermal Solidification Zone (ASZ), Isothermal Solidification Zone (ISZ), and Diffusion-Affected Zone (DAZ). The strength increased upon increasing time and eliminating the deleterious ASZ regions, which led to the precipitation of unique microconstituents such as nickel-rich and chromium-rich borides, as well as γ' solid solution phases in the bond region. Moreover, the highest shear strength (approximately 670 MPa) was observed in the sample bonded at 1150°C for 85 minutes. Interestingly, although incomplete solidification during bonding yielded the highest microhardness in the bond region, it was associated with the reduced shear strength performance.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.521355.1328>

URL: https://www.jamt.ir/article_230652.html

1. INTRODUCTION

The operational lifespan and efficiency of industrial and power generation gas turbines, the critical components of modern energy infrastructure, are intrinsically governed by the thermomechanical performance of hot-section elements such as turbine blades, rotor assemblies, and combustion liners (Zhang et al., 2024; Li et al., 2023).

This investigation aims to: (i) elucidate the multiscale bonding mechanisms operative during Transient Liquid Phase (TLP) joining, (ii) systematically optimize critical processing parameters for microstructural control, and (iii) establish quantitative correlations between process conditions and mechanical performance metrics, including microhardness and shear strength, in CMSX-4 superalloy joints.

2. MATERIALS AND METHODS

The two-stage bonding protocol comprised an initial low-temperature phase at 950°C for 15 minutes, followed by high-temperature treatment at 1100-1150°C under high-vacuum conditions (10^{-6} Torr).

3. RESULTS AND DISCUSSION

As evidenced in Figure 1, microstructural characterization reveals the persistence of Athermal Solidification Zone (ASZ) adjacent to the Isothermally Solidified Zone (ISZ) and Diffusion-Affected Zone (DAZ) at 1150°C for holding durations of 45-60 minutes (Figure 1a-b). However, extended processing (85 min, Fig. 4c) results in complete ASZ elimination through progressive isothermal solidification. Figure 2 demonstrates that elevated bonding temperatures and prolonged dwell times markedly expand ISZ and DAZ dimensions, attributable to enhanced diffusion kinetics of γ' -forming elements (Al, Ti) and boride-dissolution mechanisms. Microstructural analysis confirms the absence of eutectic phases in the ISZ region (Figure 3), provided optimal TLP parameters are maintained, which ultimately indicate complete diffusion-mediated liquidation of transient phases in CMSX-4 joints. Quantitative assessment reveals that joints exhibiting shear strengths ≥ 630 MPa (representing 80% base metal strength) after isothermal solidification meet stringent industrial requirements, as validated in Figure 4.

Please cite this article as: Faraji, A., Rahimpour, M. R., Farvizi, M., & Omidvar, H. (2025). The Effect of Different Temperatures and Holding Times on Microstructural and Mechanical Characterization in the Two-Stage TLP Bonding of CMSX-4 Superalloy. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 2, 37-54. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.521355.1328>.



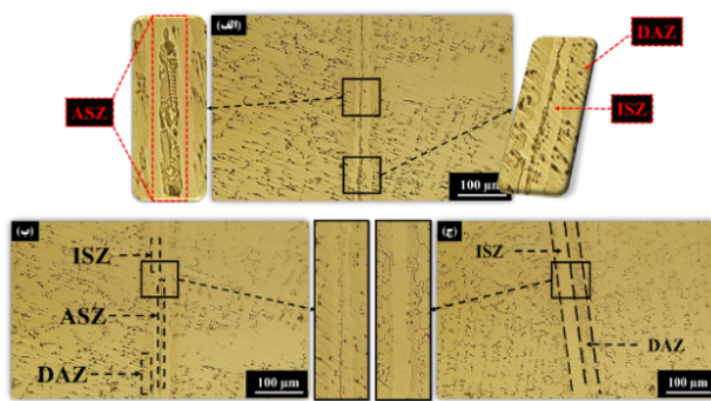


Figure 1. The optical micrograph of the TLP joint for specimen CMSX-4 bonded at 1150 °C for (a) 45, (b) 60, and (c) 85 min.

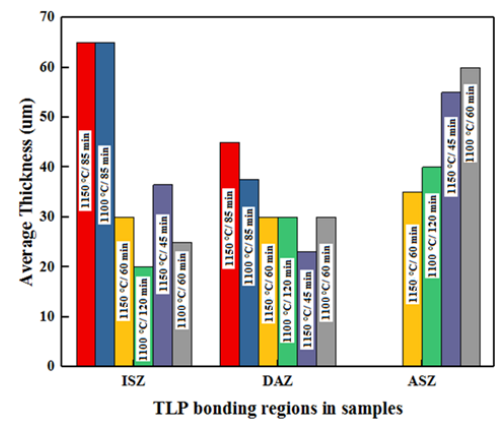


Figure 2. Effect of bonding temperature and holding time on the thicknesses of the ISZ, DAZ, and ASZ.

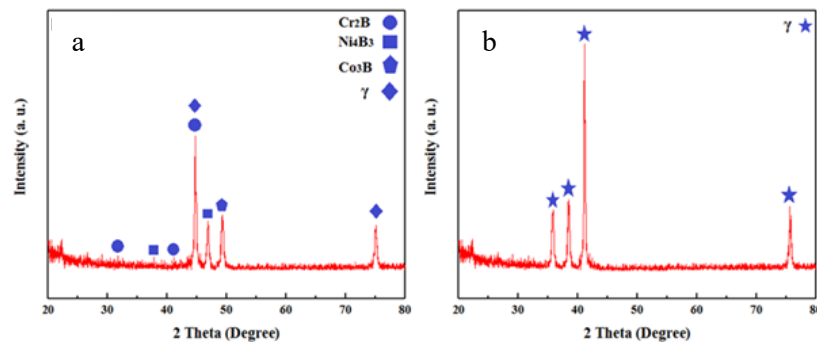


Figure 3. XRD spectrum of the fracture surface of the sample TLP bonded at 1150 °C for (a) 45, and (b) 85 minutes.

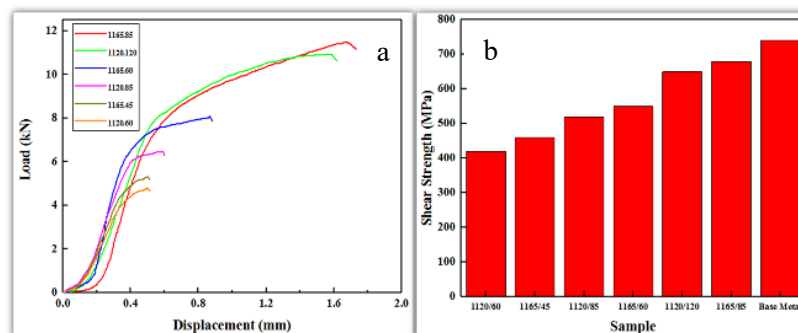


Figure 4. (a) Load–displacement curves (b) Shear strength of the joints bonded at varying temperatures and holding times.

4. CONCLUSION

The results of the current research are summarized in the following:

- The two-stage TLP bonding technique proves to be an effective method for joining this superalloy, with optimal holding times of 120 and 85 minutes determined at 1100 °C and 1150 °C, respectively, leading to the elimination of detrimental ASZ regions.
- Increasing the bonding temperature from 1100 to 1150°C results in a 29% reduction in the required holding duration, attributable to enhanced atomic diffusion kinetics at elevated temperatures (Arrhenius-type behavior).

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the Materials and Energy Research Center (MERC) for providing access to their laboratories and facilities in support of this research.

REFERENCES

1. Zhang, Y., Sun, Q., & Li, M. (2024). A review on the degradation mechanisms of hot-section components in gas turbines. *Energy Science & Engineering*, 12(3), 1030-1055. <https://doi.org/10.1002/ese3.1529>
2. Li, J., Chen, H., Zhang, W., & Sun, Y. (2023). Recent advances in repair technologies for high-temperature components of gas turbines: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 85, 469-491. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.006>



مقاله ی کامل پژوهشی

تأثیر دماها و زمان های نگهداری مختلف بر خواص ریزساختار و مکانیکی اتصال دومرحله ای TLP
سوپرآلیاژ CMSX-4

آرش فرجی^۱، محمدرضا رحیمی پور^{۲*}، محمد فرویزی^۳، حمید امیدوار^۴

^۱دانشجوی دکتری تخصصی، پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲استاد، پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳دانشیار، دانشکده ی مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۴دانشیار، دانشکده ی مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۲/۲۰

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۴/۱۷

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۶/۳۱

کلیدواژه ها:

CMSX4

اتصال فاز مایع گذرا،

دمای اتصال،

ریزساختار،

استحکام برشی

چکیده اتصال فاز مایع گذرا (TLP) فرایندی مهم برای اتصال موادی نظیر CMSX-4 به شمار می رود که در آن کنترل دقیق متغیرها برای دستیابی به نتایج مطلوب اهمیت بسزایی دارد. این مطالعه به بررسی تأثیر دما و زمان نگهداری در فرایند TLP دومرحله ای بر ریزساختار و رفتار مکانیکی سوپرآلیاژ CMSX-4 می پردازد. در این تحقیق، سوپرآلیاژ CMSX-4 با استفاده از فیلر MBF 20 در دماهای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه ی سلسیوس در زمان های مختلف به یکدیگر متصل شد. ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات ایجادشده به وسیله ی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی عنصری، ریزسختی و آزمون های برش ارزیابی شد. نتایج نشان داد که انجماد هم دمای کامل در نمونه های متصل شده در دمای ۱۱۵۰ درجه ی سلسیوس به مدت ۸۵ دقیقه و در دمای ۱۱۰۰ درجه ی سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه حاصل شد. بررسی های ریزساختاری مناطق مختلفی را در اتصالات نشان داد از جمله ناحیه ی انجماد غیرهم دما (ASZ)، ناحیه ی انجماد هم دما (ISZ) و ناحیه ی متأثر از نفوذ (DAZ). استحکام با افزایش زمان و حذف مناطق مضر ASZ افزایش یافت که به رسوب ریزساختارهای منحصربه فردی نظیر بوریدهای غنی از نیکل و کروم و فاز محلول جامد ۲ در ناحیه ی اتصال منجر شد. علاوه بر این، بالاترین استحکام برشی (تقریباً ۶۷۰ مگاپاسکال) در نمونه ی متصل شده در دمای ۱۱۵۰ درجه ی سلسیوس به مدت ۸۵ دقیقه مشاهده شد. نکته ی قابل توجه آن است که انجماد ناقص در طول فرایند اتصال بالاترین ریزسختی را در ناحیه ی اتصال به وجود آورد که سبب کاهش استحکام برشی شد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.521355.1328>

URL: https://www.jamt.ir/article_229110.html

۱- مقدمه

دوام و یکپارچگی قطعات داغ نظیر پره ها، دیسک ها، روتورها و محفظه های احتراق عوامل تعیین کننده ای در طول عمر و کارایی توربین های گازی صنعتی و نیروگاهی به شمار می روند (Zhang et al., 2024; Li et al., 2023). این قطعات در شرایط عملیاتی شدید دما، تنش های مکانیکی و محیط های خوردنده قرار می گیرند که به مرور به تخریب و کاهش عملکرد آنها منجر

می شود (Kumar & Singh, 2022; Hussain et al., 2025;)

مورد استفاده در توربین های گازی با بازدهی بالا، سوپرآلیاژ تک بلوری CMSX-4 ماده ای مرجع شناخته می شود (Reed, 2023; Gholami et al., 2024). این سوپرآلیاژ، به واسطه ی ترکیب شیمیایی دقیق و ریزساختار تک بلوری منحصربه فرد خود، مقاومت خزشی عالی، استحکام بالا در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه ی سلسیوس و مقاومت قابل توجه در برابر

عهده دار مکاتبات: محمدرضا رحیمی پور

نشانی: پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

پیام نگار: m.rahimipour@merc.ac.ir

۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بر ریزساختار و استحکام برشی اتصالات TLP تک‌مرحله‌ای سوپرآلیاژ CMSX-4 و فلز پرکننده‌ی MBF-30 یا BNi-3 با ضخامت ۶۰ میکرومتر پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که زمان بهینه برای دماهای ۱۱۵۰ و ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به ترتیب ۶۰ و ۹۰ دقیقه است و بالاترین استحکام حدود ۶۸۰ مگاپاسکال برای نمونه‌ی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان ۶۰ دقیقه است. در پژوهشی دیگر، پاکتروپوبا و همکاران (Pactopoba et al., 2025b) رفتار خزشی اتصالات TLP تک‌مرحله‌ای در سوپرآلیاژ CMSX-4 و فلز پرکننده‌ی Ni-Cr-B با ضخامت ۵۰ میکرومتر را ارزیابی کردند و به شرایط بهینه‌ی دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان نگهداری ۹۰ دقیقه دست یافتند و ارتباط مستقیم بین ریزساختار ناحیه‌ی اتصال و مقاومت خزشی را مشخص کردند. نتایج آن‌ها حاکی از بهبود مقاومت به خزش به مقدار ۸۵ درصد فلز پایه در اتصالات TLP بود. همچنین، چن و همکاران (Chen et al., 2025) به مطالعه‌ی ریزساختار و خواص مکانیکی اتصالات TLP تک‌مرحله‌ای سوپرآلیاژ CMSX-4 با استفاده از لایه‌های واسط مختلف پرداختند و تأثیر فلزهای پرکننده‌ی BNi-3، BNi-9 و Ni-Cr-B بر کیفیت اتصال در شرایط دمایی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که استفاده از لایه‌های واسط حاوی عناصر مشخص می‌تواند به کاهش زمان فرایند و بهبود خواص مکانیکی منجر شود. این تحقیقات به روشنی نشان می‌دهند که فرایند TLP به عنوان روشی مناسب برای اتصال و تعمیر قطعات ساخته شده از سوپرآلیاژ CMSX-4 با قابلیت دستیابی به خواص مکانیکی برتر مطرح است. با توجه به نقش اساسی سوپرآلیاژ تک‌بلوری CMSX-4 در افزایش کارایی و طول عمر توربین‌های گازی صنعتی و نیروگاهی نسل جدید و ضرورت توسعه‌ی روش‌های اتصال قابل اطمینان برای حفظ و ارتقای عملکرد آن‌ها، این پژوهش با تمرکز بر جنبه‌های علمی و نوآورانه به بررسی تأثیر دماهای مختلف و زمان‌های نگهداری بر فرایند TLP دمرحله‌ای اتصال فاز مایع گذرای این سوپرآلیاژ پیشرفته می‌پردازد. هدف اصلی این پژوهش درک عمیق سازوکارهای اتصال در سطح میکروسکوپی و ماکروسکوپی، بهینه‌سازی پارامترهای کلیدی فرایند TLP دمرحله‌ای با استفاده از فلز پرکننده‌ی MBF-20 با

اکسیداسیون و خوردگی داغ را از خود نشان می‌دهد (Khan et al., 2023; Zhao et al., 2024; Ahmadi & Bahrami, 2014). این ویژگی‌های بارز CMSX-4 را به گزینه‌ای مناسب برای ساخت پره‌های توربین‌های مرحله‌ی اول و سایر اجزای مهم در توربین‌های گازی مدرن با سیکل‌های کاری چالش‌برانگیز تبدیل کرده است (Pactopoba et al., 2025a; Pactopoba et al., 2023a; Li et al., 2022). با این حال، حتی با وجود عملکرد برجسته‌ی CMSX-4، قطعات ساخته شده از آن در طول سرویس‌دهی طولانی مدت دچار آسیب‌های مختلفی می‌شوند (Wang et al., 2024; Pactopoba et al., 2023b). تشکیل لایه‌های اکسیدی پیچیده و نفوذ عناصر محیطی به سطح چالش‌های قابل توجهی در فرایندهای تعمیر و اتصال این سوپرآلیاژ پیشرفته ایجاد می‌کند (Chen et al., 2025; Singh & Mishra, 2025; Hamidi et al., 2021). روش‌های اتصال سنتی مانند جوشکاری ذوبی و لحیم‌کاری سخت، به دلیل ایجاد مناطق متأثر از حرارت گسترده، احتمال تشکیل ترک‌های گرم و سرد، تغییرات نامطلوب در ریزساختار و رسوب فازهای ترد غالباً برای اتصال این دسته از مواد پیشرفته با محدودیت‌های جدی مواجه هستند. این محدودیت‌ها می‌توانند به کاهش خواص مکانیکی و عملکرد کلی قطعه‌ی تعمیر شده منجر شوند (Sundararaman & Kumari et al., 2023; выпуклое, 2022). اتصال فاز مایع گذرا (TLP)، به عنوان روشی نوین و کارآمد، توانایی غلبه بر محدودیت‌های روش‌های اتصال سنتی را دارد (Mosta'an et al., 2020). این فرایند، با استفاده از لایه‌ای واسط با نقطه‌ی ذوب پایین‌تر، امکان ایجاد اتصال متالورژیکی قوی و همگن را از طریق نفوذ اتمی و انجماد هم‌دما در دماهای نسبتاً پایین فراهم می‌آورد (Pactopoba et al., 2022; Bose & Pillai, 2023). کنترل دقیق پارامترهای فرایند TLP می‌تواند به ایجاد ریزساختاری در ناحیه‌ی اتصال منجر شود که بسیار مشابه فلز پایه است و از افت خواص مکانیکی جلوگیری می‌کند (Li et al., 2024; Li et al., 2022; Zhang et al., 2022; Oliveira et al., 2023; Wang et al., 2024). پژوهش‌های متعددی به بررسی فرایند TLP تک‌مرحله‌ای برای سوپرآلیاژ تک‌بلوری CMSX-4 پرداخته‌اند. وانگ و همکاران (Wang et al., 2024) به بررسی تأثیر دماهای ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس در زمان‌های نگهداری

ضخامت ۷۵ میکرومتر برای دستیابی به اتصالات با ریزساختار کنترل‌شده و ارزیابی کمی خواص مکانیکی نظیر سختی و استحکام برشی اتصالات CMSX-4 است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

ماده‌ی پایه‌ی مورد استفاده در این پژوهش سوپرآلیاژ تک‌بلوری CMSX-4 بود. نمونه‌هایی با ابعاد $10 \times 10 \times 5$ میلی‌متر از آلیاژ پایه توسط دستگاه برش تخلیه‌ی الکتریکی سیمی (Wire EDM) تهیه شدند. از فویل آمورف MBF 20 به‌عنوان فلز پرکننده در فرایند TLP استفاده شد. ترکیبات شیمیایی دقیق آلیاژ پایه و فلز پرکننده در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- فرایند TLP

پیش از آغاز فرایند TLP، آماده‌سازی دقیق سطوح نمونه‌ها از سوپرآلیاژ CMSX-4 برای حذف کامل آلودگی‌های سطحی و لایه‌های اکسیدی به‌منظور تضمین کیفیت اتصال ضروری بود. بدین‌منظور، ابتدا سطوح اتصال‌دهی نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده‌ی سیلیسیم کاربید (SiC) با گرید ۱۲۰۰ صیقل داده شدند. این مرحله با هدف حذف لایه‌های اکسیدی سطحی و آثار برش به‌منظور ایجاد سطحی صاف و یکنواخت برای تماس بهینه با فلز پرکننده انجام شد. در ادامه، نمونه‌های صیقل‌خورده به‌مدت ۱۰ دقیقه تحت تمیزکاری فراصوت در محلول استون قرار داده شدند. این فرایند برای حذف ذرات ریز باقی‌مانده از سنباده‌کاری و همچنین آلاینده‌های آلی از سطح نمونه‌ها بسیار مؤثر عمل کرد. پس از تمیزکاری، نمونه‌ها بلافاصله در استون خالص نگهداری شدند تا از هرگونه اکسیداسیون مجدد یا آلودگی سطحی تا لحظه‌ی قرارگیری در سیستم اتصال‌دهی جلوگیری شود و خلوص متالورژیکی سطوح حفظ شود. همان‌طور که در طرح‌واره‌ی شکل ۱ نشان داده شده است، یک فویل آمورف (فلز

پرکننده) MBF 20 با ضخامت ۷۵ میکرومتر بین دو قطعه از سوپرآلیاژ CMSX-4 قرار گرفت. برای اعمال فشار یکنواخت و جلوگیری از هرگونه حرکت نسبی قطعات در دماهای بالا از یک فیکسچر فولاد استفاده شد. فرایند اتصال‌دهی در کوره‌ی خلأ با قابلیت کنترل دقیق دما و فشار انجام شد. محیط خلأ با فشار پایین (10^{-1} Torr) انتخاب شد تا حضور اکسیژن و سایر گازهای محیطی به حداقل برسد.

این امر برای جلوگیری از اکسیداسیون سطوح درگیر در اتصال و تضمین تشکیل اتصال متالورژیکی خالص و بدون نقص ضروری است. فرایند اتصال‌دهی به‌صورت دوما مرحله‌ای و با هدف بهینه‌سازی کیفیت اتصال انجام شد.

مرحله‌ی اول شامل پیش‌گرمایش نمونه‌ها در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سلسیوس به‌مدت ۱۵ دقیقه بود. هدف از این مرحله‌ی اولیه با دمای پایین‌تر حذف آلاینده‌های سطحی باقی‌مانده، تسهیل پخش اولیه‌ی عناصر از فلز پرکننده به فلز پایه و آماده‌سازی سطوح برای مرحله‌ی دوم بود که درنهایت به بهبود ترشوندگی و گسترش فلز پرکننده بر روی سطوح فلز پایه کمک می‌کرد. در مرحله‌ی دوم، که به‌منظور انجام هم‌دما و همگن‌سازی انجام شد، نمونه‌ها در دو دمای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفتند. این دماها در محدوده‌ی دمایی انجام هم‌دما برای آلیاژهای نیکل پایه هستند و برای بررسی نفوذ کامل عناصر کاهنده‌ی ذوب (نظیر بور یا سیلیسیم) از فلز پرکننده به فلز پایه و حذف فاز مایع گذرا انتخاب شدند. زمان‌های نگهداری برای دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس شامل ۶۰، ۸۵ و ۱۲۰ دقیقه و برای دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس شامل ۴۵، ۶۰ و ۸۵ دقیقه انتخاب شدند. این انتخاب زمان‌ها براساس بررسی تأثیر مدت زمان کامل شدن فرایند نفوذ و همگن‌سازی بر ریزساختار و خواص مکانیکی ناحیه‌ی اتصال انجام شد، با این پیش‌فرض که در دمای بالاتر (۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس) فرایندهای نفوذ سریع‌تر انجام می‌شوند.

جدول ۱. نتایج ترکیبات شیمیایی سوپرآلیاژ CMSX-4 و فلز پرکننده

ماده	Ni	C	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Si	Fe	Nb	Ta	B	W	Zr
CMSX-4	پایه	۰/۱۸	۱۰/۸۰	۸/۶۴	۱/۷۵	۴/۲۹	۲/۵۲	۰/۰۳	۰/۱۱	۰/۹۱	۴/۶۶	۰/۰۱	۲/۷۰	۰/۰۷
MBF20	پایه	-	۷/۱	-	-	-	-	۴/۵	۳/۱	-	-	۳/۱	-	-

۰/۰۲ (درجه) انجام شد. بررسی ریخت‌شناسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (TESCAN MIRA3, FESEM) انجام شد. آنالیز خطی عنصری و طیف‌سنجی پراش انرژی (EDS) برای تعیین توزیع عناصر در اتصالات انجام شد. سختی میکرو سنج Buehler تحت بار ۵۰ گرم مطابق با استاندارد ASTM E384 تعیین شد. مقادیر گزارش شده میانگین پنج اندازه‌گیری انجام شده در نقاط مختلف هستند. آزمون‌های برش در دمای اتاق با استفاده از دستگاه کشتش Santam STM-600 با سرعت یک میلی‌متر بر دقیقه مطابق با استاندارد ASTM D1002 انجام شد. از فیکسچر تخصصی برای اعمال تنش برشی بر روی اتصالات در طول آزمایش استفاده شد. سه آزمایش برای هر نمونه با ابعاد $10 \times 10 \times 10$ میلی‌متر انجام شد و مقادیر میانگین گزارش شد.

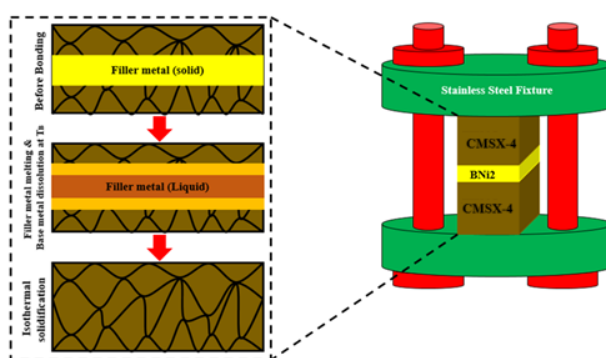
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سوپرآلیاژ CMSX-4

شکل ۲ الف ریزساختار تک‌بلوری سوپرآلیاژ CMSX-4 را در بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر (میکروسکوپ نوری) پس از اچ الکتروشیمیایی نشان می‌دهد. دندریت‌های ستونی به‌وضوح به‌صورت خطوط اچ روشن قابل تشخیص هستند که در راستای جهت انجماد هم‌تراز می‌شوند و شبکه‌ای پیوسته را در سرتاسر دانه‌ها تشکیل می‌دهند. این خطوط مرزهای بین شاخه‌های دندریتی هستند که، به‌دلیل اختلاف جزئی در ترکیب شیمیایی یا جهت‌گیری بلوری، نرخ اچ متفاوتی نشان می‌دهند و به‌صورت ساختارهای موازی ظاهر می‌شوند که از یک طرف تصویر به طرف دیگر، بدون هیچ‌گونه اختلالی در جهت‌گیری‌شان، امتداد یافته‌اند. فاز زمینه‌ی اچ تیره‌تر فاز γ (محلول جامد پایه‌ی نیکل غنی از نیکل، کبالت و کروم) است که به چکش‌خواری آلیاژ کمک می‌کند.

رسوبات اصلی تقویت‌کننده در این سوپرآلیاژها فاز γ' (معمولاً $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})$ با ساختار منظم L12) هستند. ریخت‌شناسی و هم‌ترازی یکنواخت این رسوبات، عاری از هرگونه نقص یا ناپوستگی، نشان‌دهنده‌ی ریزساختار تک‌بلوری ریخته‌گری شده است که استحکام در دمای بالای این آلیاژ را تأمین می‌کند. فاز γ' نقش کلیدی در استحکام خزشی و استحکام در دمای بالای سوپرآلیاژهای پایه‌ی نیکل دارد و هرگونه اختلال

برای هر دما و زمان، سه نمونه اتصال انجام شد. پس از اتمام فرایند اتصال‌دهی در دماها و زمان‌های مشخص، نمونه‌ها تحت خلأ تا دمای اتاق سرد شدند. نرخ سرمایش به‌آرامی و با کنترل دقیق انجام شد تا از تشکیل تنش‌های حرارتی ناخواسته و فازهای غیرتعدالی در ناحیه‌ی اتصال جلوگیری شود؛ این روش سرمایش همچنین به همگن‌سازی ریزساختار و بهبود خواص مکانیکی اتصال کمک می‌کند. متعاقباً، نمونه‌های متصل‌شده به‌صورت عمود بر ناحیه‌ی اتصال برش داده شدند تا امکان بررسی جامع ریزساختار در نواحی مختلف شامل فلز پایه، ناحیه‌ی هم‌جوشی و ناحیه‌ی اتصال TLP فراهم شود.



شکل ۱. طرح‌واره‌ی فرایند TLP سوپرآلیاژ CMSX-4

۲-۲- ارزیابی خواص

به‌منظور بررسی تغییرات ریزساختاری ایجادشده در قطعه‌ی سوپرآلیاژ CMSX-4 در طول زمان کارکرد، آماده‌سازی نمونه و ارزیابی متالوگرافی به شرح زیر انجام شد. قطعه‌ای از نمونه‌ها، با استفاده از اره‌ی نواری سرعت‌پایین مجهز به تیغه‌ی برش الماسه، بریده شد. سطح برش‌خورده سپس در رزین مانت شد و با استفاده از کاغذهای سنباده‌ی کاربید سیلیکون با دانه‌بندی فزاینده تا دانه‌بندی ۱۲۰۰ ساییده شد تا سطحی صاف و هموار برای پولیش ایجاد شود. سوسپانسیون سیلیس کلئیدی برای پولیش شیمیایی- مکانیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه به‌منظور دستیابی به سطحی بدون خراش برای بررسی استفاده شد. درنهایت، اچ الکتروشیمیایی با محلولی از ۱۷۰ میلی‌لیتر H_3PO_2 ، ۱۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 و ۱۶ گرم CrO_3 در ولتاژ ۴-۶ ولت به مدت ۴ ثانیه برای اچ انتخابی مرزهای دانه و آشکارسازی ریزساختار انجام شد.

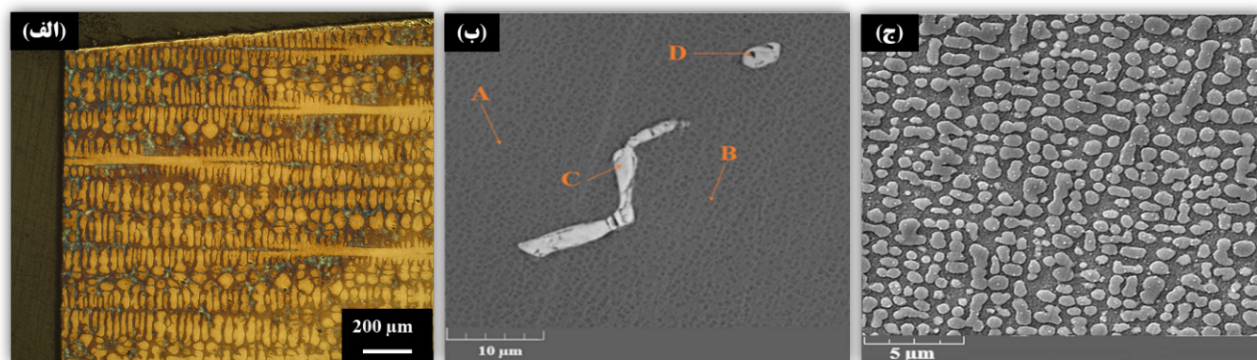
شناسایی فازی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) (دستگاه D-500 زیمنس، آلمان (با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ، $\lambda=1.5405$))، آنکستروم در محدوده‌ی زاویه‌ای 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه با گام

می‌شوند که احتمالاً در امتداد مرزهای دانه آلیاژ رسوب کرده‌اند و می‌توانند در دماهای عملیاتی بالا تشکیل شوند. در همین حال، کاربیدهای اولیه‌ی MC (نقطه‌ی D) که M معمولاً تیتانیم، تانتالیم یا نیوبیم است) به‌صورت ذرات بلوکی پراکنده در سراسر ریزساختار نمایان می‌شوند. هر دو فاز کاربیدی از طریق سازوکار استحکام‌بخشی رسوبی (تشکیل ذرات ریز و پراکنده که حرکت نابجایی‌ها را محدود می‌کند) به استحکام سوپرآلیاژ کمک می‌کنند. اهمیت این کاربیدها در افزایش مقاومت به خزش و پایداری ریزساختاری در دماهای بالا در تحقیقات اخیر مورد تأکید قرار گرفته است (Wang et al., 2024).

شکل ۲ ج تصویر FESEM از رسوبات γ' در سوپرآلیاژ CMSX-4 در معرض کارکرد را نشان می‌دهد. این تصویر پدیده‌ی رفتینگ رسوبات γ' را با تفکیک‌پذیری بالا آشکار می‌سازد. در طول کارکرد در دمای بالا، رسوبات مکعبی γ' تحت فرایند نفوذ قرار می‌گیرند که به از دست دادن گوشه‌های تیز و تغییر شکل به ریخت‌شناسی گردتر منجر می‌شود. علاوه‌براین، با رشد ترجیحی در یک جهت، به‌دلیل تنش‌های اعمال‌شده، تشکیل لایه‌های رسوبی پیوسته یا «رفت» هم‌راستا با جهت تنش مشاهده می‌شود. (Shajari et al., 2019; Shajari et al., 2023).

در جهت‌گیری یا رسوب‌گذاری آن (مانند درشت شدن یا تغییر در ریخت‌شناسی) می‌تواند به کاهش قابل‌توجه در این خواص منجر شود.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار، تصویر FESEM در شکل ۲ ب ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۲ تشریح شده است، فلز پایه را می‌توان به سه فاز اصلی طبقه‌بندی کرد: فاز اول فاز گاما روشن (نقطه‌ی A) است که از نیکل (۶۴/۴۸ درصد اتمی)، کروم (۱۳/۳۹ درصد اتمی)، آلومینیم (۸/۴۴ درصد اتمی) و کبالت (۶/۹۴ درصد اتمی) تشکیل شده است. این فاز، به‌عنوان فاز زمینه‌ی اصلی، چکش‌خواری و پایداری ساختاری را فراهم می‌کند. فاز دوم، که به‌صورت فاز گاما پریم تیره‌تر (نقطه‌ی B) نشان داده شده است، حاوی نیکل (۶۳/۴۴ درصد اتمی)، آلومینیم (۱۲/۱۱ درصد اتمی) کروم (۸/۳۰ درصد اتمی) و تیتانیم (۵/۹۲ درصد اتمی) است. فاز گاما پریم در نتیجه‌ی برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی مطلوب بین این عناصر از فاز گاما رسوب می‌کند و به تشکیل ساختار یوتکتیکی یا شبه‌یوتکتیکی قابل‌مشاهده در ریزساختار منجر می‌شود. علاوه‌براین، دو نوع فاز کاربیدی مشاهده می‌شود. کاربیدهای ثانویه‌ی M23C6 (نقطه‌ی C) که M معمولاً شامل کروم، آهن و مولیبدن است) به‌صورت ذرات خطی و به‌شکل حروف چینی در ساختار ظاهر



شکل ۲. تصاویر متالوگرافی از سوپرآلیاژ CMSX-4

جدول ۲. نتایج آنالیز EDS سوپرآلیاژ CMSX-4

عناصر (A %)	C	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	Ta	W
γ (A)	۰	۸/۴۴	۵/۲۱	۱۳/۳۹	۶/۹۴	۶۴/۴۸	۰	۰/۸۰	۰	۰/۷۴
γ' (B)	۰	۱۲/۱۱	۵/۹۲	۸/۳۰	۷/۲۶	۶۳/۴۴	۰/۵۹	۰/۹۸	۰/۵۸	۰/۸۲
M23C6 (C)	۵۸/۷۳	۰	۱۹/۳۳	۱/۰۱	۰/۴۰	۲/۴۵	۶/۹۹	۱/۲۹	۷/۸۷	۱/۹۳
MC (D)	۶۱/۸۷	۰/۱۳	۱۷/۷۶	۱/۱۷	۰/۶۴	۳/۲۰	۸/۰۱	۱/۰۳	۵/۰۶	۱/۱۲

۳-۲- اتصال TLP

مدت زمان‌های مختلف ۴۵، ۶۰ و ۸۵ دقیقه اتصال داده شده‌اند. در زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه، که به ترتیب در شکل‌های ۴الف و ۴ب نشان داده شده‌اند، منطقه‌ی ASZ در کنار مناطق ISZ و DAZ باقی مانده است. حضور ASZ در این زمان‌های کوتاه‌تر به دلیل نفوذ ناکافی عناصر آلیاژی بین فلز پایه و فلز پرکننده در سراسر فصل مشترک اتصال است.

به طور خاص، نفوذ کامل عناصر از فلز پایه به داخل ناحیه‌ی اتصال و انتقال عناصر کاهنده‌ی ذوب (بور و سیلیسیم موجود در فلز پرکننده‌ی MBF 20) از فصل مشترک به سمت فلز پایه هنوز کاملاً رخ نداده بود. این عناصر، بور و سیلیسیم، با تشکیل فاز مایع در دمای اتصال نقش کلیدی دارند و نفوذ آن‌ها به فلز پایه باعث افزایش نقطه‌ی ذوب ناحیه‌ی اتصال و تسهیل انجماد هم‌دم می‌شود. در نتیجه، غلظت موضعی بالای بور و سیلیسیم اضافی توانسته‌اند با نیکل موجود در ناحیه‌ی اتصال واکنش داده و به تشکیل ساختارهای یوتکتیکی نامطلوب مانند سیلیسیدها و بوریدهای نیکل (ترکیبات بین‌فلزی ترد) منجر شوند که در فصل مشترک قابل مشاهده هستند و می‌توانند خواص مکانیکی اتصال را تضعیف کنند. این مناطق، که به صورت غیرهم‌دم منجمد شده‌اند، نشان می‌دهند که، در طول زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه، تعادل ترمودینامیکی در سراسر فاصله‌ی اتصال برقرار نشده است و فرایندهای نفوذی هنوز برای رسیدن به ترکیب پایدار کامل نشده‌اند. باین حال، در زمان ۸۵ دقیقه، همان‌طور که در شکل ۴ج نشان داده شده است، ناحیه‌ی ASZ حذف شده است.

زمان اتصال طولانی‌تر ۸۵ دقیقه زمان کافی برای نفوذ کامل عناصر آلیاژی از طریق فصل مشترک ۷۵ میکرومتر را فراهم کرده است. این امر انجماد هم‌دم را در سراسر ناحیه‌ی اتصال تسهیل کرده و امکان برقراری تعادل بدون تشکیل فازهای سیلیسید یا بورید در فصل مشترک را فراهم آورده است. بنابراین، به صورت خلاصه می‌توان بیان کرد با افزایش دمای اتصال از ۱۱۰۰ به ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس مدت زمان نگهداری برای انجماد کامل هم‌دم به دلیل افزایش سرعت نفوذ عناصر و حذف نواحی ASZ از ۱۲۰ به ۸۵ دقیقه کاهش می‌یابد.

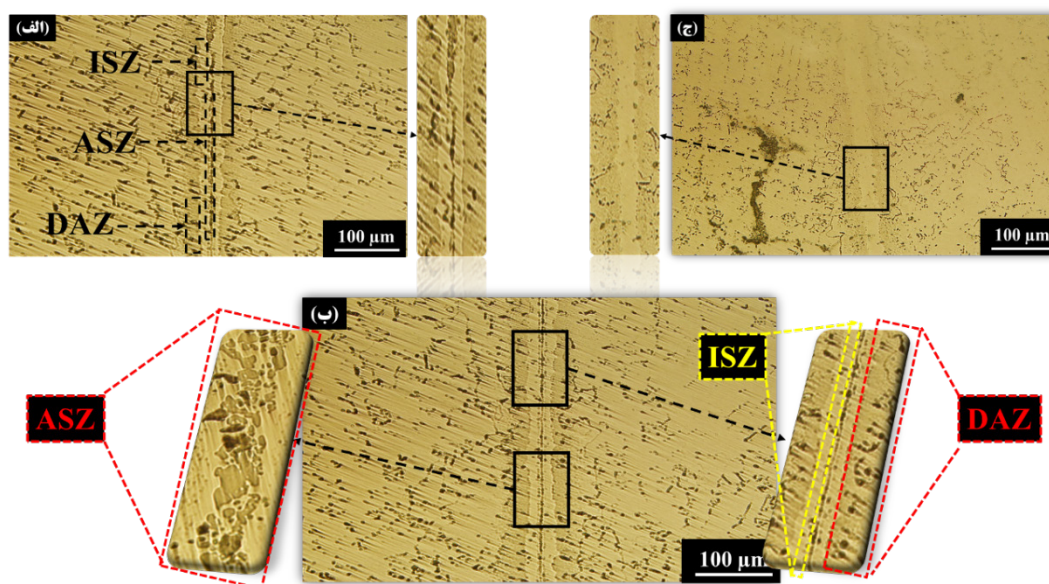
شکل ۳ ریزساختار نمونه‌های اتصال داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مدت زمان‌های مختلف ۶۰، ۸۵ و ۱۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌های ۳الف و ۳ب برای زمان‌های ۶۰ و ۸۵ دقیقه نشان داده شده است، ناحیه‌ی اتصال شامل سه منطقه‌ی متمایز انجماد هم‌دم^۱ (ISZ) (ناحیه‌ای که در آن با نفوذ عناصر، نقطه‌ی ذوب مذاب افزایش می‌یابد و در دمای اتصال به صورت جامد درمی‌آید)، منطقه‌ی انجماد غیرهم‌دم^۲ (ASZ) (ناحیه‌ای که، به دلیل ناکافی بودن دما و زمان نگهداری برای انجماد کامل هم‌دم، باقی مانده‌ی مذاب منجمد شده و ساختاری متفاوت ایجاد می‌کند) و منطقه‌ی متأثر از نفوذ^۳ (DAZ) (ناحیه‌ای در فلزات پایه‌ی مجاور اتصال که در آن نفوذ عناصر باعث تغییر در ترکیب شیمیایی و ریزساختار می‌شود) است. وجود ASZ در این نمونه‌ها به طور کمی نشان می‌دهد که زمان اختصاص داده شده برای تکمیل انجماد هم‌دم در سراسر ناحیه‌ی اتصال کافی نبوده است.

این مشاهده با یافته‌های جلیلوند و همکاران (Jalilvand et al., 2023a)، که در مطالعه‌ی مشابه بر روی سوپرآلیاژ In738 گزارش وجود مناطق ASZ را در زمان‌های اتصال کوتاه‌تر ارائه کرده است، مطابقت دارد. در مناطق ISZ، انجماد به صورت هم‌دم از ماده‌ی اولیه به سمت مرکز اتصال رخ داده است. در مقابل، شکل ۳ج نشان می‌دهد که، پس از ۱۲۰ دقیقه اتصال در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس، ریزساختار اتصال تنها دو منطقه را نشان می‌دهد: مناطق ISZ و DAZ.

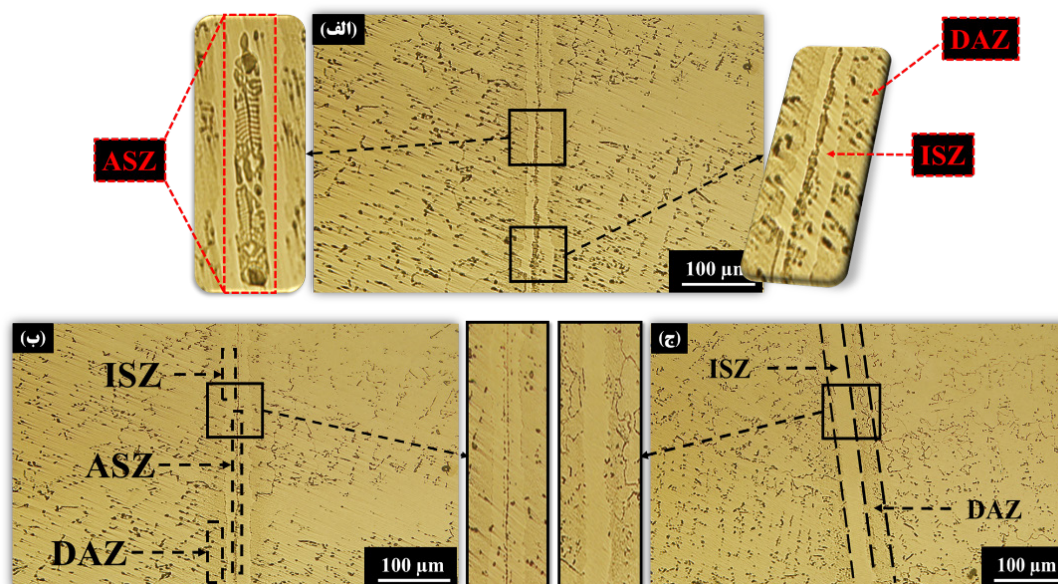
نبود ASZ در این نمونه دلالت بر این دارد که زمان نگهداری ۱۲۰ دقیقه برای دستیابی به انجماد هم‌دمی کامل در فاصله‌ی ۷۵ میکرومتر کافی است که با یافته‌های جلیلوند و همکاران (Jalilvand et al., 2023b) مبنی بر نبود منطقه‌ی ASZ در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس پس از ۴۵ دقیقه مطابقت دارد.

شکل ۴ ریزساختار نمونه‌های TLP با فاصله‌ی اتصال ۷۵ میکرومتر را نشان می‌دهد که در دمای بالاتر ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس (که باعث افزایش سرعت نفوذ عناصر می‌شود) در

1. Isothermal Solidification Zone (ISZ)
2. Athermal Solidification Zone (ASZ)
3. Diffusion Affected Zone (DAZ)



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ نوری اتصال TLP سوپرآلیاژ CMSX-4 در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری (الف) ۶۰؛ (ب) ۸۵ و (ج) ۱۲۰ دقیقه



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری اتصال TLP سوپرآلیاژ CMSX-4 در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری (الف) ۴۵؛ (ب) ۶۰ و (ج) ۸۵ دقیقه

شکل‌های ۵ و ۶ تصاویر FESEM از مناطق مختلف فرایند TLP در دماهای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس با زمان‌های نگهداری متفاوت را نشان می‌دهند. براساس شکل ۵، نمونه‌ی اتصال داده‌شده در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس، به مدت ۱۲۰ دقیقه، انجماد هم‌دمای کامل را در سراسر ناحیه‌ی اتصال نشان داد. به‌طور مشابه، شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه‌ی اتصال داده‌شده در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۸۵ دقیقه نیز به انجماد هم‌دمای کامل دست یافته است. پژوهش

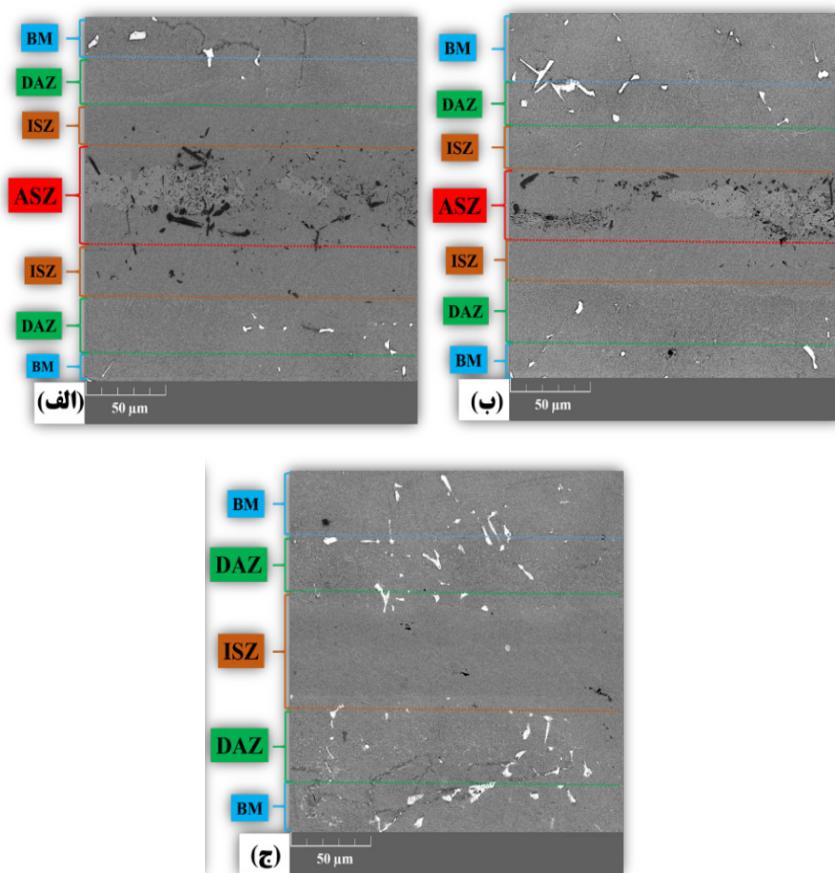
تارای^۱ و همکاران بر روی اتصال TLP سوپرآلیاژ IN738 با فلز پرنکنده‌ی Ni-Cr-Si-B-Fe در دماهای ۱۰۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه نشان داد که کاهش زمان مورد نیاز برای رسیدن به انجماد تعادلی از ۱۲۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به ۸۵ دقیقه در ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس ناشی از افزایش سینتیک نفوذ بور در دماهای بالاتر بوده است (Tarai et al., 2020). بور در فلز پرنکنده‌ی MBF 20 به‌عنوان عامل اصلی کاهنده‌ی ذوب عمل می‌کند و افزایش

درصد، ۳/۳۸ درصد و ۳/۰۳ درصد گزارش کردند (Jalilvand et al., 2023a). در مقابل، این مطالعه مقادیر متناظر ۶۵/۱۶ درصد، ۴/۶۵ درصد و ۰/۱۷ درصد را نشان داد. این اختلافات می‌تواند ناشی از تفاوت در ترکیب دقیق فلز پرکننده، پارامترهای فرایند یا روش‌های آنالیز باشد.

علاوه‌براین، جلیلوند و همکاران (Jalilvand et al., 2023a) درصد اتمی نیکل، کروم و سیلیسیم را در فاز سیلیسید نیکل به‌ترتیب ۷۳/۵۰ درصد، ۷/۵۲ درصد و ۱۲/۵۹ درصد گزارش کردند، درحالی‌که این پژوهش مقادیر ۵۱/۶۸ درصد، ۲/۱۴ درصد و ۳۰/۴۷ درصد را به دست آورد. ازطرفی، با توجه به فرایند دومرحله‌ای، اتصال نفوذ بور به داخل فلز پایه، قبل از انحلال کامل، فرصت کافی برای تشکیل DAZ در طول انجماد هم‌دما را ایجاد می‌کند.

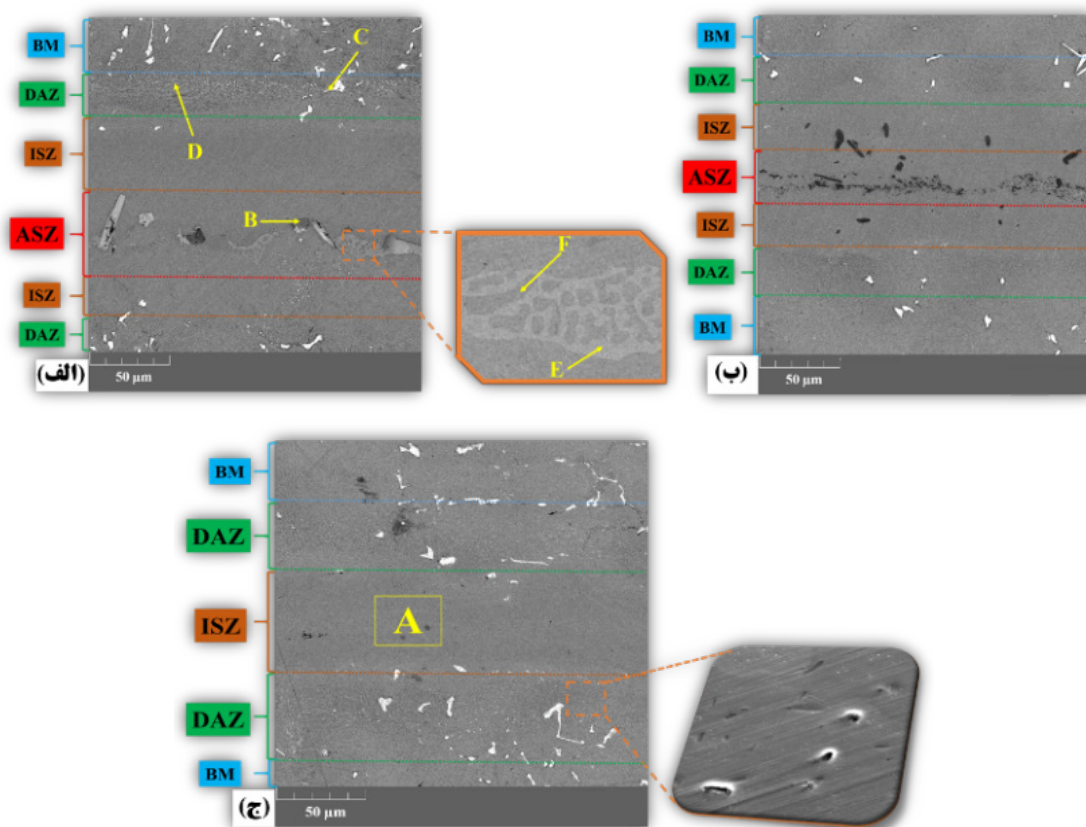
بنابراین، در مقایسه با اتصال TLP تک‌مرحله‌ای، به‌دلیل نفوذ کنترل‌شده‌ی بور، زمان فرایند کوتاه‌تر ناحیه‌ی ASZ سریع‌تر حذف می‌شود و توزیع یکنواخت گاما پریم مشاهده می‌شود (Wang et al., 2024; Chen et al., 2025).

نرخ نفوذ آن در ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس سبب تسریع جابه‌جایی به عناصر آلیاژی در نواحی اتصال و نهایتاً تسریع انجماد کامل هم‌دما می‌شود (Shakerin et al., 2016). شکل‌های ۵الف، ۵ب و ۵الف و ۵ب نشان می‌دهند که زمان و دمای ناکافی به ایجاد ASZ منجر می‌شود که با بوریدهای غنی از نیکل و محلول‌های جامد تشکیل‌شده از طریق واکنش‌های یوتکتیکی مشخص می‌شود. منطقه‌ی A در شکل ۶ فاز آستنیت غنی از نیکل (۳۹/۵۳ درصد اتمی)، بور، کروم و کبالت را نشان می‌دهد که احتمالاً به‌دلیل انجماد غیرهم‌دمای باقی‌مانده‌ی مذاب غنی از نیکل در ناحیه‌ی مرکزی اتصال رسوب کرده است. آنالیز EDS ارائه‌شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که نقاط E، B و F به‌ترتیب از بورید کروم، بورید نیکل و سیلیسید نیکل تشکیل شده‌اند. مناطق DAZ (نقاط C و D) حاوی رسوبات غنی از کروم و مولیبدن هستند که شامل کاربید کروم و بوریدهای کروم یا مولیبدن هستند و پژوهش‌های دیگران در این زمینه نیز (Bakhtiari & Ekrami, 2012) آن را تأیید می‌کنند. جلیلوند و همکاران درصد اتمی نیکل، کروم و سیلیسیم را در فاز بورید نیکل به‌ترتیب ۸۲/۴۲



شکل ۵. تصاویر FESEM اتصال TLP سوپرآلیاژ CMSX-4 در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری (الف)

۶۰؛ (ب) ۸۵ و (ج) ۱۲۰ دقیقه



شکل ۶. تصاویر FESEM اتصال TLP سوپرآلیاژ CMSX-4 در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری (الف) ۶۰؛ (ب) ۸۵ و (ج) ۱۲۰ دقیقه

جدول ۳. نتایج آنالیز EDS نمونه‌های TLP شده سوپرآلیاژ CMSX-4

ناحیه	B	C	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W	فاز احتمالی
A	۲۰/۲۴	۲۵/۴۱	۱/۷۱	۲/۶۶	۰/۴۷	۶/۴۹	۱/۸۵	۱/۶۴	۳۹/۵۳	۰	۰	γ solid solution
B	۱۹/۲۷	۲۶/۲۰	۰	۰	۰/۲۰	۳۶/۲۵	۰/۶۴	۱/۳۳	۶/۰۸	۶/۷۹	۳/۲۲	(Cr, Mo)-rich boride
C	۳۸/۹۰	۵/۶۰	۰	۱/۰۲	۰	۳۰/۲۵	۲/۸۰	۰/۶۰	۴/۳۰	۱۶/۵۳	۰	Chrome carbide
D	۴۰/۲۳	۱/۸۱	۰	۰/۰۷	۰	۲۸/۲۰	۳/۳۲	۰/۲۷	۵/۴۰	۲۰/۷۰	۰	(Cr, Mo)-rich boride
E	۲۶/۹۸	۰/۹۶	۰	۰/۱۷	۰	۴/۶۵	۲/۰۳	۰	۶۵/۱۶	۰/۰۵	۰	Ni ₃ B
F	۱۰/۵۶	۰/۵۹	۰	۳۰/۴۷	۰	۲/۱۴	۴/۵۰	۰/۰۶	۵۱/۶۸	۰	۰	Ni-Si Eutectic

می‌شود که در دماهای بالا طبق رابطه‌ی آرنیوس ($k = \exp(-Q/RT)$) تشدید می‌شود و، در این شرایط حرارتی، نرخ انتقال اتم‌های عناصر آلیاژی از ساختار فلز پایه به لایه‌ی مذاب واقع در فصل مشترک افزایش می‌یابد. این انحلال فلز پایه و متعاقباً

در شکل ۷، ضخامت نواحی مختلف اتصال در نمونه‌های TLP شده مشاهده می‌شود. براساس شکل ۷، افزایش دمای اتصال و زمان نگهداری در فرایند TLP موجب افزایش عرض نواحی ISZ و DAZ از طریق تسریع در سینتیک نفوذ عناصر

با فرض انرژی فعال‌سازی نفوذ بور $Q=285 \text{ KJ/mol}$:

$$\frac{D_{1150}}{D_{1100}} \approx 2.3 \quad (۳)$$

زمان مورد نیاز برای تکمیل انجماد هم‌دما با معکوس ضریب نفوذ رابطه دارد:

$$\frac{t_{1100}}{t_{1150}} \approx \frac{D_{1150}}{D_{1100}} \quad (۴)$$

که این نتیجه‌ی نظریه با نتایج تجربی این پژوهش (۱۲۰ دقیقه در ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و ۸۵ دقیقه ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس) با نسبت ۱/۴۱ مطابقت کیفی دارد. اختلاف مشاهده‌شده ممکن است ناشی از عواملی نظیر افزایش نرخ انحلال فازهای بین‌فلزی در دمای بالاتر، کاهش ویسکوزیته‌ی فاز مایع گذرا، تسریع نفوذ عناصر آلیاژی (Al, Ti) باشد که بر پایداری فاز مایع تأثیر می‌گذارند. بنابراین، براساس معادله‌ی آرنیوس و نتایج ریزساختار نتیجه می‌شود که، با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس، زمان بهینه‌ی فرایند ۲۹ درصد کاهش یافته است. همچنین، عرض ناحیه‌ی DAZ به دلیل نفوذ سریع‌تر بور در نمونه با شرایط دمایی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس، در مقایسه با ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس، افزایش داشته است و در حالت کلی‌تر می‌توان بیان کرد که، با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و کاهش ۱/۴ برابری زمان بهینه‌ی فرایند، سه مورد زیر اتفاق می‌افتد:

۱. بهینه‌سازی مصرف انرژی؛

۲. کاهش احتمال تشکیل فازهای ترد بین‌فلزی؛

۳. بهبود یکنواختی ریزساختار در ناحیه‌ی اتصال.

که با پیش‌بینی‌های معادله‌ی آرنیوس برای سیستم‌های Ni-B مطابقت دارد.

انبساط لایه‌ی فصل مشترک مذاب به تشکیل ناحیه‌ی ISZ با عرض بیشتر بر اثر ازدیاد زمان و دما منجر می‌شود. هم‌زمان، سینتیک نفوذ به حذف سریع‌تر ناحیه‌ی ASZ کمک می‌کند.

در دماهای بالاتر، به‌ویژه اتم‌های بور، از طریق شبکه‌ی نابجایی‌ها و مرزهای دانه (به‌عنوان مسیرهای نفوذ با انرژی فعال‌سازی پایین‌تر در مقایسه با نفوذ حجمی) به ناحیه‌ی DAZ نفوذ می‌کنند. این افزایش در میزان نفوذ بور به داخل ساختار فلز پایه، در طول فرایند اتصال، تشکیل ترکیبات بوریدی (از طریق واکنش بور با عناصر آلیاژی نظیر کروم و مولیبدن) در ناحیه‌ی DAZ را تسهیل می‌کند. نفوذ سریع‌تر عناصر و رسوب‌گذاری فازهای بوریدی به ایجاد ناحیه‌ی DAZ با عرض بیشتر در شرایط دمایی بالاتر و زمان‌های نگهداری طولانی‌تر می‌انجامد (Malekan et al., 2019).

بنابراین، با استفاده از رابطه‌ی آرنیوس می‌توان گفت که انجماد هم‌دما مستقیماً تحت تأثیر سینتیک نفوذ عناصر کاهنده‌ی ذوب (عمدتاً بور) قرار دارد.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (۱)$$

D: ضریب نفوذ m^2/s

D_0 : فاکتور پیش‌نهایی

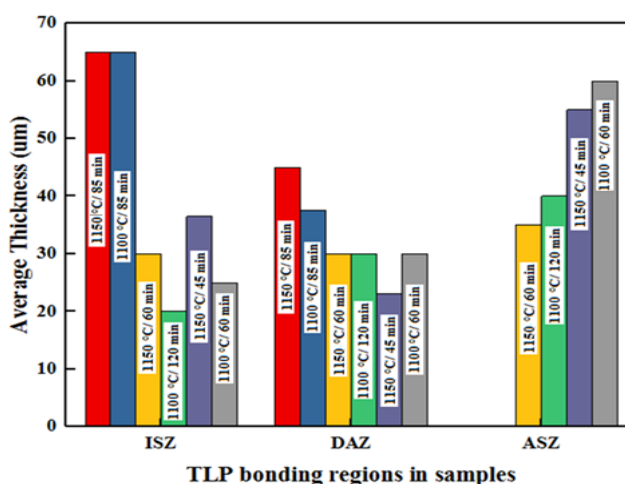
Q: انرژی فعال‌سازی نفوذ J/mol

R: ثابت گازها 8.314 J/mol.K

T: دمای مطلق کلون

برای بور در ماتریس $\gamma\text{-Ni}$ (ساختار سوپرآلیاژ CMSX-4):

$$\frac{D_{1150}}{D_{1100}} = \exp\left(\frac{Q}{R\left(\frac{1}{1423} - \frac{1}{1373}\right)}\right) \quad (۲)$$



شکل ۷. ضخامت نواحی مختلف اتصال TLP سوپرآلیاژ CMSX-4 در دماها و زمان‌های مختلف

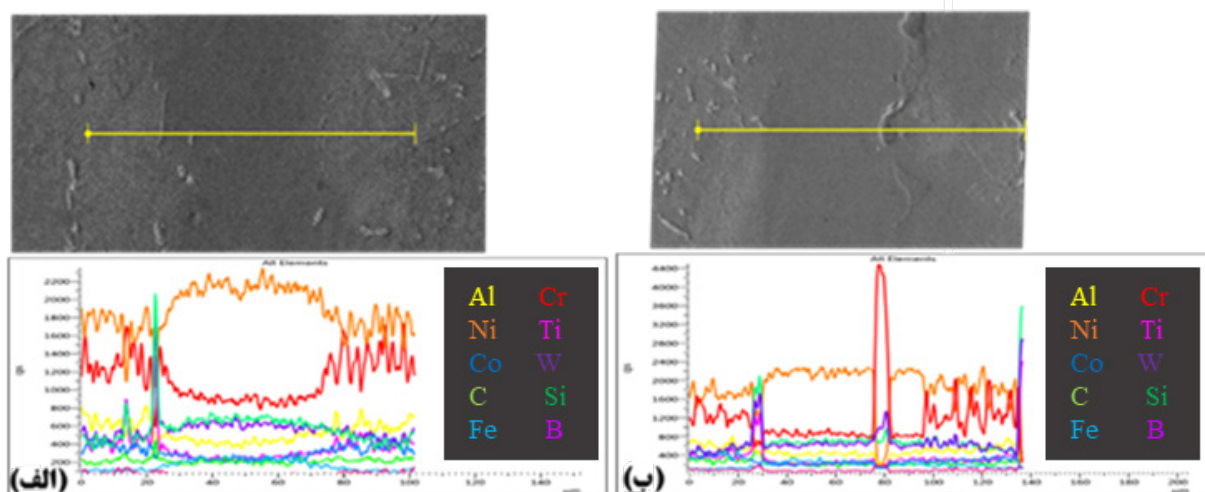
که ناشی از نفوذ کروم از لایه‌ی فصل مشترک و رسوب موضعی ترکیبات بین‌فلزی غنی از کروم (احتمالاً کاربیدها یا بوریدهای کروم) در داخل فلز پایه است.

آهن به دلیل ضریب نفوذ پایین فقط در ناحیه‌ی ISZ مشاهده می‌شود. در ناحیه‌ی ASZ، مقدار بالایی کروم، بور، تنگستن، آهن و سیلیسیم همچنان وجود دارد که این امر نشان می‌دهد، به دلیل زمان ناکافی برای نفوذ کامل و دستیابی به تعادل شیمیایی، این عناصر به‌طور همگن توزیع نشده‌اند و زمان کافی برای واکنش کامل و تشکیل ترکیبات بورید کروم وجود نداشته است.

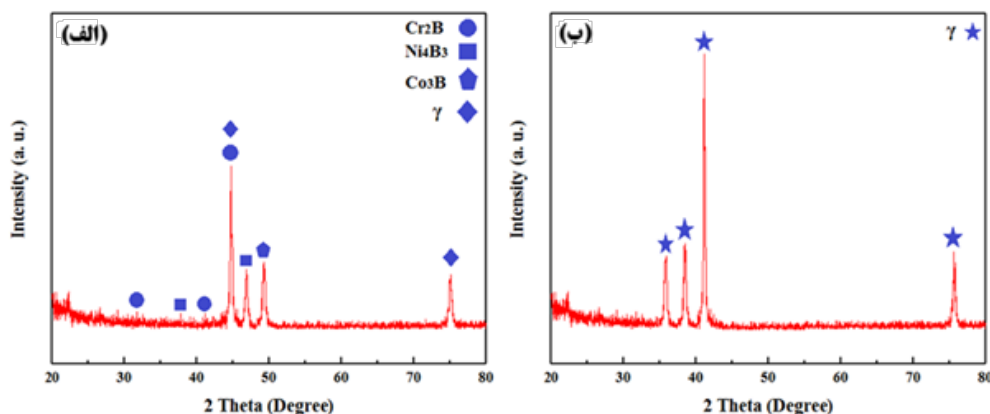
ادعای تشکیل نشدن فاز یوتکتیکی نامطلوب در ناحیه‌ی مرکزی ISZ نمونه‌های CMSX-4، که تحت شرایط بهینه‌ی اتصال داده شده‌اند، با نتایج آزمون‌های برش و آنالیز فازی XRD بیشتر تقویت می‌شود.

بنابراین، در شکل ۹ الف، نتایج XRD سطح شکست نمونه با شرایط اتصال دمایی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان نگهداری ۴۵ دقیقه نشان داده شده است.

در شکل‌های ۸ الف و ب، به ترتیب آنالیز خطی عنصری انجام شده در ناحیه‌ی اتصال برای نمونه‌های مطلوب (دارای مناطق ISZ و DAZ) و غیرمطلوب (دارای مناطق ISZ، DAZ و مناطق ISZ) ارائه داده شده است. این تکنیک آنالیزی توزیع عناصر مختلف را در طول خطی فرضی در ریزساختار نشان می‌دهد. در داخل ISZ، مقادیر قابل توجهی از کروم، کبالت، تیتانیوم، آلومینیم، تنگستن، آهن و سیلیسیم شناسایی شده است که نشان‌دهنده‌ی انحلال فلز پایه در فلز پرکننده‌ی مذاب و نفوذ این عناصر به داخل لایه‌ی فصل مشترک در طول فرایند اتصال است. غلظت‌های بالای این عناصر در DAZ نشان‌دهنده‌ی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در این ناحیه است. با وجود اینکه کروم، بور و سیلیسیم در لایه‌ی فصل مشترک وجود داشتند، غلظت آن‌ها در ناحیه‌ی ISZ با نفوذ به داخل فلز پایه (به‌ویژه بور و سیلیسیم به‌عنوان عناصر کاهنده‌ی نقطه‌ی ذوب) و همچنین نقش آن‌ها در تشکیل فازهای جدید کاهش می‌یابد. در ناحیه‌ی DAZ، مقدار کروم در مقایسه با مقدار اولیه‌ی آن در فلز پایه افزایش می‌یابد



شکل ۸. نتایج آنالیز خطی برای نمونه‌های حاوی مناطق (الف) ISZ-DAZ و (ب) ISZ-ASZ-DAZ



شکل ۹. نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های TLP در شرایط دمایی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری (الف) ۴۵ و (ب) ۸۵ دقیقه

مخرب یوتکتیک تشکیل نمی‌شوند و در ناحیه‌ی اتصال فقط دو منطقه‌ی ISZ و DAZ وجود دارند.

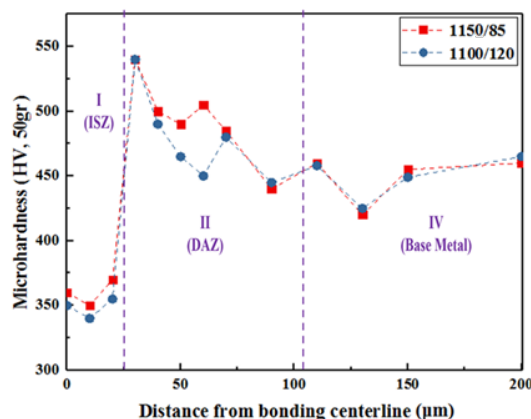
در شکل ۱۰ الف، نتایج پروفیل سختی در عرض ناحیه‌ی اتصال TLP تحت شرایط انجماد غیرهم‌دما نشان داده شده است. پروفیل سختی، پیک‌هایی در مرکز اتصال (ناشی از اختلاط عناصر و تشکیل فازهای سخت‌تر، احتمالاً فازهای بین‌فلزی) و در نزدیکی فلز پایه (ناشی از ساختار دانه‌ریز و تنش‌های پسماند) و یک دره (ناشی از نفوذ جزئی و ترکیب میانی) را نشان می‌دهد و به‌طور کلی چهار ناحیه‌ی سختی متمایز وجود دارد:

ASZ: حداکثر سختی به‌دلیل ساختار یوتکتیکی بوریدها و سیلیسیدهای غنی از نیکل - فازهای ترد بین‌فلزی که به‌عنوان مسیرهای بالقوه‌ی رشد ترک عمل می‌کنند - تشکیل شده بر اثر سرد شدن سریع که مانع از تشکیل فازهای تعادلی می‌شود.
ISZ: سختی کمتر از فلز پایه به‌دلیل نفوذ عناصر آلیاژی و تشکیل نشدن رسوبات بین‌فلزی که می‌تواند در سازوکارهای استحکام‌بخشی محلول جامد و رسوبی تأثیر بگذارد.

- DAZ: پیک سختی ناشی از رسوبات بوریدی.

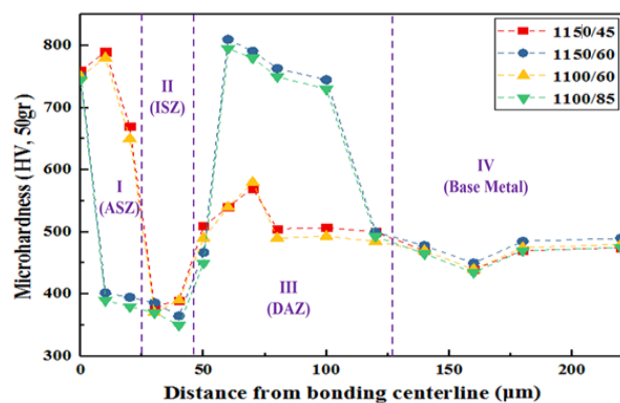
- فلز پایه: سختی مشابه ماده‌ی اولیه.

مقایسه با پژوهش اتصال TLP سوپرآلیاژ IN738-LC با فویل BNi2 نشان می‌دهد که سختی پایین ISZ ناشی از نفوذ ناکافی عناصر استحکام‌بخش و پیک سختی DAZ ناشی از رسوبات بوریدی است. در این پژوهش، حداکثر سختی ASZ، ISZ و DAZ به‌ترتیب ۸۰۰، ۴۰۰ و ۵۷۰ HV گزارش شده است. شکل ۱۰ ب پروفیل سختی در اتصالات TLP با انجماد هم‌دما کامل را نشان می‌دهد.



(ب)

بر این اساس، پیک‌های مربوط به بوریدهای کروم، نیکل و کبالت (فازهای ترد و شکننده) ناشی از تشکیل فاز یوتکتیک نامطلوب موجود در ناحیه‌ی ISZ شناسایی شدند. همچنین، نتایج آنالیز XRD سطح شکست نمونه با شرایط دمایی ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان نگهداری ۸۵ در شکل ۹ ب مشاهده می‌شود. بر این اساس، مشاهده می‌شود که تنها پیک‌های مربوط به فاز محلول جامد گاما (γ) در این نمونه وجود دارند که بیانگر تشکیل نشدن فازها و رسوبات یوتکتیکی در ناحیه‌ی ISZ و انجماد کامل هم‌دما است. علاوه‌براین، محققان نتایج XRD سطح شکست یک نمونه‌ی سوپرآلیاژ IN738 LC متصل شده با TLP را که در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه اتصال داده شده بود بررسی کردند و پیک‌های مربوط به محلول جامد نیکل (فاز γ) M23B6 (بورید غنی از نیکل) و بورید CrB را در مناطقی حاوی ASZ، DAZ و ISZ گزارش کردند (Jalilvand et al., 2023b). این تشابه در تشکیل بوریدها در سوپرآلیاژهای مختلف نشان‌دهنده‌ی سازوکارهای مشابه در اتصال TLP است. بنابراین، می‌توان گفت، هنگامی که نمونه‌ها در شرایط دمایی و زمان نگهداری غیرمطلوب (دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های ۶۰ و ۸۵ دقیقه، دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه) اتصال داده شده‌اند، فازهای مخرب و نامطلوب یوتکتیک ASZ در نواحی اتصال تشکیل خواهند شد و، هنگامی که نمونه‌ها در شرایط دمایی و زمانی بهینه (دماهای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان‌های نگهداری به‌ترتیب ۱۲۰ و ۸۵ دقیقه) اتصال داده می‌شوند، به‌دلیل فرصت کافی نفوذ برای عناصر کاهنده‌ی ذوب و انجماد کامل هم‌دما، فازهای



(الف)

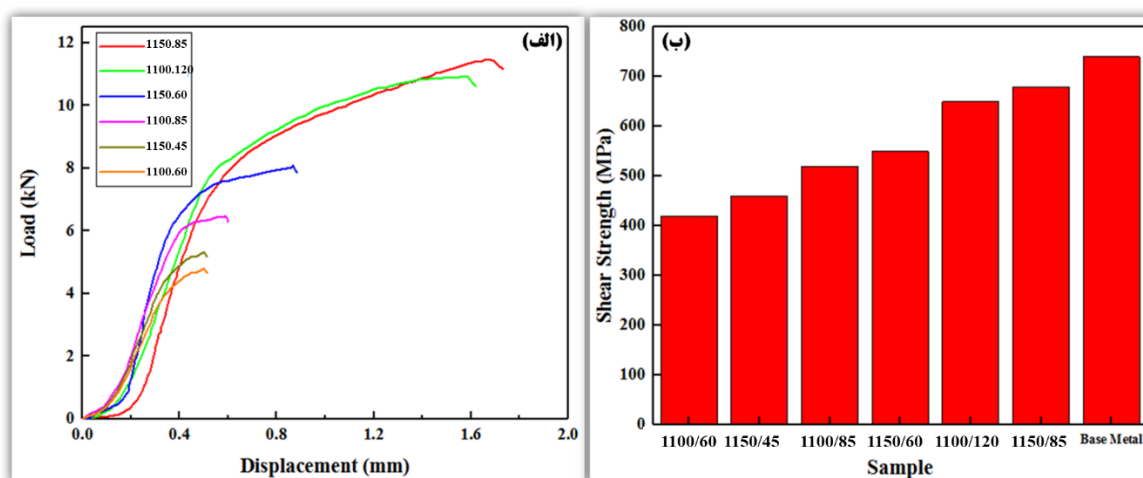
شکل ۱۰. نتایج آزمون سختی سنجی نمونه‌های TLP شده در شرایط دمایی و زمانی مختلف برای نمونه‌های دارای اتصال (الف) انجماد غیرهم‌دما و (ب) انجماد کامل هم‌دما

هستند. نمونه‌ی اتصال داده‌شده در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه، که دارای بزرگ‌ترین ASZ بود، کمترین مقاومت را در مقایسه با نمونه‌های ۱۲۰/۱۱۰۰ و ۸۵/۱۱۵۰ نشان داد که در آن‌ها انجماد هم‌دماً کاملاً تحقق یافته و ASZ حذف شده بود. بنابراین، می‌توان گفت رابطه‌ی معکوس مشاهده‌شده بین کاهش ضخامت ASZ و افزایش مقاومت با گذشت زمان نشان می‌دهد که فازهای یوتکتیکی تأثیر منفی بر مقاومت دارند. همچنین، دمای اتصال بالاتر ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس، در مقایسه با دمای پایین‌تر ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس، به دلیل توزیع بیشتر عناصر MPD (عمدتاً بور و سیلیسیم در فلز پرکننده‌ی ۲۰ MBF) و بهبود نفوذ عناصر کیفیت اتصال را افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، مقدار نفوذ عناصر کاهنده‌ی نقطه‌ی ذوب به داخل فلز پایه و عناصر آلیاژی فلز پایه به داخل ناحیه‌ی اتصال بر درصد تشکیل فازهای یوتکتیکی و نفوذ و جابه‌جایی عناصر میان فلز پرکننده و فلز پایه تأثیر می‌گذارد (Zhang et al., 2025; Zoriatolhosseini et al., 2024) و دستیابی به اتصالی قوی و یکپارچه را تضمین می‌کند. از طرفی، در اتصال TLP دو مرحله‌ای به دلیل کنترل بهتر فازهای یوتکتیک ASZ و توزیع یکنواخت فاز گاما پریم شاهد افزایش ۲۰-۳۰ درصد مقاومت برشی در مقایسه با اتصال تک مرحله‌ای خواهیم بود (Wang et al., 2024; Chen et al., 2025).

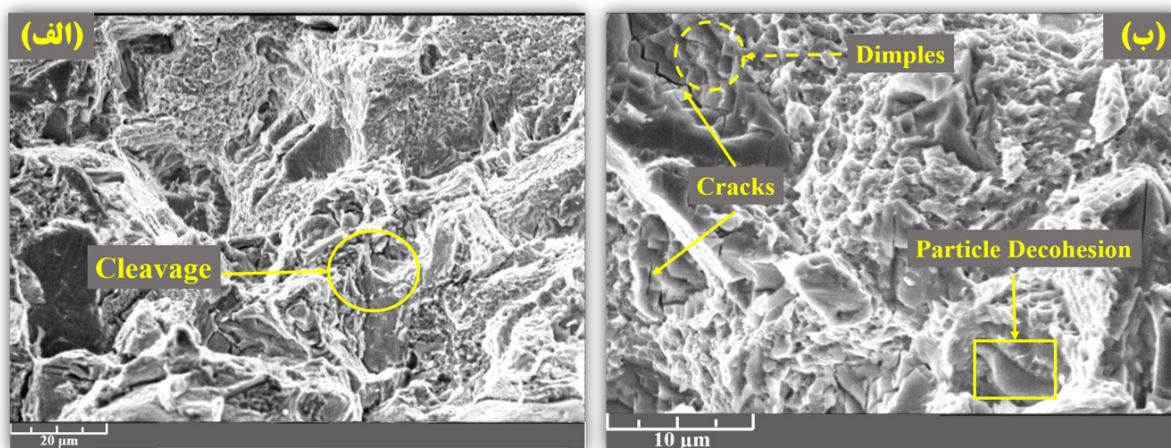
ریخت‌شناسی سطوح شکست نشان داده‌شده در شکل‌های ۱۱ الف و ۱۲ ب تأثیر ریزساختار بر حالت‌های شکست را نشان می‌دهد.

سه ناحیه‌ی متمایز ISZ (سختی تقریباً یکنواخت ناشی از نفوذ عناصر آلیاژی)، DAZ (پیک سختی تحت تأثیر سختی فلز پایه و رسوبات احتمالی) و فلز پایه وجود دارد. افزایش دما به افزایش سختی ISZ به دلیل تسریع نفوذ عناصر آلیاژی منجر می‌شود. سختی فلز پایه پس از اتصال نسبتاً ثابت می‌ماند، اگرچه رشد دانه در دماهای بالاتر (که به کاهش مرزهای دانه و تسهیل حرکت نابجایی‌ها منجر می‌شود) می‌تواند باعث کاهش جزئی شود. در این پژوهش، سختی فلز پایه با افزایش دما، از ۱۱۰۰ به ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس، ۲۰ تا ۵۰ HV افزایش یافته است که ممکن است ناشی از رسوب‌گذاری ثانویه‌ی فازها یا تغییرات در توزیع تنش‌های پسماند باشد. شایان ذکر است که، در طول آزمایش سختی، نیروی فرورونده به گونه‌ای انتخاب شد که تأثیر فازهای تشکیل‌شده با ابعاد و توزیع مختلف در مناطق گوناگون اتصال را به طور مناسب ارزیابی کند.

در شکل ۱۱، نتایج آزمون برش نمونه‌های اتصال TLP در شرایط دمایی و زمانی مختلف نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۱۱ و تصاویر ریزساختاری نمونه‌های TLP شده می‌توان گفت که با افزایش زمان اتصال و تکمیل فرایند انجماد هم‌دم، از طریق حذف ناحیه‌ی ASZ که حاوی ترکیبات یوتکتیکی سخت و ترد است و به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل می‌کند و به کاهش مقاومت منجر می‌شوند، مقاومت برشی اتصالات افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نمونه‌های دارای مقاومت برشی بیش از ۶۳۰ مگاپاسکال (معادل ۸۰ درصد مقاومت فلز پایه) هستند از لحاظ اتصال باکیفیت و مورد تأیید



شکل ۱۱. (الف) منحنی‌های بار-جابه‌جایی و (ب) استحکام برشی اتصالات بریزشده در دماها و زمان‌های نگهداری مختلف



شکل ۱۲. تصاویر SEM ریخت‌شناسی شکست اتصال بریزشده در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس برای زمان‌های (الف) ۴۵ و (ب) ۸۵ دقیقه

را منعکس می‌کند. این امر نقش مهم ریزساختار را (که با کنترل پارامترهای اتصال قابل تنظیم است) در تعیین رفتار مکانیکی برجسته می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر دما و زمان نگهداری در فرایند دومرحله‌ای اتصال TLP بر ریزساختار و خواص مکانیکی سوپرآلیاژ CMSX-4 بود. نتایج این پژوهش نشان داد که: - زمان‌های نگهداری بهینه در دماهای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس به ترتیب ۱۲۰ و ۸۵ دقیقه به دست آمد که به حذف مناطق مضر ASZ منجر شد.

- با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس مدت زمان نگهداری ۲۹ درصد کاهش می‌یابد.

- در اتصال دومرحله‌ای می‌توان با زمان کمتر به شرایط استاندارد مکانیکی بهینه دست یافت.

- میان ناحیه‌ی ASZ و مقاومت برشی رابطه‌ی معکوس مشاهده شد، به گونه‌ای که با حذف ناحیه‌ی ASZ در نمونه‌های ۱۱۰۰/۱۲۰ و ۱۱۵۰/۸۵ بیشترین استحکام (بیش از ۸۰ درصد فلز پایه) مشاهده شد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این تحقیق از حمایت‌های پژوهشگاه مواد و انرژی به واسطه‌ی در اختیار قرار دادن آزمایشگاه‌ها و امکانات تشکر می‌کنند.

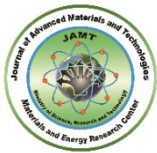
بر این اساس، نمونه‌ی اتصال داده‌شده، در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۸۵ دقیقه (شکل ۱۲ب)، فرورفتگی‌های متعددی (dimples) را که مشخصه‌ی شکست نرم (ductile) با جذب انرژی بالا ناشی از رشد و به هم پیوستن حفرات است، مشابه آنچه در نمونه‌ی ۱۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه یافت شد، نشان داد.

در مقابل، در شکل ۱۲الف، نمونه‌ی اتصال داده‌شده در دمای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان نگهداری ۴۵ دقیقه سطوحی با شکست شبه‌برخ‌برداری^۱، که دلالت بر شکست ترد^۲ با انتشار سریع ترک و جذب انرژی کم دارد، شبیه به سایر نمونه‌ها با زمان‌های اتصال کوتاه‌تر نشان داد. به عبارت دیگر، در نمونه‌های اتصال داده‌شده برای مدت زمان‌های طولانی‌تر، که ساختارهای یونکتیکی ترد حذف شدند، فرورفتگی‌ها و حالت شکست نرم‌تری مشاهده شد. علاوه بر این، مشاهده شد که ترک‌ها به جای پراکندگی پیوسته‌ی فازهای بین‌فلزی در ناحیه‌ی DAZ از طریق ناحیه‌ی بین‌دندریتی نرم‌تر ISZ منتشر می‌شوند، که نشان می‌دهد فازهای بین‌فلزی در DAZ احتمالاً از انتشار ترک جلوگیری می‌کنند یا تأثیر کمی بر مسیر ترجیحی انتشار ترک دارند. همچنین، مشاهده شد که حضور رسوبات^۳، در ناحیه‌ی اتصال، عامل اصلی تأثیرگذار در استحکام برشی است. بنابراین، براساس پژوهش‌های کان^۳ و همکاران (Kan et al., 2025) می‌توان گفت فازهای یونکتیکی ترد سبب ایجاد شکست‌های ترد می‌شوند و در مقابل حذف آن‌ها از طریق فرایندهای اتصال بهینه سبب شکست نرم می‌شود که ویژگی‌های ریزساختار آلیاژ پایه

مراجع

13. Khan, S., Junaid, M., & Shehbaz, T. (2025). Interfacial microstructure and mechanical properties in diffusion bonded Inconel 718 to austenitic stainless-steel joints, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 239, 398-408. <https://doi.org/10.1177/14644207241269012>
14. Kumar, S., & Singh, R. K. (2022). Performance degradation of gas turbine components due to environmental effects: A comprehensive review. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1187-1194. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.067>
15. Li, Z., Wu, Y., Chen, J., Zhang, L., Ji, J., Wang, Q., & Zhang, S. (2022). Effect of boron on the structural stability, mechanical properties, and electronic structures of γ -Ni₃Al in TLP joints of nickel-based single-crystal alloys. *Materials Today Communications*, 31, 103375. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103375>
16. Li, J., Chen, H., Zhang, W., & Sun, Y. (2023). Recent advances in repair technologies for high-temperature components of gas turbines: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 85, 469-491. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.006>
17. Li, Y., Zhang, Y., Zhong, Y., Cheng, Y., He, N., He, L., Gao, Z., Gong, X., Chen, C., & Ye, H. (2024). Microstructural evolution and micro-mechanical properties of non-isothermal solidified zone in TLP bonded Ni-based superalloy joints. *Journal of Materials Science & Technology*, 185, 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.006>
18. Malekan, A., Farvizi, M., S., Mirsalehi, N., & Saito, K. (2019). Effect of bonding temperature on the microstructure and mechanical properties of Hastelloy X superalloy joints bonded with a Ni-Cr-B-Si-Fe interlayer. *Journal of Manufacturing Processes*, 47, 129-140. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.030>
19. Oliveira, J. P., Silva, A. F., Souza, R. T., & Fernandes, H. (2023). Application of transient liquid phase bonding in the repair of aerospace components: A critical review. *Aerospace Science and Technology*, 138, 108352. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2023.108352>
20. Ozgoli, H. A. (2018). Modeling and Process Analysis of a Biomass Gasifier-Molten Carbonate Fuel Cell-Gas Turbine-Steam Turbine Cycle as a Green Hybrid Power Generator. *Journal of Renewable Energy and Environment*, 5(3), 42-52. <https://doi.org/10.30501/jree.2018.93822>
21. Pactopoba, N. V., Jappes, J. T. W., Ajithram, A., Adamkhan, M., & Reena, D. (2022). Welding on Ni based super alloys – A review. *Materials Today: Proceedings*, 60(3), 1656-1659. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.208>
22. Pactopoba, N. V., Bogachev, I., Knowles, K. M., & Gibson, G. J. (2023a). High temperature behaviour of a mechanically surface hardened single crystal nickel-based superalloy. *Materialia*, 23, 101438. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101438>
23. Pactopoba, N. V., Pang, L., Zhang, Z. X., Kong, L. W., Xing, Z. B., Shu, Y., Li, P., & Eggeler, G. (2023b). Investigation on the stability of raft structure in single crystal superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 944, 169224. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169224>
24. Pactopoba, N. V., Rylski, A., & Siczek, K. (2025a). Issues relative to the welding of nickel and its alloys. *Materials*, 18(15), 3433. <https://doi.org/10.3390/ma18153433>
1. Ahmadi, M., Lu, C., Qin, Z., Wang, S., He, Y., Sun, Y., Gao, Z., & Tu, S.-T. (2023). Uncovering the high-temperature microstructural evolution and creep-fatigue damage mechanism of CMSX-4 brazed joints. *International Journal of Fatigue*, 173, 107681. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2023.107681>
2. Bakhtiari, R., & Ekrami, A. (2012). The effect of gap size on the microstructure and mechanical properties of the transient liquid phase bonded FSX-414 superalloy. *Materials & Design*, 40, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.036>
3. Bose, S., Yang, Y., Ding, J., Wang, Y., Zhao, Y., Feng, H., Li, S., Guo, R., Tang, Y., Chen, W., Li, R., Chen, L., Dong, J., & Xia, X. (2023). Effect of holding time on microstructure and mechanical properties of dissimilar γ -strengthened superalloys TLP joint. *Advanced Engineering Materials*, 25(16), 2300460. <https://doi.org/10.1002/adem.202300460>
4. Chen, W., Zhu, H., Dai, S., Zhang, X., Chen, J., Luo, M., & Huang, W. (2023). An Online Fatigue Damage Evaluation Method for Gas Turbine Hot Components. *Energies*, 16(19), 6785. <https://doi.org/10.3390/en16196785>
5. Chen, L., Mariana, S., Soh, V., Wu, D., Ng, S., Lau, D., Wei, S. (2025). Innovations in IN939: From Cast Alloy to Additive Manufacturing. *High-Temperature Materials*, 2(2), 10003. <https://doi.org/10.70322/htm.2025.10003>
6. Gholami, M., Azadi, M., Azadi, M., & Hajiali Mohammadi, A. (2024). Effects of Ageing and Forging on Short-term Creep Behaviors of Inconel-713C Superalloy at 850 °C. *International Journal of Engineering*, 33(4), 639-646. <https://doi.org/10.5829/ije.2020.33.04a.15>
7. Hamidi, S., Rahimpour, M. R., Eshraghi, M. J., & Esfahani, H. (2021). Optimization of Heat Treatment Cycles in Sub-atmospheric LiF-NaF-KF Based Fluoride Ion Cleaning for Removing Oxide Layers in Cracks of IN738-LC. *Advanced Ceramics Progress*, 7(1), 18-24. <https://doi.org/10.30501/acp.2021.251522.1046>
8. Hussain, S., Khan, A., Malik, R., & Ahmed, S. (2025). Impact of operating conditions on the lifespan of critical hot-section components in industrial gas turbines. *Applied Thermal Engineering*, 250, 123567. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2024.123567>
9. Jalilvand, V., Omidvar, H., Rahimpour, M., & Shakeri, H. (2013a). Investigation on microstructural properties of transient liquid phase (TLP) bonded IN-738LC superalloy with AMS 4776 filler metal. *Materials Science and Technology*, 29, 439-445. <https://doi.org/10.1179/1743284712Y.0000000138>
10. Jalilvand, V., Omidvar, H., Rahimpour, M. R., & Shakeri, H. R. (2013b). Influence of bonding variables on transient liquid phase bonding behavior of nickel-based superalloy IN-738LC. *Materials & Design (1980-2015)*, 52, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.042>
11. Kumari, S., Patro, E. K. R., Singh, S., Chandra, P. K., Kareem, S. A., & Kansal, L. (2023). Retracted: Advanced welding of dissimilar materials for aerospace and automotive applications. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 430, p. 01108). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343001108>
12. Khan, M. A., Sundarajan, S., Natarajan, S., Parameswaran, P., & Mohandas, E. (2014). Oxidation and hot corrosion behavior of nickel-based superalloy for gas turbine applications. *Materials and manufacturing processes*, 29(7), 832-839. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.901530>

25. Pactbopoba, N. V., Reker, D. W., Sowa, R., Schwalbe, C., Seidel, F., Mochwald, K., Nicolaus, M., Wackenrohr, S., & Tillmann, W. (2025b). Novel alloying strategy to improve brazing properties on nickel-based superalloys for aircrafts turbine application. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 147(8), 081003. <https://doi.org/10.1115/1.4067248>
26. Mosta'an, H., Mahboobi, A. H., Mirzakhani, B., & Nemat Zadeh, F. (2020). Phase, microstructural studies and fracture behavior of transient liquid phase bonding in Nimonic 75 alloy at different temperatures. *Advanced Materials and Technologies*, 9(3), 37-49. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.223401.1082>
27. Reed, R. C. Behera, A., Sahoo, A. K., & Mahapatra, S. S. (2023). Application of Ni-based superalloy in aero turbine blade: A review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1177/09544089231219104>
28. Shajari, Y., Seyedraoufi, Z., & Alizadeh, A. (2019). Effect of solution temperature of rejuvenation heat treatment on the stability of γ' precipitates in Ni-base superalloy IN738LC during long-term heating. *Materials Research Express*, 6, 126571. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab54ef>
29. Shajari, Y., Beigi, M., & Porhonor, M. (2023). The effect of microstructural changes on the rupture behavior of gas turbine damping bolt superalloy (Nimonic 90) after long service time. *Engineering Failure Analysis*, 145, 106993. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106993>
30. Shakerin, S., Omidvar, H., & Mirsalehi, S. E. (2016). The effect of substrate's heat treatment on microstructural and mechanical evolution of transient liquid phase bonded IN-738 LC. *Materials & Design*, 89, 611-619. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.003>
31. Singh, V., & Mishra, R. S. (2025). Surface degradation mechanisms and their effect on the joining of nickel superalloys: A review. *Surface and Coatings Technology*, 495, 130987. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130987>
32. Sundararaman, M., Gong, N., Meng, T. L., Teo, S. L., Cao, J., Lee, C. J. J., Tan, C. K. I., Tan, D. C. C., Suwardi, A., Lin, M., Misra, R. D. K., & Liu, H. (2022). High-temperature oxidation and hot corrosion of Ni-based single crystal superalloy in the incubation stage. *Corrosion Science*, 214, 111026. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111026>
33. Tarai, U., Robi, P., & Pal, S. (2020). Thermal Properties of Ni-Cr-Si-B-Fe Based Interlayer Material and Its Application in TLP Bonding of IN 718 Superalloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33, 1666-1680. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01089-x>
34. Wang, Q., Li, D., Li, G., Wei, X., Ma, B., Huang, C., Chen, W., Zhao, P., Wang, L., & Zeng, Q. (2024). Long-term aging behavior and mechanism of CMSX-4 nickel-based single crystal superalloy at 950 °C and 1050 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 1004, 175763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175763>
35. Zhang, X., Li, Z., Wang, L., & Chen, Y. (2022). Optimization of TLP bonding parameters for achieving high-strength joints in advanced superalloys. *Materials & Design*, 217, 110635. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110635>
36. Zhang, Y., Sun, Q., & Li, M. (2024). A review on the degradation mechanisms of hot-section components in gas turbines. *Energy Science & Engineering*, 12(3), 1030-1055. <https://doi.org/10.1002/ese3.1529>
37. Zhang, X., Li, K., & Yao, N. (2025). Transient liquid phase bonding of DD5 single crystal and GH4169 superalloy using BNi-2 interlayer: From microstructural evolutions to mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 923, 147723. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147723>
38. Zhao, L., Xu, J., Duan, H., Zhao, X., Cheng, Y., Liu, H., Xia, W., Yue, Q., Gu, Y., Yuan, Y., & Zhang, Z. (2025). High-temperature creep response of a nickel-based single crystal superalloy with varying initial microstructures. *Materials Science and Engineering: A*, 944, 148881. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2025.148881>
39. Zorriatolhosseini, B., Mirsalehi, S. E., & Shamsi, F. (2024). Dissimilar transient liquid phase bonding of Ti-6Al-4V alloy to Inconel 625 superalloy: effect of bonding temperature on microstructural evolutions and mechanical properties. *Weld World*, 68, 2485-2499. <https://doi.org/10.1007/s40194-024-01777-7>



Investigating the Properties of Molybdenum Disulfide Semiconductors Using Quantum Espresso Software

Shahin Atashbar Tehrani ^{1,2*}, Salimeh Kimiagar ^{3,4}

¹Assistant Professor, School of Particles and Accelerators, Institute for Research in Fundamental Sciences (IPM), Tehran, Iran.

²Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Nano and Bio Science and Technology, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.

³Professor, Nanophysics Research Lab (NRL), Department of Physics, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

⁴Professor, Department of Physics, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil.

*Corresponding Author's Email: atashbar@ipm.ir (Shahin Atashbar Tehrani)

Paper History:

Received: 2025-03-09

Revised: 2025-07-14

Accepted: 2025-09-30

Keywords:

Total State Density,
Partial Density of States,
Band Structure,
Fermi Level

Abstract In this study, the electronic and structural properties of the semiconductor MoS₂ (molybdenum disulfide) were investigated using Quantum ESPRESSO software. MoS₂ has attracted significant attention as a two-dimensional (2D) material due to its unique electronic and optoelectronic properties in the fields of nanomaterials and nanotechnology. Density Functional Theory (DFT) calculations were performed with various approximations, including the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the inclusion of Spin-Orbit Coupling (SOC) effects. The band structure, Density of States (DOS), and energy gap of MoS₂ were calculated and analyzed. The results indicate that MoS₂ exhibits a direct energy gap in the monolayer form and an indirect gap in the multilayer state. Also, SOC effects result in energy band splitting and significant changes in the material's electronic properties. This study provides valuable insights into the electronic behavior of MoS₂, which can be used in the design of future nano electronic and optoelectronic devices.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510618.1323>

URL: https://www.jamt.ir/article_231360.html

1. INTRODUCTION

Molybdenum disulfide (MoS₂), as one of the best-known two-dimensional (2D) materials in the family of optical transmitters, has attracted significant attention in recent years in the fields of nanomaterials and new technologies. Due to its unique layered structure as well as special electronic, optoelectronic, and mechanical properties, MoS₂ has become a leading candidate for use in advanced devices such as Field-Effect Transistors (FETs) (Yoon et al., 2011) sensors, solar cell (Feng et al., 2012), and even catalysts. In its monolayer form, MoS₂ exhibits a direct band gap (~1.8 eV), making it ideal for optoelectronic applications such as Light-Emitting Diodes (LEDs) and photodetectors (Fortin & Sears, 1982). In contrast, in its multilayer form, MoS₂ possesses an indirect energy gap (Mak et al., 2010; Lu et al., 2012; Pan & Zhang, 2012), resulting in different electronic behavior and enabling a wide range of applications (Novoselov et al., 2005; Joensen et al., 1986; Coleman et al., 2011).

To gain a deeper understanding of the electronic and structural properties of MoS₂, computational methods based on Density Functional Theory (DFT) are employed as powerful and accurate tools. These methods facilitate the simulation and prediction of the material's behavior at the atomic scale, making the analysis of the material's properties feasible without the need for complex and expensive experiments. Quantum ESPRESSO software (Giannozzi et al., 2009), as one of the popular tools for performing such calculations, is

renowned for its high accuracy, flexibility, and extensive capabilities in simulating materials systems. This software uses advanced numerical methods and incorporates various approximations, such as Generalized Gradient Approximation (GGA) as well as Spin-Orbit Coupling (SOC) effects, to calculate the electronic and structural properties of materials (Atashbar Tehrani & Morshedien, 2025)

In this study, Quantum ESPRESSO was employed to thoroughly investigate the electronic properties of MoS₂, including its band structure, Density of States (DOS), energy gap, and Spin-Orbit Coupling (SOC) effects. These calculations allow us to analyze the material's electronic behavior in both monolayer and multilayer forms and to investigate the impact of various parameters, such as layer thickness and SOC effects, on its properties. The results of this study offer valuable insights for the design and optimization of nanoelectronics and optoelectronic devices based on MoS₂. The main objective of this research is to provide a comprehensive and accurate analysis of the electronic properties of MoS₂ based on advanced computational methods. This analysis not only contributes to a deeper understanding of the fundamental physics of this material but also suggests ways to improve the performance of MoS₂-based devices in practical applications. Focusing on the high potential of MoS₂ in modern technologies, this study can be an important step toward the development of the next-generation nanoelectronics and optoelectronic devices.

Please cite this article as: Atashbar Tehrani, Sh. & Kimiagar, S. (2025). Investigating the Properties of Molybdenum Disulfide Semiconductors Using Quantum Espresso Software. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 2, 55-63. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510618.1323>.



2. MATERIALS AND METHODS

The methods used for this research are the calculation of the density of partial states, the density of total states, and the Fermi level for the MoS₂ crystal. We use for calculation Quantum Espresso package.

3. RESULTS AND DISCUSSION

This Quantum ESPRESSO study successfully characterized the electronic structure of bulk MoS₂:

Semiconducting Nature: The DOS calculation confirmed MoS₂ is a semiconductor with a DFT band gap of ~1.8 eV.

Orbital Contributions: The PDOS analysis revealed the complex orbital interplay, with the valence band edge dominated by Mo-d orbitals and the lower valence bands by S-p orbitals. The conduction band minimum is also primarily of Mo-d character.

Validated Structure: The absence of a Fermi surface is a strong indicator that the calculation was set up correctly and converged, accurately capturing the intrinsic insulating behavior of the material.

These results provide a foundational understanding of MoS₂'s electronic behavior, which is essential for interpreting its optical properties and designing devices based on this versatile material.

4. CONCLUSION

In this study, the electronic and structural properties of the semiconductor molybdenum disulfide (MoS₂) were investigated using Quantum ESPRESSO software and Density Functional Theory (DFT)-based methods. The results showed that MoS₂ has a direct energy gap (~1.8 eV) in the monolayer form, while its energy gap becomes indirect in the multilayer form. The d orbitals of molybdenum and p orbitals of sulfur make the main contributions to the electronic structure of MoS₂, and Spin-Orbital Coupling (SOC) effect leads to the splitting of energy bands. The Fermi level of MoS₂ also shows a strong dependence on the layer thickness and SOC effects. These findings indicate that MoS₂ has great potential for applications in nanoelectronic, optoelectronic, and spintronic devices due to its tunable energy gap and unique electronic properties. Calculations performed with Quantum ESPRESSO offer a powerful tool for the design and optimization of MoS₂-based devices.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the Center for Theoretical Physics (IPM), and the authors express their gratitude to this center.

REFERENCES

1. Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., ... & Nicolosi, V. (2011) Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 331, 568. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1194975>
2. Feng, J., Qian, X., Huang, C. and Li, J. (2012) Strain Engineered Artificial Atom as a Broad Spectrum Solar Energy Funnel. *Nature Photonics*, 6, 866-872. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.285>
3. Fortin, E. and Sears, W. (1982) Photovoltaics Effect and Optical Absorption in MoS₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 43, 881. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90037-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(82)90037-3)
4. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009) QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
5. Joensen, P., Frindt, R. and Morrison, S. (1986) Single Layer MoS₂. *Materials Research Bulletin*, 21, 457. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5)
6. Lu, P., Wu, X., Guo, W. and Zeng, X.C. (2012) Strain Dependent Electronic and Magnetic Properties of MoS₂ Monolayer, Bilayer, Nanoribbons and Nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 13035-13040. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp42181j>
7. Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. and Heinz, T.F. (2010) Atomically Thin MoS₂: A New Direct Gap Semiconductor. *Physical Review Letter*, 105, Article ID: 136805. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
8. Novoselov, K., Jiang, D., Schedlin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S. and Geim, A. (2005) Two Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 10451. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
9. Pan, H. and Zhang, Y.W. (2012) Tuning the Electronic and Magnetic Properties of MoS₂ Nanoribbons by Strain Engineering. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11752-11757. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3015782>
10. Shahin Atashbar Tehrani, Nader Morshednian, (2025) Density of States and Electronic Structure of InSb with QUANTUM ESPRESSO Computational Approach, *Journal of Advance Materials and Technologies* 31 75-81. [In Persian] <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.485779.1309>
11. Yoon, Y., Ganapathi, K. and Salahuddin, S. (2011) How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be? *Nano Letters*, 11, 3768-3773. <http://dx.doi.org/10.1021/nl2018178>



مقاله ی کامل پژوهشی

بررسی خواص نیمه هادی مولین دی سولفید با استفاده از نرم افزار کوانتم اسپرسو

شاهین آتشبار تهرانی^{۲،۱*}، سلیمه کیمیاگر^{۴،۳}

استادیار، پژوهشگاه دانش های بنیادی، پژوهشکده ی ذرات و شتابگرها، تهران، ایران

استادیار، گروه فیزیک، دانشکده ی علوم و فناوری نانو و زیست، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

استاد، گروه فیزیک، دانشکده ی علوم، دانشگاه آزاد مرکز اسلامی، تهران، ایران

استاد، گروه فیزیک، دانشگاه کاتولیک پاپی ریودوژانیرو، ریودوژانیرو، برزیل

تاریخچه ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۱۲/۱۹

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۴/۲۵

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸

کلیدواژه ها:

چگالی حالات کل،

چگالی حالات جزئی،

ساختار نواری،

سطح فرمی

چکیده در این مطالعه، خواص الکترونیکی و ساختاری نیمه هادی MoS_2 (مولیبدن دیسولفید) با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو بررسی شده است. مولیبدن دیسولفید MoS_2 به دلیل خواص منحصر به فرد الکترونیکی و اپتوالکترونیکی به عنوان ماده ای دوبعدی (2D) مورد توجه بسیاری از تحقیقات در حوزه ی نانو مواد و فناوری نانو قرار گرفته است. در این کار، محاسبات مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) با تقریب های مختلف از جمله تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و همچنین در نظر گرفتن آثار اسپین-اوربیتال (SOC) انجام شده است. ساختار نواری، چگالی حالت ها (DOS) و گاف انرژی MoS_2 محاسبه و تحلیل شده اند. نتایج نشان می دهد که MoS_2 دارای گاف انرژی مستقیم در حالت تک لایه و گاف غیرمستقیم در حالت چند لایه است. همچنین، آثار اسپین-اوربیتال به شکافتگی در نوارهای انرژی و تغییرات قابل توجهی در خواص الکترونیکی ماده منجر می شود. این مطالعه بینش های ارزشمندی درباره ی رفتار الکترونیکی MoS_2 ارائه می دهد که می تواند در طراحی دستگاه های نانو الکترونیکی و اپتوالکترونیکی آینده استفاده شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.510618.1323>

URL: https://www.jamt.ir/article_231360.html

۱- مقدمه

تقریب های مختلف مانند تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و همچنین در نظر گرفتن آثار اسپین-اوربیتال (SOC) برای محاسبه ی خواص الکترونیکی و ساختاری مواد استفاده می کند (Atashbar Tehrani & Morshedien, 2025).

در این مطالعه، از کوانتوم اسپرسو برای بررسی دقیق خواص الکترونیکی MoS_2 از جمله ساختار نواری، چگالی حالت ها (DOS)، گاف انرژی و آثار اسپین-مولیبدن دی سولفید (MoS_2) به عنوان یکی از شناخته شده ترین مواد دوبعدی (2D) در خانواده ی انتقال دهنده های نوری استفاده می شود. این ماده در سال های اخیر توجه چشمگیری را در حوزه های تحقیقاتی نانو مواد و فناوری های نوین به خود جلب کرده است. این ماده،

برای درک عمیق تر خواص الکترونیکی و ساختاری MoS_2 ، روش های محاسباتی مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) به عنوان ابزاری قدرتمند و دقیق استفاده می شوند. این روش ها امکان شبیه سازی و پیش بینی رفتار مواد در مقیاس اتمی را فراهم می کنند و به پژوهشگران این امکان را می دهند تا، بدون نیاز به انجام آزمایش های پیچیده و پرهزینه، خواص مواد را تحلیل کنند. نرم افزار کوانتوم اسپرسو (Giannozzi et al., 2009) به دلیل دقت بالا، انعطاف پذیری و قابلیت های گسترده در شبیه سازی سیستم های مواد، یکی از ابزارهای محبوب برای انجام چنین محاسباتی است. این نرم افزار از روش های عددی پیشرفته و

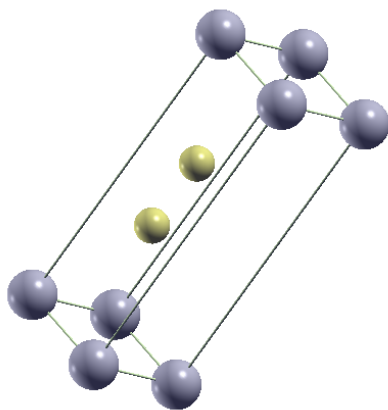
1. Band Structure

عهده دار مکاتبات: شاهین آتشبار تهرانی

نشانی: تهران، پژوهشگاه دانش های بنیادی IPM پژوهشکده ی ذرات و شتابگرها، صندوق پستی: تلفن ۰۲۱۲۲۸۰۹۵۰

پیام نگار: atashbar@ipm.ir

کوانتومی قابل‌دسترس برای الکترون‌ها در سطوح انرژی مختلف را نشان می‌دهد. برای نیمه‌هادی MoS_2 ، محاسبه‌ی چگالی حالت‌ها نه‌تنها اطلاعاتی درباره‌ی گاف انرژی و موقعیت نوارهای ظرفیت و رسانش ارائه می‌دهد، بلکه بینشی درباره‌ی تأثیر اوربیتال‌های اتمی و آثار اسپین-اوربیتال (SOC) بر ساختار الکترونیکی ماده نیز فراهم می‌کند. در این مطالعه، از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو برای محاسبه‌ی چگالی حالت‌های MoS_2 در حالت‌های تک‌لایه و چندلایه استفاده شده است.



شکل ۱. شکل بلوری مولیبدون دی‌سولفید

۲-۱- روش‌شناسی محاسبات

محاسبات مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) انجام شده‌اند. برای افزایش دقت محاسبات، آثار اسپین-اوربیتال نیز در نظر گرفته شده‌اند. شبکه‌های بریلوئن با دقت بالا و مش‌های k -فضای بهینه‌شده برای اطمینان از همگرایی نتایج استفاده شده‌اند. همچنین، از پتانسیل‌های شبه‌نرم^۱ برای توصیف برهم‌کنش بین الکترون‌ها و یون‌ها استفاده شده است.

۲-۲- نتایج چگالی حالت‌ها

نتایج محاسبات چگالی حالت‌ها برای MoS_2 نشان می‌دهند که این ماده در حالت تک‌لایه دارای یک گاف انرژی مستقیم (~ 1.8 الکترون‌ولت) در نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن است. این گاف انرژی با افزایش تعداد لایه‌ها به حالت غیرمستقیم تغییر می‌کند که نشان‌دهنده‌ی وابستگی شدید خواص الکترونیکی MoS_2 به ضخامت لایه است. چگالی حالت‌ها در نوارهای ظرفیت و رسانش MoS_2 نشان‌دهنده‌ی حضور قله‌های

به‌دلیل ساختار لایه‌ای منحصربه‌فرد و خواص الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و مکانیکی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهد، به یکی از گزینه‌های اصلی برای کاربرد در دستگاه‌های پیشرفته‌ای مانند ترانزیستورهای اثر میدانی (FETs) (Yoon et al., 2011)، حسگرها، سلول‌های خورشیدی (Feng et al., 2012) و حتی کاتالیزورها تبدیل شده است. اسپین-مولیبدن دی‌سولفید (MoS_2) در حالت تک‌لایه دارای یک گاف انرژی مستقیم (~ 1.8 الکترون‌ولت) است که آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی مانند دیودهای نشر نور (LEDs) و فوتودکتورها ایده‌آل می‌کند (Fortin & Sears, 1982). از سوی دیگر، در حالت چندلایه، این ماده دارای گاف انرژی غیرمستقیم (Mak et al., 2010; Lu et al., 2012; Pan & Zhang, 2012) است که رفتار الکترونیکی متفاوتی را ایجاد می‌کند و امکان استفاده از آن در کاربردهای گوناگون را فراهم می‌سازد (Novoselov et al., 2005; Joensen et al., 1986; Coleman et al., 2011).

اوربیتال، استفاده شده است. این محاسبات به ما امکان می‌دهند تا رفتار الکترونیکی این ماده را در حالت‌های تک‌لایه و چندلایه تحلیل و تأثیر پارامترهای مختلف مانند ضخامت لایه و آثار اسپین-اوربیتال را بر خواص آن بررسی کنیم. نتایج این مطالعه می‌تواند بینش‌های ارزشمندی را برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر MoS_2 ارائه دهد.

هدف اصلی این تحقیق، ارائه‌ی تحلیلی جامع و دقیق از خواص الکترونیکی MoS_2 با استفاده از روش‌های محاسباتی پیشرفته است. این تحلیل نه‌تنها به درک بهتر فیزیک بنیادی این ماده کمک می‌کند، بلکه راه‌هایی را برای بهبود عملکرد دستگاه‌های مبتنی بر MoS_2 در کاربردهای عملی پیشنهاد می‌دهد. با توجه به پتانسیل بالای MoS_2 در فناوری‌های نوین، این مطالعه می‌تواند گامی مهم در جهت توسعه‌ی نسل بعدی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی باشد.

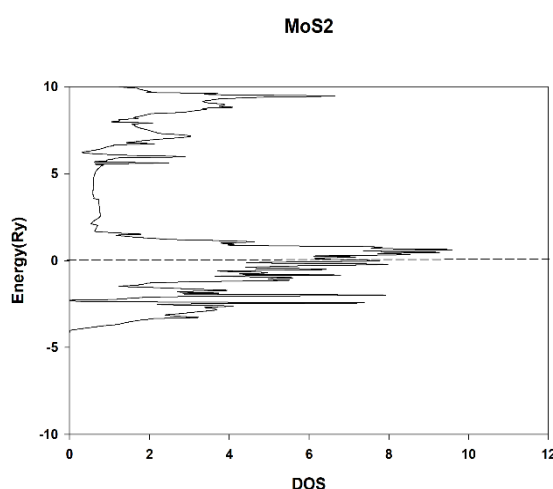
۲- چگالی حالت‌ها (Density of States - DOS)

برای مولیبدون دی‌سولفید (MoS_2) توسعه‌یافته

چگالی حالت‌ها (DOS) یکی از ابزارهای اساسی در مطالعه‌ی خواص الکترونیکی مواد است که توزیع حالت‌های

یا ترانزیستورهای با کارایی بهبودیافته استفاده شوند. همچنین، تأثیر آثار اسپین-اوربیتال بر گاف انرژی و ساختار نواری MoS_2 می‌تواند در طراحی دستگاه‌های اسپینترونیک مفید باشد.

درنهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که MoS_2 ، به دلیل خواص الکترونیکی منحصر به فرد و قابلیت تنظیم گاف انرژی، پتانسیل بالایی برای کاربرد در فناوری‌های نوین دارد. محاسبات دقیق چگالی حالت‌ها با استفاده از کوانتوم اسپرسو ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی این خواص به منظور کاربردهای عملی فراهم می‌کند. در شکل ۲، چگالی حالات بلور سولفید مولیبدون مشخص شده است.



شکل ۲. چگالی حالات نیمه‌هادی مولیبدون سولفید

انرژی قطع در DOS مشخص شده است و مقدار آن برای $\text{ecutrho}=400$ و $\text{ecutwfc}=50$ و همچنین این مقادیر در فایل‌های SCF, FermiSurface, DOS, PDOS, scf-relax BAND, همین مقدار است. نوع پتانسیل استفاده شده در این محاسبات عبارت هستند از:

Mo Mo.rel-pbesol-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

S S.rel-pbesol-n-kjpaw_psl.0.1.UPF

و مش‌بندی k بسته به نوع آنالیز انتخابی متفاوت است. برای مثال، برای SFC این مش‌بندی به صورت $1 \times 1 \times 1$ است و در سطح فرمی $16 \times 16 \times 16$ است و بسته به نوع آنالیز این مقدار متفاوت است.

در شکل ۲، انرژی فرمی از انرژی DOS کم شده است، در نتیجه انرژی فرمی آن در صفر قرار می‌گیرد که در شکل نشان داده شده است. در شکل ۲، چگالی حالات کل مولیبدون دی‌سولفید را بین انرژی -10 تا انرژی 10 ریدبرگ نشان می‌دهد.

تیز در انرژی‌های خاص است که مربوط به اوربیتال‌های d مولیبدن (به‌ویژه اوربیتال‌های dx^2-y^2 و dz^2) و اوربیتال‌های p گوگرد است. این قله‌ها نشان‌دهنده تراکم بالای حالت‌های الکترونیکی در این انرژی‌ها هستند و نقش مهمی در تعیین خواص انتقال بار و اپتوالکترونیکی MoS_2 ایفا می‌کنند.

۳-۲- آثار اسپین-اوربیتال

آثار اسپین-اوربیتال (SOC) تأثیر قابل‌توجهی بر ساختار الکترونیکی MoS_2 دارد. این آثار به شکافتگی در نوارهای انرژی، به‌ویژه در ناحیه‌های نزدیک به نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن منجر می‌شوند. شکافتگی اسپین-اوربیتال در چگالی حالت‌ها به‌وضوح قابل مشاهده است و نشان‌دهنده تقسیم نوارهای انرژی به زیرنوارهای با اسپین‌های متفاوت است. این شکافتگی در حالت تک‌لایه MoS_2 بیشتر مشهود است و با افزایش تعداد لایه‌ها کاهش می‌یابد. این پدیده نه تنها بر گاف انرژی تأثیر می‌گذارد، بلکه بر خواص انتقالی و اپتوالکترونیکی MoS_2 نیز تأثیرگذار است. در شکل ۱، ساختار بلوری سولفید مولیبدون مشخص شده است.

۴-۲- مقایسه‌ی حالت تک‌لایه و چندلایه

در حالت تک‌لایه، چگالی حالت‌ها نشان‌دهنده یک گاف انرژی مستقیم با توزیع حالت‌های الکترونیکی متمرکز در نوارهای ظرفیت و رسانش است، درحالی‌که در حالت چندلایه گاف انرژی غیرمستقیم است و توزیع حالت‌های الکترونیکی گسترده‌تر می‌شود. این تغییرات نشان می‌دهند که وابستگی خواص الکترونیکی MoS_2 به ضخامت لایه است و اهمیت کنترل دقیق تعداد لایه‌ها را در کاربردهای عملی برجسته می‌کند.

انرژی نوار غدقن برای حالت چندلایه 0.89 الکترون‌ولت است و برای حالت تک‌لایه $1/8$ الکترون‌ولت است و مقدار حالت تجربی به دست آمده‌ی آن $1/8$ الکترون‌ولت است ([Mak et al., 2010](#)).

۵-۲- کاربردهای عملی

تحلیل چگالی حالت‌ها نه تنها به درک بهتر فیزیک بنیادی MoS_2 کمک می‌کند، بلکه اطلاعات ارزشمندی برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر این ماده ارائه می‌دهد. برای مثال، قله‌های تیز در چگالی حالت‌ها می‌توانند در طراحی حسگرهای نوری با حساسیت بالا

dz2dz2 مولیبدن و pzpz گوگرد در نوار ظرفیت تحت تأثیر SOC به زیرنوارهای اسپین-بالا و اسپین-پایین تقسیم می‌شوند.

۳-۳- مقایسه‌ی حالت تک‌لایه و چندلایه

در حالت تک‌لایه MoS₂، PDOS نشان‌دهنده‌ی یک گاف انرژی مستقیم با مشارکت قوی اوربیتال‌های d مولیبدن و p گوگرد در نوارهای ظرفیت و رسانش است، درحالی‌که در حالت چندلایه گاف انرژی غیرمستقیم می‌شود و توزیع حالت‌های الکترونیکی گسترده‌تر می‌شود. این تغییرات نشان‌دهنده‌ی وابستگی خواص الکترونیکی MoS₂ به ضخامت لایه است و اهمیت کنترل دقیق تعداد لایه‌ها را در کاربردهای عملی برجسته می‌کند.

۳-۴- کاربردهای عملی

تحلیل PDOS نه تنها به درک بهتر فیزیک بنیادی MoS₂ کمک می‌کند، بلکه اطلاعات ارزشمندی برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر این ماده ارائه می‌دهد. برای مثال، مشارکت قوی اوربیتال‌های d مولیبدن در نوار رسانش می‌تواند در طراحی ترانزیستورهای با کارایی بهبودیافته استفاده شود.

همچنین، تأثیر آثار اسپین-اوربیتال بر PDOS می‌تواند در طراحی دستگاه‌های اسپینترونیکی مفید باشد. درنهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که MoS₂، به دلیل خواص الکترونیکی منحصربه‌فرد و قابلیت تنظیم گاف انرژی، پتانسیل بالایی برای کاربرد در فناوری‌های نوین دارد. محاسبات دقیق PDOS با استفاده از کوانتوم اسپرسو ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی این خواص به منظور کاربردهای عملی فراهم می‌کند. در شکل ۳، چگالی حالات جزئی سولفید مولیبدون مشخص شده است.

در شکل ۳، انرژی فرمی از انرژی PDOS کم شده است، در نتیجه مقدار انرژی فرمی در صفر قرار گرفته است. در شکل ۳، لایه‌های اربیتالی مولیبدن را برای اربیتال d از انرژی ۱۰- تا انرژی ۱۰ ریدبرگ مشخص می‌کند. همان‌طور که از ساختار نوار انرژی مشخص است، نوارهای انرژی از حدود ۴- تا ۴ الکترون‌ولت تغییرات دارند که همین تغییرات در شکل ۳ برای PDOS مشاهده می‌شود.

۳- چگالی حالت‌های جزئی (Partial Density of

States - PDOS) برای مولیبدن‌دی‌سولفید (MoS₂)

چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) ابزاری کلیدی برای درک سهم اوربیتال‌های اتمی مختلف در ساختار الکترونیکی یک ماده است. درباره‌ی نیمه‌هادی MoS₂، محاسبه‌ی PDOS به ما امکان می‌دهد تا سهم اوربیتال‌های اتمی مولیبدن (Mo) و گوگرد (S) را در نوارهای ظرفیت و رسانش تحلیل کنیم. این تحلیل برای درک دقیق‌تر خواص الکترونیکی، انتقال بار و آثار اسپین-اوربیتال (SOC) در MoS₂ ضروری است. در این مطالعه، از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو برای محاسبه‌ی PDOS MoS₂ استفاده شده است.

۳-۱- روش‌شناسی محاسبات

محاسبات مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) انجام شده‌اند. شبکه‌های بریلوئن با دقت بالا و مش‌های k-فضای بهینه‌شده برای اطمینان از همگرایی نتایج به کار گرفته شده‌اند.

۳-۲- نتایج PDOS برای MoS₂

نتایج PDOS نشان می‌دهند که اوربیتال‌های d مولیبدن (به‌ویژه اوربیتال‌های dz2dz2، dxydxy و dx2-y2dx2-y2) و اوربیتال‌های p گوگرد (به‌ویژه pxpx، pypy و pzpz) سهم عمده‌ای در ساختار الکترونیکی MoS₂ دارند. در نوار ظرفیت، اوربیتال‌های pzpz گوگرد و اوربیتال‌های dz2dz2 مولیبدن بیشترین مشارکت را دارند. این اوربیتال‌ها نقش کلیدی در تشکیل پیوندهای کووالانسی بین Mo و S ایفا می‌کنند. در نوار رسانش، اوربیتال‌های dxydxy و dx2-y2dx2-y2 مولیبدن سهم غالب دارند که نشان‌دهنده‌ی نقش مهم این اوربیتال‌ها در انتقال بار و خواص الکترونیکی MoS₂ است.

آثار اسپین-اوربیتال تأثیر چشمگیری بر PDOS، MoS₂ دارد. این آثار به شکافتگی در نوارهای انرژی، به‌ویژه در اوربیتال‌های d مولیبدن، منجر می‌شوند. شکافتگی اسپین-اوربیتال در PDOS به‌وضوح در ناحیه‌های نزدیک به نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن مشاهده می‌شود. این شکافتگی نه تنها بر گاف انرژی تأثیر می‌گذارد، بلکه بر توزیع حالت‌های الکترونیکی در نوارهای ظرفیت و رسانش نیز تأثیرگذار است. برای مثال، اوربیتال‌های

حداکثر انرژی نوار ظرفیت در نقطه‌ی Γ قرار دارد که نشان‌دهنده‌ی گاف انرژی غیرمستقیم است. این تغییرات نشان‌دهنده‌ی وابستگی شدید خواص الکترونیکی MoS_2 به ضخامت لایه است.

۴-۳- آثار اسپین-اوربیتال (SOC)

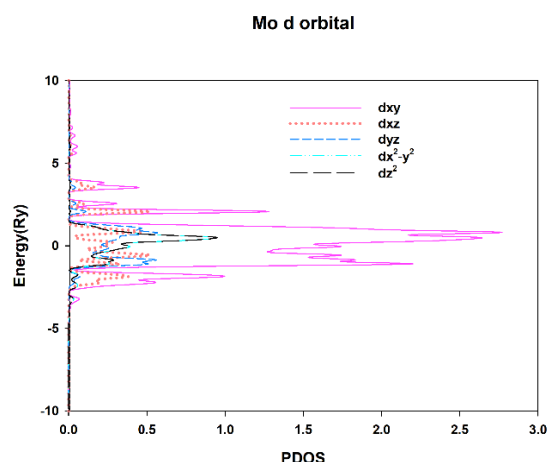
آثار اسپین-اوربیتال تأثیر چشمگیری بر ساختار نواری MoS_2 دارد. این آثار به شکافتگی در نوارهای انرژی، به‌ویژه در ناحیه‌های نزدیک به نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن، منجر می‌شوند. شکافتگی اسپین-اوربیتال در ساختار نواری به‌وضوح قابل‌مشاهده است و نشان‌دهنده‌ی تقسیم نوارهای انرژی به زیرنوارهای با اسپین‌های متفاوت است. این شکافتگی در حالت تک‌لایه MoS_2 بیشتر مشهود است و با افزایش تعداد لایه‌ها کاهش می‌یابد. این پدیده نه تنها بر گاف انرژی تأثیر می‌گذارد، بلکه بر خواص انتقالی و اپتوالکترونیکی MoS_2 نیز تأثیرگذار است.

۴-۴- مقایسه‌ی حالت تک‌لایه و چندلایه

در حالت تک‌لایه، ساختار نواری نشان‌دهنده‌ی گاف انرژی مستقیم با حداقل انرژی نوار رسانش و حداکثر انرژی نوار ظرفیت در نقطه‌ی K است، درحالی‌که در حالت چندلایه گاف انرژی غیرمستقیم است و حداقل انرژی نوار رسانش در نقطه‌ی K و حداکثر انرژی نوار ظرفیت در نقطه‌ی Γ قرار دارد. این تغییرات نشان‌دهنده‌ی وابستگی خواص الکترونیکی MoS_2 به ضخامت لایه است و اهمیت کنترل دقیق تعداد لایه‌ها را در کاربردهای عملی برجسته می‌کند.

۴-۵- کاربردهای عملی

تحلیل ساختار نواری نه تنها به درک بهتر فیزیک بنیادی MoS_2 کمک می‌کند، بلکه اطلاعات ارزشمندی برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر این ماده ارائه می‌دهد. برای مثال، یک گاف انرژی مستقیم در حالت تک‌لایه MoS_2 آن را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای اپتوالکترونیکی مانند دیودهای نشر نور (LEDs) و فوتودتکتورها تبدیل می‌کند. همچنین، تأثیر آثار اسپین-اوربیتال بر ساختار نواری می‌تواند در طراحی دستگاه‌های اسپیترونیکی مفید باشد. درنهایت، این مطالعه نشان می‌دهد که MoS_2 به دلیل خواص الکترونیکی منحصر به فرد و قابلیت تنظیم گاف انرژی، پتانسیل



شکل ۳. چگالی حالات جزئی مولیبدون سولفید

۴-۴- ساختار نواری نیمه‌هادی مولیبدن دی‌سولفید

(MoS_2) برای محاسبات کوانتوم اسپرسو

ساختار نواری یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های الکترونیکی مواد است که اطلاعاتی کلیدی درباره‌ی رفتار الکترون‌ها در نوارهای ظرفیت و رسانش ارائه می‌دهد. برای نیمه‌هادی MoS_2 ، محاسبه‌ی ساختار نواری به درک گاف انرژی، موقعیت نوارها و تأثیر آثار اسپین-اوربیتال (SOC) بر خواص الکترونیکی کمک می‌کند. در این مطالعه، از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو برای محاسبه‌ی ساختار نواری MoS_2 در حالت‌های تک‌لایه و چندلایه استفاده شده است.

۴-۱- روش‌شناسی محاسبات

خطای سینماتیک از $\text{GGA-PBE} / \text{HSE06} / \text{GW}$ استفاده می‌شود و ما در این محاسبات چون از نیمه‌هادی استفاده کرده‌ایم از GGA برای محاسبه‌ی خطای سینماتیک استفاده کرده است. محاسبات مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) انجام شده‌اند. شبکه‌های بریلوئن با دقت بالا و مسیرهای k -فضای بهینه‌شده (مانند مسیر Γ -K-M- Γ) برای محاسبه‌ی ساختار نواری انتخاب شده‌اند.

۴-۲- نتایج ساختار نواری برای MoS_2

نتایج محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهند که MoS_2 در حالت تک‌لایه دارای یک گاف انرژی مستقیم (~ 1.8 eV) الکترون‌ولت) در نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن است. این گاف انرژی با افزایش تعداد لایه‌ها به حالت غیرمستقیم تغییر می‌کند. در حالت چندلایه، حداقل انرژی نوار رسانش در نقطه‌ی K و

الکترونیکی است. مرحله‌ی رسیدن به گاف انرژی حل‌شده‌ی فایل‌ها آماده‌سازی شده است که در ابتدا فایل ورودی بلور را ایجاد می‌کند. در مرحله‌ی بعد، فایل SCF و بعد از آن فایل relax-SCF و سپس فایل Band است که از روی آن می‌توان انرژی‌ها را خواند. سپس، مقدار انرژی گاف ممنوعه را به دست آورد. مقادیر به‌دست‌آمده با مقاله مطابقت دارد (Ahmadi & Mukherjee, 2014). آثار کرنش یا نقص ساختار یا دوپینگ در این پژوهش بررسی نشده و در پژوهش‌های بعدی این آثار در نظر گرفته خواهد شد. هیچ فرض خاصی درباره‌ی شرایط غیرتعادلی یا حالت ذوب‌شده در محاسبه‌ی سطح فرمی اعمال نشده است.

۵-۳- آثار اسپین-اوربیتال (SOC)

آثار اسپین-اوربیتال تأثیر چشمگیری بر سطح فرمی MoS_2 دارد. این آثار به شکافتگی در نوارهای انرژی، به‌ویژه در ناحیه‌های نزدیک به نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن، منجر می‌شوند. شکافتگی اسپین-اوربیتال در سطح فرمی به‌وضوح قابل مشاهده است و نشان‌دهنده‌ی تقسیم نوارهای انرژی به زیرنوارهای با اسپین‌های متفاوت است. این شکافتگی در حالت تک‌لایه MoS_2 بیشتر مشهود است و با افزایش تعداد لایه‌ها کاهش می‌یابد. این پدیده نه تنها بر گاف انرژی تأثیر می‌گذارد، بلکه بر خواص انتقالی و اپتوالکترونیکی MoS_2 نیز تأثیرگذار است.

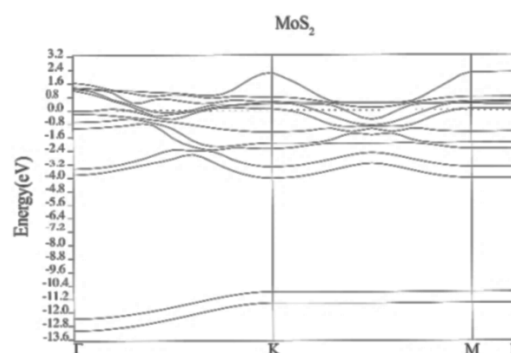
۵-۴- مقایسه‌ی حالت تک‌لایه و چندلایه

در حالت تک‌لایه، سطح فرمی نشان‌دهنده‌ی یک گاف انرژی مستقیم با حضور الکترون‌ها و حفره‌ها در انرژی فرمی است، درحالی‌که در حالت چندلایه سطح فرمی گسترده‌تر می‌شود و نشان‌دهنده‌ی تغییرات در توزیع حالت‌های الکترونیکی است. این تغییرات نشان می‌دهند که وابستگی خواص الکترونیکی MoS_2 به ضخامت لایه است و اهمیت کنترل دقیق تعداد لایه‌ها را در کاربردهای عملی برجسته می‌کند.

۵-۵- کاربردهای عملی

تحلیل سطح فرمی نه تنها به درک بهتر فیزیک بنیادی MoS_2 کمک می‌کند، بلکه اطلاعات ارزشمندی برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های نانوالکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر این ماده ارائه می‌دهد. برای مثال، سطح فرمی در شکل ۵، برای بلور سولفید مولیبدون مشخص شده است.

بالایی برای کاربرد در فناوری‌های نوین دارد. محاسبات دقیق ساختار نواری با استفاده از کوانتوم اسپرسو ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی این خواص به‌منظور کاربردهای عملی فراهم می‌کند. در شکل ۴، ساختار نواری بلور سولفید مولیبدون مشخص شده است.



شکل ۴. ساختار نواری نیمه‌هادی سولفید مولیبدون

۵-۵- محاسبه سطح فرمی نیمه‌هادی مولیبدن

دی سولفید (MoS_2) برای محاسبات کوانتوم اسپرسو

سطح فرمی یکی از مفاهیم کلیدی در فیزیک حالت جامد است که نشان‌دهنده‌ی مجموعه‌ای از حالت‌های الکترونیکی در فضای k است که در انرژی فرمی (E_F) قرار دارند. برای نیمه‌هادی‌ها مانند MoS_2 ، سطح فرمی اطلاعات مهمی درباره‌ی رفتار الکترون‌ها در نوارهای ظرفیت و رسانش ارائه می‌دهد. در این مطالعه، از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو برای محاسبه‌ی سطح فرمی MoS_2 استفاده شده است.

۵-۱- روش‌شناسی محاسبات

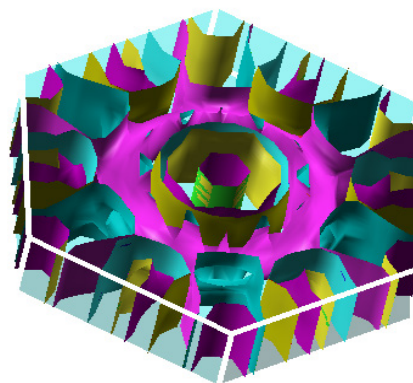
شبکه‌های بریلوئن با دقت بالا و مش‌های k -فضای بهینه‌شده برای اطمینان از همگرایی نتایج به کار گرفته شده‌اند.

۵-۲- نتایج سطح فرمی برای MoS_2

نتایج محاسبات سطح فرمی نشان می‌دهند که MoS_2 در حالت تک‌لایه دارای یک گاف انرژی مستقیم (~ 1.8 eV) الکترون‌ولت) در نقطه‌ی K صفحه‌ی بریلوئن است. این گاف انرژی با افزایش تعداد لایه‌ها به حالت غیرمستقیم تغییر می‌کند. در حالت تک‌لایه، سطح فرمی در نوار ظرفیت و رسانش به‌وضوح قابل مشاهده است و نشان‌دهنده‌ی حضور الکترون‌ها و حفره‌ها در انرژی فرمی است. در حالت چندلایه، سطح فرمی گسترده‌تر می‌شود و نشان‌دهنده‌ی تغییرات در توزیع حالت‌های

مراجع

1. Atashbar Tehrani, S., & Morshednian, N. (2025). Density of States and Electronic Structure of InSb with QUANTUM ESPRESSO Computational Approach. *Journal of Advance Materials and Technologies*, 31, 75-81. [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.485779.1309>
2. Ahmadi, S., & Mukherjee, S. (2014). A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer. *Graphene*, 3, 52-59. <http://dx.doi.org/10.4236/graphene.2014.34008>
3. Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., Young, K., ..., & Nicolosi, V. (2011). Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 331(6017), 568-571. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1194975>
4. Feng, J., Qian, X., Huang, C., & Li, J. (2012). Strain Engineered Artificial Atom as a Broad Spectrum Solar Energy Funnel. *Nature Photonics*, 6(12), 866-872. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.285>
5. Fortin, E., & Sears, W. (1982). Photovoltaics Effect and Optical Absorption in MoS₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 43(9), 881-884. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90037-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(82)90037-3)
6. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., ..., & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
7. Joensen, P., Frindt, R., & Morrison, S. (1986). Single Layer MoS₂. *Materials Research Bulletin*, 21(4), 457. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5)
8. Lu, P., Wu, X., Guo, W., & Zeng, X. C. (2012). Strain Dependent Electronic and Magnetic Properties of MoS₂ Monolayer, Bilayer, Nanoribbons and Nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(37), 13035-13040. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp42181j>
9. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. (2010). Atomically Thin MoS₂: A New Direct Gap Semiconductor. *Physical Review Letter*, 105(13), 136805. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>
10. Novoselov, K., Jiang, D., Schedlin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., & Geim, A. (2005). Two Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451-10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
11. Pan, H., & Zhang, Y. W. (2012). Tuning the Electronic and Magnetic Properties of MoS₂ Nanoribbons by Strain Engineering. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(21), 11752-11757. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3015782>
12. Yoon, Y., Ganapathi, K., & Salahuddin, S. (2011). How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be? *Nano Letters*, 11(19), 3768-3773. <http://dx.doi.org/10.1021/nl2018178>



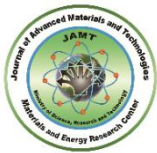
شکل ۵. سطح فرمی نیمه‌هادی سولفید مولیبدون

۶- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، خواص الکترونیکی و ساختاری نیمه‌هادی مولیبدن دیسولفید (MoS₂) با استفاده از نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو و روش‌های مبتنی بر تئوری تابعی چگالی (DFT) بررسی شد. نتایج نشان دادند که MoS₂ در حالت تک‌لایه دارای گاف انرژی مستقیم ($\sim 1/8$ الکترون‌ولت) است، درحالی‌که در حالت چندلایه گاف انرژی به حالت غیرمستقیم تغییر می‌کند. اوربیتال‌های d مولیبدن و p گوگرد سهم اصلی را در ساختار الکترونیکی MoS₂ دارند و آثار اسپین-اوربیتال (SOC) به شکافتگی در نوارهای انرژی منجر می‌شود. سطح فرمی MoS₂ نیز وابستگی شدیدی به ضخامت لایه و آثار SOC نشان می‌دهد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که MoS₂ به دلیل گاف انرژی قابل‌تنظیم و خواص الکترونیکی منحصربه‌فرد، پتانسیل بالایی برای کاربرد در دستگاه‌های نانوالکترونیکی، اپتوالکترونیکی و اسپینترونیکی دارد. محاسبات انجام‌شده با کوانتوم اسپرسو ابزاری قدرتمند برای طراحی و بهینه‌سازی دستگاه‌های مبتنی بر MoS₂ فراهم می‌کند.

۷- سپاسگزاری

این پژوهش با پشتیبانی مرکز فیزیک نظری انجام شده است و نویسندگان مقاله کمال تشکر را از این مرکز ابراز می‌دارند.



Study on the Effect of Using a Hybrid Colloidal Silica–Calcium Aluminate Cement Bonding System on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Alumina Castables

Souren Kashkooli^{1*}, Touraj Ebadzadeh², Masoud Alizadeh², Mahdi Ghasemi Kakroodi³

¹ PhD Student, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

² Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

³ Professor, Department of Materials Science and Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

*Corresponding Author's Email: souren.t.kashkooli@gmail.com (Souren Kashkooli)

Paper History:

Received: 2025-07-15

Revised: 2025-08-01

Accepted: 2025-09-30

Keywords:

High-Alumina Castable,
Low-Cement Castable,
Colloidal Silica,
Sol-Gel

Abstract With the growing utilization of monolithic refractories, particularly castables, considerable research efforts have been devoted to enhancing their physical, mechanical, and thermomechanical properties. To address the limitations of calcium aluminate cement associated with the formation of low-melting phases, sol–gel bonding systems have been developed as an effective strategy to improve strength and high-temperature performance. In this study, the effect of partially substituting cement with different proportions of colloidal silica in castable formulations was examined. The castables were prepared using conventional processing techniques and sintered at 1500 °C to assess their mechanical performance and microstructural characteristics. Cold crushing strength (CCS) measurements indicated that the composition containing 75% cement and 25% colloidal silica exhibited the highest CCS value of 78 MPa. Phase identification was carried out by X-ray diffraction (XRD), while field-emission scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (FESEM/EDS) revealed a notable reduction in porosity, primarily due to the lower water demand during casting. Additionally, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated the gelation process and the formation of an extensive siloxane (Si–O–Si) network. The combined formation of the calcium aluminate phase and decreased porosity contributed to the improved CCS. However, further increases in colloidal silica content led to a decline in strength, attributed to the reduced contribution of hydraulic bonding from cement.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.530795.1333>

URL: https://www.jamt.ir/article_231431.html

1. INTRODUCTION

Refractories are materials capable of withstanding high temperatures, mechanical loads, and chemical reactions without undergoing significant physical or chemical changes. They play a critical role in high-temperature industries such as iron, steel, and petrochemicals, directly influencing product quality and production costs. Among different refractory types, castables have gained increasing attention due to their versatile applications and ease of installation. The binder phase in castables serves to unite the aggregates into a cohesive structure, providing sufficient green strength for shaping and handling. Upon firing, the binder either decomposes or participates in ceramic bonding, contributing to strength development through the sintering process (Banerjee, 1998a; Zhou, 2004). The most commonly used binders are calcium aluminate cements (CAC), valued for their favorable rheological behavior and ability to impart early mechanical strength. However, in the presence of impurities such as silica, CAC can form gehlenite (C₂AS)—a low-melting, non-hydratable phase—and may also produce phases with slow or no setting, such as C₄AF and C₂F, in the presence of ferrites (Banerjee, 1998b; Rangdal & Patil, 2023). These drawbacks have led to the development of

low-cement castables (LCCs) with 1–2.5 wt.% CaO, ultra-low cement castables (ULCCs) with 0.2–1 wt.% CaO, and no-cement castables (NCCs) containing less than 0.2 wt.% CaO. These systems aim to reduce CAC content by employing alternative binders such as resins, hydrated alumina, sodium silicate, aluminum phosphate, and others (Dos Anjos et al., 2008; Ismael et al., 2007).

The use of colloidal binders in refractory castables, first introduced in the 1980s, has gained substantial attention due to their numerous advantages. In the sol–gel method, colloidal particles form branched chains that create a three-dimensional gel network around the aggregates, holding them together. During firing, water evaporates from the gel, promoting the formation of ceramic bonds between particles (Singh & Sarkar, 2016). Recent studies have shown that partial replacement of calcium aluminate cement (CAC) with colloidal sols, particularly colloidal silica, can improve castable properties. For example, replacing CAC with 5 wt.% silica enhanced both flowability and mechanical strength (Yaghoubi et al., 2012). Hybrid systems with small amounts of CAC and colloidal silica increased cold crushing strength (CCS), while complete CAC removal reduced it (Milani & Kakroodi, 2025; Piippo et al., 2024). Smaller colloidal particle sizes accelerated

Please cite this article as: Kashkooli, S., Ebadzadeh, T., Alizadeh, M., & Ghasemi Kakroodi, M. (2025) Study on the Effect of Using a Hybrid Colloidal Silica–Calcium Aluminate Cement Bonding System on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Alumina Castables. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 2, 64-75. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.530795.1333>

2783-0829/© 2025 The Author(s). Published by MERC.

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



setting but caused microcracks, lowering CCS (Zemánek & Nevřivová, 2021a). Castables bonded with silica sol generally showed higher density and CCS compared to those with alumina sol (Milani & Kakroudi, 2025). Additionally, colloidal silica improved hot strength due to enhanced sintering from its high surface area (Alireza et al., 2011).

Based on the aforementioned studies, the present work aims to investigate the effect of partially replacing calcium aluminate cement with colloidal silica to develop hybrid-bonded high-alumina refractory castables. The focus is on evaluating the cold crushing strength and microstructural evolution of the castables, providing insight into the performance of such hybrid systems.

2. MATERIALS AND METHODS

Five types of low-cement castables were prepared to investigate the effect of colloidal silica (nanosilica) as a bonding agent. In selected formulations, a portion of the calcium aluminate cement (CAC) was replaced with colloidal silica to form hybrid bonding systems. For each of the five compositions, the dry raw materials were first mixed in a planetary mixer (CE 230, Azmoon Co., Iran). Coarser aggregates were added and blended initially, followed by the incorporation of finer particles. Finally, the commercial colloidal silica sol was added to the mix, and the entire batch was mixed thoroughly for 5–6 minutes. No additional water was introduced in the sol-containing samples. In the reference sample containing only CAC, approximately 7 wt.% water was used, while in the hybrid formulations, water was added during mixing as required to achieve proper flowability.

The workability of the castable mixes was evaluated using the slump test according to ASTM C1446-07. Once the desired consistency was achieved, the mixtures were poured into lubricated steel molds (50 mm × 50 mm × 50 mm) using a vibration casting method. The cast specimens were initially dried in the molds for 24 hours, followed by demolding and subsequent drying in a high-humidity environment (relative humidity >90%) at room temperature for another 24 hours. The samples were then oven-dried at 110 °C for 24 hours in a laboratory oven (Sanat Saram, Iran). Sintering was carried out in an electric furnace (Sanat Saram, Iran) at 1500 °C with a 2-hour soaking time at the peak temperature. After firing, the samples were allowed to cool inside the switched-off furnace to room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As evident in Figure 1, all samples contained corundum (α - Al_2O_3), identified using reference card No. 96-100-0018, and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), identified with card No. 96-901-0160. Notably, the intensity of the mullite peak increased with higher colloidal silica content in the castables, indicating an increased mullite phase fraction due to the enhanced availability of SiO_2 . Additionally, with increasing colloidal silica content, the presence of free SiO_2 was detected (reference card No. 01-076-0933), which is considered one of the drawbacks of silica sol usage in refractory castables. In the sample bonded solely with CAC, only a weak mullite peak was observed, attributed to the low silica content in the raw materials. In contrast, hybrid-bonded samples containing colloidal silica exhibited greater mullite

formation and higher free silica content as the amount of silica sol increased. The calcium aluminate (CA) phase, identified by reference card No. 98-018-0997, appeared in the XRD patterns of cement-containing samples. This phase typically forms from solid-state reactions between cement particles and fine alumina at temperatures above 1350 °C and can contribute to improved mechanical properties (Zhu et al., 2011). The CA peak was most intense in the pure CAC sample (C) and absent in the pure silica sol sample (S), consistent with the lack of calcium in the latter formulation.

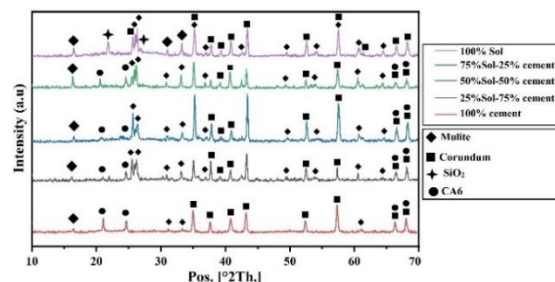


Figure 1. XRD patterns of sintered castables including various binders.

Figure 2 illustrates the cold crushing strength (CCS) values of the various alumina castables. Alumina castables bonded with colloidal silica exhibited lower CCS compared to those bonded with calcium aluminate cement (CAC), which is attributed to the sol–gel bonding mechanism’s dependence on particle aggregation and solid content. While CAC-bonded samples benefit from hydraulic bonding and higher early strength, the volumetric expansion during CA phase formation can induce microcracking. Hybrid systems, combining CAC and colloidal silica, balance these effects by enhancing green strength through calcium aluminate hydrate formation and reducing porosity due to lower water demand. The synergistic effect of strong hydraulic bonds and improved sintering, particularly in the 75C25S formulation, resulted in enhanced mechanical integrity, suggesting the dominance of hydraulic bonding in the hybrid samples. The addition of colloidal silica also promoted mullite formation and produced dense, crack-free structures. As discussed earlier, this improvement stems from the reduced water content in sol-containing samples, which minimizes porosity and enhances structural cohesion.

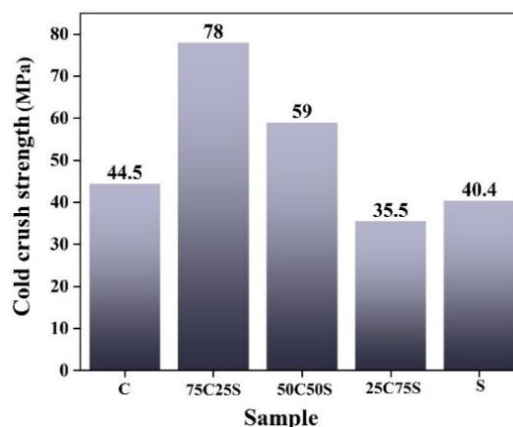


Figure 2. Cold crush strength of Castables including various binders.

4. CONCLUSION

This study demonstrated that partial replacement of calcium aluminate cement with colloidal silica in high-alumina castables improves sintering, reduces porosity, and enhances mullite formation due to the high surface area of nanosilica and the development of a siloxane network. The optimal performance was observed in the hybrid sample with 25% colloidal silica (75C25S), which exhibited the highest cold crushing strength. However, replacing more than 25% of the cement reduced mechanical strength as a result of weakened hydraulic bonding.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the Materials and Energy Research Center (MERC) and the ceramic department for their supports.

REFERENCES

- Alireza, S., Fatemeh, K. N., & Hossein, S. (2011). *Improving thermo-mechanical properties of tabular alumina castables via using nano structured colloidal silica* (Doctoral dissertation, Sumy State University). <https://www.researchgate.net/publication/302996166>
- Banerjee, S. (1998a). *Monolithic refractories: a comprehensive handbook*. John Wiley & Sons. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=BLgMEQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq2>
- Banerjee, S. (1998b). Recent developments in monolithic refractories. *American Ceramic Society Bulletin*, 77(10), 59-63. <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=2408440>
- Dos Anjos, R., Ismael, M., De Oliveira, I., & Pandolfelli, V. (2008). Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. *Ceramics International*, 34(1), 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.004>
- Ismael, M., Salomão, R., & Pandolfelli, V. (2007). Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina. *American Ceramic Society Bulletin*, 86(9), 58. <https://www.researchgate.net/publication/285899882>
- Milani, S. S., & Kakroudi, M. G. (2025). Effect of different binders on microstructural evolution and strength of sol-gel bonded Al₂O₃-spinel castables. *Synthesis and Sintering*, 5(1), 73-81. <https://doi.org/10.53063/synsint.2025.51264>
- Piippo, A., Ruotanen, K., Visuri, V. V., Poutiainen, N., & Heikkinen, E. P. (2024). Experimental Study on the Effect of Calcium Aluminate Cement Addition on the Drying and Physical Properties of Refractory Castables Containing Colloidal Silica. *Materials*, 17(21), 5308. <https://doi.org/10.3390/ma17215308>
- Rangdal, P., & Patil, S. B. (2023). Synthesis of Alumina Sol Binder for Pure Alumina Refractory Castable and its Comparison with Other Commercially Available Binders. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 104(2), 805-809. <https://doi.org/10.1007/s40033-022-00420-3>
- Singh, A. K., & Sarkar, R. (2016). Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications. *Ceramics International*, 42(11), 12937-12945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.066>
- Yaghoubi, H., Sarpooolaky, H., Golestanifard, F., & Souri, A. (2012). Influence of nano silica on properties and microstructure of high alumina ultra-low cement refractory castables. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 9(2), 50-58. <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-440-en.html>
- Zemánek, D., & Nevřivová, L. (2021a). Influence of Colloidal Silica on Final Properties of no Cement Castables. *Solid State Phenomena*, 321, 125-130. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.321.125>
- Zhou, N. (2004). Advances in modern refractory castables. *China's Refractories*, 13(2), 3-12. <http://www.cnref.cn/EN/abstract/abstract2672.shtml>
- Zhu, Z., Jiang, T., Li, G., Guo, Y., & Yang, Y. (2011). Thermodynamics of reactions among Al₂O₃, CaO, SiO₂ and Fe₂O₃ during roasting processes. In *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*. IntechOpen. <http://doi.org/10.5772/21545>



مقاله ی کامل پژوهشی

مطالعه ی تأثیر استفاده از سیستم چسب هیبریدی سیلیکای کلئیدی-سیمان کلسیم آلومیناتی بر ریزساختار و خواص مکانیکی جرم های ریختنی آلومینا بالا

سورن کشکولی^{۱*}، تورج عبادزاده^۲، مسعود علیزاده^۳، مهدی قاسمی کاکرودی^۴

^۱دانشجوی دکتری، پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲استاد، پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳استاد، دپارتمان علم و مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخچه ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۴/۲۴

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۱۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸

کلیدواژه ها:

جرم ریختنی آلومینا بالا،

جرم کم سیمان،

سیلیکای کلئیدی،

سل-ژل

چکیده با افزایش کاربرد دیرگدازهای بی شکل، به ویژه جرم های ریختنی، تحقیقات بسیاری بر بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و ترمومکانیکی این مواد متمرکز شده است. به منظور رفع محدودیت های سیمان آلومینات کلسیم ناشی از تشکیل فازهای کم ذوب، سیستم های پیوندی سل-ژل به عنوان رویکردی مؤثر در بهبود استحکام و خواص دمای بالا توسعه یافته اند. در این مطالعه، تأثیر جایگزین کردن بخشی از سیمان مورد استفاده در جرم با مقادیر مختلف سیلیکای کلئیدی بررسی شد. این جرم های ریختنی به روش های معمول فراوری و در دمای ۱۵۰۰ درجه ی سلسیوس تفجوشی شدند تا خواص مکانیکی و ریزساختار آن ها بررسی شود. برای این منظور، استحکام فشاری سرد جرم های تهیه شده اندازه گیری شد که جرم حاوی ۷۵ درصد سیمان + ۲۵ درصد سیلیکای کلئیدی (به عنوان عامل اتصال) بیشترین استحکام فشاری ۷۸ MPa را نشان داد. آنالیزهای فازی با پراش پرتو ایکس (XRD) و بررسی های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM/EDS) نیز برای درک علل توسعه ی این خواص انجام شده است که نشان دادند در این نمونه تخلخل به طور قابل توجهی کاهش یافته است که علت آن کاهش مصرف آب برای تولید جرم است. همچنین، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) تشکیل شبکه ی گسترده ی سیلوکسان (Si-O-Si) در جرم را تأیید کرد. تشکیل فاز کلسیم آلومیناتی به همراه کاهش تخلخل ساختار از عواملی بودند که بر افزایش استحکام فشاری سرد نمونه تأثیر داشته اند. باین حال، در مقادیر بالاتر سیلیکای کلئیدی، کاهش سهم پیوندهای هیدرولیکی سیمان باعث افت استحکام نمونه شده است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.530795.1333>

URL: https://www.jamt.ir/article_231431.html

۱-مقدمه

نسوزها می توانند دماهای بالا، فشار و واکنش های شیمیایی را بدون تغییرات شیمیایی یا فیزیکی قابل توجهی تحمل کنند. این مواد عمدتاً در صنایع آهن، فولاد و پتروشیمی به کار می روند و نقش کلیدی در کیفیت محصول و هزینه های تولید دارند. جرم های ریختنی با مخلوط کردن دانه ها (ذرات نسوز درشت و ریز) و چسب ها در نسبت معینی ساخته می شوند.

این جرم ها را می توان براساس سیستم های اتصال مختلف مانند اتصال شیمیایی، اتصال انعقادی و اتصال سیمانی دسته بندی

کرد. نقش فاز چسب در جرم های ریختنی اتصال تمام ذرات دانه ای برای تشکیل ماتریس و فراهم کردن استحکام اولیه (سبز) برای قطعه ی ریخته گری شده است. در هنگام حرارت دهی، فاز چسب یا تبخیر می شود یا با ذرات دانه ای پیوند سرامیکی ایجاد می کند که این امر به توسعه ی استحکام از طریق پدیده ی زینترینگ (تفجوشی) منجر می شود (Banerjee, 1998b; Zhou, 2004).

رایج ترین چسب مورد استفاده برای جرم های نسوز سیمان های آلومینات کلسیم (CAC) هستند، زیرا خواص

عهده دار مکاتبات: سورن کشکولی

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده ی سرامیک

پیام نگار: souren.t.kashkooli@gmail.com

فاز استراتلینگیت بهبود خواص مکانیکی را در پی خواهد داشت. پیپو و همکاران (Piippo et al., 2024) نیز در پژوهشی به این نتیجه رسیدند که افزودن ۱/۵ درصد CAC به همراه ۲ درصد سیلیکای کلئیدی به افزایش مقدار CCS منجر می‌شود و حذف آن تضعیف خواص جرم‌ها را به دنبال دارد.

زمانیک و نوریووا (Zemánek & Nevřivová, 2021a) گزارش کردند که کاهش ابعاد ذرات در کلئید باعث تسریع زمان ست شدن و در نتیجه ایجاد میکروتکرک در جرم می‌شود که استحکام فشاری سرد را کاهش می‌دهد. همچنین، وجود سیمان (نمونه‌های ULCC) باعث بهبود استحکام فشاری سرد در مقایسه با نمونه‌های بدون سیمان شده است.

میلانی و کاکرودی (Milani & Kakroudi, 2025) تأثیر سل‌های آلومینا و سیلیکا بر جرم آلومینا- اسپینل را بررسی و گزارش کردند که مقدار فاز جامد موجود در سل و تمایل آن به ژل شدن بر استحکام و چگالی جرم‌های حاصل تأثیر می‌گذارد. همچنین، مشاهده کردند که جرم‌های پیوند یافته با سل سیلیکا چگالی و استحکام فشاری سرد بیشتری از جرم‌های پیوند یافته با سل آلومینا ارائه دادند.

علیرضا و همکاران (Alireza et al., 2011) نیز نشان دادند که جایگزین کردن سیمان آلومینات کلسیم با سیلیکای کلئیدی می‌تواند استحکام گرم جرم‌ها را نیز بهبود بخشد که ناشی از بهبود سینترینگ جرم‌ها در حضور سیلیکای کلئیدی با مساحت سطح ویژه بالاتر است.

با توجه به مطالب بیان شده، هدف از این پژوهش مطالعه‌ی تأثیر جایگزین کردن مقادیر مختلف سیمان آلومینات کلسیم با سیلیکای کلئیدی و ایجاد سیستم‌های چسب هیبریدی برای ساخت جرم‌های ریختنی آلومینا بالا است. استحکام فشاری سرد و تحولات ریزساختاری این جرم‌ها نیز بررسی خواهد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این پژوهش، جرم‌های ریختنی دیرگداز با استفاده از مواد اولیه‌ی ارائه شده در جدول ۱ تهیه شدند. ترکیب شیمیایی هریک از مواد اولیه‌ی به کار رفته در این پژوهش توسط آنالیز فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF) به دست آمد که در جدول ۲ ارائه شده است.

رئولوژیکی خوب و توانایی ایجاد استحکام اولیه (خام) را دارند. مقدار Al_2O_3 موجود در CAC بین ۴۰ تا ۸۰ درصد متغیر است. هرچه درصد Al_2O_3 بیشتر باشد، عملکرد جرم نسوز در دماهای بالا بهتر خواهد بود.

با این حال، CAC در حضور ناخالصی‌هایی مانند سیلیس، فازی با نقطه‌ی ذوب پایین و بدون قابلیت هیدراته شدن به نام گلنیت (C_2AS) ایجاد می‌کند و، در حضور فریت‌ها، فازهایی با زمان گیرش کند یا بدون گیرش مانند C_4AF و C_2F تشکیل می‌دهد (Rangdal & Patil, 2023).

این مشکلات به توسعه‌ی جرم‌های نسوز کم سیمان (LCC) با محتوای CaO بین ۱ تا ۲/۵ درصد، جرم‌های فوق کم سیمان (ULCC) با محتوای CaO بین ۰/۲ تا ۱ درصد و جرم‌های بدون سیمان با محتوای CaO کمتر از ۰/۲ درصد شده است. جرم‌های نسوز بدون سیمان و کم سیمان (ULCC و NCC)، به دلیل داشتن مقدار کم CaO و در نتیجه خواص دمایی بالا، به طور فزاینده‌ای در صنایع با دمای بالا استفاده شده‌اند (Banerjee, 1998a).

این کار از طریق کاهش مقدار سیمان آلومینات کلسیم (CAC) به عنوان چسب اصلی در جرم‌های نسوز است (Dos, 2008). چسب‌هایی مانند رزین‌ها، آلومینای هیدراته، سیلیکات سدیم، فسفات آلومینیم و غیره نیز به عنوان چسب در جرم‌های بدون سیمان استفاده می‌شوند (Ismael et al., 2007). اما همه‌ی این چسب‌ها مشکلات خاص خود را دارند مانند ترک خوردگی در حین پخت، تشکیل فازهای با نقطه‌ی ذوب پایین و آزادسازی گازهای سمی.

استفاده از مواد کلئیدی به عنوان چسب برای جرم‌های نسوز از دهه‌ی ۱۹۸۰ آغاز شد و به دلیل مزایای متعدد به طور گسترده پذیرفته شد. در تکنیک سل-ژل، ذرات به صورت زنجیره‌های شاخه‌دار به هم متصل می‌شوند که شبکه‌ای سه بعدی در اطراف ذرات دانه‌ای ایجاد می‌کند و آن‌ها را با تشکیل ژل به یکدیگر متصل نگه می‌دارد (Singh & Sarkar, 2016).

در حین پخت، آب از ژل تبخیر می‌شود و ایجاد پیوند سرامیکی بین ذرات را تسهیل می‌کند. اخیراً پژوهشگران متعددی به مطالعه‌ی جایگزینی سیمان کلسیم آلومیناتی با سل‌ها پرداختند. یعقوبی و همکاران (Yaghoubi et al., 2012) به این نتیجه رسیدند که حذف سیمان و جایگزینی آن با ۵ درصد سیلیکای کلئیدی به افزایش جریان پذیری جرم منجر می‌شود و تشکیل

جدول ۱. ترکیب مواد مورد استفاده برای ساخت جرم‌های ریختنی (برحسب درصد وزنی ماده‌ی خشک)

ماده‌ی اولیه	مقدار (درصد وزنی)
آلومینای تبولار ۰-۰/۵ mm (خلوص ۹۸٪، شرکت آلمانیس)	۱۶
آلومینای تبولار ۰/۵-۱ mm (خلوص ۹۸٪، شرکت آلمانیس)	۹/۲
آلومینای تبولار ۱-۳ mm (خلوص ۹۸٪، شرکت آلمانیس)	۱۶
آلومینای تبولار ۳-۵ mm (خلوص ۹۸٪، شرکت آلمانیس)	۱۱
آلومینای ذوبی ۰/۵-۱ mm	۱۴/۲
آلومینای راکتیو (فاین) (خلوص ۹۸٪، شرکت آلمانیس)	۲۳/۵
آلومینای کلسینه ۳۵ میکرون (خلوص ۹۸٪، شرکت NFC چین)	۵
سیمان (۷۰٪ آلومینا) (secar 71 شرکت لافارج)	مجموعاً ۵
سیلیکای کلئیدی (شرکت فاین‌نانو)	
اسید سیتريک (افزودنی)	۰/۰۲
HMP (سدیم هگزامتافسفات)	۰/۱

جدول ۲. ترکیب شیمیایی مواد اولیه‌ی مورد استفاده در پژوهش

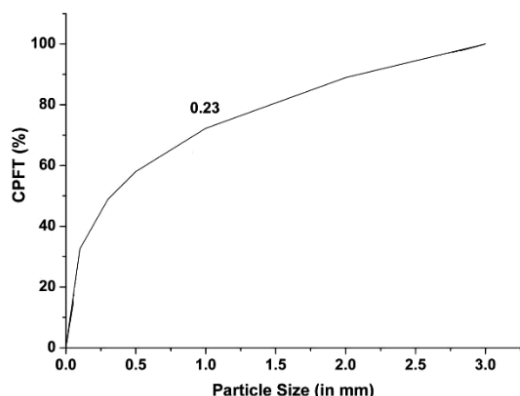
ماده	مقدار ترکیبات (درصد وزنی)					
	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Si ₂ O	Al ₂ O ₃
آلومینای تبولار	-	۰/۱۵	-	۰/۰۳۵	۰/۰۳	۹۹/۳۴
سیمان	۲۷/۳	-	-	۰/۶	۲/۴	۶۹/۷
آلومینای راکتیو	۰/۰۲	۰/۱	جزئی	۰/۰۳	۰/۰۳	۹۹/۵
آلومینای ذوبی	۰/۱	۰/۴	جزئی	۰/۰۶	۰/۱	۹۸/۹۳
آلومینای کلسینه	-	۰/۳۵	جزئی	۰/۰۲	۰/۰۲	۹۹/۵

ترکیب مواد خشک (اگرگیت و ذرات ریز) با توجه به توزیع اندازه‌ی ذرات ذکرشده در جدول ۱ و استفاده از مدل دینگر-

فونک (Yaghoubi et al., 2012) (رابطه‌ی ۱) و در نظر گرفتن ضریب توزیع $q=0/23$ در این پژوهش (شکل ۱) انتخاب شد.

$$CPFT = [(d^q - d_m^q) / (D^q - d_m^q)] * 100 \quad (1)$$

که در این رابطه CPFT درصد تجمعی ذرات ریزتر از، d اندازه‌ی ذره، d_m حداقل اندازه‌ی ذره، D بیشترین اندازه‌ی ذره و q ضریب توزیع هستند.



شکل ۱. مقدار CPFT در مقابل اندازه‌ی ذره براساس مدل دینگر-فونک ($q=0.23$)

پنج نوع جرم ریختنی کم‌سیمان تهیه شد که، برای بررسی تأثیر عامل اتصال‌دهنده‌ی نانوسیلیکا، بخشی از سیمان در نمونه‌ها با نانوسیلیکا (سیلیکای کلئیدی) جایگزین شد. ترکیب نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. ترکیب عامل اتصال‌دهنده‌ی مورد استفاده در ساخت جرم‌ها

کد نمونه	ترکیب چسب مورد استفاده
C	۱۰۰٪ سیمان
75C25S	۷۵٪ سیمان - ۲۵٪ سل سیلیکا
50C50S	۵۰٪ سیمان - ۵۰٪ سل سیلیکا
25C75S	۲۵٪ سیمان - ۷۵٪ سل سیلیکا
S	۱۰۰٪ سل سیلیکا

سیلیکای کلئیدی مورد استفاده در این پژوهش، سوسپانسیون حاوی ۲۵ درصد وزنی ذرات SiO_2 (با توزیع ذرات ۵-۳۵ nm) در آب با $pH=7/5-9$ است که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

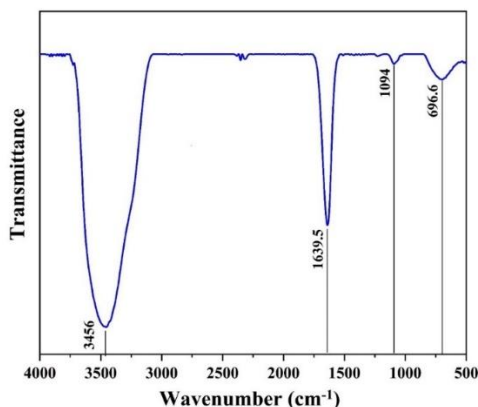
۲-۳- مشخصه‌یابی

برای شناسایی ماهیت پیوندهای موجود در سیلیکای کلئیدی، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) از مایع سیلیکای کلئیدی توسط طیف‌سنج (FTIR, Tensor 27, Bruker) تهیه شد. محدوده‌ی عدد موج مورد استفاده برای اندازه‌گیری طیف جذب از 4000 تا 500 cm^{-1} است. از این آنالیز همچنین برای شناسایی پیوندهای تشکیل‌شده و بررسی فرایند ژل شدن در نمونه‌های حاوی سیلیکای کلئیدی با ترکیب بهینه استفاده شد. به‌منظور ارزیابی خواص مکانیکی جرم‌های تهیه‌شده، آزمون استحکام فشاری سرد (CCS, BR120, آزمون) نمونه‌های خشک و تف‌جوشی‌شده مطابق با استاندارد ASTM C 133 اندازه‌گیری شد. همچنین، به‌منظور شناسایی فازهای تشکیل‌شده و تعیین ریخت‌شناسی پس از تف‌جوشی، به‌ترتیب آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD, Bruker Advance D8) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, MIRA3 Tescan) از نمونه‌ها انجام شدند. همچنین، آنالیز عنصری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس (EDS, SAMx, DXP-X10P) تعیین شد.

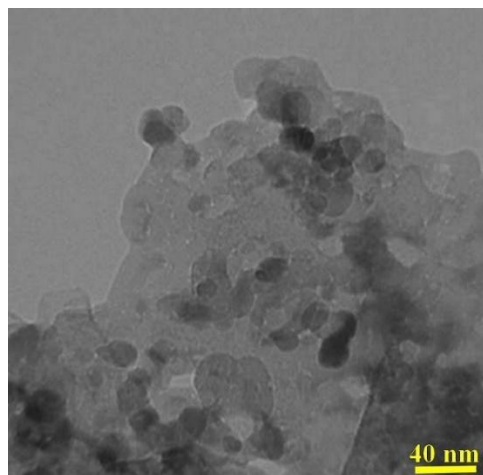
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی سیلیکای کلئیدی

طیف FTIR سیلیکای کلئیدی در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق با این شکل، پیک‌های ایجادشده در 3456 تا 3500 cm^{-1} و حدود 1650 cm^{-1} به‌ترتیب به کشش پیوند O-H و خمش گروه H-O-H مربوط هستند. پیک ایجادشده در 1094 cm^{-1} به کشش نامتقارن پیوند Si-O-Si و پیک واقع در حدود 700 cm^{-1} به کشش پیوند Si-OH مربوط است (Yaghoubi et al., 2012).



شکل ۳. طیف FTIR سیلیکای کلئیدی



شکل ۲. تصویر TEM از سیلیکای کلئیدی مورد استفاده در پژوهش

۲-۲- ساخت نمونه‌ها

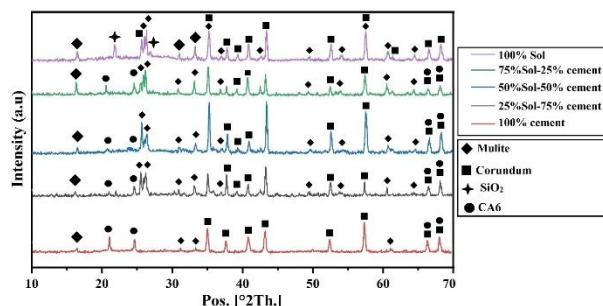
برای آماده‌سازی جرم‌های کم‌سیمان با پنج ترکیب متفاوت ابتدا تمامی مواد به‌صورت خشک در میکسر (CE 230, آزمون، ایران) مخلوط شدند. در ابتدا، اجزای درشت‌تر افزوده و مخلوط شدند و سپس اجزای ریزتر اضافه شدند. درنهایت، سل خریداری‌شده افزوده شد و کل محتویات به مدت ۵ تا ۶ دقیقه کاملاً با هم مخلوط شدند. در نمونه‌های حاوی سل، آب به مخلوط افزوده نشد. در نمونه‌ی حاوی سیمان خالص، حدود ۷ درصد وزنی آب و، در نمونه‌های هیبریدی بسته به روانی مخلوط، آب در حین اختلاط اضافه شد. روانی مخلوط‌ها با استفاده از آزمون اسلامپ و مطابق با استاندارد C1446-07 بررسی شد. پس از رسیدن به جریان مناسب، مخلوط کردن متوقف شد و مخلوط در قالب‌های آهنی روان‌کاری‌شده با ابعاد مکعبی $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ با استفاده از روش ضربه‌ای، قالب‌گیری شد.

نمونه‌های قالب‌گیری‌شده به مدت یک روز در داخل قالب خشک شدند. سپس، از قالب خارج و به مدت یک روز در هوای آزاد با رطوبت بالای ۹۰ درصد خشک شدند. پس‌از آن، نمونه‌ها در آون (صنعت سرام، ایران) در دمای 110°C درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. نمونه‌های خشک‌شده تحت دمای 1500°C درجه‌ی سلسیوس با زمان ماندگاری ۲ ساعت در دمای بیشینه پخته شدند. فرایند سرمایش نمونه‌ها نیز در داخل کوره‌ی خاموش تا رسیدن به دمای اتاق انجام شد. تمام فرایندهای پخت در یک کوره‌ی الکتریکی (صنعت سرام، ایران) انجام شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی جرم‌های ریختنی

۱-۲-۳- شناسایی فازی

با توجه به مقادیر به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری استحکام فشاری نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی فازی برخی از نمونه‌ها استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است.



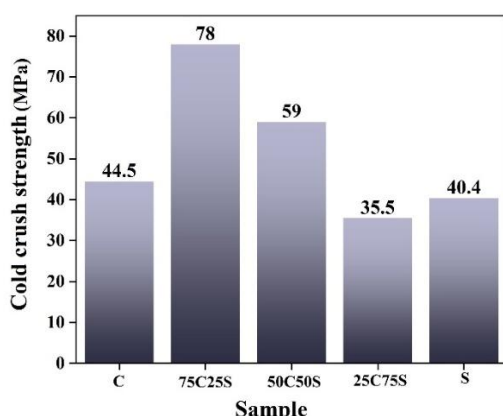
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس جرم‌های تف‌جوشی‌شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس با ترکیبات مختلف

همان‌طور که مشخص است، در تمامی نمونه‌ها، فاز آلومینا (کوراندوم) مطابق با کارت مرجع ۰۰۱۸-۱۰۰-۹۶ و مولایت مطابق با کارت مرجع ۰۱۶۰-۹۰۱-۹۶ شناسایی شده است. با افزایش درصد سیلیکای کلئیدی در نمونه‌های تف‌جوشی‌شده، پیک پراش مربوط به فاز مولایت تشدید شده است که نشان می‌دهد افزایش کسر حجمی مولایت با افزایش مقدار سیلیکای کلئیدی در نمونه‌ها همراه است. علاوه‌براین، با افزایش مقدار سیلیکای کلئیدی در جرم‌ها، مطابق با کارت مرجع ۰۹۳۳-۰۱-۰۷۶، SiO_2 آزاد در نمونه‌ها شناسایی شد که از عیوب استفاده از سل سیلیکا در جرم ریختنی به شمار می‌رود. در نمونه‌ی حاوی پیونددهنده‌ی سیمان خالص، شدت پیک مربوط به مولایت تشکیل‌شده بسیار جزئی است که علت آن مقادیر ناچیز سیلیکا در مواد اولیه و تشکیل مقادیر جزئی مولایت است. در مقابل، در نمونه‌های حاوی سیلیکای کلئیدی، با افزایش مقدار سیلیکا، کسر مولایت تشکیل شده و سیلیس آزاد در نمونه‌ها افزایش یافته است. علاوه‌براین، فاز کلسیم آلومینات (CA) طبق کارت مرجع شماره‌ی ۰۹۹۷-۰۱۸-۹۸ در طیف XRD نمونه‌های حاوی سیمان قابل‌شناسایی است که از واکنش بین ذرات جامد موجود در عامل چسب و ذرات ریز زمینه در دماهای بالاتر از ۱۳۵۰ درجه‌ی سلسیوس به وجود می‌آید. تشکیل این فاز می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی کمک کند (Zhu et al., 2011). شدت پیک این فاز در نمونه‌ی حاوی

سیمان خالص (C) بیشتر بود و در نمونه‌ی حاوی سل خالص (S) شناسایی نشد که علت آن فقدان Ca در مواد سازنده‌ی این نمونه است.

۲-۲-۳- اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد (CCS)

شکل ۵ تغییرات مقادیر استحکام فشاری سرد (CCS) در جرم‌های ریختنی آلومینایی مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۵. مقادیر استحکام فشاری سرد جرم‌های آلومینا بالای حاوی مقادیر مختلف عامل اتصال‌دهنده‌ی هیبریدی تهیه‌شده

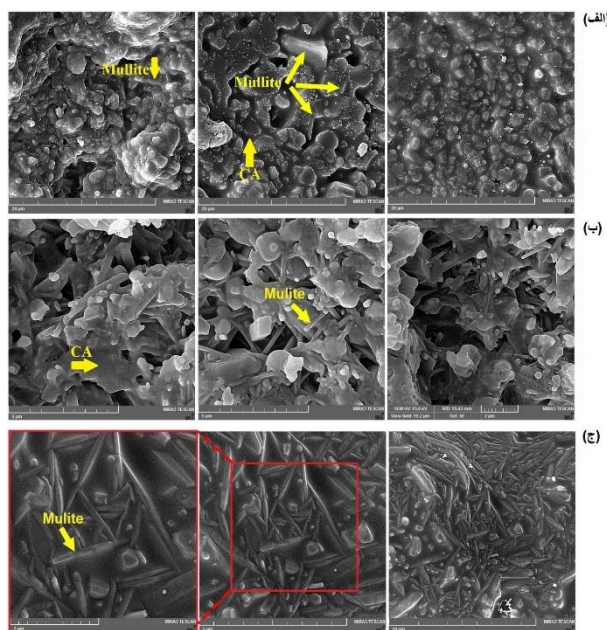
نکته‌ی قابل‌توجه این است که جرم پیوندیافته با سیلیکای کلئیدی از جرم پیوندیافته با سیمان استحکام فشاری کمتری دارد. علت این امر این است که استحکام در پیوندهای سل-ژل به تمایل به لخته شدن ذرات کلئیدی و تعداد ذرات فاز جامد در سل بستگی دارد، درحالی‌که نوع پیوند تشکیل‌شده در نمونه‌ی حاوی سیمان از نوع هیدرولیکی است و ذرات جامد بیشتری دارد (Milani & Kakroudi, 2025; Zemánek & Nevřivová, 2021b). به همین دلیل، استحکام نمونه‌های S و 25C75S کمتر است. علاوه‌براین، با تشکیل فاز کلسیم آلومینات در نمونه‌ی حاوی سیمان خالص، انبساط حجمی حدود ۳ درصد رخ می‌دهد که استحکام نمونه را با ایجاد ترک کاهش می‌دهد (Milani & Kakroudi, 2025). لذا به نظر می‌رسد که نمونه‌های حاوی عامل چسب هیبریدی استحکام بالاتری داشته باشند.

در نمونه‌هایی که پیوند هیبریدی دارند، وقوع واکنش‌های هیدراته شدن برای تشکیل فازهای هیدراته کلسیم آلومینات تشدید می‌شود و این امر باعث افزایش استحکام خام جرم می‌شود (Rangdal & Patil, 2023). علاوه‌براین، در نمونه‌های حاوی سیمان، آب بیشتری برای تهیه‌ی نمونه‌ها لازم است که با افزایش خلل‌و‌فرج پس از تف‌جوشی در آن همراه است. با

پیک‌های ایجادشده در محدوده‌ی $500-700\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند Al-O ناشی از وجود آلومینا در نمونه‌ها مربوط است. همچنین، پیک‌های ظاهرشده در حدود $900-1100\text{ cm}^{-1}$ به کشش نامتقارن پیوندهای موجود در فاز CA و فاز مولایت مربوط است (Yaghoubi et al., 2012).

۳-۲-۴- بررسی ریزساختار و ترکیب عنصری

برای مطالعه‌ی ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است.



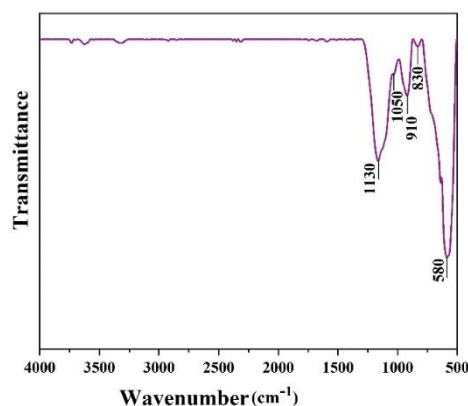
شکل ۷. تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ی تف‌جوشی‌شده در دمای 1500°C درجه‌ی سلسیوس با سه ترکیب مختلف: الف) C، ب) S (75C25S، ج)

مطابق با شکل ۷-ب، نمونه‌ی 75C25S در دمای 1500°C درجه‌ی سلسیوس به‌خوبی تف‌جوشی شده است و هیچ اثری از ترک یا تخلخل در آن مشاهده نمی‌شود. تمامی دانه‌های آلومینا به‌خوبی به همدیگر متصل شده و زمینه‌ی نمونه را تشکیل داده‌اند که علت این بهبود اتصال، ژل شدن و تشکیل شبکه‌های سیلوکسانی و ایجاد فاز CA در نمونه است که با استفاده از آنالیزهای FTIR (شکل ۶) و XRD (شکل ۴) اثبات شد. به نظر می‌رسد که تشکیل این فاز توانسته است تمامی ترک‌ها و تخلخل‌ها را پر کند که امری مطلوب در بهبود خواص جرم خواهد بود. علاوه‌برآن، سوزن‌های مولایت نیز به‌وضوح در تصاویر SEM قابل‌رؤیت هستند. با توجه به شکل ۷ و مقایسه‌ی نمونه‌ی حاوی عامل اتصال‌دهنده‌ی سیمان (شکل ۷-الف) و

جایگزین کردن بخشی از سیمان نمونه‌ها با سیلیکای کلئیدی آب‌کمتری برای تهیه‌ی نمونه‌ها لازم می‌شود و لذا تخلخل‌ها نیز کاهش می‌یابند (Alireza et al., 2011; ShafieiRad et al., 2013). در نتیجه، فاصله‌ی بین ذرات کمتر خواهد بود و تشکیل پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) افزایش خواهد یافت. در نمونه‌های هیبریدی، انحلال یون‌های Ca^{2+} و Al^{3+} از سیمان می‌تواند، با کاهش دافعه‌ی بین نانوذرات سیلیکای کلئیدی، ژل شدن را تقویت کند (Madej et al., 2025). ژل شدن، که با به دام انداختن اگرگیت‌های آلومینا در شبکه‌ی سه‌بعدی سیلوکسانی همراه است، باعث می‌شود که استحکام نمونه بهبود یابد. در بین نمونه‌های هیبریدی، جرم حاوی ۲۵ درصد سیلیکای کلئیدی بالاترین استحکام فشاری سرد را نشان داد. این امر نشان می‌دهد که دو عامل ایجاد اتصالات هیدرولیکی قوی ناشی از سیمان (تشکیل فاز CA) و کاهش تخلخل و بهبود تف‌جوشی ناشی از واکنش ذرات ریز موجود در سیلیکای کلئیدی با ذرات ریز آلومینا هم‌زمان رخ می‌دهند که در این میان تأثیر برقراری اتصالات هیدرولیکی غالب است.

۳-۲-۳- آنالیز پیوندهای تشکیل‌شده در جرم حاوی عامل اتصال هیبریدی

شکل ۶ طیف FTIR جرم 75C25S تف‌جوشی‌شده در دمای 1500°C درجه‌ی سلسیوس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در طیف FTIR نشان داده شده است، پیک‌های واقع در $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن و پیک واقع در حدود 830 cm^{-1} به کشش متقارن پیوند Si-O-Si در جرم تهیه‌شده مربوط است که فرایند ژل شدن و تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی سیلوکسان را تأیید می‌کند (Yaghoubi et al., 2012).



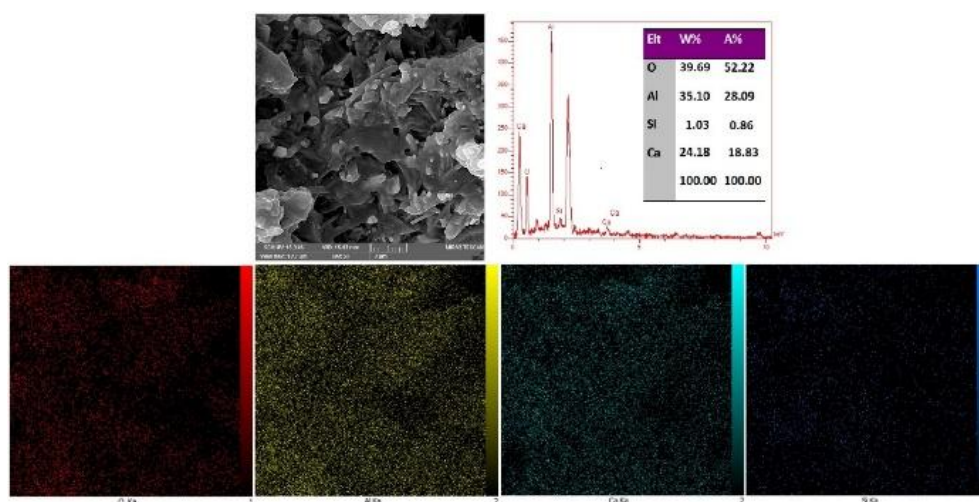
شکل ۶. طیف FTIR جرم 75C25S تف‌جوشی‌شده در 1500°C درجه‌ی سلسیوس

به هم پیوسته رشد کرده‌اند. در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس و در حضور سل سیلیکا، مولایت‌سازی با مصرف اگرگیت آلومینا انجام شده است که در تصویر SEM و نقشه‌ی توزیع عنصری دیده می‌شود. با توجه به ترکیب شیمیایی ارائه شده در شکل ۸، تشکیل فاز مولایت تأیید شد.

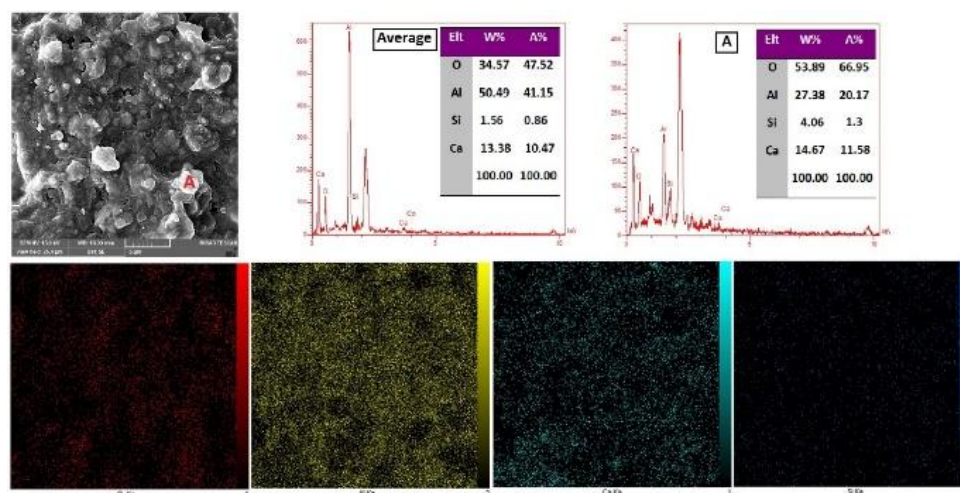
با توجه به نتایج آنالیز EDS ارائه شده در شکل ۹، برای نمونه‌ی حاوی عامل اتصال‌دهنده‌ی سیمان خالص، تشکیل فاز CA در این نمونه با انجام آنالیز عنصری در نقطه‌ی A تأیید شد که در تطابق با نتایج قبلی است.

در نمونه‌ی حاوی عامل اتصال‌دهنده‌ی سیلیکای کلئیدی خالص، همان‌طور که در شکل ۷-ج نشان داده شد، تشکیل مولایت به شدت ترغیب شده است. برای حصول اطمینان از تشکیل فاز مولایت، آنالیز عنصری از نقطه‌ی B تصویر SEM در شکل ۱۰ انجام شد که حاکی از تشکیل فاز مولایت در این نمونه است.

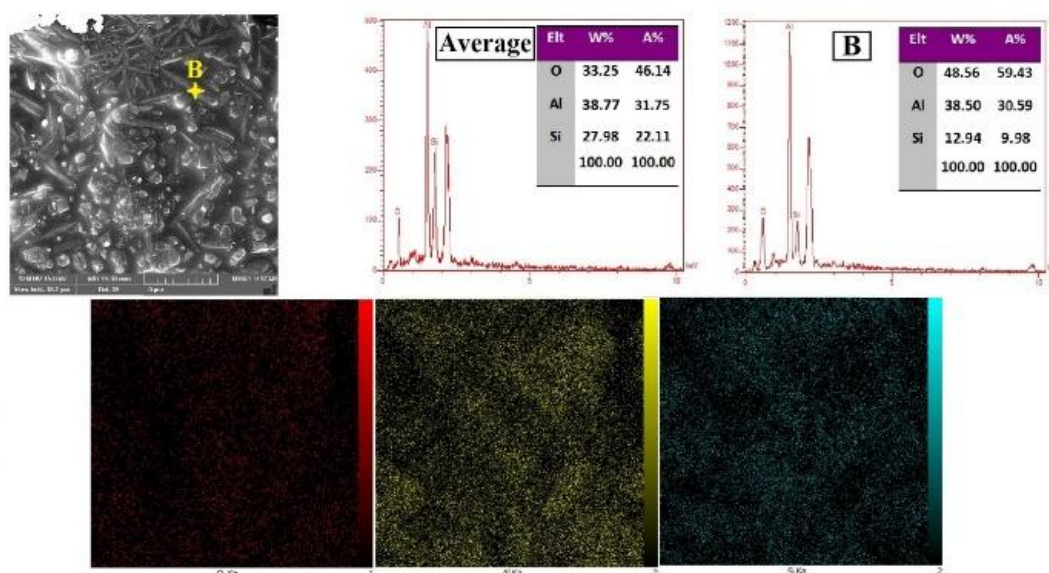
نمونه‌ی حاوی اتصال‌دهنده‌ی سیلیکای کلئیدی (شکل ۷-ج) مشخص می‌شود که استفاده از سیلیکای کلئیدی باعث تشدید تشکیل مولایت در ساختار و ایجاد جرمی بدون تخلخل و ترک شده است و، همان‌طور که پیش‌تر شرح داده شد، به کاهش مصرف آب برای ساخت نمونه و لذا کاهش درصد تخلخل مربوط می‌شود. تصاویر SEM نتایج طیف XRD مبنی بر تشکیل مقادیر بسیار جزئی مولایت در نمونه‌ی حاوی سیمان خالص را تأیید می‌کند (شکل ۷-الف). علاوه بر این، وجود مقدار مناسبی از ذرات سیلیکا، که توسط سل تأمین شده است، باعث تشکیل مولایت بیشتر در نمونه‌ی حاوی سیلیکای کلئیدی شده است. برای آنالیز ترکیب عنصری و نقشه‌ی توزیع عناصر از طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد که نتایج آن در شکل‌های ۸-۱۰ ارائه شده است. در برخی نواحی، دانه‌های درشت‌تری مشاهده می‌شوند که از جنس زمینه‌ی آلومینا هستند، اما تف‌جوشی کامل اتفاق افتاده است و دانه‌های آلومینای



شکل ۸. نتایج آنالیز عنصری و نقشه‌ی توزیع عناصر در سطح نمونه‌ی C75S25 تف‌جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس



شکل ۹. نتایج آنالیز عنصری و نقشه‌ی توزیع عناصر در سطح نمونه‌ی C تف‌جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس



شکل ۱۰. نتایج آنالیز عنصری و نقشه‌ی توزیع عناصر در سطح نمونه‌ی S تف‌جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر جایگزین کردن سیمان کلسیم آلومیناتی با سیلیکای کلونیدی بر ریزساختار و خواص مکانیکی جرم‌های آلومینا بالا بررسی شد. با توجه به مطالعات انجام‌شده، نتایج زیر به دست آمد:

- جایگزین کردن بخشی از سیمان مورد استفاده در ساخت جرم‌ها با سیلیکای کلونیدی باعث تف‌جوشی بهتر ناشی از سطح ویژه‌ی بالاتر نانوذرات سیلیکا، تشدید مولایت‌سازی و ایجاد اتصالاتی از طریق تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی سیلوکسان در نمونه می‌شود.

- با توجه به لزوم افزودن آب بیشتر به نمونه‌های حاوی سیمان و تبخیر آب بر اثر تف‌جوشی در دمای بالا، افزودن سیلیکای کلونیدی، با کاهش این اثر، تخلخل در نمونه‌ها را کاهش داده و در برخی موارد حذف کرده است.

- تف‌جوشی در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس باعث تشکیل فازهای CA در نمونه‌های حاوی سیمان شده است که این فاز تمامی ترک‌ها و تخلخل‌ها را پر کرده است و خواص مکانیکی را ارتقا می‌دهد.

- بیشترین استحکام فشاری در نمونه‌ی 75C25S به دست آمد. مطابق با بررسی‌های انجام‌شده توسط آنالیزهای XRD، FTIR و FESEM مشاهده شد که نبود تخلخل و ترک در این نمونه، تشکیل شبکه‌های سه‌بعدی سیلوکسان وسیع و تشکیل فاز CA عامل این رفتار بوده است.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های مالی و تجهیزاتی پژوهشکده‌ی سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی در انجام این پژوهش قدردانی می‌کنند.

مراجع

1. Alireza, S., Fatemeh, K. N., & Hossein, S. (2011). *Improving thermo-mechanical properties of tabular alumina castables via using nano structured colloidal silica* (Doctoral dissertation, Sumy State University). <https://www.researchgate.net/publication/302996166>
2. Banerjee, S. (1998a). *Monolithic refractories: a comprehensive handbook*. John Wiley & Sons. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=BLgMEQA AQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq2>
3. Banerjee, S. (1998b). Recent developments in monolithic refractories. *American Ceramic Society Bulletin*, 77(10), 59-63. <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=2408440>
4. Dos Anjos, R., Ismael, M., De Oliveira, I., & Pandolfelli, V. (2008). Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. *Ceramics International*, 34(1), 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.004>
5. Ismael, M., Salomão, R., & Pandolfelli, V. (2007). Refractory castables based on colloidal silica and hydratable alumina. *American Ceramic Society Bulletin*, 86(9), 58. <https://www.researchgate.net/publication/285899882>

6. Madej, D., Boris, R., Stonys, R., Antonovič, V., & Kruk, A. (2025). Effects of silica sol on hydration properties, impedance response, microstructure and strength of calcium aluminate cement. *Ceramics International*, 51(20), 31176-31191. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.305>
7. Milani, S. S., & Kakroudi, M. G. (2025). Effect of different binders on microstructural evolution and strength of sol-gel bonded Al₂O₃-spinel castables. *Synthesis and Sintering*, 5(1), 73-81. <https://doi.org/10.53063/synsint.2025.51264>
8. Piippo, A., Ruotanen, K., Visuri, V. V., Poutiainen, N., & Heikkinen, E. P. (2024). Experimental Study on the Effect of Calcium Aluminate Cement Addition on the Drying and Physical Properties of Refractory Castables Containing Colloidal Silica. *Materials*, 17(21), 5308. <https://doi.org/10.3390/ma17215308>
9. Rangdal, P., & Patil, S. B. (2023). Synthesis of Alumina Sol Binder for Pure Alumina Refractory Castable and its Comparison with Other Commercially Available Binders. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 104(2), 805-809. <https://doi.org/10.1007/s40033-022-00420-3>
10. ShafieiRad, S., Monshi, A., & SafarTelori, A. (2013). Synthesis and Investigation of Composite of Magnesium OxyChloride and Tri hydrate Magnesium Hydrogen Phosphate with Nano Silica. *Advanced Materials and Technologies*, 2(1), 81-89. [In Persian] <https://doi.org/10.30501/jamt.2634.70186>
11. Singh, A. K., & Sarkar, R. (2016). Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications. *Ceramics International*, 42(11), 12937-12945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.066>
12. Yaghoubi, H., Sarpoolaky, H., Golestanifard, F., & Souri, A. (2012). Influence of nano silica on properties and microstructure of high alumina ultra-low cement refractory castables. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 9(2), 50-58. <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-440-en.html>
13. Zemánek, D., & Nevřivová, L. (2021a). Influence of Colloidal Silica on Final Properties of no Cement Castables. *Solid State Phenomena*, 321, 125-130. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.321.125>
14. Zemánek, D., & Nevřivová, L. (2021b). Use of the sol-gel method for the production of no cement castables. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2322, No. 1, p. 020004). AIP Publishing LLC. <https://doi.org/10.1063/5.0041627>
15. Zhou, N. (2004). Advances in modern refractory castables. *China's Refractories*, 13(2), 3-12. <http://www.cnref.cn/EN/abstract/abstract2672.shtml>
16. Zhu, Z., Jiang, T., Li, G., Guo, Y., & Yang, Y. (2011). Thermodynamics of reactions among Al₂O₃, CaO, SiO₂ and Fe₂O₃ during roasting processes. In *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*. IntechOpen. <http://doi.org/10.5772/21545>



Microfabrication and Characterization of PVA-Based Microneedle Arrays for Curcumin Delivery

Alireza Koohikar ¹, Rouhollah Mehdinavaz Aghdam ^{2,*}

¹ MSc Student, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran.

² Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

*Corresponding Author's Email: mehdinavaz@ut.ac.ir (Rouhollah Mehdinavaz Aghdam)

Paper History:

Received: 2025-05-15

Revised: 2025-07-23

Accepted: 2025-09-21

Keywords:

Microfabrication,
Drug Delivery,
Microneedles,
Curcumin,
Antioxidant

Abstract In this study, dissolvable microneedle (MN) arrays based on polyvinyl alcohol (PVA) were designed, fabricated, and evaluated for the controlled transdermal delivery of curcumin (Cur@MN). Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the incorporation of curcumin within the PVA matrix, as evidenced by the presence of three characteristic peaks at 1510 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} , and 1628 cm^{-1} . Optical and scanning electron microscopy revealed uniformly arranged, conical microneedles with sharp tips ($<15 \mu\text{m}$). Mechanical testing demonstrated successful penetration of five layers of Parafilm, indicating sufficient insertion strength for transdermal application. Drug release and degradation studies were conducted in phosphate-buffered saline (PBS, pH 7.4). The release profile exhibited an initial burst (60.31% within 12 hours), followed by sustained release up to 72 hours, reaching a cumulative release of 82.5%. Degradation tests showed faster structural breakdown in curcumin-loaded microneedles compared to unloaded ones. Furthermore, DPPH radical scavenging assays confirmed the significant antioxidant activity of Cur@MN, particularly at higher concentrations. These findings suggest that Cur@MN microneedles offer a promising, biocompatible platform for the transdermal delivery of natural therapeutics such as curcumin.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.523415.1331>

URL: https://www.jamt.ir/article_232993.html

1. INTRODUCTION

Skin, the body's largest protective barrier, offers an ideal route for drug delivery by bypassing gastrointestinal degradation and first-pass metabolism, thereby enhancing therapeutic efficacy. Transdermal delivery serves as a noninvasive alternative to oral and subcutaneous administration, enabling direct entry into the bloodstream without damaging deeper vascular or neural structures. Among emerging technologies, dissolvable microneedles fabricated from biocompatible polymers such as polyvinyl alcohol create transient microchannels in the stratum corneum and subsequently dissolve to release encapsulated agents in a controlled manner.

This platform overcomes the limitations of conventional needles and passive transdermal systems, such as restricted drug physicochemical properties and patient compliance, by facilitating self-administration, reducing medical waste, and permitting sustained release. Here, we report a curcumin-loaded dissolving microneedle patch designed to deliver the hydrophobic bioactive through pH-responsive zinc-based nanoparticles, offering on-demand, inflammation-triggered release for the treatment of inflammatory skin disorders.

2. MATERIALS AND METHODS

The materials used in this study were polyvinyl alcohol (PVA, Mw 70 kDa; Merck, Germany), four-

times distilled deionized water (Sabalan, Iran), 25 % (w/w) glutaraldehyde solution (Merck, Germany), pharmaceutical-grade curcumin (Merck, Germany), and a silicone PDMS microneedle mold (University of Naples, Italy).

In this work, the fabricated dissolving microneedles were systematically characterized to assess their morphological, mechanical, and functional properties in accordance with established protocols. Needle geometry and surface texture were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) to confirm uniformity and tip sharpness. Mechanical strength was evaluated via compression tests against Parafilm® and ex vivo skin to ensure sufficient rigidity for reliable skin penetration without buckling. Drug loading and encapsulation efficiency were quantified by UV-Vis spectroscopy.

2.1. Polymeric solution preparation

Two polymeric solutions were prepared for microneedle fabrication. The first comprised 10 % w/w polyvinyl alcohol (PVA) with sucrose as a viscosity and concentration modifier; the second was identical but contained 0.5 % w/w pure curcumin. Briefly, 10 g of PVA powder was dissolved in 100 mL deionized water at 80 °C under magnetic stirring for 4 h. After complete dissolution, 1 g of laboratory-grade sucrose (Merck, Germany) was added and stirred for an additional hour until the solution became clear and homogeneous. To prepare the drug-loaded formulation, 0.5 g of



pharmaceutical-grade curcumin was then incorporated and the mixture was stirred at 4 °C in darkness for 24 h. The resulting orange solution was stored at 4 °C until further use.

2.2. Microfabrication of microneedle arrays

To fabricate both blank dissolving microneedles (MN) and curcumin-loaded microneedles (Cur@MN), 500 μ L of each pre-prepared polymer solution was cast onto silicone PDMS molds (gifted by the University of Naples, Italy), each containing a 16×16 array of conical cavities (600 μ m height, 300 μ m base diameter) produced by two-photon polymerization (Nanoscribe GmbH). To remove entrapped air, molds were subjected to vacuum (≈ 0.1 bar) for two cycles of 10 minutes each in a desiccator. After demolding, the arrays were left to dry at ambient temperature for 12 hours. Finally, microneedles were carefully peeled from the molds, sealed in zip-lock bags, and stored at 4 °C until further use.

3. Results and Discussion

FTIR (Figure 1) analysis confirmed the successful incorporation of curcumin into the PVA microneedle (MN) matrix without chemical degradation, as the characteristic peaks of both polymer and drug were preserved. SEM (Figure 2) and optical imaging (Figure 3) verified that the 16×16 MN arrays exhibited uniform conical geometry with sharp tips ($<15 \mu$ m) and consistent

spacing, ensuring structural integrity and reliable fabrication. Mechanical insertion tests using Parafilm® (Figure 4) demonstrated that the arrays could penetrate up to five layers ($\sim 635 \mu$ m), consistent with the MN height (600 μ m), indicating sufficient sharpness and mechanical strength for skin penetration.

Degradation studies (Figure 5) showed similar water uptake in both blank and curcumin-loaded MNs during the first hour, confirming effective glutaraldehyde crosslinking. However, Cur@MN exhibited faster degradation beyond 1 hour, likely due to curcumin-induced disruption of hydrogen bonding and polymer network integrity. Drug release profiles (Figure 6) revealed a biphasic pattern comprising an initial burst phase within 12 hours, followed by sustained release up to 72 hours suitable for rapid therapeutic onset and prolonged delivery in inflammatory skin conditions.

DPPH assays (Figure 7) demonstrated concentration-dependent antioxidant activity of Cur@MN, outperforming free curcumin at higher doses due to improved dispersion and solubility within the PVA matrix. Overall, the Cur@MN system integrates efficient drug loading, mechanical performance, controlled degradation, and enhanced antioxidant functionality, making it a promising platform for transdermal delivery of natural therapeutics such as curcumin.

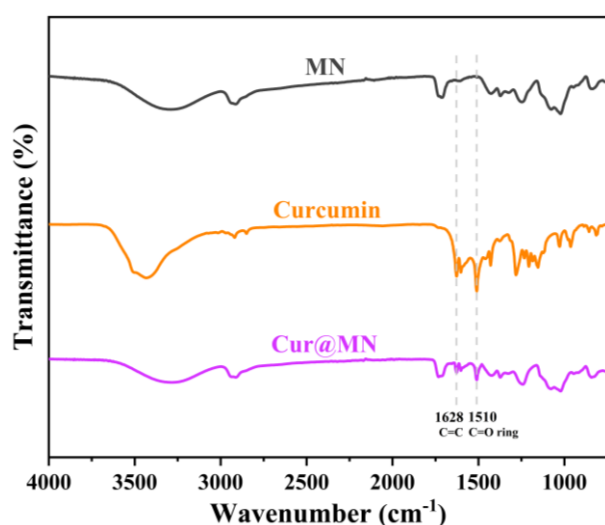


Figure 1. FTIR spectra of microneedle arrays (MN), pure curcumin, and curcumin-loaded microneedles (Cur@MN)

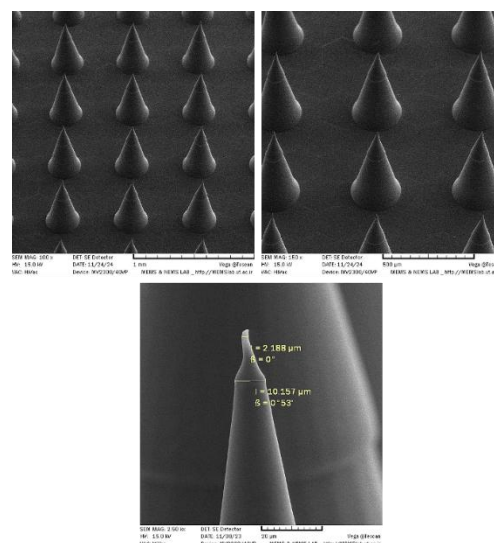


Figure 2. SEM images of curcumin-loaded microneedles (Cur@MN)

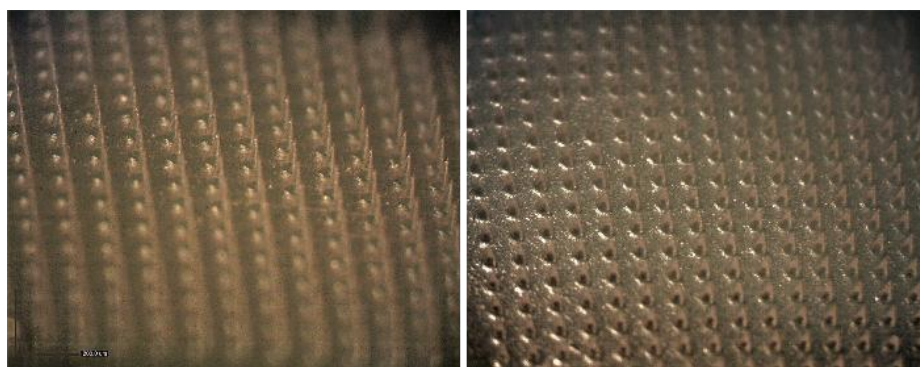


Figure 3. Optical microscopy images of curcumin-loaded microneedles (Cur@MN)

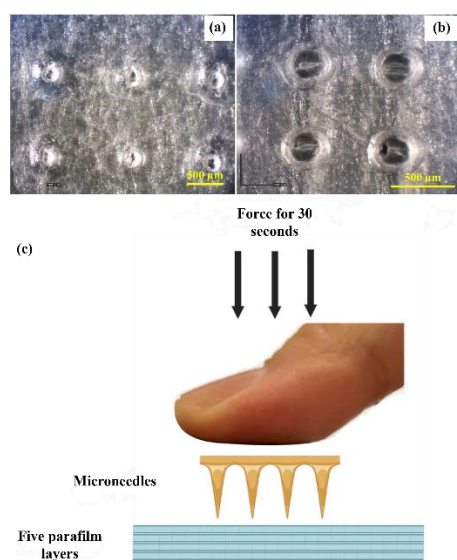


Figure 4. (a, b) Parafilm images following 30 s of microneedle penetration using the thumb; first and fifth layers (c) Schematic of the Parafilm-based mechanical testing of the microneedles.

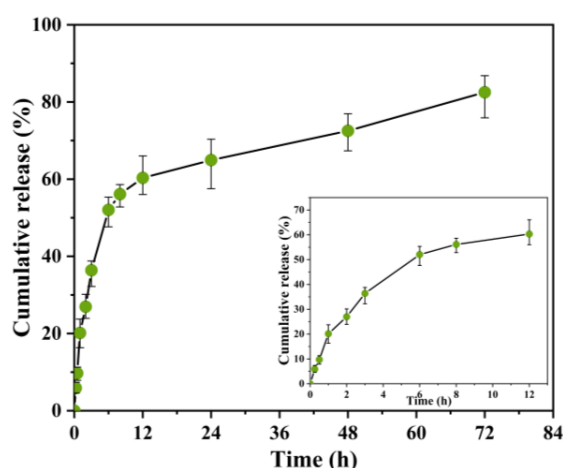


Figure 6. Release kinetics of curcumin from Cur@MN microneedles in PBS medium at the pH of 7.4

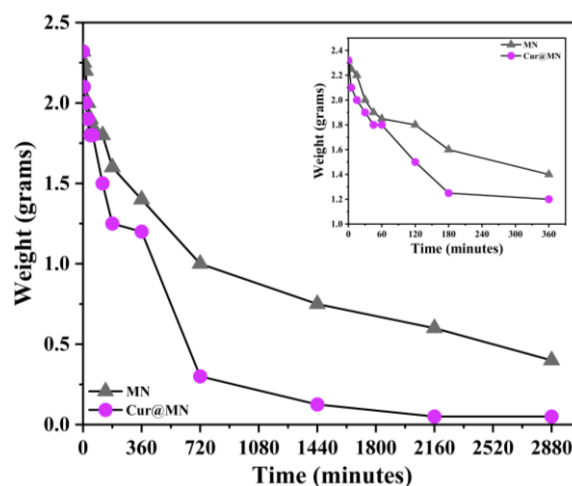


Figure 5. Degradation test results for MN and Cur@MN samples after 48 h in PBS medium

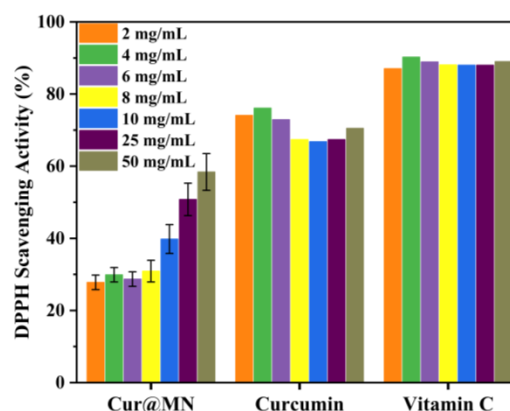


Figure 7. Antioxidant activity assay results of Cur@MN samples, pure curcumin, and Vitamin C (positive control)

4. CONCLUSION

In this study, dissolvable microneedle arrays based on polyvinyl alcohol (PVA) were developed and evaluated as a novel and biocompatible platform for the transdermal delivery of the natural drug curcumin. Structural and microscopic analyses confirmed that the fabricated microneedles possessed uniform geometry, sharp tips, and sufficient mechanical strength for effective skin penetration. In vitro drug release tests under physiological conditions (PBS, pH 7.4) revealed a biphasic release profile characterized by an initial burst release within the first 12 hours, followed by sustained release up to 72 hours. Structural degradation studies indicated that curcumin loading accelerated the breakdown of the microneedles. Furthermore, antioxidant assays demonstrated that the curcumin-loaded microneedles (Cur@MN) exhibited notable free radical scavenging activity, supporting their therapeutic potential, particularly for inflammatory skin conditions.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their sincere gratitude to the laboratories at the University of Tehran

for their cooperation and for providing the equipment that made this research possible.

References

- Donnelly, R. F., Garland, M. J., Morrow, D. I. J., Migalska, K., Singh, T. R. R., Majithiya, R., & Woolfson, A. D. (2010). Optical coherence tomography is a valuable tool in the study of the effects of microneedle geometry on skin penetration characteristics and in-skin dissolution. *Journal of Controlled Release*, 147(3), 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.08.008>
- Prausnitz, M. R. (2004). Microneedles for transdermal drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56(5), 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.10.023>
- Prausnitz, M. R., & Langer, R. (2008). Transdermal drug delivery. *Nature Biotechnology*, 26(11), 1261–1268. <https://doi.org/10.1038/nbt.1504>
- Xiao, M., Zifeng, W., Yanru, A., Yingqi, D., Xinghao, W., & and Zhu, Z. (2024). Fabrication and mechanical modelling of dissolvable PVA/PVP composite microneedles with biocompatibility for efficient transdermal delivery of ibuprofen. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 35(9), 1439–1454. <https://doi.org/10.1080/09205063.2024.2333627>



مقاله‌ی کامل پژوهشی

میکروساخت و مشخصه‌یابی آرایه‌های ریزسوزن پلیمری برپایه‌ی پلی‌وینیل الکل به‌منظور رهايش کورکومین

علیرضا کوهی کار^۱، روح‌الله مهدی‌نواز اقدم^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده‌ی مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۲/۲۵

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۵/۰۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۶/۳۰

کلیدواژه‌ها:

میکروساخت،

دارورسانی،

ریزسوزن،

کورکومین،

آنتی‌اکسیدان

چکیده در این پژوهش، آرایه‌های ریزسوزن حل‌شونده برپایه‌ی پلی‌وینیل الکل (PVA) به‌منظور رهايش کنترل‌شده‌ی داروی کورکومین از ریزسوزن‌های Cur@MN به لایه‌های پوستی طراحی، ساخته و ارزیابی شدند. ابتدا آزمون FTIR حضور داروی کورکومین در زمینه‌ی پلی‌وینیل الکل را به‌دلیل حضور سه پیک، که مشخصه‌ی اصلی کورکومین هستند، در طول موج‌های 1628 cm^{-1} ، 1603 cm^{-1} ، 1510 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} ثابت کرد. سپس، آنالیزهای میکروسکوپی نوری و الکترونی (SEM) نشان دادند که نمونه‌ها دارای هندسه‌ی منظم و نوک‌هایی تیز با قطر کمتر از ۱۵ میکرومتر هستند. پس از نفوذ موفق ریزسوزن‌ها در پنج لایه‌ی پارافیلیم، استحکام فشاری آن‌ها برای نفوذ در پوست تأیید شد. آزمون‌های تخریب و رهايش دارو در محیط (pH=7.4, PBS) انجام شد. نتایج رهايش دارو بیانگر رهايش انفجاری طی ۱۲ ساعت اولیه (با آزادسازی ۶۰/۳۱ درصد کورکومین) و رهايش تدریجی تا ۷۲ ساعت (با مجموع آزادسازی ۸۲/۵ درصد) بودند. آزمون تخریب نیز نشان داد که نمونه‌های حاوی کورکومین در مقایسه با نمونه‌های فاقد آن سریع‌تر تخریب می‌شوند. آزمون آنتی‌اکسیدانی DPPH نیز فعالیت آنتی‌اکسیدانی قابل توجه نمونه‌ی Cur@MN را به‌ویژه در غلظت‌های بالا تأیید کرد. یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد که ریزسوزن‌های Cur@MN می‌توانند به‌عنوان سامانه‌ای مؤثر و زیست‌سازگار برای رهايش پوستی داروهای طبیعی مانند کورکومین استفاده شوند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.523415.1331>

URL: https://www.jamt.ir/article_232993.html

۱- مقدمه

پوست به‌عنوان گسترده‌ترین و مهم‌ترین سد حفاظتی بدن، با سطحی حدود ۱-۲ مترمربع، بستری ایده‌آل برای دارورسانی فراهم می‌کند. روش دارورسانی پوستی، ضمن جلوگیری از تماس دارو با دستگاه گوارش و عبور اول کبد، کارایی دارورسانی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد.

انتقال دارو از طریق پوست^۱ به‌عنوان جایگزینی کارآمد برای مصرف خوراکی و تزریق زیرجلدی مطرح می‌شود. اهمیت این روش از آنجا سرچشمه می‌گیرد که، با عبور از لایه‌ی شاخی^۲

پوست، دارو مستقیماً وارد گردش خون می‌شود و اثر عبور اول کبد را دور می‌زند.

با این حال این فرایند هیچ‌گونه آسیبی را شامل عروق خونی و عصب‌های موجود در لایه‌های عمیق‌تر پوست مثل اپیدرم^۳ و درم^۴ نمی‌کند. اگرچه قدمت کاربرد موضعی داروها به بیش از چهار هزار سال پیش بازمی‌گردد.

نقطه‌ی عطف دارورسانی پوستی در عصر نوین تصویب وصله‌ی سه‌روزه‌ی اسکوپولامین توسط سازمان غذا و داروی ایالات متحده در ۱۹۷۹ برای پیشگیری از بیماری حرکت بود که

1. Transdermal drug delivery
2. Stratum corneum
3. Epiderm
4. Derm

*عهده‌دار مکاتبات: روح‌الله مهدی‌نواز اقدم

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۸۸۰۱۲۹۹۹-۰۲۱

پیام‌نگار: mehdinavaz@ut.ac.ir

اصلی ریزسوزن‌های حل‌شونده، در مقایسه با ریزسوزن‌های سیلیکونی یا شیشه‌ای، از بین بردن خطر شکستگی و باقی ماندن اجزای تیز در بافت است. علاوه‌براین، فرایند ساخت این ریزسوزن‌ها ساده و مقیاس‌پذیر است و مواد متنوعی برای آن در دسترس است و خطر آلودگی متقاطع و تولید ضایعات نوک‌تیز به حداقل می‌رسد. به‌این‌ترتیب، ریزسوزن‌های حل‌شونده، ضمن حفظ قابلیت نفوذ مؤثر، ایمنی و سهولت استفاده‌ی فراوانی در دارورسانی زیرپوستی فراهم می‌آورند (Zhuo et al., 2025).

زردچوبه^۴ گیاهی است که از دیرباز به‌عنوان طعم‌دهنده، رنگ طبیعی و نگهدارنده در مواد غذایی کاربرد داشته و امروزه نیز به‌صورت تجاری به‌عنوان ادویه، رنگ و منبع نشاسته صنعتی استفاده می‌شود. کورکومین، ترکیب فعال اصلی گیاه زردچوبه، یک ماده‌ی زیست‌فعال طبیعی با خواص آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی قوی است که نه‌تنها در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی کاربرد گسترده‌ای دارد، بلکه به‌دلیل تأثیرات درمانی بالقوه در برابر بیماری‌هایی نظیر سرطان، بیماری‌های قلبی-عروقی، اختلالات التهابی و عصبی نیز مورد توجه فراوان قرار گرفته است. این ترکیب قادر است، با مهار رادیکال‌های آزاد، از پراکسیداسیون لیپیدهای غشایی و آسیب‌های اکسیداتیو به DNA و پروتئین‌ها جلوگیری و نقش مؤثری در پیشگیری و کاهش شدت بیماری‌های مزمن ایفا کند. علاوه‌براین، خواص ضدباکتریایی کورکومین آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهایی همچون بسته‌بندی مواد غذایی و درمان زخم‌ها تبدیل کرده است (Mao et al., 2025; Quelé et al., 2025).

با وجود این مزایا، کاربرد مستقیم کورکومین با چالش‌هایی مانند حلالیت پایین در آب، ناپایداری در برابر نور و دمای بالا، و توزیع نامناسب در ماتریس‌های پلیمری مواجه است. به‌منظور رفع این محدودیت‌ها، کپسوله‌سازی کورکومین در نانوذرات یا حامل‌های پلیمری پیشنهاد شده که به‌طور مؤثری موجب بهبود پایداری، افزایش حلالیت و کنترل بهتر آزادسازی آن می‌شود. یکی از رویکردهای نوین در این زمینه بارگذاری کورکومین در سوزن‌های ریز حل‌شونده است که امکان انتقال غیرتهاجمی، دقیق و هدفمند این ماده را از طریق پوست فراهم می‌سازد. با نفوذ سوزن به لایه‌ی شاخی پوست و انحلال تدریجی آن در

اثربخشی عملی این فناوری را به‌وضوح به نمایش گذاشت (Prausnitz, 2004; Prausnitz & Langer, 2008). از جمله مزایای کلیدی دارورسانی از طریق پوست می‌توان به غیرتهاجمی بودن، امکان خوددرمانی و رهایش کنترل‌شده‌ی دارو تا یک هفته اشاره کرد. این روش نه‌تنها درد و استرس تزریق را حذف می‌کند، بلکه با کاهش تولید پسماندهای پزشکی و حذف خطرات مرتبط با بازیافت سرنگ گزینه‌ای ایمن و مقرون‌به‌صرفه به‌ویژه در مناطق با منابع محدود به شمار می‌آید. به‌علاوه، افزایش پایداری بیمار و نیاز به دوزهای پایین روزانه از دیگر مزایای آن است (Borhan et al., 2021; Waghule et al., 2019). با این حال، محدودیت مهم در کاربرد دارورسانی زیرپوستی، وابستگی به ویژگی‌های فیزیوشیمیایی دارو است. تاکنون تنها مولکول‌های کوچک (کمتر از چند صد دالتون) با گرایش لیپوفیلی بالا و دوزهای میلی‌گرمی قابل انتقال بوده‌اند. همین شرایط دامنه‌ی کاربری این فناوری را محدود می‌کند (Singh et al., 2019).

ریزسوزن‌ها^۱ به‌عنوان پلتفرمی نوین در انتقال زیرپوستی دارو، با ایجاد مجاری موقت در لایه‌ی شاخی پوست، امکان نفوذ مستقیم دارو را بدون درد و تهاجم فراهم می‌کنند. این سیستم‌ها نه‌تنها بیوفراهمی بالایی دارند، بلکه به‌سادگی قابلیت خودکاربردی و رهایش کنترل‌شده تا چند روز را نیز ارائه می‌کنند. با تنظیم مشخصه‌های طراحی ریزسوزن‌ها (طول، چگالی و ساختار) و فرمولاسیون دارویی مناسب می‌توان دوز، سرعت رهایش و اثربخشی دارو را به‌دقت کنترل کرد. یک ریزسوزن معمولی دارای نوک مخروطی تیز است که طول آن بین ۱۵۰ تا ۱۵۰۰ میکرومتر، عرض آن بین ۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر و ضخامت نوک آن بین ۱ تا ۲۵ میکرومتر است (Prausnitz, 2004; Prausnitz & Langer, 2008).

ریزسوزن‌های حل‌شونده^۲ از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر^۳ ساخته می‌شوند که دارو درون ساختار آن‌ها جاسازی شده است. پس از نفوذ نوک تیز ریزسوزن به لایه‌ی شاخی پوست، تماس با مایع بین‌بافتی باعث حل شدن بدنه‌ی سوزن و آزاد شدن موضعی دارو می‌شود. در نتیجه، مولکول‌های درشت و محلول در آب می‌توانند از طریق حفره‌های ریز ایجادشده به درم برسند و از آنجا با جذب سیستمیک به محل ضایعه انتقال یابند. مزیت

ریخت‌شناسی، ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی ریزسوزن‌ها نیز از طریق آزمون‌های متداول بررسی و تحلیل شده‌اند.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل پلی‌وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی ۷۰ کیلو دالتون (شرکت مرک، آلمان)، آب دی‌یونیزه چهاربار تقطیر شده (شرکت سبلان، ایران)، محلول گلو تار آلدهید^۴ ۲۵ درصد وزنی (شرکت مرک، آلمان)، کورکومین^۵ خالص گرید پزشکی (شرکت مرک، آلمان) و قالب ریزسوزن سیلیکونی^۶ PDMS (دانشگاه ناپولی، ایتالیا) بودند.

۲-۲- ساخت محلول‌های پلیمری

برای تهیه ریزسوزن‌ها، دو نوع محلول پلیمری آماده شد. نمونه‌ی اول شامل محلول ۱۰ درصد وزنی پلی‌وینیل الکل (PVA) به همراه ساکارز به عنوان عامل تنظیم‌کننده‌ی ویسکوزیته و غلظت بود. نمونه‌ی دوم نیز شامل محلول مشابه به همراه ۰/۵ درصد وزنی داروی کورکومین خالص بود که از قبل در اتانول کاملاً حل شده بود. بدین‌منظور، ابتدا ۱۰ گرم پودر PVA در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۴ ساعت بر روی همزن حرارتی حل شد. پس از حل کامل PVA، یک گرم ساکارز (گرید آزمایشگاهی، شرکت مرک، آلمان) به محلول افزوده شد. محلول پس از یک ساعت هم زدن به صورت یک‌دست و شفاف درآمد. سپس، برای تهیه‌ی نمونه‌ی دارویی، نیم درصد وزنی کورکومین خالص به محلول اضافه شد و این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه‌ی سلسیوس و در محیطی کاملاً تاریک هم زده شد. در نهایت، محلول نارنجی‌رنگ حاصل در یخچال نگهداری شد تا برای مراحل بعدی استفاده شود.

۲-۳- میکروساخت نمونه‌های ریزسوزن

برای تهیه ریزسوزن‌های خالص (MN) و بارگذاری شده با کورکومین (Cur@MN)، ابتدا ۵۰۰ میکرولیتر از هریک از محلول‌های آماده‌شده روی قالب‌های PDMS ریخته شد.

مایع بین‌بافتی، کورکومین مستقیماً به بافت هدف منتقل می‌شود؛ روشی که علاوه بر افزایش اثربخشی دارو از ایجاد ضایعات تیز و خطرات مرتبط با سوزن‌های سنتی نیز جلوگیری می‌کند. این ویژگی‌ها سوزن‌های حل‌شونده را به پلتفرمی نویدبخش برای انتقال موضعی و سیستمیک کورکومین و سایر ترکیبات زیست‌فعال تبدیل کرده است (Mao et al., 2025).

یانگ^۱ و همکاران سامانه‌ای ریزسوزن حاوی چهارچوب فلزی-آلی روی طراحی کردند که قادر به نفوذ بدون درد به پوست و ایجاد مسیرهای موقت برای انتقال ترانس‌درمال ترکیبات فعال بود. در این سامانه، یون‌های روی و کورکومین به صورت کنترل‌شده آزاد شدند و، با مهار گونه‌های فعال اکسیژن^۲ و جلوگیری از آپوپتوز سلولی، محیطی مناسب برای بازرویش مو فراهم کردند. همچنین، کورکومین، با خاصیت آنتی‌اکسیدانی قوی خود، آثار منفی دی‌هیدرو تستوسترون^۳ را نیز کاهش داد. این روش موضعی، در مقایسه با مصرف خوراکی، ایمنی بالاتری داشته و خطر سمیت مزمن را به طور مؤثری کاهش داده است. در مجموع، این مطالعه کارایی و ایمنی استفاده از ریزسوزن‌های حاوی کورکومین برای رسانش موضعی ترکیبات زیست‌فعال را نشان می‌دهد (Yang et al., 2023).

در این مطالعه، برای نخستین بار یک پیچ ریزسوزن حل‌شونده حاوی کورکومین با قابلیت کنترل نرخ آزادسازی دارو و با استفاده از یک ماتریس پلیمری ارزان و غیرتهاجمی به لایه‌ی درمی پوست توسعه یافته است. برخلاف پژوهش‌های پیشین، صرفاً از سه ماده‌ی PVA، گلو تار آلدهید و کورکومین بهره گرفته شده تا سامانه‌ای با کارایی بالا و هزینه‌ی کمتر برای کاربرد در درمان سرطان و کاهش التهاب به صورت غیرتهاجمی فراهم شود که پتانسیل تجاری‌سازی چشمگیری دارد. ماتریس این پیچ از پلی‌وینیل الکل انتخاب شده است؛ زیرا علاوه بر زیست‌سازگاری به سرعت در بافت پوستی حل می‌شود. هدف اصلی فراهم آوردن پایه‌ای علمی برای طراحی سامانه‌های آزادسازی تحریک‌پذیر دارو و اثبات امکان استفاده از راهبرد پاسخ‌محور به التهاب در درمان اختلالات التهابی پوستی است. علاوه بر آن، ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی سامانه‌ی Cur@MN ارزیابی شده است و ساختار،

زاویه‌ی نوک ریزسوزن‌ها و بررسی یکپارچگی ساختاری سطح را فراهم می‌سازد.

برای بررسی کلی ساختار، طول و فاصله‌ی بین ریزسوزن‌ها و اطمینان از توزیع یکنواخت آن‌ها در میدان دید وسیع‌تر از میکروسکوپ استریو Zeiss مدل Stemi 305 با توان بزرگ‌نمایی $\times 40$ تا $\times 200$ استفاده شد. نمونه‌های ریزسوزن، پس از جداسازی از قالب، به‌دقت روی لام شیشه‌ای قرار گرفتند و بدون نیاز به پوشش‌دهی خاص تحت نور سفید قرار گرفتند تا تصویر واضحی از آرایش ریزسوزن‌ها، ارتفاع تقریبی و زاویه‌ی انحراف آن‌ها به دست آید. این تصاویر امکان سنجش ابعادی سریع (طول کلی و فاصله‌ی بین نوک‌ها) و بررسی یکنواختی ریزسوزن‌ها در مقیاس میکرومتری را فراهم می‌کنند، که تکمیل‌کننده‌ی داده‌های دقیق SEM برای ارزیابی همه‌جانبه‌ی ریخت‌شناسی نمونه است. به‌منظور ارزیابی مقاومت مکانیکی و قابلیت نفوذ ریزسوزن‌ها در شرایط شبیه‌سازی‌شده‌ی پوست، آزمون نفوذ پارافیلیم^۴ براساس روش دانلی^۵ (Larrañeta et al., 2014) اجرا شد. ابتدا هشت ورق پارافیلیم تا شدند و روی یک بلوک فولادی ثابت شدند و سپس هر پیچ ریزسوزن با نیروی معادل ۳۲ نیوتن (حدود فشار وارد بر انگشت شست انسان) به‌مدت ۳۰ ثانیه بر سطوح پارافیلیم اعمال شد (شکل ۴ج). پس از برداشتن پیچ‌ها، هریک از هشت لایه‌ی پارافیلیم جداگانه با میکروسکوپ بررسی شد و تعداد سوراخ‌های ایجادشده در هر لایه شمرده شد. نتایج این آزمون به تعیین استحکام کافی ریزسوزن‌ها برای نفوذ به پوست و حفظ ساختار آن‌ها در فرایند تزریق کمک می‌کند.

نمونه‌های پیچ ریزسوزن (وزن اولیه‌ی میانگین $10.3 \times 2/32$ میلی‌گرم) در ۲۰ میلی‌لیتر بافر فسفات سالین ۰/۱ مولار (pH برابر ۷/۴) و در دمای ۳۷ درجه‌ی سلسیوس غوطه‌ور شدند و در بازه‌های زمانی ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه و ۲، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ ساعت خارج شدند؛ هر بار، پس از شست‌وشو با آب مقطر و خشک کردن سطح با کاغذ صافی، وزن نمونه (W_t) اندازه‌گیری شد و درصد باقی‌مانده‌ی وزن ($W_t/W_0 \times 100$) محاسبه شد تا نرخ تخریب و پایداری ساختاری ریزسوزن‌ها در شرایط شبیه‌سازی‌شده ارزیابی شود.

قالب‌ها، که به‌صورت هدیه از دانشگاه ناپولی ایتالیا و با تکنیک پلیمریزاسیون دو فوتونی توسط دستگاه Nanoscribe GmbH ساخته شده بودند، شامل آرایه‌ای 16×16 از مخروط‌ها با ارتفاع ۶۰۰ میکرومتر و قطر پایه‌ی ۳۰۰ میکرومتر بودند. به‌منظور حذف حباب‌های هوای محبوس، قالب‌ها دو بار و هر بار به‌مدت ۱۰ دقیقه تحت خلأ در دسیکاتور قرار داده شدند. پس از گذشت ۲۰ دقیقه، قالب‌ها خارج و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط خشک شدند. در پایان، ریزسوزن‌ها با دقت از قالب جدا و در کیسه‌های زیپ‌دار بسته‌بندی و تا زمان استفاده در یخچال نگهداری شدند (Jamaledin et al., 2020).

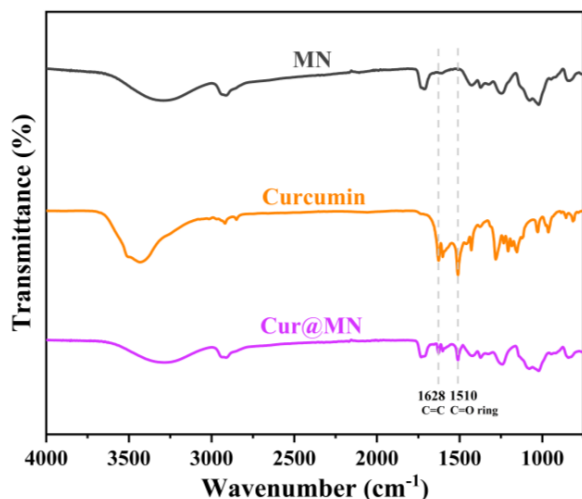
۲-۴- مشخصه‌یابی آرایه‌های ریزسوزن

آنالیز بازتاب کلی تضعیف‌شده^۱ (ATR)، مانند تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز^۲ (FTIR) روشی طیف‌سنجی برای شناسایی گروه‌های عاملی مولکولی و پیش‌بینی ساختار ترکیبات است. در این روش، پرتو مادون قرمز ابتدا به بلور ATR (مثلاً ZnSe یا الماس) تابانده می‌شود و، پس از انعکاس داخلی کلی، بخشی از آن در عمقی چند میکرومتری از سطح نمونه نفوذ می‌کند. طیف بازتابش کلی تضعیف‌شده‌ی بازگشتی نمایانگر جذب در پیوندهای شیمیایی است. مزیت اصلی ATR در مقایسه با FTIR سنتی، سهولت آماده‌سازی و حجم کم نمونه است؛ کافی است نمونه را با فشار ملایم روی بلور قرار دهیم. معمولاً از این روش برای مشخصه‌یابی نمونه‌های بالک (مانند سطح ایمپلنت‌های فلزی یا ریزسوزن‌ها) استفاده می‌شود. در این مطالعه، برای شناسایی گروه‌های عاملی در انواع مختلف ریزسوزن، از یک نمونه از هر گروه استفاده شد و طیف ATR آن‌ها در بازه‌ی cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ ثبت شد.

برای ارزیابی ریخت‌شناسی، ابعاد و تیزی نوک ریزسوزن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN VEGA II (جمهوری چک) استفاده شد. پیش از تصویربرداری، سطح نمونه‌ها با یک لایه‌ی نازک نقره پوشش‌دهی شد تا از شارژ سطحی جلوگیری و هدایت الکتریکی لازم برقرار شود. سپس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) در شرایط بهینه ثبت شدند. تحلیل این تصاویر امکان اندازه‌گیری دقیق شعاع و

1. Attenuated total reflectance
2. Fourier transform infrared
3. Scanning Electron Microscopy
4. Parafilm® M
5. Donnelly

قله‌ی 1716 cm^{-1} (کربونیل C=O)، ارتعاش قیچی شدگی CH_2 در 1485 cm^{-1} ، خمشی O-H در 1342 cm^{-1} ، باندهای C-CH در $1090-1150\text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش واگ CH حوالی 840 cm^{-1} مشاهده شد که نشانه‌ی تثبیت ساختار پلیمری و شبکه‌ی پیوندهای هیدروژنی PVA است (Cao et al., 2024; Guo et al., 2021).



شکل ۱. نتایج آزمون FTIR برای نمونه‌های MN، داروی کورکومین خالص و نمونه‌ی ریزسوزن بارگذاری شده با کورکومین Cur@MN. طیف FTIR کورکومین خالص نیز باندهای مشخصه‌ای را در 3509 cm^{-1} (کشش فنولیک O-H)، 1628 cm^{-1} (ارتعاش ترکیبی مزدوج C=C و C=O)، 1603 cm^{-1} (ارتعاش متقارن حلقه‌ی آروماتیک C=C)، 1510 cm^{-1} (کربونیل فنولی C=O)، 1272 cm^{-1} (C-O انولی) نشان داد که ساختار مزدوج و فنولی آن حفظ شده است (Dizaj et al., 2024; Paswan et al., 2024). در آخر، پس از بارگذاری نیم درصد وزنی داروی کورکومین در ریزسوزن پایه‌ی PVA، همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، سه پیک مشخصه‌ی اصلی کورکومین در طول موج‌های 1510 cm^{-1} ، 1603 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} در این نمونه دیده می‌شود و می‌توان حضور کورکومین را در ساختار ریزسوزن تأیید کرد. عدم‌ظهور پیک جدید یا جابه‌جایی در پیک‌های مشخصه‌ی کورکومین در طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های ریزسوزن، پس از بارگذاری دارو، نشان می‌دهد که کورکومین صرفاً به‌صورت فیزیکی در ماتریس پلیمری حضور دارد. این امر با توجه به خاصیت آب‌گریزی کورکومین و آب‌دوستی PVA کاملاً منطقی است.

برای تهیه‌ی محلول بافر فسفات نمکی^۱ (PBS) با غلظت ۰/۱ مولار و pH برابر ۷/۴، از قرص‌های آماده‌ی PBS (هر عدد ۲ گرم، ساخت شرکت سیگما) استفاده شد. به‌ازای هر قرص، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه (چهاربارتقطیرشده) افزوده و با همزن مغناطیسی به‌مدت ۱۵-۲۰ دقیقه مخلوط شد تا کاملاً همگن و ذرات جامد کاملاً حل شوند. برای مطالعه‌ی رهایش از پچ‌های ریزسوزن، سه نمونه از هر گروه در ۵ میلی‌لیتر بافر PBS (۰/۱ مولار) با pH ۷/۴ غوطه‌ور شدند. در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ دقیقه و ۱، ۲، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت، ۱ میلی‌لیتر از محیط برداشت و معادل آن PBS تازه به نمونه افزوده شد. تمام نمونه‌های برداشته‌شده در طول موج ۴۲۵ نانومتر با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis ساخت شرکت نانومنا ایران تحلیل شدند تا میزان کورکومین آزادشده تعیین شود.

برای ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی، نمونه‌های پودری ابتدا در اتانول ۹۶ درصد به غلظت ۱۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر آماده و سپس در غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر رقت‌سازی شدند. محلول DPPH^۲ با غلظت ۰/۰۲ درصد در متانول به‌عنوان معرف سنجش رادیکال آزاد و اسید آسکوربیک ۰/۵ میلی‌مولار به‌عنوان کنترل مثبت استفاده شد؛ متانول خالص نیز کنترل منفی بود. درصد مهار رادیکال DPPH با رابطه‌ی درصد مهار $= \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$ محاسبه شد، که در آن A_0 و A_1 به‌ترتیب جذب نوری کنترل منفی و نمونه هستند. این آزمون استاندارد برای تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی ترکیبات و بررسی کاربرد بالقوه‌ی آن‌ها در درمان زخم و سرطان به کار می‌رود (Chen et al., 2021).

۳- نتایج و بحث

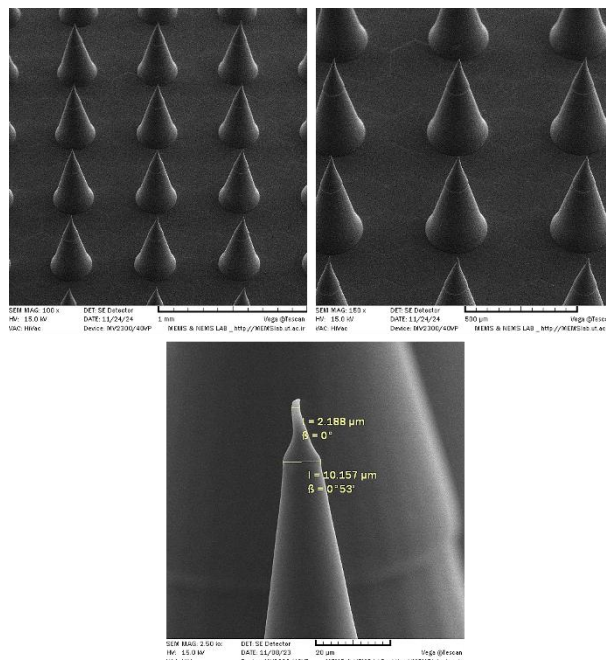
۳-۱- تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR)

برای بررسی و تأیید ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی PVA، ارزیابی پیوندهای هیدروژنی و همچنین تأیید موفقیت‌آمیز بارگذاری کورکومین در ماتریس ریزسوزن‌ها از آنالیز FTIR استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ آمده است. در طیف FTIR ریزسوزن‌های PVA خالص (شکل ۱)، باند گسترده‌ای در 3321 cm^{-1} (کشش O-H و پیوندهای هیدروژنی)، پیک 2939 cm^{-1} (کششی C-H زنجیره‌ی آلکیل)،

1. Phosphate-buffered saline
2. (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریزساختار (ریخت‌شناسی، شکل و ابعاد) ریزسوزن‌های بارگذاری‌شده با کورکومین و اطمینان از جداسازی کامل آن‌ها از قالب PDMS و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل ۲) استفاده شد.



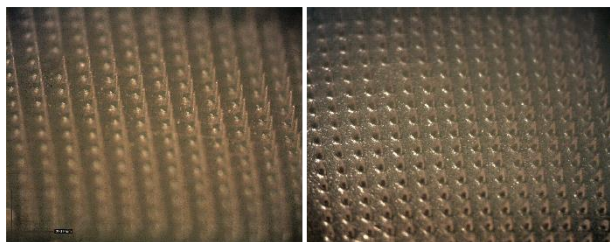
شکل ۲. نتایج آزمون SEM برای نمونه‌ی ریزسوزن بارگذاری‌شده با کورکومین (Cur@MN)

برای تحلیل تصاویر SEM (شکل ۲)، نمایی دقیق از آرایه‌های ریزسوزن ارائه شده است. این آرایه‌ها شامل 16×16 ریزسوزن هستند که هریک ارتفاعی برابر ۶۰۰ میکرومتر، قطر قاعده‌ی ۳۰۰ میکرومتر و فاصله‌ی مرکز تا مرکز ۶۰۰ میکرومتر دارند. با توجه به ضخامت متغیر لایه‌های پوست، ۱-۳ میکرومتر برای لایه‌ی شاخی، ۷۰-۱۲۰ میکرومتر برای اپیدرم و ۱-۴ میلی‌متر برای درم (Davidson et al., 2008; Donnelly et al., 2010)، مشخصات هندسی ریزسوزن‌ها به‌گونه‌ای انتخاب شده که بتوانند به‌طور مؤثر از لایه‌ی شاخی عبور کنند و دارو را به لایه‌های عمقی‌تر پوست برسانند. در تصویر SEM، از نوک سوزن ریزسوزن، نوک سوزن‌ها با ضخامت کمتر از ۱۵ میکرومتر به‌وضوح دیده می‌شود که عامل کلیدی در نفوذ بدون درد و مؤثر است. همچنین، با توجه به ناهمگنی ساختار در نوک ریزسوزن‌ها می‌توان اثبات کرد که افزودن کورکومین و تغییر غلظت محلول پلیمری باعث این اتفاق شده است. علاوه‌براین، سالم بودن و

یک‌شکل جدا شدن همه‌ی ریزسوزن‌ها از قالب نشان‌دهنده‌ی دقت بالای فرایند قالب‌گیری است. تحلیل دقیق SEM همچنین تأیید می‌کند که بارگذاری کورکومین نه تنها تغییر قابل‌مشاهده‌ای در هندسه‌ی مخروطی یا توزیع منظم سوزن‌ها ایجاد نکرده، بلکه سطح بیرونی سوزن‌ها را بدون نقص و پالیش‌شده حفظ کرده است. این نتایج یکپارچگی ساختاری و قابلیت تولید تکرارشونده‌ی ریزسوزن‌ها را برای کاربرد در رهایش کنترل‌شده‌ی دارو اثبات می‌کند.

۳-۳- میکروسکوپ نوری (OM)

برای تأیید مجدد نتایج SEM و به‌منظور ارزیابی دقیق ابعاد، یکنواختی هندسی ریزسوزن‌ها و مشاهده‌ی رنگ یکنواخت آرایه‌ها از میکروسکوپ نوری در وضعیت میدان روشن^۱ استفاده شد.



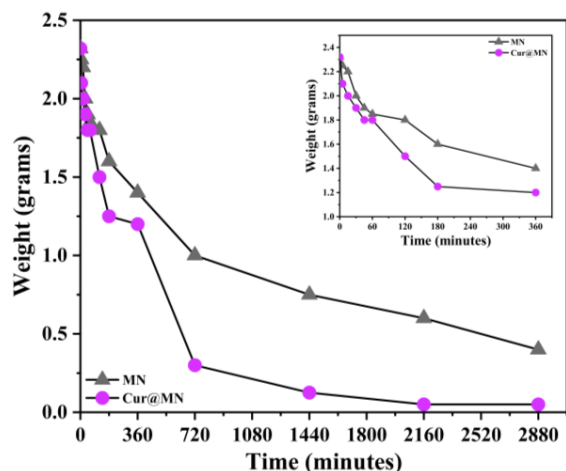
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ نوری ریزسوزن‌های بارگذاری‌شده با کورکومین (Cur@MN)

همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ میدان روشن (شکل ۳) مشاهده می‌شود، در این روش تعداد بیشتری از ریزسوزن‌ها در مقایسه با SEM قابل‌تشخیص هستند و تمامی آن‌ها با هندسه‌ای مخروطی و توزیعی یکنواخت در آرایه قرار گرفته‌اند. بارگذاری کورکومین باعث تغییر رنگ نمونه‌ها به طیف‌های زرد تا نارنجی شده که در سطح آرایه به‌طور یکنواخت پخش شده است. در نمای بزرگ‌نمایی سمت چپ شکل ۳، نوک سوزن‌ها با ضخامت کمتر از ۱۵ میکرومتر قابل‌تفکیک است؛ ویژگی‌ای حیاتی برای نفوذ مؤثر به لایه‌های پوست.

۳-۴- خواص مکانیکی

طبق مدل معرفی‌شده توسط دانلی و شرح بخش تجربی، پس از اعمال نیروی معادل فشار انگشت شست (۳۲ نیوتن) به‌مدت ۳۰ ثانیه، آرایه‌های ریزسوزن توانستند از پنج لایه‌ی پارافیلם عبور کنند. با در نظر گرفتن ضخامت تقریبی هر لایه‌ی پارافیلם (~

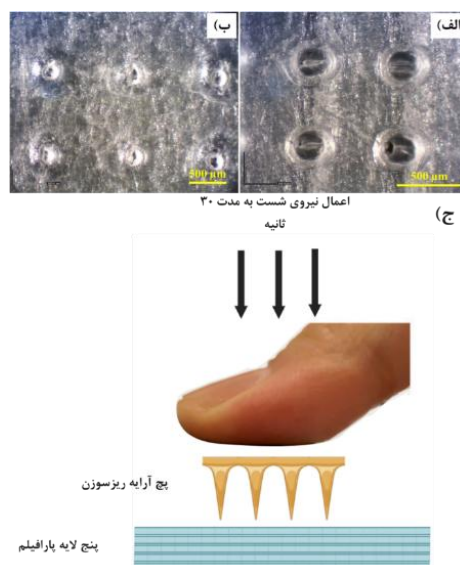
نمونه در بازه‌ی زمانی ۶ ساعت ابتدایی در کنار روند کلی تخریب تا ۴۸ ساعت در شکل ۵ گزارش شده است. وزن اولیه‌ی هر دو نمونه تقریباً برابر با $10^3 \times 2/32$ میلی گرم بود.



شکل ۵. نتایج آزمون تخریب برای نمونه‌های MN و Cur@MN پس از ۴۸ ساعت در محیط PBS. نمودار کوچک: نتایج آزمون تخریب برای هر دو نمونه در ۶ ساعت اولیه

براساس شکل ۵، در ۶۰ دقیقه‌ی ابتدایی، هر دو نمونه کاهش وزن مشابهی از خود نشان دادند و وزن آن‌ها به حدود $200 \pm$ میلی گرم رسید. این روند مشابه حاکی از آن است که، در مراحل اولیه، جذب آب توسط ماتریس پلیمری در هر دو گروه تقریباً با یک نرخ اتفاق افتاده است. با این حال، پس از گذشت یک ساعت، تفاوت در رفتار تخریبی نمایان می‌شود. در پایان ۶ ساعت، نمونه‌ی Cur@MN با سرعت بیشتری تخریب می‌شود و به وزن 400 ± 1200 میلی گرم می‌رسد، در حالی که وزن نمونه‌ی MN در این زمان برابر با 200 ± 1450 میلی گرم باقی مانده است. این روند در ساعت‌های بعدی نیز تشدید می‌شود، به طوری که Cur@MN، در فاصله‌ی زمانی ۶ تا ۱۲ ساعت، افت وزنی شدیدی را تجربه می‌کند و وزن آن به 150 ± 300 میلی گرم می‌رسد، در حالی که MN با شیب نسبتاً ثابتی به وزن 100 ± 400 میلی گرم در ۴۸ ساعت انتهایی می‌رسد. این اختلاف قابل توجه در سرعت تخریب می‌تواند به آثار ساختاری حضور کورکومین در ماتریس پلیمری نسبت داده شود. کورکومین، به عنوان مولکولی نسبتاً آب‌گریز، ممکن است با تداخل در نظم زنجیره‌های پلیمری PVA و جلوگیری از شکل‌گیری اتصالات هیدروژنی مؤثر به کاهش انسجام شبکه منجر شود. در نتیجه، ماتریس پلیمری در نمونه‌ی Cur@MN مقاومت مکانیکی کمتری از خود نشان می‌دهد و با سرعت بیشتری در محیط آبی

(۱۲۷ میکرومتر)، عمق نفوذ مجموعاً حدود ۶۳۵ میکرومتر است که با ارتفاع ۶۰۰ میکرومتری سوزن‌ها تقریباً منطبق است و نشان می‌دهد این آرایه‌ها قابلیت نفوذ به موازات خواص ویسکوالاستیک و ضخامت پوست را دارند. از آنجاکه ارتفاع سوزن‌ها تنها ۶۰۰ میکرومتر است، انتظار نمی‌رود نفوذ عمیق‌تری فراتر از پنج لایه‌ی پارافیلیم رخ دهد. همان‌طور که در شکل ۴الف مشاهده می‌شود، اولین لایه‌ی پارافیلیم پس از اعمال فشار ۳۲ نیوتن و نفوذ ریزسوزن‌ها پوشیده از سوراخ‌های منظم و هم‌اندازه است که تأییدی بر اثر مکانیکی کافی نوک سوزن‌ها در آغاز نفوذ است. شکل ۴ب نیز نمایانگر پنجمین (آخرین) لایه‌ی پارافیلیم است که نشان می‌دهد ریزسوزن‌ها با حفظ تیزی و ساختار خود توانسته‌اند تا عمق حدود ۶۳۵ میکرومتر (معادل ضخامت پنج لایه‌ی پارافیلیم) نفوذ کنند. یکنواختی قطر و فرم سوراخ‌ها در هر دو تصویر گواهی بر پایداری ساختاری ریزسوزن‌ها و امکان نفوذ مؤثر آن‌ها در شبیه‌سازی خواص ویسکوالاستیک پوست است (Anjani et al., 2024; McGuckin et al., 2024).

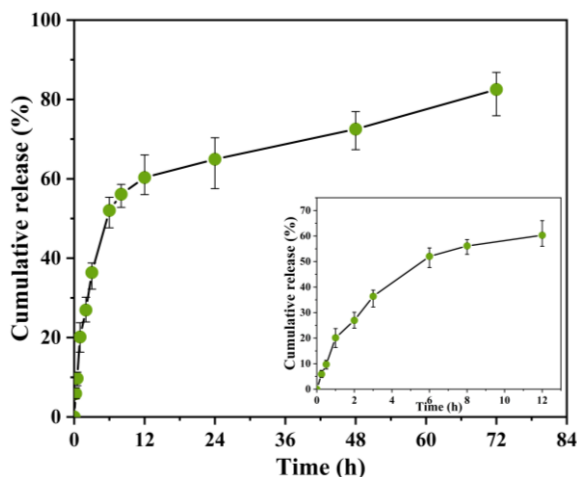


شکل ۴. الف و ب) تصاویر پارافیلیم بعد از نفوذ ریزسوزن به مدت ۳۰ ثانیه با انگشت شست، مرتبط با لایه‌ی اول و لایه‌ی پنجم ج) طرح‌واره‌ی نحوه‌ی انجام آزمون مکانیکی ریزسوزن‌ها برپایه‌ی پارافیلیم

۳-۵- تخریب‌پذیری ریزسوزن‌ها

برای بررسی تأثیر بارگذاری کورکومین در روند تخریب ساختار پلیمری، نمونه‌های ریزسوزن خالص (MN) و حاوی دارو (Cur@MN) به مدت ۴۸ ساعت در محلول بافر فسفات نمکی (PBS، pH=۷/۴) قرار گرفتند. نتایج کاهش وزن این دو

اعظم بار دارویی می‌شود؛ این ویژگی می‌تواند برای رسیدن سریع به غلظت درمانی مورد نظر در مراحل آغازین درمان التهابی پوست بسیار مفید باشد.



شکل ۶. نمودار سینتیک رهایش داروی کورکومین از ریزسوزن Cur@MN در محلول PBS با pH برابر ۷/۴، نمودار کوچک: نتایج آزمون رهایش کورکومین در ۱۲ ساعت اولیه

ازسوی دیگر، فاز دوم با نرخ رهایش آهسته و کنترل‌شده، پتانسیل حفظ غلظت دارو در محدوده‌ی درمانی را برای دوره‌های طولانی‌تر فراهم می‌کند و از نوسانات غلظت در خون یا بافت جلوگیری می‌کند. علاوه بر هم‌خوانی این نتایج با آزمون تخریب وزنی ریزسوزن‌ها، مشاهده می‌شود که طراحی شبکه‌ی پلیمری PVA به‌گونه‌ای است که پس از آزادسازی اولیه هنوز ساختار توری به اندازه‌ای باثبات باقی می‌ماند که رهایش ادامه‌دار و یکنواخت را تضمین کند.

این تعادل بین تخریب و رهایش پاسخ‌محور بودن سامانه را تقویت می‌کند؛ به این معنی که در شرایط التهابی، با افزایش نفوذ مایعات بافتی، نرخ آزادسازی نیز به‌شکلی متناسب افزایش می‌یابد. مقایسه با مطالعات مشابه (Mangang et al., 2023; Sabbagh & Kim, 2023; Xiao et al., 2024) نشان می‌دهد که سامانه‌های مبتنی بر PVA معمولاً یا رهایش انفجاری بسیار بالایی دارند، که کنترل مناسب را دشوار می‌سازد، یا رهایش خیلی آهسته‌ای ارائه می‌کنند، که ممکن است غلظت مؤثر اولیه را تأمین نکند. اما Cur@MN توانسته هر دو هدف (رسیدن سریع به غلظت درمانی و استمرار آزادسازی) را همزمان برآورده سازد. این ویژگی، همراه با توانایی نفوذ مؤثر به عمق درمی

تجزیه می‌شود. همچنین، بارگذاری کورکومین ممکن است باعث ایجاد نواحی میکروسکوپی با تراکم پایین‌تر در داخل ساختار شود و نفوذ آب به درون ماتریس را تسهیل کند. نکته‌ی مهم دیگر پایداری اولیه‌ی هر دو نوع ریزسوزن در ساعات ابتدایی است که نشان‌دهنده‌ی نقش مؤثر مجاورت با بخار ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد گلوکارآلدئید در ایجاد اتصالات عرضی^۱ و بهبود مقاومت اولیه‌ی ریزسوزن‌ها در برابر تخریب است. در فرایند کراس‌لینک بخار گلوکارآلدئید با PVA ابتدا، تحت شرایط اسیدی، گروه‌های آلدئیدی گلوکارآلدئید پروتون‌دار و به الکتروفیل قوی‌تری تبدیل می‌شوند. سپس، گروه هیدروکسیل زنجیره‌های PVA به کربن کربونیل پروتون‌دار حمله می‌کند و واسطه‌ی همی‌استال تشکیل می‌شود.

با از دست رفتن آب و بازگشت پروتون، پیوند استال برقرار می‌شود و، از آن‌جاکه هر مولکول گلوکارآلدئید دو گروه -CHO دارد، می‌تواند با دو زنجیره‌ی مجزا واکنش دهد و یک پل دی‌اکتالی بین آن‌ها ایجاد کند، که در نهایت شبکه‌ی سه‌بعدی پلیمری با مدول الاستیک بالاتر و انحلال‌پذیری کاهش‌یافته را به وجود می‌آورد. این فرایند اتصال عرضی سبب می‌شود ذات آب‌دوست PVA به‌صورت موقت مهار شود و تخریب سریع بلافاصله پس از قرارگیری در محیط آبی رخ ندهد.

۳-۶- سینتیک رهایش داروی کورکومین

برای بررسی سینتیک رهایش کورکومین از ریزسوزن‌های پایه‌ی PVA و بارگذاری‌شده با کورکومین (Cur@MN)، سه نمونه از هر گروه در محیط PBS با pH برابر ۷/۴ غوطه‌ور و در فواصل زمانی مشخص تا ۷۲ ساعت پایش شدند. نمودار اصلی (شکل ۶) نمایانگر انتشار پیوسته و کنترل‌شده‌ی کورکومین است که پس از ۷۲ ساعت به حدود $85 \pm 5\%$ درصد می‌رسد. همچنین، بخش مجزا، در داخل همان شکل، روند رهایش در ۱۲ ساعت اول را با وضوح بیشتر نشان می‌دهد.

مطابق شکل ۶، این الگوی دومرحله‌ای رهایش (شامل رهایش انفجاری^۲ در ۱۲ ساعت اول و فاز آزادسازی تدریجی تا ۷۲ ساعت) چند نکته‌ی کلیدی را خاطرنشان می‌کند. در فاز انفجاری اولیه، تخریب سریع شبکه‌ی هیدروژل PVA و نفوذ سریع آب به درون ماتریس آب‌دوست باعث آزادسازی بخش

روشن آن در حذف رادیکال‌های آزاد است. در مقایسه، کورکومین خالص در غلظت‌های پایین (۲-۶ میلی گرم بر میلی لیتر) به طور میانگین ۷۵ درصد مهار داشت، ولی در غلظت‌های بالاتر (۸-۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر) با کاهش به حدود ۶۷ درصد مواجه شد؛ این کاهش احتمالاً به تجمع ذرات و کاهش حلالیت مرتبط است. فعالیت آنتی اکسیدانی کورکومین ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل فنولی است که، با تشکیل رادیکال‌های فنوکسی، رادیکال‌های آزاد را خنثی می‌کند (Ebadi et al., 2025; Valencia et al., 2021). جالب آنکه افزایش غلظت کورکومین نه تنها عملکرد آنتی اکسیدانی آن را بهبود نمی‌بخشد، بلکه موجب کاهش این فعالیت می‌شود، به طوری که در غلظت ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر، مهار رادیکال DPPH کورکومین به ۴۶/۷ درصد می‌رسد. این پدیده احتمالاً ناشی از حلالیت پایین و تجمع ذرات کورکومین در محیط آبی است که سطح تماس مولکول‌ها با رادیکال‌ها را محدود می‌کند. در مقابل، اسید آسکوربیک، به عنوان کنترل مثبت با حفظ تقریباً ثابت ۸۸ درصد مهار در تمام غلظت‌های آزمایش شده، نشان‌دهنده پایداری و قابلیت اعتماد بالای این ترکیب در مهار رادیکال‌های آزاد است. در نمونه‌ی Cur@MN، فعالیت آنتی اکسیدانی در غلظت‌های پایین (۲-۸ میلی گرم بر میلی لیتر) کمترین مقدار را داشت، اما با افزایش غلظت تا ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر به طور چشمگیری بالا رفت، در حالی که کورکومین خالص در ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر، به دلیل حلالیت پایین و تجمع ذرات، عملکرد ضعیف تری از Cur@MN را نشان داد (Quel et al., 2025). بارگذاری کورکومین در آرایه‌های ریزسوزن پلیمری، با بهبود حلالیت و پراکندگی، دسترسی مؤثرتر به رادیکال‌های آزاد و در نتیجه فعالیت آنتی اکسیدانی بالاتری را فراهم می‌کند.

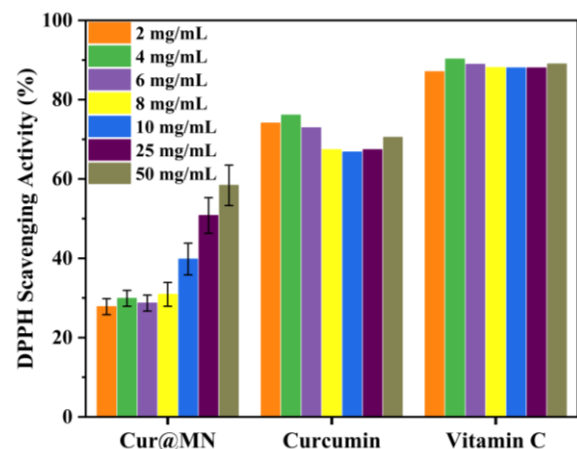
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، آرایه‌های ریزسوزن حل‌شونده برپایه پلی وینیل الکل (PVA) به عنوان سامانه‌ای نوین و زیست‌سازگار برای رهایش پوستی داروی طبیعی کورکومین طراحی، ساخته و ارزیابی شدند. تحلیل‌های ساختاری و میکروسکوپی نشان دادند که ریزسوزن‌های تهیه شده دارای هندسه یکنواخت، نوک‌های تیز و استحکام کافی برای نفوذ در لایه‌های پوست هستند. نتایج آزمون رهایش دارو در محیط فیزیولوژیکی (PBS، pH=۷/۴) نشان داد که سامانه‌ی Cur@MN قادر به آزادسازی اولیه‌ی سریع

پوست که توسط آزمون پارافیلیم تأیید شده، Cur@MN را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای بالینی در درمان اختلالات التهابی پوستی بدل می‌کند.

۳-۷- ویژگی آنتی اکسیدان

ویژگی آنتی اکسیدان در ترمیم زخم و درمان سرطان اهمیت دارد؛ زیرا استرس اکسیداتیو ناشی از رادیکال‌های آزاد می‌تواند به سلول‌ها آسیب بزند و فرایندهای بازسازی بافت یا درمان را مختل کند. کورکومین با خاصیت آنتی اکسیدانی قوی، از طریق مهار مسیرهای التهابی و کاهش ROS، در بهبود زخم و درمان سرطان مؤثر است (Li et al., 2024; Xu et al., 2020). برای ارزیابی خاصیت آنتی اکسیدانی ریزسوزن Cur@MN، این نمونه به همراه داروی کورکومین خالص و آسکوربیک اسید (ویتامین سی) به عنوان نمونه‌های کنترل تحت آزمون آنتی اکسیدانی DPPH در غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر قرار گرفتند. نتایج این آزمون در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷. نتایج آزمون آنتی اکسیدان برای نمونه‌های Cur@MN، کورکومین خالص و ویتامین سی (به عنوان نمونه‌ی کنترل)

با توجه به بارگذاری یک درصد وزنی / وزنی کورکومین در نمونه‌های ریزسوزن و با توجه به پژوهش‌های پیشین، غلظت‌های ۲ تا ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر هم با نتایج بالینی و هم با دوز مؤثر کورکومین با سلول‌های مختلف بدن مطابقت دارد (Chittasupho et al., 2021). براساس داده‌های شکل ۷، نمونه‌ی Cur@MN در غلظت‌های ۲-۸ میلی گرم بر میلی لیتر حدود ۲۸ درصد مهار رادیکال DPPH را نشان داد، اما با افزایش غلظت به ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم بر میلی لیتر این مقدار به ترتیب به ۳۹/۸، ۵۰/۸ و ۵۸/۴ درصد افزایش یافت، که نشان‌دهنده‌ی توانایی

7. Dizaj, S. M., Kouhsoltani, M., Pourreza, K., Sharifi, S., & Abdolahinia, E. D. (2024). Preparation, Characterization, and Evaluation of the Anticancer Effect of Mesoporous Silica Nanoparticles Containing Rutin and Curcumin. *Pharmaceutical Nanotechnology*, 12(3), 269–275. <https://doi.org/10.2174/2211738511666230818092706>
8. Donnelly, R. F., Garland, M. J., Morrow, D. I. J., Migalska, K., Singh, T. R. R., Majithiya, R., & Woolfson, A. D. (2010). Optical coherence tomography is a valuable tool in the study of the effects of microneedle geometry on skin penetration characteristics and in-skin dissolution. *Journal of Controlled Release*, 147(3), 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.08.008>
9. Ebadi, T., Najafpour, G. D., Kazemi, S., & Hosseini, S. M. (2025). Development and In-vitro Evaluation of a Natural Polysaccharide Hydrogel for Curcumin Delivery. *International Journal of Engineering*, 38(5), 976–985. <https://doi.org/10.5829/ije.2025.38.05b.02>
10. Guo, W., Yang, M., Liu, S., Zhang, X., Zhang, B., & Chen, Y. (2021). Chitosan/polyvinyl alcohol/tannic acid multiple network composite hydrogel: preparation and characterization. *Iranian Polymer Journal*, 30(11), 1159–1168. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00966-1>
11. Jamaledin, R., Makvandi, P., Yiu, C. K. Y., Agarwal, T., Vecchione, R., Sun, W., Maiti, T. K., Tay, F. R., & Netti, P. A. (2020). Engineered Microneedle Patches for Controlled Release of Active Compounds: Recent Advances in Release Profile Tuning. *Advanced Therapeutics*, 3(12), 2000171. <https://doi.org/10.1002/adtp.202000171>
12. Larrañeta, E., Moore, J., Vicente-Pérez, E. M., González-Vázquez, P., Lutton, R., Woolfson, A. D., & Donnelly, R. F. (2014). A proposed model membrane and test method for microneedle insertion studies. *International Journal of Pharmaceutics*, 472(1), 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.05.042>
13. Li, X., Xiao, X., Zhang, Y., Long, R., Kankala, R. K., Wang, S., & Liu, Y. (2024). Microneedles based on hyaluronic acid-polyvinyl alcohol with antibacterial, anti-inflammatory, and antioxidant effects promote diabetic wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 282, 137185. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137185>
14. Mangang, K. N., Pragati, T., Jitu, H., Singh, Y. K., Goutam, G., Deepak, P., Goutam, R., & and Rai, V. K. (2023). PVP-microneedle array for drug delivery: mechanical insight, biodegradation, and recent advances. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 34(7), 986–1017. <https://doi.org/10.1080/09205063.2022.2155778>
15. Mao, S., Zeng, Y., Ren, Y., Ye, X., & Tian, J. (2025). Modification of physicochemical, antioxidant, and antibacterial properties of chitosan film with curcumin-loaded TA/Fe nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 160, 110722. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110722>
16. McGuckin, M. B., Hutton, A. R. J., Davis, E. R., Sabri, A. H. B., Ripolin, A., Himawan, A., Naser, Y. A., Ghanma, R., Greer, B., McCarthy, H. O., Paredes, A. J., Larrañeta, E., & Donnelly, R. F. (2024). Transdermal Delivery of Pramipexole Using Microneedle Technology for the Potential Treatment of Parkinson's Disease. *Molecular Pharmaceutics*, 21(5), 2512–2533. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.4c00065>
17. Paswan, M., Singh Chandel, A. K., Malek, N. I., & Dholakiya, B. Z. (2024). Preparation of sodium alginate/Cur-PLA hydrogel beads for curcumin encapsulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 128005. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128005>

(رهایش انفجاری در ۱۲ ساعت اول) و سپس رهایش کنترل‌شده و تدریجی دارو تا ۷۲ ساعت است.

همچنین، آزمون تخریب ساختاری نیز بیانگر تأثیر بارگذاری کورکومین در افزایش نرخ تخریب ریزسوزن‌ها بود. ازسوی دیگر، بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های حاوی کورکومین نشان داد که این ریزسوزن‌ها قادر به ارائه‌ی پتانسیل درمانی مؤثر به‌ویژه در اختلالات پوستی با منشأ التهابی هستند. مجموع این نتایج نشان می‌دهد که ریزسوزن‌های Cur@MN می‌توانند به‌عنوان گزینه‌ای امیدبخش در دارورسانی پوستی داروهای طبیعی و آنتی‌اکسیدان‌محور مانند کورکومین مورد توجه قرار گیرند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری آزمایشگاه‌های دانشگاه تهران، که با فراهم کردن تجهیزات ما را در انجام این پژوهش یاری رساندند، سپاسگزاری کنند.

مراجع

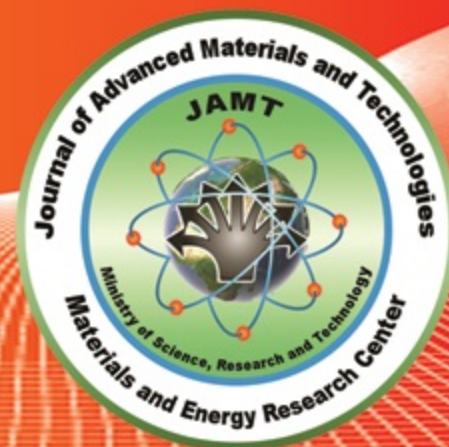
1. Anjani, Q. K., Nainggolan, A. D. C., Li, H., Miatmoko, A., Larrañeta, E., & Donnelly, R. F. (2024). Parafilm® M and Strat-M® as skin simulants in in vitro permeation of dissolving microarray patches loaded with proteins. *International Journal of Pharmaceutics*, 655, 124071. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.124071>
2. Borhan, S., Badr-Mohammadi, M. R., Hesarakhi, S., & Esmaeilzadeh, J. (2021). Fabrication and Preliminary Characterization of Tissue Engineering Scaffolds Based on Alumina/Bioactive Glass. *Advanced Ceramics Progress*, 7(4), 10–19. <https://doi.org/10.30501/acp.2022.323414.1079>
3. Cao, W., Xia, D., Zhou, L., Liu, Y., Wang, D., Liang, C., & Chen, M. (2024). Antibacterial and antioxidant wound dressings with pH responsive release properties accelerate chronic wound healing. *Materials Today Physics*, 40, 101316. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101316>
4. Chen, K., Pan, H., Ji, D., Li, Y., Duan, H., & Pan, W. (2021). Curcumin-loaded sandwich-like nanofibrous membrane prepared by electrospinning technology as wound dressing for accelerate wound healing. *Materials Science and Engineering: C*, 127, 112245. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112245>
5. Chittasupho, C., Manthaisong, A., Okonogi, S., Tadtong, S., & Samee, W. (2021). Effects of quercetin and curcumin combination on antibacterial, antioxidant, in vitro wound healing and migration of human dermal fibroblast cells. *International journal of molecular sciences*, 23(1), 142. <https://doi.org/10.3390/ijms23010142>
6. Davidson, A., Al-Qallaf, B., & Das, D. B. (2008). Transdermal drug delivery by coated microneedles: Geometry effects on effective skin thickness and drug permeability. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(11), 1196–1206. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.06.002>

18. Prausnitz, M. R. (2004). Microneedles for transdermal drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 56(5), 581–587. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.10.023>
19. Prausnitz, M. R., & Langer, R. (2008). Transdermal drug delivery. *Nature Biotechnology*, 26(11), 1261–1268. <https://doi.org/10.1038/nbt.1504>
20. Quelé, L. N. d. S., de Matos, M., de Lima, G. G., Brugnari, T., Ribeiro, C. S. P., Pedro, A. C., Gonzalez de Cademartori, P. H., & Magalhães, W. L. E. (2025). Antimicrobial and Antioxidant Properties of Photodegraded Amorphous Curcumin on Silica Nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 8(9), 4384–4396. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c05159>
21. Sabbagh, F., & Kim, B. S. (2023). Ex Vivo Transdermal Delivery of Nicotinamide Mononucleotide Using Polyvinyl Alcohol Microneedles. *Polymers*, 15(9), 2031. <https://doi.org/10.3390/polym15092031>
22. Singh, P., Carrier, A., Chen, Y., Lin, S., Wang, J., Cui, S., & Zhang, X. (2019). Polymeric microneedles for controlled transdermal drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 315, 97–113. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.10.022>
23. Valencia, M. S., Silva Júnior, M. F. d., Xavier-Júnior, F. H., Veras, B. d. O., Albuquerque, P. B. S. d., Borba, E. F. d. O., Silva, T. G. d., Xavier, V. L., Souza, M. P. d., & Carneiro-da-Cunha, M. d. G. (2021). Characterization of curcumin-loaded lecithin-chitosan bioactive nanoparticles. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100119. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100119>
24. Waghule, T., Singhvi, G., Dubey, S. K., Pandey, M. M., Gupta, G., Singh, M., & Dua, K. (2019). Microneedles: A smart approach and increasing potential for transdermal drug delivery system. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 109, 1249–1258. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.078>
25. Xiao, M., Zifeng, W., Yanru, A., Yingqi, D., Xinghao, W., & and Zhu, Z. (2024). Fabrication and mechanical modelling of dissolvable PVA/PVP composite microneedles with biocompatibility for efficient transdermal delivery of ibuprofen. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 35(9), 1439–1454. <https://doi.org/10.1080/09205063.2024.2333627>
26. Xu, Z., Han, S., Gu, Z., & Wu, J. (2020). Advances and impact of antioxidant hydrogel in chronic wound healing. *Advanced Healthcare Materials*, 9(5), 1901502. <https://doi.org/10.1002/adhm.201901502>
27. Yang, Y., Wang, P., Gong, Y., Yu, Z., Gan, Y., Li, P., Liu, W., & Wang, X. (2023). Curcumin-zinc framework encapsulated microneedle patch for promoting hair growth. *Theranostics*, 13(11), 3675–3688. <https://doi.org/10.7150/thno.84118>
28. Zhuo, Y., Wang, F., Lv, Q., & Fang, C. (2025). Dissolving microneedles: Drug delivery and disease treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 250, 114571. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2025.114571>

CONTENTS

An Overview of Innovate Approach Generating Electrical Stimulation via Electroactive Biomaterials for Cardiac Tissue Engineering	1-25
<i>Elham Golafshan; Habib Nikukar; Shohreh Mashayekhan; Mohammad Ali Shokrgozar; Abdolreza Simchi</i>	
Fabrication of TiO₂/CoFe₂O₄ Nanocomposite for Water Purification and Removal of Methyl Orange Organic Dye	26-36
<i>Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi; Saeid Jabbarzare</i>	
The Effect of Different Temperatures and Holding Times on Microstructural and Mechanical Characterization in the Two-Stage TLP Bonding of CMSX-4 Superalloy	37-54
<i>Arash Faraji; Mohammad Reza Rahimipour; Mohammad Farvizi; Hamid Omidvar</i>	
Investigating the Properties of Molybdenum Disulfide Semiconductors Using Quantum Espresso Software	55-63
<i>Shahin Atashbar Tehrani; Salimeh Kimiagar</i>	
Study on the Effect of Using a Hybrid Colloidal Silica–Calcium Aluminate Cement Bonding System on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Alumina Castables	64-75
<i>Souren Kashkooli; Touraj Ebadzadeh; Masoud Alizadeh; Mahdi Ghasemi Kakroodi</i>	
Microfabrication and Characterization of PVA-Based Microneedle Arrays for Curcumin Delivery	76-89
<i>Alireza Koohikar; Rouhollah Mehdinavaz Aghdam</i>	

Journal of Advanced Materials and Technologies



Vol. 14, No. 2, Summer 2025

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

- An Overview of Innovate Approach Generating Electrical Stimulation via Electroactive Biomaterials for Cardiac Tissue Engineering** 1-25
Elham Golafshan; Habib Nikukar; Shohreh Mashayekhan; Mohammad Ali Shokrgozar; Abdolreza Simchi
- Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanocomposite for Water Purification and Removal of Methyl Orange Organic Dye** 26-36
Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi; Saeid Jabbarzare
- The Effect of Different Temperatures and Holding Times on Microstructural and Mechanical Characterization in the Two-Stage TLP Bonding of CMSX-4 Superalloy** 37-54
Arash Faraji; Mohammad Reza Rahimipour; Mohammad Farvizi; Hamid Omidvar
- Investigating the Properties of Molybdenum Disulfide Semiconductors Using Quantum Espresso Software** 55-63
Shahin Atashbar Tehrani; Salimeh Kimiagar
- Study on the Effect of Using a Hybrid Colloidal Silica–Calcium Aluminate Cement Bonding System on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Alumina Castables** 64-75
Souren Kashkooli; Touraj Ebadzadeh; Masoud Alizadeh; Mahdi Ghasemi Kakroodi
- Microfabrication and Characterization of PVA-Based Microneedle Arrays for Curcumin Delivery** 76-89
Alireza Koohikar; Rouhollah Mehdiavaz Aghdam