

(علمی - پژوهشی)



دوره‌ی نهم شماره‌ی ۴ زمستان ۱۳۹۹

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه‌ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی
دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز
دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر
دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر
دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

سندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران
- دکتر پروین علیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- مهندس حسین قصاعی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پرتاووس مشهد

دوران این شماره:

- دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه رنگ
- دکتر سید علی طیبی فرد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر ماندانا عادل - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر مهدی ملکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر زهرا شرافت - دانشگاه شیراز
- دکتر سهیل مهدوی - دانشگاه صنعتی سهند
- دکتر ابراهیم قاسمی - پژوهشگاه رنگ
- دکتر محبوبه اسلامی مقدم - پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
- دکتر هادی محمودی مقدم - دانشگاه علوم پزشکی کرمان

فهرست مقالات

- ۱ ساخت رنگدانه‌های کامپوزیتی کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید به روش
سرامیکی و بررسی خواص فیزیکی و نوری آن
مهدی رفیعی، محسن خواجه امینیان، حکیمه زارع، رضا دهقان بنادکی
- ۱۳ اثر نوع سوخت مورد استفاده بر سنتز نانوذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به روش احتراق محلولی
یاسمن شیرازی مقدم، سمیه اعلم‌الهدی، سیدمرتضی مسعودپناه
- ۲۷ سنتز $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور و بررسی خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی و
فرابنفش
رضا رشوند، بابک مزینانی، نازنین محمدی ظلانی
- ۳۷ بهبود هدایت یونی الکترولیت اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم با استفاده از کمک زینتر نانو
اکسید مس
مسعود شکرالهی، محمد رضا سائری، هاجر احمدی مقدم
- ۴۹ تاثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی
 $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$
ارغوان نوروزیان کرمانی، مرتضی زند رحیمی، هادی ابراهیمی‌فر
- ۶۳ مطالعه سینتیکی و ایزوترم جذب سطحی رنگ راکتیو آبی ۳۹ بر روی نانو هیدروکسید روی
کلراید
آرزو قادی، پروین غربانی
- ۷۶ نانو کامپوزیت بر پایه پروتئین آلبومین و مروری بر کاربردهای آن در مهندسی پزشکی
گلزار راغب، مریم سعیدی فر، جعفر جوادپور
- ۱۰۶ تهیه لایه نازک TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی لعاب دیده و تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی
مهسا فخارپور، فاطمه میرجلیلی، آزاده افخمی

ساخت رنگدانه‌های کامپوزیتی کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم

دی اکسید به روش سرامیکی و بررسی خواص فیزیکی و نوری آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهدی رفیعی^۱، محسن خواجه امینیان^{۱*}، حکیمه زارع^۲، رضا دهقان بنادکی^۱^۱ آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد^۲ گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

* kh.aminian@yazd.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ بهمن ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۰ تیر ۱۳۹۹

چکیده:

در این پژوهش رنگدانه‌های سبز کروم اکسید - سیلیکا و کروم اکسید - تیتانیوم دی اکسید به ترتیب با مخلوط کردن پودر مواد کروم اکسید و سیلیکا و نیز کروم اکسید و تیتانیوم دی اکسید به روش سرامیکی ساخته شده‌اند. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آسیاب سیاره‌ای درون حلال با نسبت جرمی ۱ به ۴ به مدت ۵ ساعت پخش و همگن گردیده سپس به روش چاپ تخت بر روی سرامیک چاپ و در شرایط صنعتی کارخانه پخت گردید. ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتوی X، شکل و اندازه ذرات ساخته شده بوسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و خواص نوری آنها با آزمون‌های رنگ‌سنجی و طیف بازتاب ارزیابی شدند. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی X نشان می‌دهد در هر دو نمونه ساختار دو فازی به صورت مجزا ایجاد شده است. متوسط اندازه بلورک‌های نمونه‌های کروم اکسید - سیلیکا و کروم اکسید - تیتانیوم دی اکسید به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شده است. تصاویر SEM نشان می‌دهد میانگین اندازه رنگدانه‌های سبز کروم اکسید - سیلیکا و کروم اکسید - تیتانیوم دی اکسید به ترتیب ۲۹۰ و ۱۴۳ نانومتر است. خواص فیزیکی سرامیک‌های چاپ شده بوسیله‌ی SEM و آزمون رنگ‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه رنگدانه‌های سبز کروم اکسید - سیلیکا و کروم اکسید - تیتانیوم دی اکسید بر روی سرامیک چاپ شده به ترتیب ۱۳۱ و ۱۰۶ نانومتر است.

کلید واژه:

رنگدانه؛ کروم اکسید؛ سیلیکا؛ تیتانیوم دی اکسید؛ سرامیک؛ چاپ

۱- مقدمه

استفاده می‌شوند [۵-۱]. برای این منظور، رنگدانه‌های

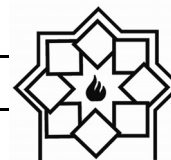
معدنی سبز متنوعی توسعه یافته‌اند. رنگدانه‌های سرامیکی

سبز برپایه اکسید کروم به دلیل خواص مقاومت دمایی بالا،

در سرامیک، پوشش و در دستگاه چاپ بیشتر جایگاه ویژه‌ای

رنگدانه‌های سبز معدنی در صنعت سرامیک، پلاستیک،

رنگ، مواد ساختمانی و پوشش‌های شیشه به طور وسیعی



دارند [۱، ۲، ۶]. اغلب رنگدانه‌های سبز شامل ترکیبات کروم در حال استفاده شامل کروم اکسید (Cr_2O_3)، کرومات کبالت (CoCr_2O_4) و آلومینیوم اکسید-کروم اکسید ($\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) و پیروفسفات $\text{BaCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ هستند [۱، ۲]. اغلب این رنگ‌ها شامل عنصر فلز کروم هستند که اثرات مخربی برای محیط زیست به همراه دارند [۷]. بنابراین مصرف کروم بایستی برای رنگدانه‌های سبز کاهش یابد. یکی از راه‌ها، جایگزین یون کروم با عناصر ارزان‌تر و غیر سمی است که روشی موثری برای کاهش استفاده از کروم برای رنگدانه‌های پایه کروم اکسید است [۸، ۹]. از آنجا که افزودن یون دیگر در ساختار رنگدانه می‌تواند باعث تضعیف شدت رنگ رنگدانه شود. بنابراین انتخاب ماده افزودنی بسیار اهمیت دارد. از جمله موادی که می‌تواند به عنوان افزودنی به رنگ کروم اکسید اضافه شود سیلیکا و تیتانیوم است. زیرا علاوه بر ارزان بودن و غیر سمی بودن، برهمکنش خوبی با لعاب سرامیک دارند. به عبارت دیگر، این نوع رنگدانه، دارای دمای گداز کمتری نسبت به کروم اکسید خالص است و حتی در دماهای کمتر از 1200°C نیز برهمکنش مناسبی با لعاب و سطح سرامیک دارد. بنابراین هنگام استفاده از رنگدانه حاوی سیلیکا برهمکنش رنگدانه و لعاب بصورت قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده و به هنگام اعمال بر روی سرامیک، سطح آن دارای کلاس سایشی مناسب می‌باشد. در ضمن، سیلیکا فراوان‌ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته‌ی زمین است که این ماده‌ی شیمیایی در طبیعت به صورت آزاد یا به صورت ترکیب با سایر اکسیدها وجود دارد. خاک رس، آلهالی فلدسپات و سیلیس، مهم‌ترین مواد اولیه‌ی بدنه سرامیک‌ها

هستند [۱۰، ۱۱]. تیتانیوم دی اکسید، ماده‌ی پلیمورف است که دارای ساختارهای بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است. فاز آناتاز معمولا در دماهای پایین به دست می‌آید. این فاز از نظر ترمودینامیکی شبه پایدار است و اگر در دماهای $500-600^\circ\text{C}$ حرارت داده شود به راحتی به فاز روتایل پایدار تبدیل می‌شود. این انتقال فاز معمولا با رشد بلور همراه است. در عوض فاز روتایل از لحاظ ترمو دینامیکی پایدار است در حالی که دو فاز دیگر شبه پایدارند. فاز روتایل خاصیت آبدوستی نیز دارد و همچنین به دلیل دارا بودن خواص رنگدانه‌ای خوب، می‌توان از آن به عنوان رنگدانه مناسب زیست محیطی نام برد [۱۲، ۱۳]. روش‌های متعددی برای ساخت رنگدانه‌ها مانند روش حالت جامد (سرامیکی)، روش هم رسوبی، سل-ژل، تجزیه حرارتی، هیدروترمال و پلی‌اول وجود دارد [۱، ۲، ۱۴-۱۶]. در میان این روش‌ها، روش حالت جامد روشی ساده برای وارد کردن ناخالصی به داخل ساختار رنگدانه است. این روش از لحاظ عملیاتی راحت است و ناخالصی به ساختار وارد نمی‌شود. از طرفی دمای ساخت رنگدانه در این روش بالاست. بعد از فرایند ساخت به روش حالت جامد، برای تولید جوهر با کیفیت مناسب از رنگدانه‌های حاصل، می‌توان با استفاده از آسیاب گلوله‌ای در حضور حلال آلی اندازه را کاهش داد [۱۷، ۱۸]. روش آسیاب مکانیکی، روشی ساده، ارزان برای تولید نانو ساختارهاست. در کل مهم است که بتوان رنگدانه و جوهری تولید کرد تا بتوان در چاپ دیجیتال استفاده نمود. اگر اندازه ذرات در رنگدانه و جوهر از مرتبه ۱۰۰ نانومتر باشد آنگاه از آنها در چاپ دیجیتال روی سرامیک می‌توان استفاده نمود [۱۷، ۱۸].



کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید مشابه روش بالا و با درصد مولی برابر تهیه شد و نمونه T نام گذاری شد. برای ساخت جوهرها، رنگدانه ها و حلال آلی RMS 102 با نسبت جرمی ۱ به ۴ به مدت ۵ ساعت آسیاب شدند و جوهرها به روش چاپ تخت بر روی سرامیک چاپ شدند. سپس نمونه های چاپ شده در شرایط کارخانه با دوره دمایی ۴۵ دقیقه در داخل کوره با دمای بیشینه 1130°C پخت شدند.

از آزمون پراش پرتو X (X'PertPro (40 kV, 30 mA) با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) برای بررسی ساختار رنگدانه ها استفاده شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) VEGA3 TESCAN شکل و اندازه ذرات مشاهده شد. بررسی کمی رنگ رنگدانه ها و جوهرهای چاپ شده بر روی سرامیک نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد (CIE $L^*a^*b^*$) با دستگاه طیف سنج نوری Xrite sp-64 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع اندازه پودر سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید و رنگدانه های کروم اکسید- سیلیکا و کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید را نشان می دهد. با توجه به شکل ۱ (الف) پودر سیلیکا، از ذرات بزرگ میکرومتری تشکیل شده که شکل خاصی ندارند. بر روی این ذرات، ذرات نانومتری قرار دارند که اندازه آنها بین ۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر است. توزیع اندازه این ذرات در شکل ۱ (ب) نشان داده می شود. شکل ۱ (ج) تصویر پودر رنگدانه کروم اکسید- سیلیکا (نمونه S) را نشان می دهد. ذرات شکل گرفته به صورت مجزا هستند و میزان کلوخه

در این پژوهش ترکیب جدید از رنگدانه های سبز بر پایه کروم اکسید با افزودن پیش ماده سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید به روش ساده سرامیکی ساخته شدند. سپس با حلال با روش آسیابکاری، جوهر مناسب از دو نمونه رنگدانه ی سبز تهیه و بر روی کاشی به روش چاپ تخت، چاپ شده است. سپس خواص فیزیکی و نوری رنگدانه ها قبل و بعد از چاپ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از مواد شیمیایی شامل سیلیکا (SiO_2)، تیتانیوم دی اکسید- فاز آاناتاز (TiO_2)، با خلوص ۹۸٪ از شرکت کیمیکس و کروم نیترات آب پوشیده ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون استفاده شده است. برای حلال از ترکیبی با نام تجاری RMS 102 ساخت شرکت اینکو استفاده شده است.

۲-۲- روش کار

رنگدانه های کروم اکسید- سیلیکا و کروم اکسید- تیتانیوم دی اکسید به روش سرامیکی حالت جامد ساخته شدند. برای ساخت رنگدانه کروم اکسید- سیلیکا، کروم نیترات و سیلیکا با درصد مولی برابر به همراه مقداری آب مقطر و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی تحت همزدن قرار گرفت. محلول حاصل در دمای 110°C قرار داده شد تا خشک شود. سپس پودر خشک شده پخت داده شد. برای این منظور، ابتدا دما از دمای محیط با آهنگ افزایش دمایی ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای 900°C افزایش یافته و به مدت دو ساعت در دمای 900°C تحت اتمسفر محیط باقی ماند (نمونه S). رنگدانه

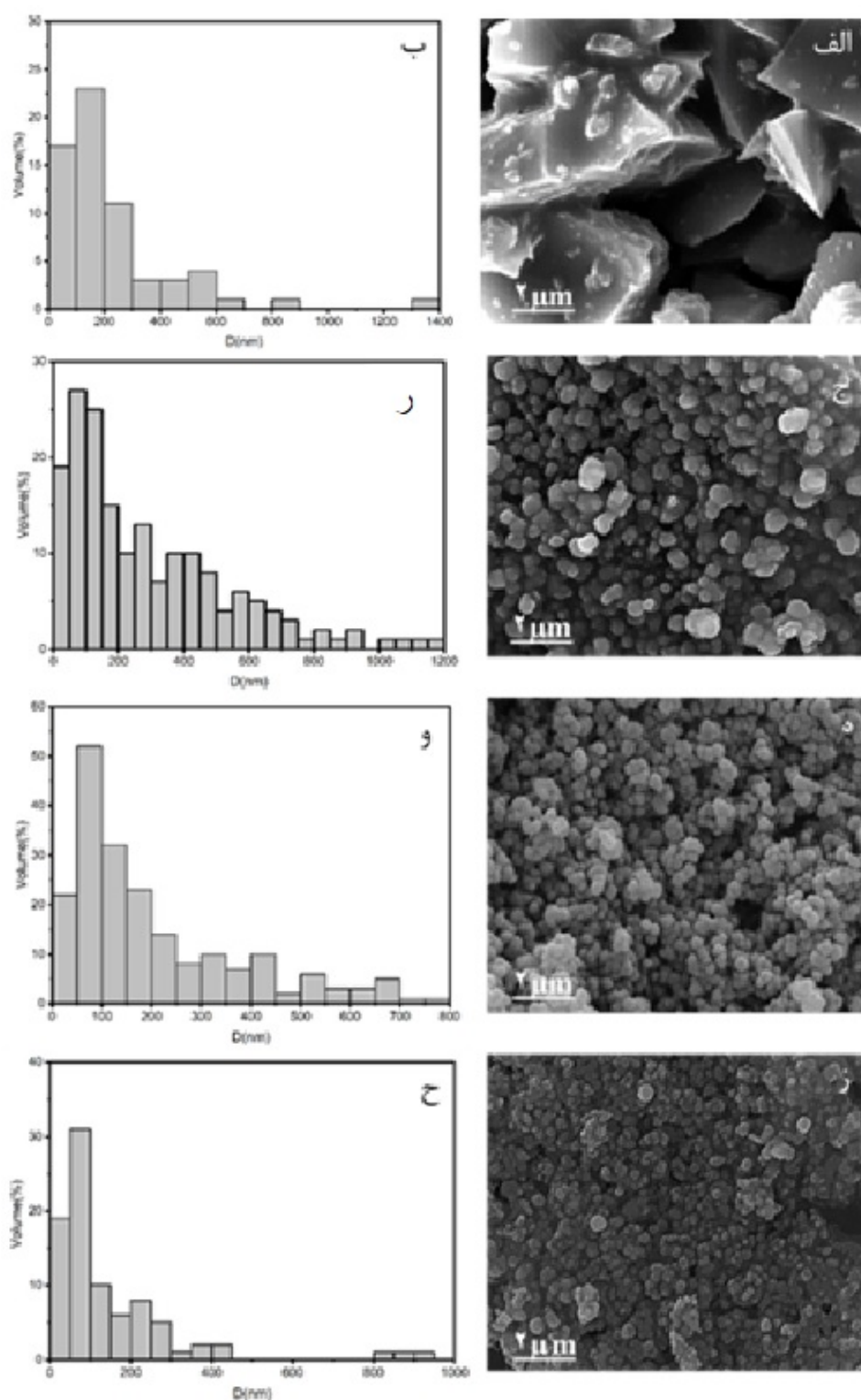


شدن نیز کم است. بر اساس نمودار توزیع اندازه ذرات رنگدانه S در شکل ۱ (ر)، توزیع اندازه ذرات نسبتاً پهن است و بیشتر ذرات اندازه‌ای کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند. رنگدانه‌ها دارای شکل نسبتاً کروی با اندازه متوسط ۲۹۰ نانومتر هستند. فرایند ساخت، باعث شده رنگدانه‌های ساخته شده نسبت به ذرات سیلیکا، کوچکتر شده و شکل منظم و کروی داشته باشند. شکل ۱ (د) تصویر پودر تیتانیوم دی اکسید را نشان می‌دهد. ذرات پودر تیتانیوم دی اکسید نسبتاً کروی شکل با اندازه متوسط ۲۰۳ نانومتر هستند ذرات نیز تا حدودی کلوخه شده‌اند. طبق نتایج حاصل از نمودار توزیع اندازه ذرات در شکل ۱ (و)، اغلب ذرات، اندازه‌ای کمتر از ۲۰۰ نانومتر را دارند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از رنگدانه کروم اکسید-تیتانیوم دی اکسید (نمونه T) در شکل ۱ (ز) نشان داده شده است. رنگدانه‌های ساخته شده کروی شکل هستند و ذرات کلوخه شده‌اند. اندازه متوسط ذرات ۱۴۳ نانومتر است. توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک است و اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۱ ح)). رنگدانه T، نسبت به ذرات تیتانیوم دی اکسید، اندازه‌شان کمتر و توزیع اندازه‌شان باریک‌تر شده است ولی میزان کلوخه شدن ذرات بیشتر شده است. فرایند ساخت و پخت رنگدانه‌ها در دمای ۹۰۰ °C، باعث شده اندازه هر دو رنگدانه S و T، نسبت به نمونه اولیه‌شان کاهش یافته و توزیع اندازه باریک‌تری داشته باشند.

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس رنگدانه‌های S و T بعد از پخت در دمای ۹۰۰ °C را نشان می‌دهد. براساس نتیجه الگوی پراش اشعه ایکس رنگدانه S، قله‌های مربوط به هر دو ترکیب کروم اکسید (Cr_2O_3) و سیلیکا (SiO_2) وجود دارد.

بنابراین هر دوفاز در ساختار وجود دارد. سیلیکا در ساختار بلوری هگزاگونال با گروه فضایی P3221 متبلور شده است. ساختار بلوری کروم اکسید رومبوهدرال و گروه فضایی R-3C است. قله‌های کرم اکسید نسبت به قله مرجع کمی جابه‌جا شده‌اند. علت این جابه‌جایی، ممکن است به دلیل ورود یون-های سیلیکا به ساختار کروم اکسید باشد. شکل ۲ (ب) الگوی پراش اشعه ایکس رنگدانه T را نشان می‌دهد. الگوی پراش، شامل قله‌های ترکیب تیتانیوم دی اکسید فاز (روتایل) و کروم اکسید است. تیتانیوم دی اکسید دارای فاز بلوری روتایل با ساختار تراگونال با گروه فضایی P42/mnm است. در صورتی که فاز بلوری ماده اولیه ذرات تیتانیوم دی اکسید آاناتاز بوده است. در حالت کلی حرارت دهی ذرات تیتانیوم دی اکسید در دمای بالای ۷۰۰ °C فاز آاناتاز به طور یکنواخت و با سرعت به فاز روتایل انتقال فاز می‌دهد [۱۵، ۱۶]. دمای که فاز آاناتاز به روتایل تبدیل می‌شود به ناخالصی‌ها، اندازه و مورفولوژی پودر و پارامترهای دیگر در طول سنتز همچون pH و نوع یون‌هایی، که به تیتانیوم دی اکسید وارد می‌شوند، بستگی دارد [۱۶]. از آنجا که در فرایند ساخت رنگدانه، پخت در دمای ۹۰۰ °C انجام شده است، انتقال فاز از آاناتاز به روتایل مورد انتظار بوده است. کروم اکسید در رنگدانه T مانند نمونه S در ساختار بلوری رومبوهدرال متبلور شده است. جابجایی کمی نیز در قله‌های کروم اکسید مشاهده می‌شود این جابه‌جایی مربوط به ورود یون‌های تیتانیوم دی اکسید به درون ساختار کروم اکسید است. اندازه بلورک‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه دبای-شرر (رابطه ۱) محاسبه کرد.

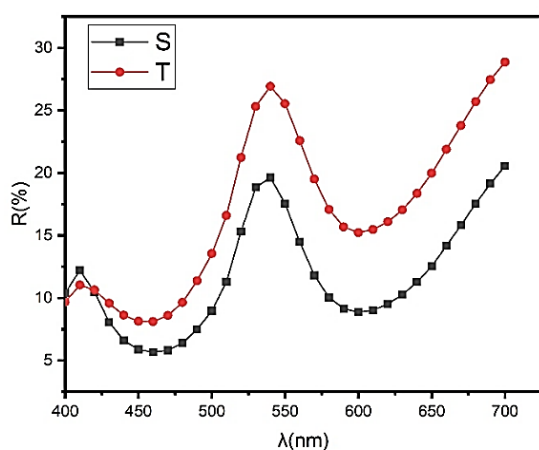
$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$



شکل ۱- تصاویر SEM: (الف) پودر سیلیکا، (ج) رنگدانه S، (د) پودر تیتانیوم دی اکسید، (ز) رنگدانه T و نمودارهای توزیع اندازه ذرات: (ب) پودر سیلیکا، (ر) رنگدانه S، (و) پودر تیتانیوم دی اکسید، (ح) رنگدانه T



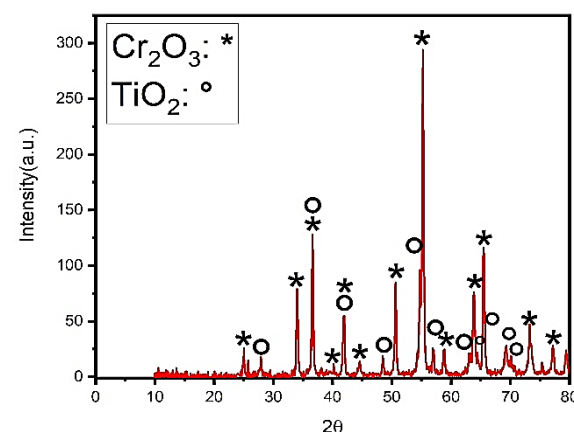
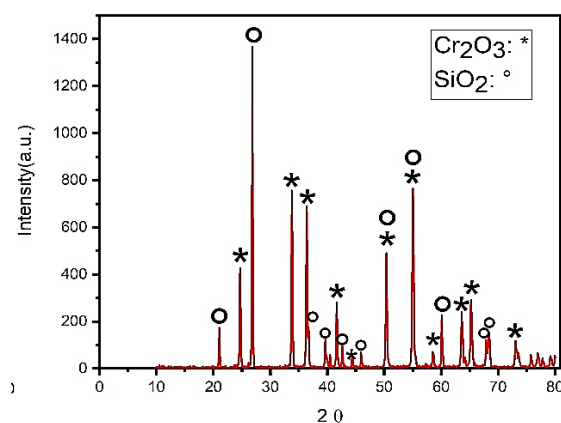
از رنگدانه‌های ساخته شده نمونه S و T در محدوده طول موج مرئی طیف بازتاب نوری گرفته شد. شکل ۳ طیف بازتاب نوری مربوط به دو نانو رنگدانه ساخته شده است. این طیف‌ها در محدوده ۴۵۰-۵۵۰ نانومتر ماکزیمم شدت بازتاب را دارند که نشان‌دهنده رنگ سبز در این محدوده طیف طول موج است. طیف بازتاب نمونه T، کمی به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است که این نشان می‌دهد طیف رنگی دو نمونه کمی با هم متفاوت است.



شکل ۳- طیف‌های بازتاب مربوط به رنگدانه T, S.

جدول ۱ پارامترهای مربوط به رنگ‌سنجی رنگدانه‌های ساخته شده می‌باشد. L^* نشان‌دهنده ی روشنایی رنگ و b^* نشان دهنده ی زردی رنگ و a^* نشان دهنده ی رنگ سبز که هرچه منفی‌تر باشد سبزی رنگ بیشتر است پارامترهای رنگی نمونه‌ها بیانگر سبز بودن که به ترتیب به میزان $a^* = -14/36$ برای نمونه S و $a^* = -10/26$ برای نمونه T می‌باشد که سبزی نمونه S نسبت به نمونه T بیشتر است. از طرفی مقدار b^* و L^* در نمونه T بیشتر از نمونه ی S است همانطور که در طیف بازتاب هم پیش‌بینی شده بود میزان رنگ زردی نمونه T و

در رابطه بالا λ طوج پرتو X تابیده شده از دستگاه پراش اشعه ایکس، K ضریب شکست بلور که برای ذرات کروی این مقدار تقریباً ۰/۹۴ است، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، و t اندازه بلورک می‌باشد. متوسط اندازه بلورک‌های رنگدانه‌های S و T به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر به دست آمد. اندازه‌ی اندازه بلورک محاسبه شده بر اساس رابطه دبای شرر با اندازه‌ی ذرات در تصاویر SEM، متفاوت است این نشان می‌دهد ذرات، چندبلوری و نانوساختار هستند.

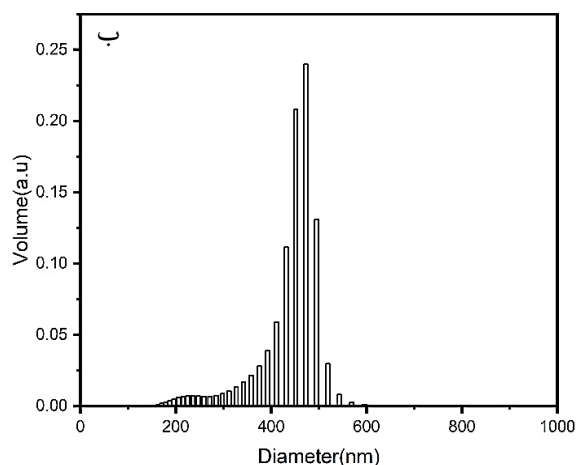
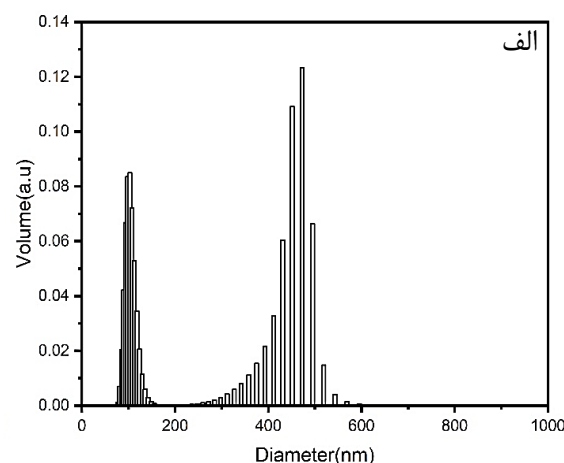


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس از پودرهای (الف) رنگدانه S، (ب) رنگدانه T



کوچک هستند و انرژی سطحی بالایی دارند و ذرات در همان مرحله پودر به صورت کلوخه بودند. بنابراین فرایند جوهر سازی و آسیاب کردن، نتوانسته بر جاذبه بین ذرات غلبه کند و در آزمون DLS، ذرات بزرگتر دیده می‌شوند.

جوهرهای ساخته شده به روش چاپ تخت و تحت شرایط تولید کارخانه با دمای بیشینه 1130°C با دوره دمایی به مدت ۴۵ دقیقه بر روی سرامیک پخت شدند. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سرامیک بدون رنگ، (ب) سطح سرامیک چاپ شده با استفاده از جوهر S و



شکل ۴- نمودار توزیع اندازه ذرات جوهر:

(الف) نمونه S، (ب) نمونه T

روشنایی آن بیشتر است. علت مشاهده‌ی طیف رنگی سبز- زرد در رنگدانه کروم اکسید- تیتانیوم دی‌اکسید، به دلیل ورود اندکی از یون‌های کروم به درون ساختار تیتانیوم دی‌اکسید در فرایند پخت است. با ورود اتم‌های ناخالصی در ساختار بلوری این مواد ترازهای انرژی جدیدی در نوار انرژی این مواد ایجاد می‌شود. در دمای بالا با تغییر فاز آناز تیتانیوم دی‌اکسید به فاز روتایل و با ورود کاتیون‌های کروم سه ظرفیتی به درون ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، به علت یکسان نبودن شعاع کاتیون‌های کروم و تیتانیوم دی‌اکسید در برخی جهات ساختار کشیدگی یا فشردگی داشته باشد، این تغییرات باعث تغییر رنگ می‌شود [۹].

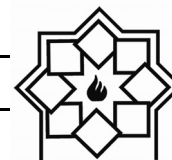
جدول ۱- پارمترهای رنگ‌سنجی مربوط به رنگدانه‌ها

T و S

نمونه	L*	a*	b*
S	۴۲/۳۱	-۱۴/۳۶	۱۷/۹۴
T	۵۸/۳۴	-۱۰/۲۸	۲۶/۱۹

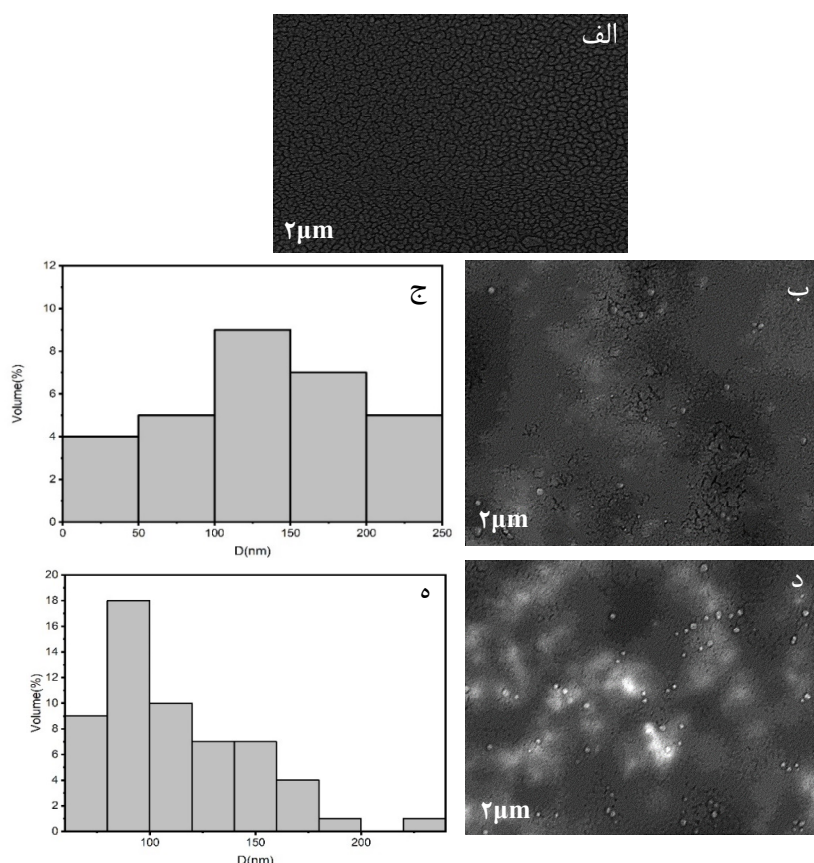
۳-۱- جوهر و چاپ بر روی سرامیک

نمودار توزیع ذرات از جوهر (سوسپانسیون) نمونه‌های T, S که توسط روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) اندازه‌گیری شده در شکل ۴ نشان داده شده است. جوهر S، به دلیل داشتن دو قله از اندازه ذرات، پلی دیسپرس است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه S ۲۷۱ نانومتر است. در فرایند ساخت جوهر، رنگدانه‌ها آسیاب شده اند. به همین دلیل اندازه ذرات در جوهر نسبت به پودر رنگدانه S کاهش یافته است. نمودار توزیع اندازه ذرات جوهر رنگدانه T مونو دیسپرس بودن را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات برای نمونه T، ۴۷۲ نانومتر است. افزایش اندازه ذرات جوهر به این دلیل است که ذرات رنگدانه قبل از فرایند ساخت جوهر



اندازه نانو جوهرهای S و T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از فرایند پخت را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات نمونه S و T به ترتیب ۱۳۱ و ۱۰۶ نانومتر است. به دلیل انتخاب مناسب ماده‌های افزودنی سیلیکا و تیتانیوم دی اکسید، ذرات رنگدانه جوهر به هنگام پخت در دمای بالا، با لعاب سرامیک برهمکنش مناسبی داشته باعث شده ذرات ریزتر و همگن‌تر شوند. بنابراین سطح نسبتاً یکنواختی را ایجاد کرده است که در نمونه S یکنواختی بیشتر است. بنابراین کاهش اندازه متوسط ذرات جوهر چاپ شده بر روی سطح سرامیک نسبت به اندازه ذرات در جوهر قبل از چاپ را باعث شده است.

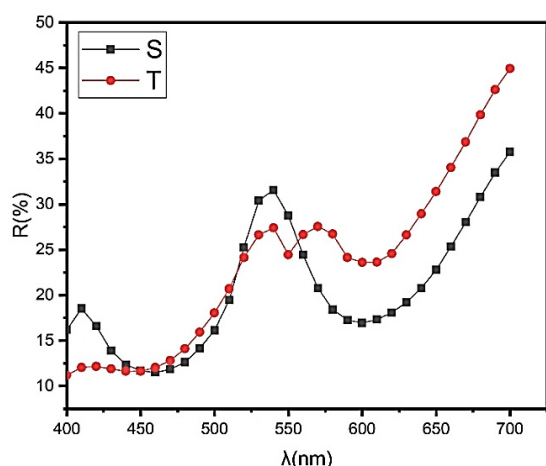
(د) سطح سرامیک چاپ شده با استفاده از جوهر T را نشان می‌دهد. به طور کلی سطح سرامیک خام، دارای شیارها و حفرات نانومتری است (شکل ۵ الف)). همانطور که در شکل ۵ (ب) و (د) قابل مشاهده است جوهر در داخل سطح سرامیک نفوذ کرده و سطح را کاملاً پوشش داده است. از طرفی به دلیل کوچکتر بودن اندازه ذرات جوهرها نسبت به شیارها و حفرات روی سطح سرامیک، باعث نفوذ جوهر در سطح لعاب سرامیک می‌شود. همچنین کلوخگی ناچیز ذرات بر روی سطح سرامیک و بهم‌چسبیدگی برخی دانه‌های رنگی برای هر دو نمونه S و T به دلیل پخت در دمای بالا است. شکل ۵ (ج، ی) نمودار توزیع



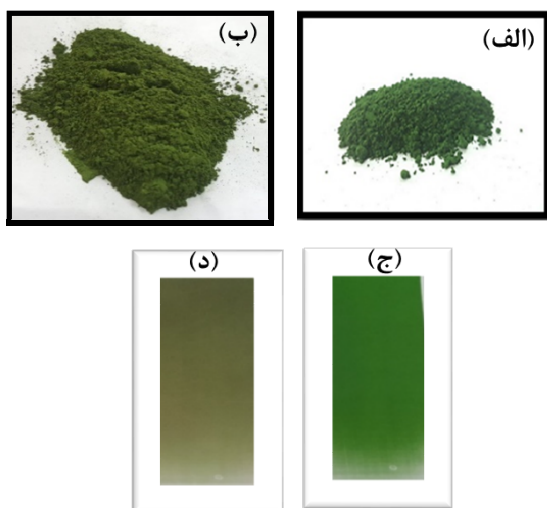
شکل ۵- تصاویر SEM سطح سرامیک (الف) بدون رنگ، (ب) چاپ شده با نمونه جوهر S بعد از پخت و (د) چاپ شده نمونه جوهر T بعد از پخت و نمودارهای توزیع اندازه ذرات نمونه‌های (ج) جوهر S، (ه) جوهر T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از فرایند پخت.



سرامیک نسبت به نمونه T بیشتر است. اما میزان زردی نمونه T بیشتر است. با مقایسه جدول ۱ و ۲ نتیجه می‌شود پس از چاپ جوهر بر روی سرامیک‌ها و پخت آنها، روشنایی سرامیک‌های چاپ شده نسبت به نمونه‌های رنگدانه‌ها بیشتر شده است.



شکل ۶- طیف‌های بازتاب مربوط به سرامیک‌های چاپ شده نمونه S, T.

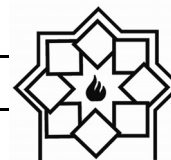


شکل ۷- تصاویر پودر (الف) رنگدانه S، (ب) رنگدانه T و نمونه‌های سرامیک‌های چاپ شده، (ج) نمونه S، (د) نمونه T.

شکل ۶ طیف بازتاب سرامیک‌های چاپ شده بعد از پخت از دو نمونه جوهر را نشان می‌دهد. قله‌ی طیف بازتاب نمونه S، در ناحیه ۴۵۰-۵۵۰ نانومتر قرار دارد که مربوط به رنگ سبز است. قله طیف بازتاب نمونه S بلندتر از نمونه T است که نشان‌دهنده روشن تر بودن رنگ نمونه S نسبت به نمونه T است. طیف بازتاب جوهر T چاپ شده بر روی سطح سرامیک بعد از پخت در محدوده ۵۰۰-۶۵۰ نانومتر شامل دو قله بازتاب است. یکی از قله‌ها در ناحیه‌ی طول موج‌های مرئی ۵۰۰-۵۵۰ نانومتر مربوط به رنگ سبز و قله دیگر در ناحیه‌ی طول موج‌های مرئی ۶۰۰-۵۵۰ نانومتر است که مربوط به رنگ زرد می‌باشد. بنابراین طیف رنگی سبز- زرد از سطح نمونه مشاهده می‌شود. ممکن است علت تغییر طیف رنگ از رنگ سبز به سبز- زرد در نمونه سرامیک چاپ شده به دلیل وجود نقص و تغییر ساختاری تیتانیوم دی‌اکسید در دماهای بالا باشد [۱۹].

در شکل ۷ تصاویر رنگدانه‌های (الف) نمونه S و (ب) نمونه T و در زیر هر شکل تصویر مربوطه از نمونه‌ها که بر روی سطح سرامیک‌ها چاپ و پخت شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه S رنگ سبز را نشان می‌دهد که بعد از چاپ بر روی سرامیک نیز کیفیت خود را حفظ کرده است. اما نمونه T، قبل از چاپ رنگ سبز تیره‌ای دارد و بعد از چاپ نیز رنگ سبز- زرد تیره‌ای بدست آمده است.

جدول ۲ پارامترهای رنگ‌سنجی سرامیک‌های چاپ شده با جوهرهای S و T بعد از فرایند پخت است. پارامتر رنگ سبز به ترتیب برای نمونه S $a^* = -12/64$ و برای نمونه T $a^* = -6/72$ است که سبزی نمونه S چاپ شده بر روی



سیاسگزاری

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت تشکر و قدردانی می‌نماییم. همچنین از بسیج علمی، پژوهشی و فناوری استان یزد برای همکاری در این زمینه سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [1] Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare, "Synthesis and characterization of two green nanopigments based on chromium oxide", Prog. Color Colorants Coat, Vol. 10, pp.141-148, 2017.
- [2] ع. بابایی دارانی، م. خواجه امینیان، س. اردشیری، ح. زارع، "ساخت و بررسی مشخصات ساختاری نانورنگدانه‌های سرامیکی Cr_2O_3 ، CoCr_2O_4 و $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۲ (۱۳۹۷)، ۲۸۱-۲۷۰.
- [3] S. T. Liang, H. L. Zhang, M. T. Luo, K. J. Luo, P. Li, H. B. Xu, Y. Zhang, "Colour performance investigation of a Cr_2O_3 green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH ", Ceram. Int, Vol. 40, pp.4367-4373, 2014.
- [4] H. L. Zhang, S. T. Liang, M. T. Luo, M. G. Ma, P. P. Fan, H. B. Xu, P. Li, Y. Zhang, "Preparation and color

جدول ۲- پارمترهای رنگ‌سنجی مربوط به سرامیک‌های چاپ شده T,S.

نمونه	L*	a*	b*
S	۵۴/۱۲	-۱۲/۶۴	۱۸/۵۹
T	۶۲/۱۳	-۶/۷۲	۲۵/۱۶

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دو رنگدانه کروم اکسید-سیلیکا و کروم اکسید-تیتانیوم دی‌اکسید به روش سرامیکی حالت جامد ساخته شد. سپس با حلال با روش آسیابکاری، جوهر مناسب از دو نمونه رنگدانه‌ی سبز تهیه و بر روی کاشی چاپ شد. باتوجه به آنالیز XRD از پودر رنگدانه، در هر دو نمونه فازهای بلوری به صورت مجزا تشکیل شده است. جابجایی کمی در الگوی پراش اشعه ایکس در ساختار کروم اکسید مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی ورود یون برای هر دو نمونه دارای ساختار دو فازی می‌باشد. میانگین اندازه ذرات برای ذرات کروم اکسید-سیلیکا ۲۹۰ نانومتر و در نمونه کروم اکسید-تیتانیوم دی‌اکسید ۱۴۳ نانومتر است. متوسط اندازه بلورک‌های S و T به ترتیب ۴۰ و ۳۴ نانومتر است. پارامترهای آزمون رنگ‌سنجی و طیف بازتاب نشان می‌دهد که رنگدانه‌ای که از ترکیب کروم نیترات به عنوان ماده اصلی و پیش‌ماده سیلیکا برای ساخت استفاده شده به رنگ سبزمایل دارد درحالی که رنگدانه‌ای که از ترکیب کروم نیترات به عنوان ماده اصلی و پیش‌ماده تیتانیوم دی‌اکسید برای ساخت استفاده شده تمایل بیشتری به رنگ سبزمایل به زرد (زیتونی) دارد. همچنین مشاهده می‌شود که حضور ذرات تیتانیوم دی‌اکسید باعث کاهش اندازه ذرات شده است و طیف رنگ نیز تغییراتی داشته است. از این دو پیش‌ماده می‌توان برای طیف‌های رنگی سبز استفاده کرد.



- خاکی بر عملکرد آنها، مطالعات در دنیای رنگ (۱۳۹۱)، ۲، ۹-۲۱.
- [10] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2011.
- [۱۱] در تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، رحیمی افسون، متین مهران، ۱۳۶۸، شرکت صنایع خاک چینی ایران.
- [12] F. T. G. Vieira, et al, "The influence of temperature on the color of TiO_2 : Cr pigments", Materials Research Bulletin, Vol. 44, 5, pp. 1086-1092, 2009.
- [۱۳] پ. اسداله پور یزدی، ه. کارگر، س. قنبر نژاد، "سنتر و شناسایی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (فاز آاناتاز) به روش سل / ژل"، کنفرانس ملی نانو ساختارها در علوم و مهندسی نانو، بهمن ماه ۱۳۹۵.
- [۱۴] نانورنگدانه‌ها، م. صلواتی نیاسری، اسبجانی، ۱۳۸۸، انتشارات علم و دانش.
- [15] D. Jasaitis, A. Beganskienė, J. Senvaitienė, A. Kareiva, R. Ramanauskas, R. Juškėnas, A. Selskis, "Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel CoCr_2O_4 ", Chemija, Vol. 22, pp. 125-130, 2011.
- [16] H.-S. Lee, B.-H. Lee, "Synthesis of Sphene (CaSnSiO_5)-Pink Pigments with CrCl_3 ", J. Korean Ceram, Vol. 46, pp. 405-412, 2011.
- performance control of Cr_2O_3 green pigment through thermal decomposition of chromium hydroxide precursor", Mater. Lett., Vol. 117, pp. 244-247, 2014.
- [5] S. Sangeetha, R. Basha, K. J. Sreeram, S. N. Sangilimuthu, B. U. Nair, "Functional pigments from chromium (III) oxide nanoparticles", Dyes Pigm., Vol. 94, pp. 548-552, 2012.
- [۶] ع. بابایی دارانی، م. خواجه امینیان، ر. دهقان بنادکی، "ساخت و بررسی خواص نوری نانورنگدانه‌های سرامیکی سبز بر پایه کروم اکسید به روش هیدروترمال"، بیست و دومین کنفرانس ایتیک و فوتونیک ایران.
- [7] A. K. Shanker, B. Venkateswarlu, "Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action. Earth Systems Environ", Sci, pp. 650-659, 2011.
- [8] S. Ishida, et al, "Spectroscopic study of the chemical state and coloration of chromium in rutile", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, 11, pp. 3351-3355, 1990.
- [۹] ا. درمیانی، غ.ر. راشد، د. زارعی، ا. دانایی، پوشش‌های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومیت و اثر نمک‌های عناصر کمیاب



- [17] C. Zanelli, G. L. Güngör, A. Kara, M. Bloisi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, "Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp.6507–6517, 2015.
- [18] G. L. Güngör, et al, "Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp.6498–6506, 2015.
- [19] Q. Wu, F. Huang, M. Zhao, J. Xu, J. Zhou, Y. Wang, "Ultra-small yellow defective TiO_2 nanoparticles for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production", *Nano Energy*, Vol. 24, pp. 63-71, 2016

اثر نوع سوخت مورد استفاده بر سنتز نانوذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به روش احتراق محلولی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

یاسمن شیرازی مقدم، سمیه اعلم الهدی*، سیدمرتضی مسعود پناه

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش نانوذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ که به عنوان ماده مورد استفاده در کاتد باتری‌های لیتیومی شناخته می‌شوند، به روش سنتز احتراق محلولی برای نخستین بار توسط سوخت CTAB و همچنین مخلوط سوخت‌های "گلايسين و CTAB" و "سیتريک اسيد و CTAB" در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده برابر ۰/۵، سنتز شدند و تاثیر نوع سوخت مورد استفاده بر خواص ریزساختاری و خواص الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده بررسی شد. نتایج حاصل از آزمون آنالیز گرمایی بیانگر افزایش شدت احتراق ژل مورد نظر در حضور سوخت‌های گلايسين و سیتريک اسيد بوده است. همچنین نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده به وسیله مخلوط سوخت‌های "سیتريک اسيد و CTAB"، و "گلايسين و CTAB"، تشکیل فاز $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ بدون حضور ناخالصی‌ها را تایید می‌کنند و نمایانگر بهبود بلورینگی پودرها در مقایسه با پودرهای سنتز شده به وسیله CTAB است. نتایج حاصل از تست BET نشان می‌دهد که به دلیل آزادسازی گازها در حین فرآیند احتراق ذرات سنتز شده با مخلوط سوخت گلايسين و CTAB دارای بیشترین مساحت سطح ویژه برابر $400 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند همچنین مساحت سطح ویژه پودرهای سنتز شده با مخلوط سوخت‌های CTAB و سیتريک اسيد برابر $269 \text{ m}^2/\text{g}$ است که بیشتر از پودرهای تولید شده با سوخت CTAB به تنهایی است به طور کلی استفاده از مخلوط سوخت‌ها باعث افزایش سطح ویژه می‌شود. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمایانگر ذراتی ریزدانه با مورفولوژی کروی هستند و با استفاده از مخلوط سوخت‌ها اندازه ذرات از ۱۵ به ۱۰ و ۱۱ نانومتر کاهش پیدا می‌کند. در نهایت با بررسی خواص الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل مشاهده شد که باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده به وسیله مخلوط سوخت‌های سیتريک اسيد و CTAB، دارای بیشترین ظرفیت دشارژ برابر 125 mAh/g بودند چرا که دارای مساحت سطح ویژه بزرگ و پارامتر شبکه کوچکی برابر $1/1671 \text{ \AA}$ هستند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ خرداد ۱۳۹۸
پذیرش: ۱۴ تیر ۱۳۹۹

کلید واژه:

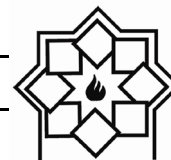
باتری لیتیوم-یون؛ ماده کاتدی؛
سنتز احتراق محلولی؛ ترکیب
 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ؛ خواص
الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

برطرف کردن نیازش به انرژی بوده است. به‌طور کلی

سوخت‌های فسیلی، منبع اصلی تأمین تقاضای جهانیان

همواره بشر به دنبال یافتن منابع جدید و قدرتمند، برای



برای انرژی محسوب می‌شوند اما به دلیل آن که استفاده از این نوع سوخت‌ها سبب افزایش غلظت گاز گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن (CO_2) در اتمسفر می‌گردد، مشکلات زیست‌محیطی بسیاری، از جمله مسئله مهم گرمایش جهانی، متوجه اکوسیستم شده است. از همین رو امروزه تلاش‌هایی در راستای کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی و استفاده از سایر منابع تولید انرژی که مضرات استفاده از آن‌ها کمتر از سوخت‌های فسیلی باشد، در حال انجام است. انرژی الکتریکی یکی از انواع انرژی است که همواره با پیشرفت جوامع نیاز بشر به آن بیشتر شده است این در حالی است که سوخت‌های فسیلی به‌عنوان منبع اصلی تأمین انرژی تا چندین دهه آینده رو به اتمام هستند؛ بنابراین استفاده از منابع تأمین انرژی تجدید پذیر و ذخیره سازی این نوع انرژی‌ها ضروری است. یکی از راه‌های ذخیره‌سازی انرژی استفاده از دستگاه‌های الکتروشیمیایی نظیر باتری است.

باتری‌های لیتیم یون یکی از انواع باتری‌های ثانویه هستند. مواد اصلی مورد استفاده در باتری‌های لیتیم یون، الکترولیت و الکترودهای آن شامل آند و کاتد هستند. در حقیقت مواد کاتدی نقش اصلی را در تعیین عملکرد این نوع باتری‌ها ایفا می‌کنند. تا کنون ترکیبات متعددی جهت استفاده در کاتد معرفی شده‌اند. بنابراین معرفی ترکیبی با بهترین خواص الکتروشیمیایی، نظیر ظرفیت بالا، پایداری ظرفیت قابل قبول، دانسیته انرژی بالا و عوامل دیگری چون سهولت سنتز، صرفه اقتصادی، دوستی با محیط‌زیست و غیره انتخاب نهایی ترکیب کاتدی را با چالش روبرو می‌کند. ترکیب $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ به عنوان ماده کاتدی معرفی

شده است که به دلیل نوع ساختار اسپینلی و حضور نیکل و منگنز استفاده از آن از نظر بهبود خواص الکتروشیمیایی در برابر مواد کاتدی مورد استفاده در صنعت امروز، همچون پایداری ظرفیت و صرفه اقتصادی و دوستی با محیط‌زیست قابل توجیه است [۱]؛ این ترکیب را می‌توان از طریق دودسته روش کلی سنتز شیمیایی تر و سنتز حالت جامد تولید کرد [۲-۵]. یکی از روش‌های تولید مواد با درجه خلوص بالا مخصوصاً در مقیاس نانو، روش احتراق محلولی است. به طور کلی روش‌های احتراقی بر یک اصل استوار هستند و آن واکنش خودبه‌خودی است که بعد از گرفتن گرمای اولیه آغاز می‌شود. گرمای مورد نیاز جهت انجام فرآیند احتراق توسط سوخت تأمین می‌شود که نقش کلیدی در تعیین ریز ساختار ماده دارد [۶]. استفاده از روش سنتز احتراق محلولی علاوه بر سهولت، موجب صرفه‌جویی در هزینه‌های تمام‌شده تولید یک باتری نیز می‌شود، چرا که عموماً نیترات‌های استفاده‌شده به عنوان پیش ماده مورد نیاز در این روش، ارزان قیمت هستند.

تاکنون از سوخت‌های متعددی همچون اوره، پلی وینیل الکل، آکریلیک اسید، گلاسین، مخلوط گلاسین و سیتریک اسید، مخلوط اوره و سیتریک اسید و CTAB^۱، برای سنتز احتراقی اسپینل‌های مواد کاتدی استفاده شده است [۷-۱۴]. CTAB، به‌عنوان یک ماده فعال کاتیونی جهت استفاده در سنتز مواد معدنی با اندازه و شکل کنترل شده به کار می‌رود [۱۵، ۱۶]. همچنین از CTAB در سنتز احتراق محلولی ترکیبات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، NiFe_2O_4 ، Co_3O_4 ، CuO و BiVO_4 استفاده شده است [۱۵-۱۹]. مولکول‌های CTAB با جذب شدن بر روی سطح ذره و پایین آوردن انرژی

^۱ Cetyltrimethylammonium Bromide

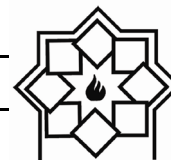


سطحی، نقش کلیدی را در تعیین شکل و اندازه ذره بازی می‌کنند [۱۹، ۲۰]. سوخت‌های فعال تر نظیر گلاسیسین به دلیل شدت احتراق بیشتر سبب تولید پودرهایی با خواص میکرو ساختاری ضعیف تر از جمله آگلومراسیون ذرات، کاهش مساحت سطح ویژه، افزایش اندازه ذرات و ... می‌شوند. اما سوخت CTAB به علت داشتن زنجیره مولکولی بلند و سرعت تجزیه آهسته تر سبب کنترل شدت واکنش می‌شود. تاکنون از سوخت CTAB برای سنتز احتراقی نانو ذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ استفاده نشده است. در این پژوهش نانو ذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به روش سنتز احتراقی با نیترات‌های فلزی به عنوان اکسیدکننده و به کمک سوخت CTAB و همچنین برای اولین بار با استفاده از ترکیب سوخت‌های فعال‌تری همچون گلاسیسین با CTAB و ترکیب سیتریک اسید با CTAB به منظور افزایش شدت احتراق و کاهش هزینه‌های تولید پودر، در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ سنتز شدند و خواص ساختاری، میکرو ساختاری و الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده نظیر ظرفیت، چرخه پذیری، پایداری ظرفیت و امپدانس آن به منظور معرفی بهترین ترکیب سوختی، بررسی شدند.

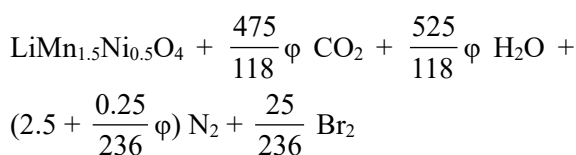
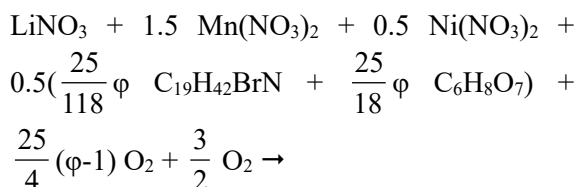
۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه نیتراتی شامل LiNO_3 ، $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، به عنوان پیش سازه و سوخت‌های CTAB، ترکیب گلاسیسین و CTAB، ترکیب سیتریک اسید و CTAB به نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ برای سنتز احتراق محلولی ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ استفاده شدند.

ترکیبات ذکر شده در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل شده و محلول حاصل بر روی هیتر قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل شود، آب درون محلول تبخیر گردد و در نهایت محلولی ژل مانند تشکیل گردد. سپس ژل حاصل درون ماهی تابه‌ای که بر روی حرارت مستقیم قرار داشت و تا دمای اندازه گیری شده برابر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت بود، ریخته شد و در نتیجه آن عملیات احتراق انجام گردید. پس از به اتمام رسیدن عملیات احتراق پودرهای حاصل وزن شده و توسط هاون دستی به ذرات پودری ریز تبدیل و در نهایت جمع آوری شدند. به منظور آگاهی از میزان تشکیل ترکیب موردنظر و بررسی وجود فازهای ناخالصی احتمالی از آزمون پراش پرتوایکس با دستگاه پراش پرتوایکس ((DRON-8) Bourevestnik با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ و طول موجی برابر $1.54 \text{ \AA}$ ، مجهز به مونوکروماتور گرافیتی، ساخت کشور روسیه) بین ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. این تکنیک بر اساس قانون براگ عمل می‌کند بدین صورت که مواد توسط اشعه ایکس در زوایای مختلف بمباران شده و در نهایت شدت پرتو تفرق یافته از نمونه هدف اندازه‌گیری می‌شود. اندازه بلورک توسط رابطه شرر (رابطه ۱) با استفاده از پهنای پیک پراشی (۱۱۱) محاسبه شد. به علاوه، الگوهای پراش پرتو ایکس تحت آنالیز رایتولد با استفاده از برنامه MAUD برای تعیین پارامتر شبکه ای قرار گرفتند. پس از آنکه پودرهای حاصل از هر عملیات تحت آزمون پراش پرتوایکس قرار گرفتند و نتایج موجود بررسی شدند، نمونه‌های حاصل به منظور حذف مواد فرار موجود در پودر و سوختن کربن اضافه به مدت سه ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هوا درون کوره مافلی قرار گرفتند و کلسینه شدند و مجدداً تحت آزمون پراش ایکس قرار گرفتند.



- واکنش سری آزمایش سوم با استفاده از مخلوط سیتریک اسید و CTAB:



به منظور بررسی خواص گرمایی و تعیین دمای تجزیه و واکنش احتراقی و تعیین درصد کاهش حجم نمونه در هر فرآیند، ژل حاصل از ترکیب مواد اولیه، به مدت دوازده ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در خشک کن، خشک شده و در نهایت ژل خشک شده حاصل تحت آنالیزهای DTA/TGA با دستگاه STA Bähr 503 قرار گرفتند و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه از دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر هوا حرارت دیدند و سپس نتایج حاصل بررسی شدند.

پودرهای حاصل از احتراق به وسیله ترکیب های متفاوت سوختی در هر دو مرحله قبل از کلسینه شدن و بعد از آن، به منظور بررسی مورفولوژی، تحت آنالیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM-Tescan-Model Mira 2LMU و دستگاه EDS (مدل SAMAX) قرار گرفتند و از تصاویر حاصل اندازه ذره به وسیله نرم افزار Image J در هر مرحله اندازه گیری شد.

یکی از پارامترهای بسیار مؤثر در تعیین خواص کاتد باتری سطح ویژه است که به همین منظور پودرهای کلسینه شده حاصل از مرحله قبل تحت آنالیز BET به وسیله دستگاه

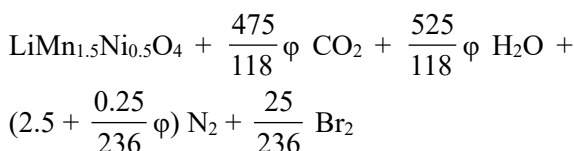
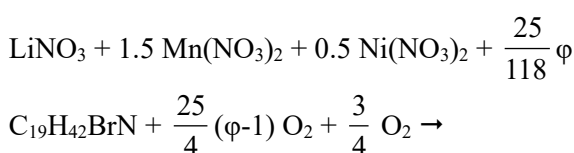
همچنین در هر مرحله از بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس، اندازه بلورک و پارامتر شبکه نیز اندازه گیری شدند.

$$D = \frac{K\pi}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

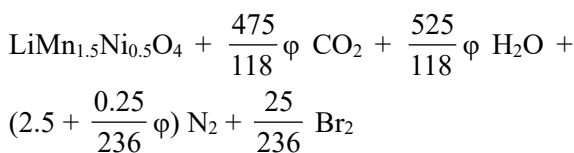
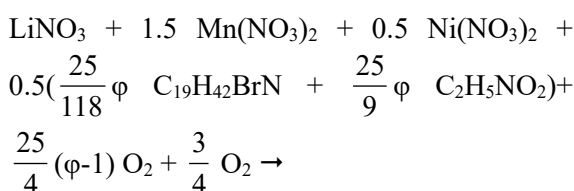
(که در آن D اندازه بلورک، K فاکتور شکل، λ پهنای پیک در نصف ارتفاع، θ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش است.)

در زیر واکنش های صورت گرفته در هر مرحله از احتراق با انواع سوخت های گلاسیسین، CTAB، مخلوط گلاسیسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB، با محاسبه عدد اکسایش و کاهش هر کدام از ترکیبات شرکت کننده در واکنش نوشته شده اند.

- واکنش سری آزمایش اول با استفاده از CTAB:



- واکنش سری آزمایش دوم با استفاده از مخلوط گلاسیسین و CTAB:





PHSCHINA-PHS1020 قرار گرفتند و نتایج آن بررسی و ثبت شدند. به منظور تعیین مساحت سطح ویژه از تکنیک جذب-واجذب توسط گاز نیتروژن استفاده شد. برای آماده سازی پیش از انجام آزمون نمونه های مورد نظر به مدت ۵ ساعت در دمای 25°C گاز زدایی شدند.

برای تولید قرص های کاتدی دوغابی از پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده و کلسینه شده (۷۰ درصد)، کربن سیاه (۱۰ درصد) و چسب پلیمری پلی وینیلیدل فلوراید (PVDF) (۲۰ درصد)، حل شده در حلال ان-متیل دو-پیرولیدون (NMP) مورد استفاده قرار گرفت. سپس دوغاب حاصل در دستگاه پوشش Gelon Dr blade Coater TOB-VFC-150، بر روی صفحه ای از فویل آلومینیومی ریخته شده و بعد از انجام عملیات پوشش دهی تحت خلأ، ورق آلومینیومی درون کوره مافلی به مدت سه ساعت در دمای 90°C درجه سانتی گراد قرار گرفت تا خشک شده و پوشش نسبتاً یکدستی حاصل شود. پس از آن پوشش تحت نیروی برابر 2000 ksi قرار گرفته و به وسیله دستگاه پرس Gelon 100pcs Cr 2032 CASE، پرس شد. سپس به وسیله دستگاه پانچ Gelone Punching Machine GN-T-0 قرص هایی به قطر ۱۰ میلی متر حاصل شد که در واقع کاتد باتری سکه ای را تشکیل می دهند.

به منظور سرهم کردن باتری سکه ای از دستگاه تحت خلأ گلاو باکس TOB-XY120-RGB XIAMEN، استفاده شد. قرص های کاتدی تولید شده درون قطب مثبت باتری قرار گرفته و محلول یک مولار LiPF_6 در اتیلن کربنات و دی متیل کربنات به نسبت یک به یک به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت. از لایه ی پلیمری پلی پروپیلن

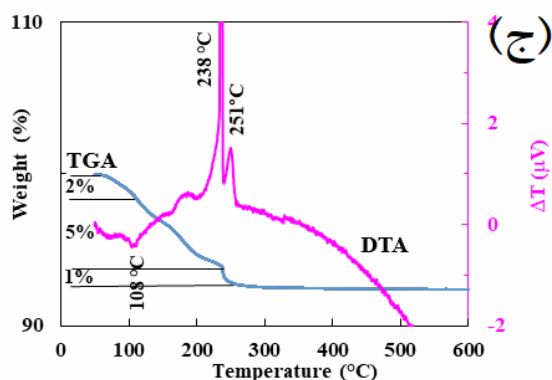
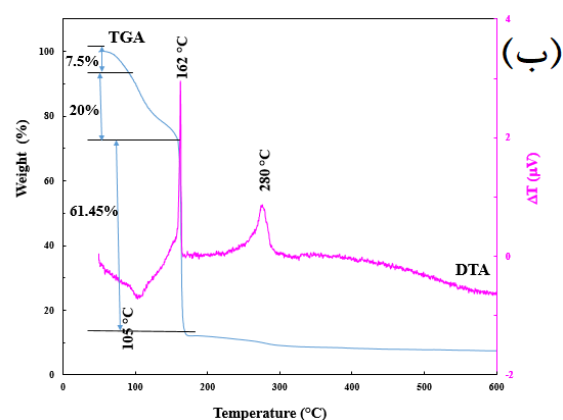
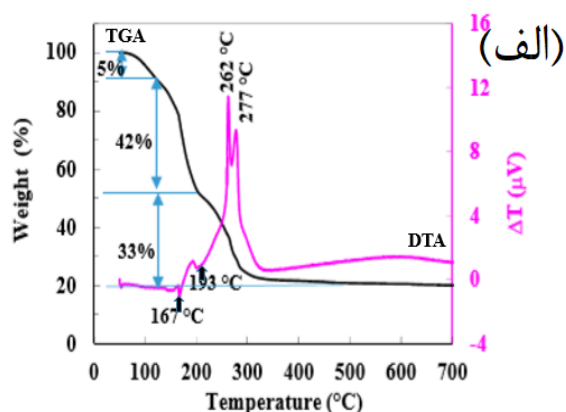
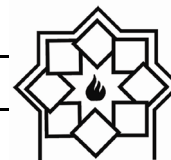
به منظور جلوگیری از اتصال کاتد و آند با یکدیگر و از قرصی به قطر ۱۲ میلی متر از فلز لیتیم به عنوان آند استفاده شد. باتری تحت آزمون سنجش ظرفیت به وسیله دستگاه تست باتری قرار گرفت و در نسبت های ظرفیتی متفاوت ظرفیت آن اندازه گیری شد و با توجه به این که باتری های ساخته شده با کاتدهایی از جنس پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت های متفاوت هستند ظرفیت های متفاوت حاصل با یکدیگر مقایسه شدند.

چرخه پذیری باتری به وسیله دستگاه Neware SV 10 mA مورد بررسی قرار داده شد. باتری در نرخ های C مختلف ($1\text{C}=170 \text{ mA/g}$) تحت شارژ و دشارژ قرار گرفت. تست مقاومت به وسیله دستگاه Origamaster PGE-18 بازه ی فرکانس ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با ولتاژ مدار باز تا ۵ ولت، انجام شد تا نمودار نایکوئیست Z حاصل شود؛ و از طریق آن مقاومت اجزای مختلف محاسبه شود و مقاومت حاصل از نسبت های سوختی متفاوت با یکدیگر مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتیجه آزمون گرمایی (DTA/TGA)

نتیجه آنالیز گرمایی انجام شده بر روی ژل خشک شده به همراه سوخت CTAB با نسبت سوختی برابر $\phi=0.5$ در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. تبخیر آب جذب شده فیزیکی و واکنش آب زدایی ژل منجر به کاهش وزن آهسته در حدود ۵ درصد در دمای 100°C درجه سانتی گراد شده است. پیک گرمایی در 167°C درجه سانتی گراد را می توان به ذوب CTAB

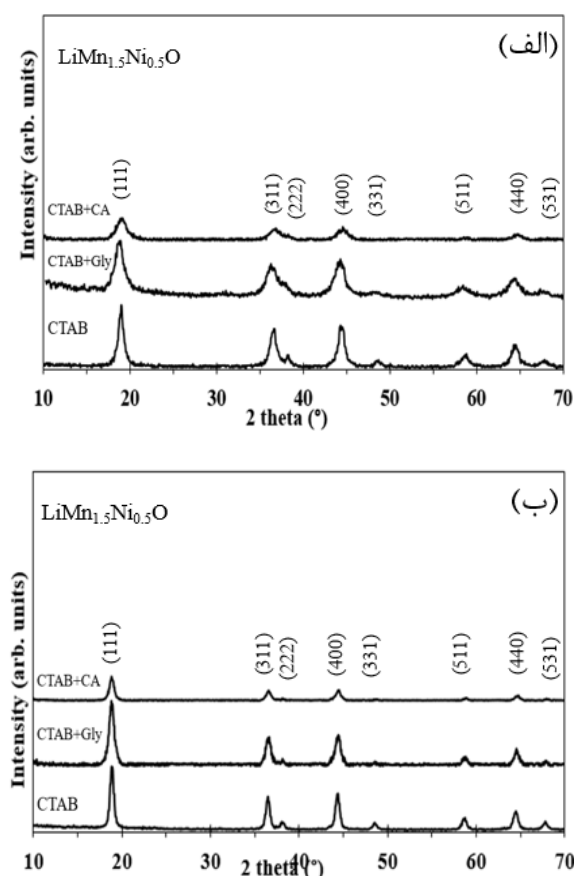


شکل ۱- نمودارهای آنالیز گرمایی (DTA/TGA) ژل خشک شده محلول شامل: (الف) سوخت CTAB، (ب) مخلوط سوخت های گلیسین و CTAB و (ج) مخلوط سوخت های سیتریک اسید و CTAB با نسبت سوختی ۰/۵ در اتمسفر هوا.

مرتبط دانست [۲۲]. پیک گرماگیر موجود در دمای ۱۹۳ درجه سانتی گراد را می توان به تجزیه CTAB مرتبط دانست که منجر به ۴۲ درصد کاهش وزن در نمونه شده است. کاهش ۳۳ درصدی وزن نمونه با پیک های موجود در دماهای ۲۶۲ و ۲۷۷ درجه سانتی گراد را نیز می توان در نتیجه تجزیه نیترات ها و CTAB (گرماگیر) و واکنش احتراقی گازهای مشتعل شونده همچون CO ، NH_3 ، NO_x و... (گرمازا) که در واقع گرمای مورد نیاز برای تشکیل ساختار اسپینل را تأمین می کنند، دانست [۱۹]. وجود پیک های گرمازا در این دو دما نمایانگر غلبه واکنش های گرمازا به واکنش های گرماگیر است. تجزیه آهسته و گرماگیر CTAB سبب کاهش شدت واکنش احتراق و در نتیجه جلوگیری از احتراق شدید و جامع می شود چراکه زنجیره ای پلیمری آن نرخ احتراق را کاهش دهد. همچنین هیچ گونه کاهش جرمی در دماهای بالای ۳۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده نمی شود که این امر بیانگر تجزیه حرارتی کامل ژل ذکر شده است. در حالت استفاده از مخلوط سوخت های و CTAB گلیسین مشاهده می شود که حضور گلیسین در کنار CTAB موجب کاهش دمای احتراق ژل و کاهش وزن شدیدتر در مقایسه با استفاده از CTAB به تنهایی می شود. در واقع احتراق پذیری بیشتر گلیسین می تواند به دلیل دمای تجزیه پایین تر آن باشد [۲۳]. نمودار آنالیز گرمایی آن نیز در شکل ۱ (ب) آورده شده است. در حالت بعد حضور سیتریک اسید در کنار CTAB موجب کاهش دمای احتراق ژل در مقایسه با استفاده از CTAB به تنهایی می شود. در واقع احتراق پذیری بیشتر سیتریک اسید نیز می تواند به دلیل دمای تجزیه پایین تر آن باشد. نمودار آنالیز گرمایی مربوط به این حالت نیز در شکل ۱ (ج) آورده شده است.

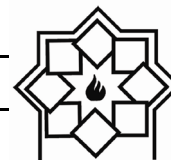


سوخت شدت احتراق را افزایش می‌دهد و در نتیجه سرد شدن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. همچنین با مقایسه شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که حضور سوخت‌های گلیسین و سیتریک اسید در کنار CTAB بدلیل افزایش دادن شدت احتراق باعث کاهش زمان لازم جهت بلورینگی مناسب فاز نهایی می‌شود.



شکل ۲- الگوهای آزمون پراش پرتو ایکس پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوخت‌های CTAB، "گلیسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB"، (الف) بعد از احتراق و (ب) پس از کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

در شکل ۲ (الف) نتایج مربوط به پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده به کمک سوخت‌های CTAB، مخلوط گلیسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل قابل ملاحظه است، پس از واکنش احتراق، پودرهای تک فاز تشکیل شده‌اند که پراش‌های حاصل از صفحات (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۵۱۱) و (۵۳۱)، مربوط به گروه فضایی $\text{Fd}3\text{m}$ هستند [۲۴]. قابل توجه است که اثری از پیک ناخالصی فاز $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ در پودرهای حاصل از احتراق محلول مشاهده نمی‌شود. گستردگی پهنای پیک را می‌توان به ذرات و بلورک بسیار کوچک مرتبط دانست. با این حال به منظور دستیابی به ساختاری با بلورینگی بهتر و در نتیجه بهبود خواص الکتروشیمیایی همچون ظرفیت دشارژ، نرخ پایداری و غیره نیاز است تا پودرهای حاصل از احتراق کلسینه شوند؛ بنابراین پودرهای موردنظر به مدت سه ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند. در نتیجه کلسینه کردن پودرها تغییراتی در الگوهای پراش پرتو ایکس مشاهده شد از جمله بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورک‌های نمونه که این موارد از افزایش شدت پیک‌ها و باریک‌تر شدن آن‌ها قابل استنتاج است که در شکل ۲ (ب) مشاهده می‌شود. جدول ۱ ثابت شبکه و اندازه بلورک را برای پودرهای کلسینه شده با استفاده از ترکیب سوختی متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در حالت استفاده از مخلوط سوخت-های گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، اندازه بلورک و پارامتر شبکه کاهش یافته است که درواقع می‌تواند به علت حضور سیتریک اسید و گلیسین باشد چراکه هر دو



محصولات گازی در طول واکنش احتراق سبب ایجاد تخلخل میان نانو ذرات حاصل می‌شود که این امر سبب نفوذ راحت‌تر مایع الکترولیت در میان ذرات می‌شود.

شکل ۴ ایزو ترم‌های جذب و واجذب نیتروژن پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده را پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همچنین مساحت سطح ویژه پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. آگلومراسیون (همجوشی) شکنده ذرات، ایزوترم حاصل از نوع چهارم با حلقه پسماند H_3 است که نشان‌دهنده ساختار آگلومراسیون شکنده به شکل صفحه‌ای و با تخلخل‌های درزی یا شکافی است [۲۲]. نمودار توزیع اندازه تخلخل برای پودر تولید شده با سوخت CTAB، نشان می‌دهد که تمام پودرهای سنتز شده حاوی میکرو تخلخل هستند (بین ۲-۱ نانومتر). مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر حاصل در شرایط استفاده از گلیسین و سیتریک اسید به همراه CTAB بیانگر غلبه عامل حجم گازهای آزاده شده در متلاشی کردن ذرات و ایجاد تخلخل در تعیین مساحت سطح ویژه بوده است که درواقع می‌تواند در نتیجه حضور گلیسین و سیتریک اسید و افزایش شدت واکنش‌های احتراقی باشد.

شکل ۵ منحنی‌های دشارژ اولیه برای سلول‌های سکه‌ای با کاتد تشکیل شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. ظرفیت دشارژ اولیه در نرخ شارژ-دشارژ ۰/۱ C برای پودر های تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۱۲۸، ۸۸ و ۱۵۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم (mAhg^{-1}) است. منحنی‌های دشارژ دو پلات مجزا در ولتاژهای حدود

جدول ۱- پارامتر شبکه، اندازه بلورک و مساحت سطح ویژه پودرهای سنتز شده $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت‌های CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

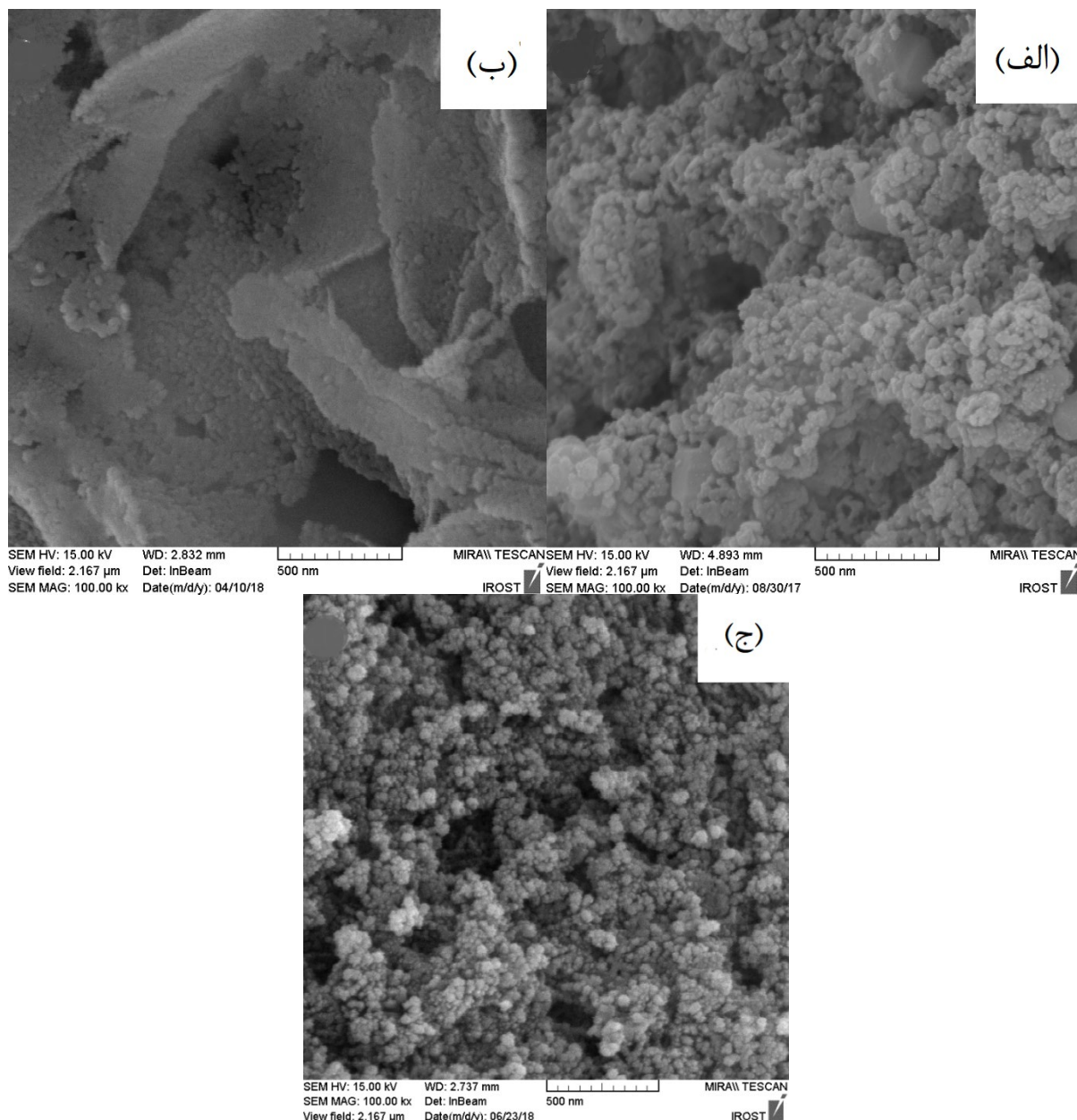
ترکیب سوخت	پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک (nm)	مساحت سطح ویژه (m^2/g)
CTAB	۸/۱۷۸۷	۲۳	۲۱۱
CTAB+Gly	۸/۱۷۸۶	۱۲/۷	۴۰۰
CTAB+CA	۸/۱۶۷۱	۱۴/۶	۲۶۸

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ذرات سنتز شده $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ توسط سوخت CTAB، مخلوط گلیسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB را بعد از کلسینه شدن نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که اندازه ذره پودرهای سنتز شده در حالت استفاده از CTAB برابر ۱۵ نانومتر، در حالت استفاده از گلیسین و CTAB برابر ۱۰ نانومتر و در حالت استفاده از سیتریک اسید و CTAB برابر ۱۱ نانومتر است. اندازه ذرات پودرهای حاصل در حالت‌های استفاده از سوخت‌های گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB نسبتاً کوچک‌تر و کلوخه شدن آن‌ها بیشتر است که می‌تواند به دلیل خروج حجم بیشتر گازهای حاصل از احتراق ناشی از واکنش شدیدتر در اثر حضور گلیسین و سیتریک اسید و متلاشی کردن ذرات به هم چسبیده در طول واکنش باشد. ذرات حاصل دارای مورفولوژی شبه کره هستند. باوجود دمای احتراق بالا، پودرهای حاصل از احتراق، به دلیل زمان کوتاه احتراق و آزادسازی حجم زیادی از گاز نانو ذراتی با توزیع اندازه باریک هستند. نانو ذرات به‌منظور ایجاد مسیرهای کوتاه برای نفوذ لیتیم مهم هستند [۲۵]. همچنین آزادسازی

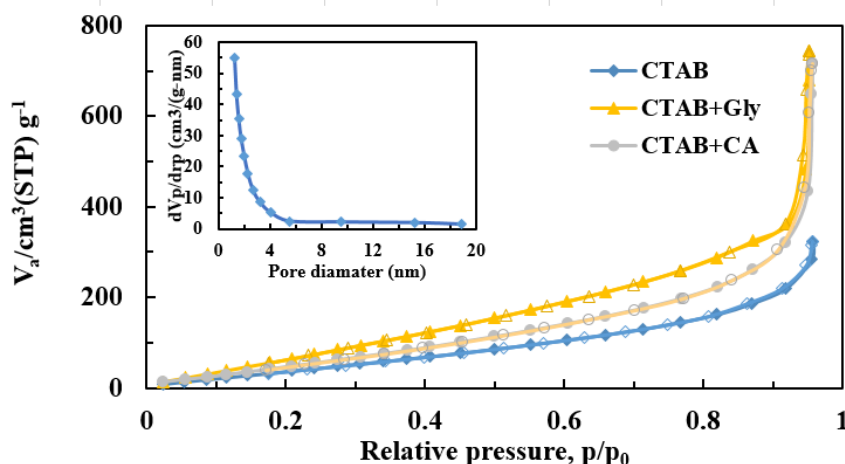


ولت به مقدار کاتیون‌های Mn^{3+} در ساختار اسپینل بستگی دارد که درواقع یک عامل نامطلوب در بی‌نظمی ساختاری محسوب می‌شود [۲۶].

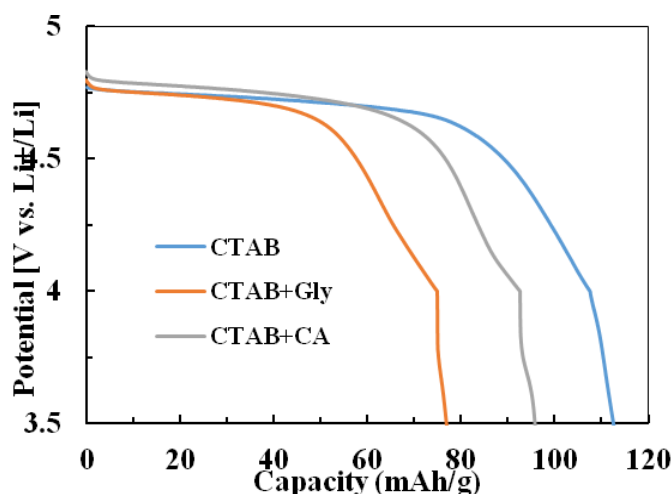
$4/0$ و $4/7$ دارند که درواقع این پلات‌ها به ترتیب به دلیل واکنش‌های اکسایش و کاهش Ni^{4+}/Ni^{2+} و Mn^{4+}/Mn^{3+} است. طول پلات موجود در محدوده $4/0$



شکل ۳- مقایسه تصویرهای SEM و اندازه ذرات برای پودرهای سنتز شده $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ با (الف) سوخت CTAB، (ب) مخلوط سوخت‌های گلیسین و CTAB و (ج) مخلوط سوخت‌های سیتریک اسید و CTAB، کلسینه شده در دمای $600^\circ C$ در سانی‌گراد در نسبت سوختی $0/5$ ($\phi=0/5$).



شکل ۴- ایزوترم (هم‌دم) جذب (علامت توپر) - واجذبی (علامت توخالی) نیتروژن برای پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوخت‌های CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد. (توزیع اندازه تخلخل برای پودرهای تولید شده با سوخت‌های گلیسین و CTAB نشان داده شده است).



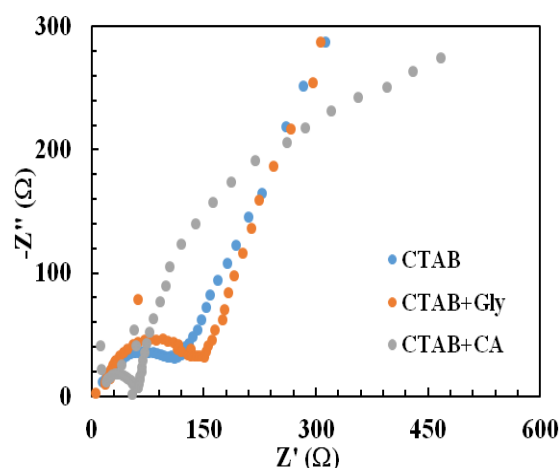
شکل ۵- منحنی‌های دشارژ اولیه برای باتری‌های سکه‌ای تولیدشده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوخت‌های CTAB، "گلیسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB"، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۱ C.

نفوذ دچار مشکل می‌شود [۲۷]. ظرفیت چرخه پذیری و بازده پایداری در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۱ C در پودرهای تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۹۸/۸٪، ۹۸٪ و ۹۵٪ است. همچنین مشاهده می‌شود که ظرفیت باتری

شکل ۶ نشان‌دهنده عملکرد چرخه‌ای باتری سکه‌ای با کاتد شامل ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در نرخ‌های شارژ و دشارژ متفاوت است. افزایش نرخ شارژ و دشارژ معمولاً سبب ایجاد ظرفیت برگشت‌ناپذیر پایین‌تری می‌شود، چراکه ورود و خروج کاتیون‌های Li^+ به دلیل مشکلات

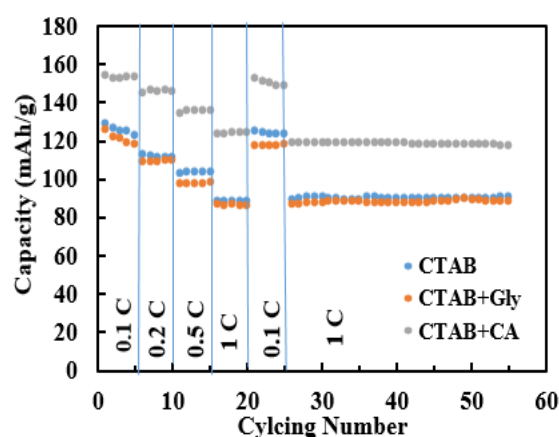


(W)[۲۹]. مقاومت سطح مشترک جامد و الکترولیت به درجه بلورینگی، پارامتر شبکه و اندازه ذره بستگی دارد [۳۰]. مقاومت کمتر باتری حاوی پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده به وسیله ترکیب سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۵/۰ درواقع به دلیل پارامتر شبکه کوچک تر و پایداری ساختاری بیشتر الکتروود و حضور کمتر Mn^{3+} در ساختار است چراکه انحلال Mn^{3+} در الکترولیت و تشکیل یون Mn^{2+} یکی از دلایل افزایش مقاومت باتری است. همچنین تجزیه الکترولیت در اثر عبور جریان الکتریکی از آن نیز از دیگر عوامل افزایش مقاومت داخلی باتری است. پایداری سطح مشترک میان کاتد و الکترولیت همواره مسئله تعیین کننده در انتخاب ماده مورد استفاده در کاتد بوده است این پایداری می تواند از مورفولوژی سطح کاتد نیز تأثیر بپذیرد بنابراین مورفولوژی نهایی پودرهای حاصل در تعیین مقاومت داخلی مؤثر است [۳۱].



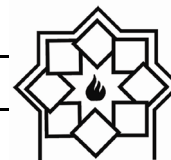
شکل ۷- نمودار نایکوئیست Z برای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت های CTAB، "گلايسين و CTAB" و "سیتريک اسید و CTAB"، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد. بعد از ۳۰ چرخه در نرخ ۱ C.

بعد از ۳۰ سیکل با نرخ ۱ C به ترتیب پودر های تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلايسين و CTAB و سیتريک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۹۱، ۹۰ و ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم است. مشاهده می شود که افزودن سیتريک اسید با بالا بردن سطح ویژه پودرهای حاصل سبب بالا رفتن ظرفیت و بهبود چرخه پذیری شده است. شکل ۷ طیف مقاومت الکتروشیمیایی باتری های حاصل از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ بعد از ۳۰ چرخه شارژ و دشارژ در نرخ ۱ C را نشان می دهد. مقاومت محلول (R_s) و مقاومت سطح مشترک جامد-محلول (R_{SEI}) و مقاومت انتقال شارژ (R_{ct}) را می توان به ترتیب از محل تقاطع نمودار با محور افقی و قطر شبه منحنی ایجاد شده محاسبه کرد [۲۸]. نفوذ لیتیم درون ذرات در حالت جامد منجر به ایجاد قسمت خطی منحنی می شود که مقاومت واربرگ^۱ نامیده می شود



شکل ۶- عملکرد چرخه ای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوخت های CTAB، گلايسين و CTAB و سیتريک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در نرخ های شارژ و دشارژ مختلف.

^۱ Warburg Resistance



۴- نتیجه گیری

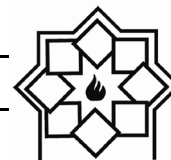
با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت سنتز ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به کمک CTAB و همچنین مخلوط دیگر سوخت‌ها نظیر گلايسين و سيتريك اسيد در کنار CTAB با توجه به نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل فاز $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ خالص به روش احتراق محلولی امکان‌پذیر است. استفاده از CTAB در کنار گلايسين و سيتريك اسيد می‌تواند عامل کنترل‌کننده شدت واکنش احتراق باشد چراکه تجزیه آهسته سوخت CTAB با زنجیره بلند و قرارگیری آن بر روی سطح ترکیبات سبب تشکیل ساختار اسپینل می‌شود و در نتیجه در طول احتراق، لیتیم در ساختار حفظ‌شده و ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ حاصل می‌شود. با اضافه کردن سوخت‌هایی با شدت احتراق بیشتر به CTAB می‌توان شاهد بلورینگی بهتر فازهای حاصل شده نهایی بود. همچنین افزایش شدت احتراق سبب کاهش پارامتر شبکه، افزایش تخلل دانه‌ها و افزایش مساحت سطح ویژه پودرهای حاصل می‌شود که در نهایت منجر به بهبود خواص الکتروشیمیایی از جمله ظرفیت و چرخه پذیری باتری‌های حاصل می‌شود. باتری‌های تولید شده از پودرهای سنتز شده به وسیله CTAB و سيتريك اسيد دارای بیشترین ظرفیت دشارژ اولیه و چرخه پذیری بودند. این باتری‌ها پس از ۳۰ چرخه در نرخ ۱C ظرفیتی برابر ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم با راندمان برابر ۹۵٪ داشتند. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که باتری‌های حاصل در هر سه حالت خواص الکتروشیمیایی مطلوبی از خود به‌جای گذاشتند و با افزایش نرخ شارژ و دشارژ پایداری ظرفیت در سیکل ۲۵ام بالاتر از ۹۵٪ بوده است. استفاده از سوخت‌های گلايسين و سيتريك اسيد از این جهت

مراجع

- [1] Z. Xiaolong, F. Cheng, K. Zhang, Y. Liang, S. Yang, Jing Liang, and J. Chen. "Facile polymer-assisted synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with a hierarchical micro-nano structure and high rate capability." RSC Advances Vol. 2, pp 5669-5675, 2012.
- [2] J. Zheng, J. Xiao, X. Yu, L. Kovarik, M. Gu, F. Omenya, X. Chen, X.-Q. Yang, J. Liu, G.L. Graff, M.S. Whittingham, J.-G. Zhang, Enhanced Li^+ ion transport in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ through control of site disorder, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 14, pp. 13515-13521, 2012.
- [3] J. Feng, Z. Huang, C. Guo, N.A. Chernova, S. Upreti, M.S. Whittingham, An Organic Coprecipitation Route to Synthesize High Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 5, pp. 10227-10232, 2013.
- [4] Y. Xue, Z. Wang, F. Yu, Y. Zhang, G. Yin, Ethanol-assisted hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent long-term cyclability at high rate for lithium-ion batteries, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 2, pp. 4185-4191, 2014.
- [5] K. Yang, J. Su, L. Zhang, Y. Long, X. Lv, Y. Wen, Urea combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries, Particuology, Vol. 10 pp. 765-770, 2012.
- [6] W. Wen, J.-M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, RSC Advances, Vol. 4, pp. 58090-58100, 2014.
- [7] C. Zhu, T. Akiyama, "Optimized conditions for glycine-nitrate-based solution combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries." Electrochimica Acta, Vol. 127, pp. 290-298, 2014.



- highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. " *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, pp. 194-199, 2010.
- [17] C. Dong, X. Xiao, G. Chen, H. Guan and Y. Wang, "Morphology control of porous CuO by surfactant using combustion method. " *Applied Surface Science*, Vol. 349 pp. 844-848, 2015.
- [18] M.T. Makhlof, B.M. Abu-Zied and T.H. Mansoure, "Effect of fuel/oxidizer ratio and the calcination temperature on the preparation of microporous-nanostructured tricobalt tetraoxide. " *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 560-566, 2014.
- [19] S. Hadadian, S. M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda. "Solution Combustion Synthesis of Fe_3O_4 Powders Using Mixture of CTAB and Citric Acid Fuels." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Vol. 32 , pp. 353–360, 2019.
- [20] Singh, G. Kaur, R.K. Bedi, CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, Vol. 257, p. 95469554, 2011.
- [21] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO_4 photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173 (2010) 194-199.
- [22] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, "Synthesis of CoFe_2O_4 powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor. ", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 3797-3803, 2017.
- [23] E. Miranda, E.A. Chavarriaga, J.F.M Carvajal, and O.J.R. Baena. "Effect of the fuels Glycine, urea and citric acid on synthesis of the ceramic pigment ZnCr_2O_4 by solution combustion." *Materials Research* Vol. 18, pp. 1038-1043, 2015.
- [8] K. Yang, J. Su, L. Zhang, Y. Long, X. Lv, Y. Wen, "Urea combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries. " *Particuology*, Vol. 10, pp. 765-770, 2012.
- [9] Subramania, N. Angayarkanni, T. Vasudevan, "Effect of PVA with various combustion fuels in sol–gel thermolysis process for the synthesis of LiMn_2O_4 nanoparticles for Li-ion batteries. " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 102, pp. 19-23, 2007.
- [10] M.W. Raja, S. Mahanty, P. Ghosh, R.N. Basu, H.S. Maiti, "Alanine-assisted low-temperature combustion synthesis of nanocrystalline LiMn_2O_4 for lithium-ion batteries. " *Materials Research Bulletin*, Vol. 42, pp. 1499-1506, 2007.
- [11] Y. Tong, M. Shao, Y. Ni, G. Qian, Y. Ye, P. Zhang, "Low temperature route to nanocrystalline LiMn_2O_4 spinel. " *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2578-2581, 2006.
- [12] X.M. Wu, X.H. Li, Z.B. Xiao, J. Liu, W.B. Yan, M.Y. Ma, "Synthesis and characterization of LiMn_2O_4 powders by the combustion-assisted sol–gel technique. " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 84, pp. 182-186, 2004.
- [13] G.T.K. Fey, Y.D. Cho, T. Prem Kumar, "A TEA-starch combustion method for the synthesis of fine-particulate LiMn_2O_4 . " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 275-284, 2004.
- [14] H.B. Park, J. Kim, C.W. Lee, "Synthesis of LiMn_2O_4 powder by auto-ignited combustion of poly(acrylic acid)-metal nitrate precursor. " *Journal of Power Sources*, Vol. 92, pp. 124-130, 2001.
- [15] Singh, G. Kaur, R.K. Bedi, "CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique. " *Applied Surface Science*, Vol. 257, p. 95469554, 2011.
- [16] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO_4 photocatalyst and its



- [24] D. Skoog, M. Donald, F. West, J. Holler, and S. Crouch. Fundamentals of analytical chemistry. Nelson Education, 2013.
- [25] J. Goworek, A. Kierys, W. Gac, A. Borówka, R. Kusak, "Thermal degradation of CTAB in as synthesized MCM-41. ", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 96, pp. 375-382, 2009.
- [26] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems", Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [27] M. Kunduraci, and G. G. Amatucci. "The effect of particle size and morphology on the rate capability of 4.7 V $\text{LiMn}_{1.5+\delta}\text{Ni}_{0.5-\delta}\text{O}_4$ spinel lithium-ion battery cathodes." Electrochimica Acta Vol. 53, pp. 4193-4199, 2008.
- [28] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, and X. Huang. "Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS." Electrochimica Acta Vol. 56, pp. 4869-4875, 2011.
- [29] Bhaskar, D. Mikhailova, N. Kiziltas-Yavuz, K. Nikolowski, S. Oswald, N.N. Bramnik, H. Ehrenberg, "3dTransition metal doped spinels as high-voltage cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries." Progress in Solid State Chemistry, Vol. 42, pp. 128-148, 2014.
- [30] M. Mo, C. Ye, K. Lai, Z. Huang, L. Zhu, G. Ma, H. Chen, and K. S. Hui. "Gelatin-assisted synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for 5V lithium rechargeable batteries." Applied Surface Science, Vol. 276, pp. 635-640, 2013.
- [31] K.A Striebel, E. Sakai, and E.J. Cairns. "Impedance Studies of the Thin Film LiMn_2O_4 /Electrolyte Interface." Journal of the Electrochemical Society Vol. 149, pp. A61-A68, 2002.

سنتز $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور و بررسی خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی و فرابنفش

نوع مقاله: علمی پژوهشی

رضا رشوند، بابک مزینانی، نازنین محمدی ظلانی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* N_mohamadi69@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ دی ۱۳۹۸
پذیرش: ۱۶ شهریور ۱۳۹۹

کلید واژه:

اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم،
نقره، فوتوکاتالیستی.

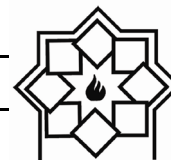
چکیده:

در این پژوهش مزوپور اکسید تیتانیوم-اکسید سیلیسیم دوپ شده با نقره ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$) به روش هیدروترمال سنتز و تهیه گردید. از تیتانیوم ایزوپروپوکساید، تترا اتیل اورتوسیلیکات و نیترات نقره به عنوان پیش ماده اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم و اکسید نقره استفاده شد. ابتدا نانوکامپوزیت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ با نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیای ۳ ($\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:3:1$) به روش هیدروترمال در دماهای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد سنتز شد، سپس به نمونه‌ها ۵ درصد وزنی نقره اضافه شد. مشخصه یابی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز SEM , XRD , EDS , Map و BET انجام گرفت و به منظور بررسی و مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی تحت نور مرئی و فرابنفش، از دستگاه طیف سنج UV-Vis استفاده شد. نتایج ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن بیانگر ساختار مزوحفره برای نمونه های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ است. نتایج آنالیز XRD حضور فاز آاناتاز و روتایل را در نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و وجود فاز نقره را در کنار فاز آاناتاز و روتایل در ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ تایید کرد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در اثر تابش نور مرئی فرابنفش نشان داد که بالاترین درصد تخریب آلاینده (۳۳٪) برای نمونه با نسبت سیلیکا به تیتانیای ۳ و دمای هیدروترمال ۷۰ درجه سانتی گراد که حین سنتز نمونه مزوپور، نقره به آن اضافه شد (TS3A-70) مشاهده گردید.

۱- مقدمه

در این صنایع اضافه می‌شوند. از این رو در دهه گذشته احیاء محیط زیست و زدودن آلودگی از آن، یکی از اولویتهای جهانی بوده است [۱، ۲]. از میان روش‌های تخریب آلاینده های رنگی، استفاده از نیم‌رساناهای فوتوکاتالیستی از جمله روش‌های مؤثر محسوب می‌گردد [۳، ۴]. با استفاده از

با گذشت زمان و توسعه انواع صنایع دنیا، مقدار آلودگی‌های آلی به خصوص رنگ‌ها رو به افزایش بوده و به صورت پسماند به محیط زیست و طبیعت از جمله آب‌های مصرفی



۱- تشکیل باندهای Ti-O-Si حین سنتز که از دو جهت حائز اهمیت است:

این پیوندها از رشد ذرات تیتانیا حین عملیات حرارتی جلوگیری می‌کنند و در نتیجه فاز آاناتاز تا دمای عملیات حرارتی بالا پایدار می‌ماند [۱۰، ۱۲].

۲- تحقیقات نشان می‌دهد که سطح ویژه حاصل به این روش می‌تواند دو تا سه برابر مزوپور تیتانیا باشد که باعث افزایش بازدهی کاتالیز نوری می‌شود [۶].

افزودن دوپنت به ساختار نیم رسانا موجب کاهش زمان بازترکیب الکترون حفره و به تبع آن، بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود [۱۳]. در میان فلزات نجیب، نقره فلزی پایدار، غیر سمی و در مقایسه با دیگر فلزات نجیب مقرون به صرفه می‌باشد. این فلز دارای بالاترین هدایت الکتریکی و حرارتی در میان فلزات می‌باشد. اصلاح SiO_2 و TiO_2 با استفاده از نقره به طور گسترده‌ای توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است [۷، ۱۴]. طبق مطالعات انجام شده نقره با ایجاد ترازهای فرعی می‌تواند موجب کاهش باند ممنوعه اکسید تیتانیوم و اکسید سیلیسیم شود و طول موج جذب اکسید تیتانیوم را به سمت طول موج مرئی سوق می‌دهد [۱۵].

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ انجام شده است. برای مثال:

لینگ زیاوگان^۱ و همکارانش [۱۶] لایه‌ای نازک از ترکیب سه تایی $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ را به روش سل ژل تهیه کردند و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را با اکسید تیتانیوم مقایسه

فرایندهای فوتوکاتالیستی حلقه‌های آروماتیک بنزن (C_6H_6) آلاینده‌های رنگی آزو شکسته شده و به مواد کم ضرر مانند آب و دی اکسید کربن تجزیه می‌گردند [۵]. در این بین اکسید تیتانیوم یکی از مهمترین نیمه رساناها با خاصیت فوتوکاتالیستی بالا است که با داشتن ویژگی‌هایی همچون پایداری شیمیایی خوب، غیر سمی بودن و قیمت نسبتاً ارزان بسیار مورد توجه می‌باشد [۶، ۷] انرژی باند ممنوعه این نیمه هادی در حدود $3/2\text{ev}$ است و در اثر تابش نور UV الکترون و حفره تولید کرده و خاصیت اکسید کنندگی پیدا می‌کند [۸، ۹]. یکی از اصلی‌ترین مشکلات استفاده از TiO_2 به عنوان یک کاتالیست در زمینه کاتالیزهای نوری عبارتند از: ۱- ترکیب مجدد الکترون-حفره، ۲- انرژی شکاف بالای فاز تیتانیا.

اکسید تیتانیوم به علت پهنای زیاد شکاف باندی در برابر نور مرئی غیرفعال است و به همین دلیل توانایی استفاده از پتانسیل گسترده نور خورشید را ندارد [۱۰]. از طرفی دست یابی به درجه بالای تبلور در مورد پودرهای تیتانیا نیازمند اعمال دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در مرحله عملیات حرارتی می‌باشد که این امر منجر به عدم تثبیت فاز مناسب آاناتاز می‌گردد [۱۱] در این راستا جهت حل مشکلات مذکور، اخیراً استفاده از ساختار سیلیکونی مزوپور به عنوان اسکلتی مستحکم و پایدار به عنوان زیرپایه و قرار دادن ذرات تیتانیا و یا لایه‌های نازک روی سطح آن توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. چنین ساختاری قابلیت‌ها و دستاوردهای زیادی دارد که عبارتند از:

^۱ Ling-Xia-Guan



TiO₂-SiO₂ مقایسه شد و مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور سنتز نانو کامپوزیت مزوپور اکسید تیتانیوم-اکسید سیلیسیوم آلائیده شده با ۵ درصد وزنی اکسید نقره (TiO₂-SiO₂-Ag)، از تیتانیوم ایزو پرو پوکساید (TTIP) از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید تیتانیوم، P123 از شرکت سیگما آلدريج به عنوان سورفکتانت، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید سیلیس، نیترات نقره (AgNO₃) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید نقره، و از C₆H₁₄، NaBH₄ و HCl محصول شرکت مرک و با خلوص بالا استفاده شد. سنتز کامپوزیت مزوپور TiO₂-SiO₂-Ag به این صورت انجام شد که ابتدا نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂ با نسبت وزنی SiO₂:TiO₂:3:1 در دمای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به روش هیدروترومال سنتز شد و سپس تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و سپس افزودن نقره به نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂ انجام شد که در ادامه خواهد گفته شد.

سنتز نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂

ابتدا ۴ گرم P123 در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بطری درب دار اضافه شد و در ادامه بطری به حمام روغن منتقل شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همزن با دور ۳rpm و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از حل شدن P123 به طور کامل، ۱۲۰ گرم HCl دومولار به محلول اضافه شد و بعد از گذشت ۵ ساعت همزدن ۱۳/۸ گرم

کردند. همچنین لیوو^۱ و همکارانش [۱۷] با استفاده از ماده ای به نام لی سوزیم^۲ و ساخت انواع محلول‌ها از سایر مواد اولیه، ترکیب سه تایی TiO₂-SiO₂-Ag را به روش سل ژل تهیه کردند و جهت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ در محدوده نور مرئی ابتدا روی سطح TiO₂ ذرات Ag را نشانند، آنها به منظور افزایش سطح ویژه ترکیب به آن SiO₂ اضافه کردند، نتایج نشان داد ظرفیت جذب مواد رنگی توسط نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂-Ag افزایش یافت. در پژوهشی دیگر ژاو^۳ و همکارانش [۱۸] ترکیب TiO₂-SiO₂-Ag را به روش هیدروترومال سنتز کردند، آنها خواص کاتالیزور نوری نانو ساختار هسته-پوسته TiO₂-SiO₂ را که بر روی سطح آن ذرات Ag به طور یکنواخت پخش شده به وسیله تخریب رودامین B (RhB) بررسی کردند و مشاهده شد که ترکیب سه تایی TiO₂-SiO₂-Ag فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی در تخریب رودامین B تحت نور مرئی و فرابنفش از خود نشان داد.

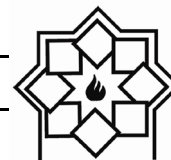
با این وجود، با توجه به مطالعات وسیعی که در رابطه با سنتز ترکیب TiO₂-SiO₂-Ag صورت گرفته است، پژوهشی در زمینه تهیه مزوپور TiO₂-SiO₂-Ag به روش هیدروترومال و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی مورد بررسی قرار نگرفته است.

در این پژوهش سنتز نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂ دوپ شده با ۵ درصد وزنی نقره (TiO₂-SiO₂-Ag) به روش هیدروترومال تهیه شد و خاصیت فوتوکاتالیستی آن به روش تخریب محلول آلاینده متیلن بلو تحت نور مرئی و فرابنفش با نمونه‌های

^۱ Lio

^۲ lysozym

^۳ Zhao



به منظور محاسبه اندازه کریستالیت پودر، بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس از رابطه شرر طبق معادله ۱ استفاده می شود [۱۰].

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

که در آن D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس، B عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم نمونه سنتز شده بر حسب رادیان و θ موقعیت پیک پراش می باشد.

همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) ریز ساختار و مورفولوژی پودر سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون BET به منظور تعیین سطح ویژه و از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-ViS برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه های مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ و محاسبه درصد تجزیه شدن آلاینده استفاده گردید.

۲-۲- تست فوتوکاتالیستی

خواص فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ و SiO_2 با استفاده از لامپ یو وی ۱۲۵ وات به عنوان منبع نور فرابنفش و لامپ رشته تنگستنی ۲۰۰ وات به عنوان منبع نور مرئی جهت تخریب رنگ متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور ۰/۰۵ گرم از پودر سنتز شده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۲۰ ppm (mg/L) افزوده شد. ترکیب حاصل به مدت نیم ساعت در محیط تاریک روی همزن مغناطیسی به منظور به تعادل رسیدن تحت همزدن قرار گرفت و بعد از گذشت نیم ساعت نمونه برداری صورت گرفت، در ادامه آزمون فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی و فرابنفش به مدت ۲/۵ ساعت انجام شد و در فواصل زمانی معین (۳۰ دقیقه)، ۳ میلی لیتر از محلول برای گرفتن طیف جذب و محاسبه

هگزان (C_6H_{14}) با نسبت $\text{H/P123} = 240/1$ به همراه ۹ گرم TEOS به صورت قطره قطره حین همزدن اضافه شد. سپس ۳ گرم TTIP به محلول اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت همزدن ادامه پیدا کرد. سوسپانسیون حاصل به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت در دماهای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد حرارت دهی شد، بعد از گذشت مدت زمان مذکور تمام مواد به وسیله کاغذ صافی فیلتر و ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو شدند. رسوب باقی مانده به خشک کن با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد منتقل شد و به مدت ۱۰ ساعت در آن قرار داده شد. به منظور بررسی ساختارهای کریستالی و فازهای موجود، پودر به دست آمده طبق رژیم حرارتی کنترل شده ای تا دمای 800°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$

فرایند ساخت این مزوپور دقیقاً مشابه فرایند ساخت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ است. به این صورت که پس از افزودن پیش ماده اکسید سیلیکا و تیتانیا به سل، مقدار ۵ درصد وزنی نیترات نقره نسبت به تیتانیا طبق محاسبات مشخص به سل $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ اضافه شد.

کد نمونه ها به صورت TSXY-Z می باشد که T بیانگر TiO_2 ، S نماد SiO_2 ، X برابر با ۳ که نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیا، Z بین ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد که مربوط به دمای هیدروترمال نمونه ها و Y نماد Ag می باشد.

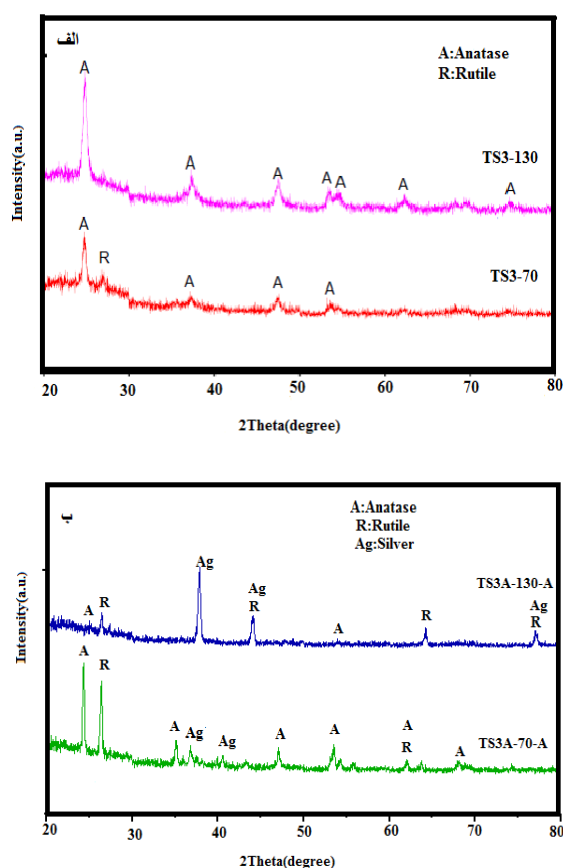
۲-۱- مشخصه یابی ترکیب سنتز شده به

روش هیدروترمال

فازهای به وجود آمده در کامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه XRD با پرتو $\text{CuK}\alpha$ مورد بررسی قرار گرفت.



افزایش دمای هیدروترمال از ۷۰ به ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار تبلور فاز آناتاز و روتایل افزایش یافته است. الگوی XRD مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ در شکل ۱-ب نشان داده شده است. در نمونه‌های TS3A-70، TS3A-130، در زوایای مشخص فاز آناتاز و روتایل مطابق با کارت مرجع شناسایی شد و پیک اصلی مربوط به فاز نقره در زاویه $2\theta = 37/96^\circ$ در تمام نمونه‌ها مشاهده شد که این فاز با کارت مرجع JCPDS:87-0720 مطابقت دارد. اندازه کریستالیت فاز آناتاز و روتایل توسط روش دبای شرر محاسبه شد و در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-5\%Ag}$ (ب) نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

درصد تخریب برداشته شد. لازم به ذکر است جهت جداسازی نانو ذرات از محلول قبل از گرفتن جذب، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۶۰۰۰rpm سانتریفیوژ شد و در نهایت میزان کاهش غلظت آلاینده متیلن بلو با استفاده از دستگاه UV-Visible اندازه گیری شد.

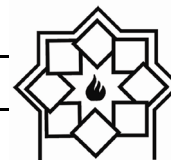
درصد تجزیه شدن محلول رنگی در حضور نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است که از داده های مربوط به آنالیز اسپکتروفوتومتری نور مرئی- ماورابنفش (UV-Vis) حاصل شده است [۱۹].

$$\text{Degradation}(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلاینده بدون تابش UV-Vis در لحظه $t=0$ مقدار جذب محلول آلاینده بعد از زمان‌های تابش معین می‌باشد.

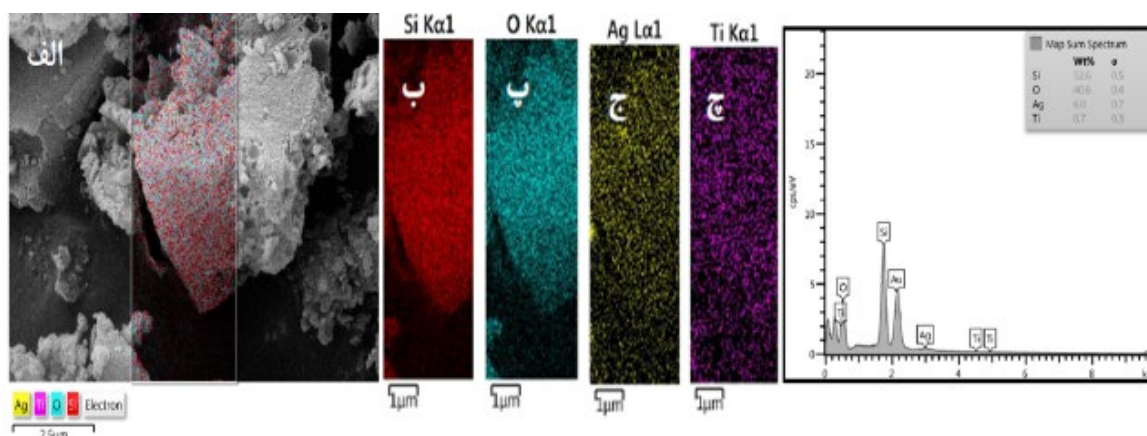
۳- نتایج و بحث

نتایج الگوی XRD مربوط به نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ که به روش هیدروترمال با نسبت وزنی $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:3:1$ در دمای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد سنتز و در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱-الف الگوی XRD مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ در زوایای $25/37^\circ$ ، $37/48^\circ$ ، $47/62^\circ$ و $53/70^\circ$ فاز آناتاز و در زوایای $27/74^\circ$ و $36/5^\circ$ فاز روتایل در نمونه‌های تشکیل شده و با کارت مرجع (JCPDS:21-1272) و (JCPDS:76-1940) مطابقت دارد. از بررسی الگوی XRD نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ مشاهده می‌شود که با

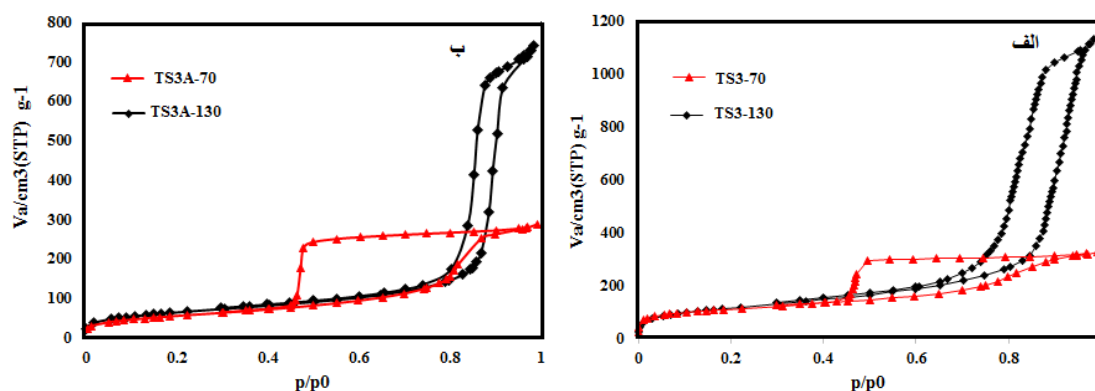


بندی آیوپاک از نوع IV می‌باشد. همچنین حلقه هیستریزیس نمونه TS3-70 از نوع H2 و حلقه هیستریزیس نمونه TS3-130 از نوع H1 می‌باشد [۱۲] در شکل ۳-ب ایزوترم جذب مربوط به نمونه‌های TS3A-70، TS3A-130 و TS3A-70 مشاهده می‌گردد، ایزوترم جذب نمونه‌های TS3A-70 و TS3A-130 طبق طبقه‌بندی آیوپاک نوع IV و حلقه هیستریزیس از نوع H1 است [۱۲] سطح ویژه نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ بالاتر از تمام نمونه‌های حاوی نقره مشاهده شد، مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه‌های سنتز شده که با استفاده از آنالیز BET اندازه‌گیری شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور آورده شده است که عناصر تیتانیوم، سیلیس، نقره و اکسیژن قابل شناسایی هستند و ناخالصی مشاهده نشد، در شکل ۲-ب تا ۲-چ آنالیز عنصری صفحه‌ای از کامپوزیت تهیه شده توزیع اندازه ذرات عنصر تیتانیوم، نقره و روی مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد ذرات در کنار هم از همپوشانی بالایی برخوردار هستند. ایزوترم جذب و اجذب مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و نمونه‌های مربوط به ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳-الف ایزوترم جذب-اجذب نمونه TS3-70 و نمونه TS3-130 مطابق طبقه



شکل ۲- آنالیز نقشه توزیع عناصر از نمونه TS3A-130 (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از قسمت مشخصی از نمونه جهت آنالیز، (ب) توزیع عنصر Si، (پ) توزیع عنصر O، (ج) توزیع عنصر Ag، (چ) توزیع عنصر Ti، (د) آنالیز EDS نمونه TS3A-A



شکل ۳- ایزوترم جذب-اجذب (الف) نمونه‌های TS3-70، TS3-130، (ب) نمونه TS3A-70 و TS3A-130



جدول ۱ - مقایسه درصد تخریب آلاینده متیلن بلو تحت نور مرئی و فرابنفش و مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده

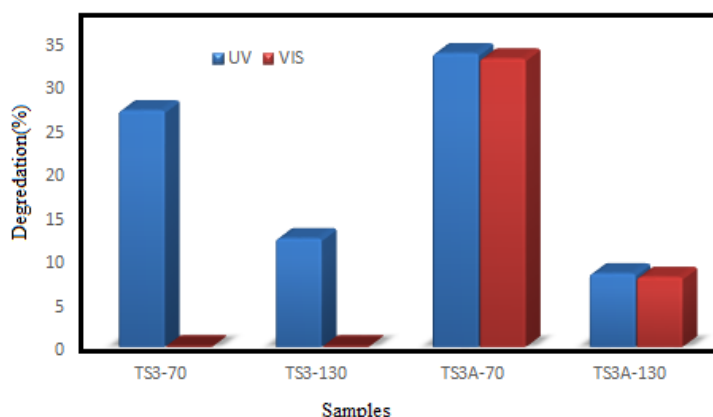
کد نمونه	اندازه کریستالیت (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	میانگین قطر حفرات (nm)	نور فرابنفش % تخریب آلاینده	نور مرئی % تخریب آلاینده
TS3-70	۱۱/۲۳	۳۹۶/۳۴	۰/۵۱	۵/۱۴	۲۷	۰
TS3-130	۱۰/۸۴	۳۹۶/۶۹	۱/۷۵	۱۷/۶۵	۱۲/۴	۰
TS3A-70(0.05g)	۲۴/۶۵	۱۹۱/۱۳	۰/۴۴	۹/۳۱	۳۳/۵	۳۲/۹
TS3A-130	۳۹/۳۳	۲۲۱/۵۵	۱/۱۴	۲۰/۶۵	۸/۴	۸

با توجه به اینکه فرایند تخریب فوتوکاتالیستی یک فرایند سطحی است، سطح ویژه کمتر می‌تواند موجب کاهش بازده فرایند تخریب گردد [۲۰].

در شکل ۴، نمودار میله‌ای درصد تخریب آلاینده تحت نور فرابنفش و نور مرئی برای نمونه‌های TS3-70، TS3-130، TS3A-70 و TS3A-130 نشان داده شده است. با مقایسه نمونه‌های مذکور مشاهده می‌گردد که نمونه هیدروترمال شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه هیدروترمال شده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، خواص فوتوکاتالیستی بیشتری دارد زیرا طبق نتایج آنالیز XRD، مشاهده شد که حضور همزمان مقداری فاز روتایل در کنار فاز آاناتاز می‌تواند خواص فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد و از طرفی تبلور فاز آاناتاز و روتایل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از نمونه با دمای هیدروترمال ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد است، همچنین مطابق جدول ۱ و شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه‌های TS3-70 و TS3-130 تحت نور مرئی هیچ‌گونه فعالیت فوتوکاتالیستی ندارند و تنها در اثر تابش نور فرابنفش توانایی تخریب آلاینده متیلن بلو را دارند.

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه TS3A-130 تحت نور مرئی و فرابنفش بسیار به هم نزدیک است و درصد تخریب آلاینده

متیلن بلو برای این نمونه در حدود ۸٪ گزارش شده است. بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی و فرابنفش توسط نمونه TS3A-70 در مقایسه با سایر نمونه‌ها بدست آمد. در جدول ۱ و با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با دوپ کردن نقره به نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂ فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات حاصل در اثر تابش نور مرئی به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. فعالیت فوتوکاتالیستی بالای نمونه TS3A-70 و TS3A-130 می‌تواند با توجه به فاکتورهای گوناگون مورد بررسی قرار گیرد. از آنجایی که تراز فرمی دی اکسید تیتانیوم بالاتر از تراز فرمی نقره قرار دارد بنابراین الکترون از نوار هدایت TiO₂ به سمت نقره فلزی می‌رود و باعث ایجاد سد شاتکی در فصل مشترک نقره و دی اکسید تیتانیوم می‌شود و جدایی جفت الکترون-حفره را در پی دارد که باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد [۲۱، ۲۲] همچنین نمونه TS3A-70 با سطح ویژه کمتر، درصد تبلور فازی بیشتر (تبلور فاز آاناتاز و روتایل بیشتر از نمونه با دمای هیدروترمال ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد است) عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نمونه TS3A-130 با سطح ویژه بیشتر و درصد تبلور فازی کمتر در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده نشان می‌دهد [۲۳].



شکل ۴- نمودار درصد تخریب آلاینده متیلن بلو نمونه‌ها تحت نور فرابنفش و مرئی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و کامپوزیت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ با نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیای ۳ (SiO₂:TiO₂:3:1) به روش هیدروترمال سنتز و تهیه گردید. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ حضور فاز بلوری آناتاز و روتایل را نشان می‌دهد و در نمونه‌های مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ علاوه بر وجود فاز آناتاز و روتایل، فاز نقره نیز در برخی زوایا شناسایی شد. بررسی نتایج آنالیز BET نشان داد که نمونه‌های بدون نقره سطح ویژه بالایی دارند. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه مزوپور با نسبت سیلیکا به تیتانیای ۳ و دمای هیدروترمال ۷۰ نسبت به نمونه با نسبت سیلیکا به تیتانیا ۳ و دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است و نمونه TS3A-70- پس از ۱۵۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی و فرابنفش، قادر به تخریب ۳۳٪ از محلول آلاینده متیلن بلو می‌باشد.

مراجع

- Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," vol. 77, no. 3, pp. 65–82, 2003.
- [2] S. Dubey, S. Banerjee, S. N. Upadhyay, and Y. C. Sharma, "Application of common nano-materials for removal of selected metallic species from water and wastewaters: A critical review," J. Mol. Liq., vol. 240, pp. 656–677, 2017.
- [3] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [4] Z. J. Zhao et al., "Three-dimensional plasmonic Ag/TiO₂ nanocomposite architectures on flexible substrates for visible-light photocatalytic activity," Sci. Rep., vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.

- [1] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M.



- Titanium Oxides,” vol. 293, no. July, pp. 269–272, 2001.
- [11] C. He, B. Tian, and J. Zhang, “Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of thermally stable and highly ordered bicontinuous cubic mesoporous titania- silica binary oxides with crystalline framework,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 126, no. 1–2, pp. 50–57, 2009.
- [12] B. Mazinani, A. Beitollahi, A. K. Masrom, L. Samiee, and Z. Ahmadi, “Synthesis and photocatalytic performance of hollow sphere particles of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite of mesocellular foam walls,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11786–11791, 2017.
- [13] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, and M. Shanthi, “Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 22, no. 1, pp. 83–91, 2014.
- [14] M. Harikishore, M. Sandhyarani, K. Venkateswarlu, T. A. Nellaippan, and N. Rameshbabu, “Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO_2 ,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpe, pp. 557–566, 2014.
- [5] A. Mills and S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [6] B. Mazinani et al., “The effects of hydrothermal temperature on structural and photocatalytic properties of ordered large pore size $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mesostructured composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 519, pp. 72–76, 2012.
- [7] A. V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, and T. Sivakumar, “Effect of deposition of Ag on TiO_2 nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17,” vol. 147, pp. 906–913, 2007.
- [8] R. Fagan, D. E. McCormack, S. Hinder, and S. C. Pillai, “Improved high temperature stability of anatase TiO_2 photocatalysts by N, F, P co-doping,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 44–53, 2016.
- [9] محمدی ظلانی نازنین، مزینانی بابک، سکاکی مسعود،
”سنتر، مشخصه یابی و بررسی خواص فوتوکاتالیستی
نانوکامپوزیت مزوپور اکسید تیتانیوم- اکسید روی
آلاییده شده با نقره تحت نور مرئی و فرابنفش،” نشریه
علم و مهندسی سرامیک، دوره ی ۷، ۱۳۹۷.
- [10] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped



- and visible light,” J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 29, no. 14, pp. 11945–11950, 2018.
- [20] S. Rasalingam, H. S. Kibombo, C. Wu, R. Peng, J. Baltrusaitis, and R. T. Koodali, “Applied Catalysis B: Environmental Competitive role of structural properties of titania – silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 148–149, pp. 394–405, 2014.
- [21] Z. Pap, L. Baia, and V. Danciu, “Photocatalytic, Morphological and Structural Properties of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ Porous Structures Based System,” pp. 1059–1073, 2015.
- [22] N. Fu, X. C. Ren, and J. X. Wan, “Preparation of ag-coated $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ core-shell nanocomposites and their photocatalytic applications towards phenol and methylene blue degradation,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–8, 2019.
- [23] بایرام زاده ساناز، سرپولکی حسین، “تاثیر شرایط هیدروترمال بر سنتز و تحولات فازي نانو تیتانیا”، نشریه علم و مهندسی سرامیک، دوره ۲، ۱۳۹۲.
- [15] L. Li, X. Zhang, W. Zhang, L. Wang, X. Chen, and Y. Gao, “Microwave-assisted synthesis of nanocomposite Ag/ZnO-TiO_2 and photocatalytic degradation Rhodamine B with different modes,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 457, no. 1, pp. 134–141, 2014.
- [16] L. Guan and M. Yao, “Photocatalytic properties of Ag surface doped Nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite films,” vol. 533, pp. 153–156, 2012.
- [17] C. Liu, D. Yang, Y. Jiao, Y. Tian, Y. Wang, and Z. Jiang, “Biomimetic Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity,” 2013.
- [18] W. Zhao, L. Feng, R. Yang, J. Zheng, and X. Li, “Applied Catalysis B: Environmental Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid microspheres,” vol. 103, pp. 181–189, 2011.
- [19] B. Mazinani, N. M. Zalani, M. Sakaki, and K. Yanagisawa, “Hydrothermal synthesis of mesoporous $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue under UV

بهبود هدایت یونی الکترولیت اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم با استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسعود شکرالهی، محمد رضا سائری*، هاجر احمدی مقدم

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، ایران

* saeri_mohammad@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

چکیده:

سرامیک اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) به دلیل هدایت یون اکسیژن بالا به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی حالت جامد کاربرد زیادی دارد. در این مطالعه تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص الکترولیت GDC شامل ریزساختار و هدایت یونی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، تأثیر افزودن مقادیر ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد مولی نانو اکسید مس بر سرامیک GDC سنتز شده به روش حالت جامد مطالعه شد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزودن نانو اکسید مس به مقدار ۱ درصد مولی فاز ناخالصی مربوط به ترکیب CuO شناسایی می‌شود. بر اساس چگالی و هدایت یونی اندازه‌گیری شده، مقدار ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه معرفی می‌گردد. با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، چگالی سرامیک GDC به ۹۷ درصد چگالی تئوری افزایش و هدایت یونی الکترولیت به مقدار ۸۹ درصد بهبود یافت. بررسی ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که نانو اکسید مس تاثیر زیادی بر ریزساختار سرامیک GDC دارد و ریزساختاری با یکنواختی بیشتر از نظر توزیع اندازه دانه حاصل می‌گردد. افزایش در هدایت یونی و کاهش در انرژی اکتیواسیون الکترولیت GDC در حضور کمک زینتر نانو اکسید مس، می‌تواند ناشی از افزایش چگالی، رشد دانه و کاهش مقاومت مرز دانه باشد.

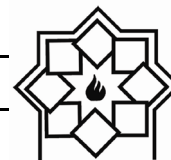
کلید واژه:

اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم؛ نانو اکسید مس؛ کمک زینتر؛ ریزساختار؛ هدایت یونی.

۱- مقدمه

پیشرفت‌های صنعتی در طی سال‌های اخیر منجر به افزایش قابل توجه در تقاضا و مصرف انرژی در جهان شده است. معمولی‌ترین و در دسترس‌ترین نوع منابع انرژی، سوخت‌های فسیلی هستند که مصرف آن‌ها با افزایش آلودگی‌های

زیست محیطی همراه است. به همین دلیل پژوهشگران تلاش‌های بسیاری را برای یافتن و جایگزین نمودن منابع انرژی با هدف کاهش آلودگی محیط زیست و افزایش راندمان سوخت‌ها انجام می‌دهند. پیل‌های سوختی با مزیت استفاده از ذخایر گازهای طبیعی یک گزینه مناسب در تولید الکتریسیته با راندمان بالا به شمار می‌روند که انرژی



الکتریکی توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی تولید شده و آلودگی‌های خیلی کمتری نیز در محیط زیست ایجاد می‌کنند. یکی از مهم‌ترین انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد هستند. ویژگی اصلی این پیل‌های سوختی، راندمان بالای تولید انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت مستقیماً و بدون واسطه تبدیل به انرژی حرارتی، به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. پیل‌های سوختی شامل دو الکترود آند و کاتد متخلخل هستند که توسط یک لایه کاملاً متراکم الکترولیت از یکدیگر جدا می‌شوند. الکترولیت پیل بایستی هدایت یونی مناسب با کمترین میزان هدایت الکترونی را داشته باشد. از این رو مواد سرامیکی یک گزینه مناسب برای الکترولیت این نوع پیل‌ها به شمار می‌روند [۱-۴].

اکسید سربیم به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل هدایت یون اکسیژن بالا به شدت مورد توجه قرار گرفته است. اکسید سربیم خالص یک هادی مخلوط است و به صورت همزمان هدایت یونی و الکترونی را دارد. برای تبدیل شدن این ماده به هادی یون خالص، بایستی با اکسیدهای نادر خاکی سه ظرفیتی به منظور ایجاد جای های خالی اکسیژن در ساختار آن دوپ گردد [۴-۷]. رایج‌ترین این اکسیدها La_2O_3 و Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 هستند [۸، ۲]. طبق مطالعات انجام شده، اکسیدهای ساماریوم و گادالونیوم هدایت یونی بالاتری را فراهم می‌کنند [۲]. چگالش اکسید سربیم به عنوان یک چالش مطرح می‌شود چون به دماهای تف جوشی بالا برای دستیابی به چگالی مناسب نیاز است. به منظور غلبه بر این مشکل، راه حل‌های مختلفی پیشنهاد شده است. اولین راه حل، سنتز

پودرهای با اندازه ذرات ریز به منظور افزایش نیروی محرکه در طی تف جوشی با استفاده از روش‌های سنتز مانند رسوب گیری مجدد، سل-ژل و محلول هیدروترمال می‌باشد [۹، ۱۰]. راه حل دوم، استفاده از تکنیک‌های تف جوشی مانند اسپارک پلاسما یا تف جوشی فلش با اعمال جریان مستقیم است. راه حل سوم، استفاده از کمک زینترها بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی در مقادیر کم از قبیل CoO , Fe_2O_3 , Li_2O , Mn_2O_3 گزارش شده است [۸، ۱۱].

فاکتورهای زیادی بر هدایت یونی اکسید سربیم دوپ شده تاثیر می‌گذارند که از جمله آنها می‌توان به ظرفیت یون دوپنت، غلظت جاهای خالی اکسیژن، شعاع یونی و غلظت دوپنت و ویژگی مرز دانه اشاره کرد. هدایت یونی کل الکترولیت ناشی از سهم هدایت دانه و مرز دانه است. هدایت یونی مرز دانه حدود 10^{-5} - 10^{-2} برابر کمتر از هدایت دانه می‌باشد، بنابراین مرزدانه منجر به کاهش هدایت یونی کل به ویژه در دماهای متوسط و پایین می‌گردد. مقاومت بالاتر مرز دانه به دلیل وجود لایه بار فضایی نزدیک مرز دانه است. لایه بار فضایی با ایزوله شدن جاهای خالی اکسیژن نزدیک مرز دانه ایجاد می‌شود. به منظور غلبه بر این مشکل، بررسی‌هایی با افزودن دوپنت‌ها با غلظت کم برای بهبود هدایت یونی مرز دانه انجام گردیده است [۱۲]. این دوپنت‌ها و افزودنی‌ها می‌توانند با کاهش اثر بار فضایی، هدایت مرز دانه را بهبود دهند. جی و همکارانش گزارش کردند که اضافه کردن ZnO مقاومت مرز دانه اکسید سربیم را کاهش می‌دهد [۱۳]. مطالعات محققان نشان داد که با افزودن اکسیدهایی مانند Fe_2O_3 , Bi_2O_3 و Li_2O هدایت مرزدانه اکسید سربیم دوپ شده با استرانسیوم بهبود می‌یابد



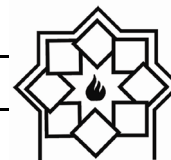
[۱۰، ۱۴، ۱۵]. پارک و همکارانش بهبود در هدایت مرز دانه اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم با افزودن BaO را گزارش نمودند [۱۶]. چن و همکارانش اثر افزودن اکسید مس بر خواص ریزساختار و دی الکتریک سرامیک CeO_2 به منظور کاربردهای مایکروو بررسی نمودند و نتایج آنها رشد دانه در اثر استفاده از اکسید مس را نشان داد [۱۷]. دانگ و همکارانش ترکیب $Ce_{0.79}Gd_{0.2}Cu_{0.01}O_2$ را از طریق روش شیمیایی سنتز کردند و گزارش دادند با دوپ کردن یک درصد اتمی مس در ساختار $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ هدایت یون اکسیژن این الکترولیت بهبود می‌یابد [۱۸]. در تحقیق حاضر، اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم به روش حالت جامد سنتز گردید و تاثیر نانو اکسید مس به عنوان کمک زینتر بر خواص این الکترولیت شامل چگالی، ریزساختار، فازها و هدایت یونی بررسی گردید.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق، اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) به روش حالت جامد سنتز گردید. پودرهای نانو اکسید سربیم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک US NANO، USA) و اکسید گادالونیوم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک Sigma) به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. بر اساس ترکیب شیمیایی $Gd_{0.9}Ce_{0.1}O_{1.95}$ ، مقادیر مورد نیاز CeO_2 و Gd_2O_3 محاسبه و مخلوط کردن یکنواخت دو پودر با استفاده از آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۳ ساعت با نسبت وزنی گلوله‌های آلومینایی به پودر ۱۰ انجام گردید. بعد از خشک کردن دوغاب در خشک کن، پودر حاصل در دمای $1300^{\circ}C$ به مدت ۲

ساعت کلسینه شد. از نانو اکسید مس (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و مارک US NANO، USA) به عنوان کمک زینتر استفاده شد. پودر حاصل از عملیات کلسیناسیون به همراه نانو اکسید مس (در مقادیر ۰/۲، ۰/۵ و ۱٪ درصد مولی) تحت آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه با گلوله های آلومینایی با قطر ۵ میلی متر در محیط اتانول به منظور کاهش اندازه ذرات و دستیابی به مخلوط یکنواخت از پودر سنتز شده و افزودنی‌ها قرار گرفت. برای گرانوله کردن، پودر آسیاب شده از الک با مش ۶۰ عبور داده شد و سپس نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۲ mm با روش پرس تک محوره با فشار ۲۵۰ MPa شکل داده شدند. نمونه‌ها در دمای $1500^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت تف جوشی شدند [۱۹].

با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) تشعشع Cu- α با طول موج $1.542 \text{ \AA}$ مدل Asenware AW-XDM 300، بررسی فازها صورت گرفت. برای شناسایی فازهای ثبت شده، از نرم‌افزار X'Pert HighScore استفاده گردید. چگالی نمونه‌های تف جوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 اندازه‌گیری شد. برای بررسی مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM، model 450 FEG، FEI QUANTA) استفاده گردید. برای این منظور، سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده ۲۰۰۰ برای دستیابی به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت یک ساعت حکاری حرارتی شدند. از طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده دمایی $600-800^{\circ}C$ در اتمسفر هوا برای تعیین هدایت

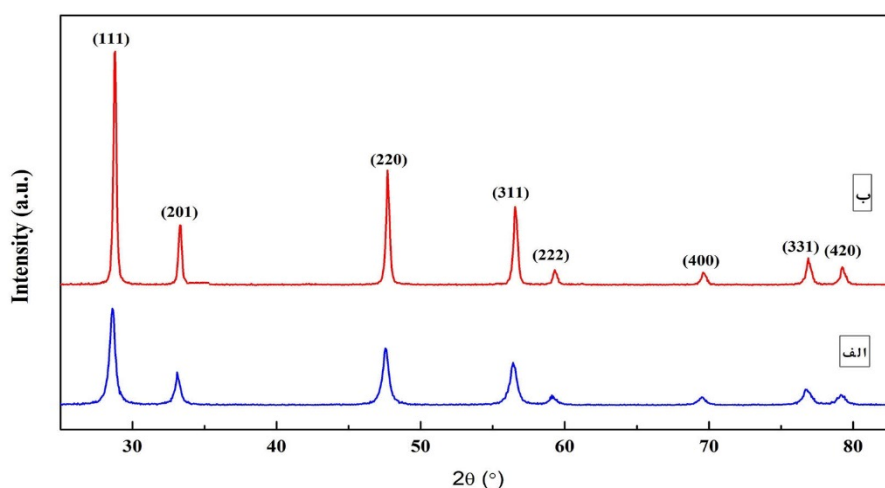


دهد که پودر GDC بدون وجود ناخالصی از طریق روش حالت جامد سنتز شده است [۷، ۱۸، ۲۰]. در شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص و حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید مس آورده شده است. در بررسی نتایج XRD الگوهای ب و ج در این شکل، بترتیب برای نمونه‌های حاوی ۰/۲ و ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، ساختار تک فاز GDC بدون ناخالصی شناسایی می‌شود. اما با افزایش مقدار نانو اکسید مس به مقدار ۱ درصد مولی، پیک‌های ناخالصی در الگوی XRD شکل ۲د مشاهده می‌شود که این پیک‌ها به فازهای حاوی CuO مربوط می‌شود. کبیر و همکارانش نشان داده‌اند که حد حلالیت اکسید مس در سرامیک GDC را با حضور پیک های ناخالصی از الگوهای XRD می‌توان تشخیص داد [۲۰]. با توجه به نتایج به دست آمده، حد حلالیت اکسید مس در سرامیک GDC کمتر از ۱ درصد مولی خواهد بود.

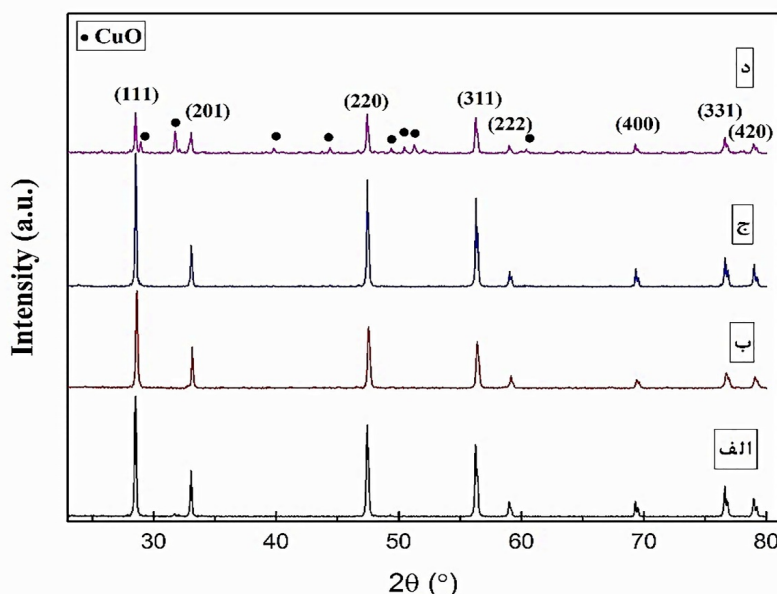
یونی الکترولیت استفاده شد. به این منظور از دستگاه‌های Solartron 1260 Solartron Analytical با اعمال ولتاژ سینوسی ۴۰mV در رنج فرکانس ۱ Hz تا ۳ MHz استفاده گردید. در اینجا، نقره به عنوان الکتروود بر سطح نمونه‌ها پوشش داده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱، الگوهای XRD مربوط به پودر نانو اکسید سریم و پودر اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) بعد از کلسیناسیون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پهنای پیک‌های مربوط به پودر اکسید سریم زیاد می‌باشد که به نانو سایز بودن این پودر مربوط می‌شود. پهنای پیک‌ها در پودر سنتز شده GDC کاهش یافته است که دلیل آن به اتصال ذرات در طی فرآیند کلسیناسیون و افزایش اندازه ذرات پودر نسبت داده می‌شود. نتایج XRD و مقایسه آن با الگوی مرجع با کد ۰۱-۰۷۵-۰۱۶۱ نشان می‌دهد.

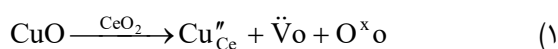


شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به الف) پودر نانو اکسید سریم و ب) پودر سنتز شده اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم.



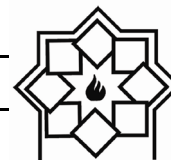
شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های زینتر شده خالص
(الف) و حاوی ۰/۲ (ب) و ۰/۵ (ج) و ۱ (د) درصد مولی نانو اکسید مس.

می‌تواند از طریق جایگزینی یون‌های مس (با شعاع یونی $\text{\AA}$ ۰/۷۳) به جای یون‌های سربیم (با شعاع یونی $\text{\AA}$ ۰/۹۷۳) طبق واکنش ۱ صورت بگیرد [۱، ۱۸]. در اثر این جایگزینی و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، سرعت نفوذ و در نتیجه بهبود در چگالش سرامیک GDC می‌تواند اتفاق افتد. کاهش در چگالی نمونه حاوی ۱ درصد نانو اکسید مس را می‌توان به حضور ناخالصی‌ها در این نمونه نسبت داد.



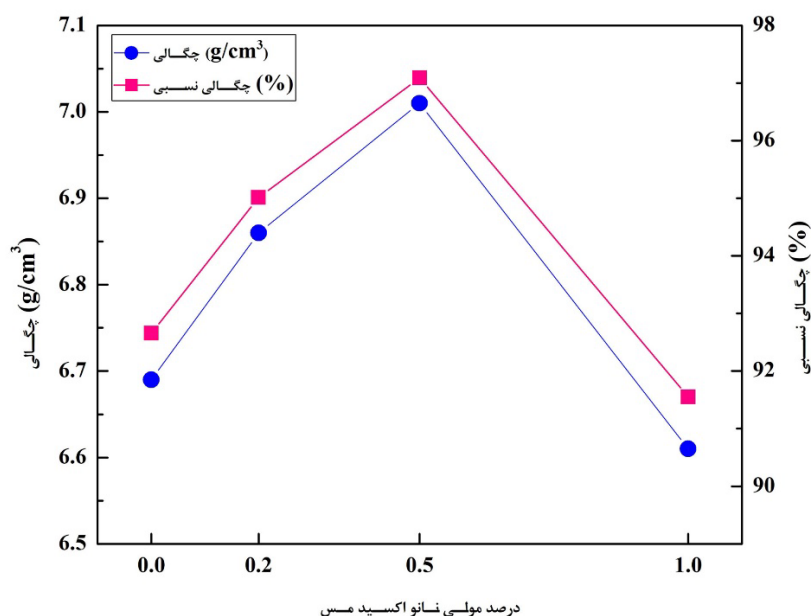
یکی از پارامترهای مهم در سرامیک‌های مهندسی با کاربردهای خاص مانند الکترولیت پیل سوختی، کنترل ریزساختار آنها در طی فرآیند تولید می‌باشد زیرا بسیاری از خواص سرامیک‌ها از جمله هدایت یونی به ریزساختار آنها وابسته است [۵، ۲۳]. مهمترین ویژگی‌های ریزساختار شامل اندازه و شکل دانه‌ها، مقدار تخلخل، اندازه و نحوه توزیع

تغییرات چگالی سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس در شکل ۳ آورده شده است. چگالی نمونه خالص GDC حدود $6/68 \text{ g/cm}^3$ (۹۲/۵ درصد چگالی تئوری) به دست آمد. همان گونه که در مقدمه ذکر شد، یکی از چالش‌های سرامیک GDC، عدم امکان دستیابی به چگالی بالا در روش‌های زینترینگ معمولی می‌باشد [۱۱]. یک روش متداول در زینترینگ سرامیک‌ها برای بهبود چگالش آنها استفاده از کمک زینترها عنوان می‌شود. کمک زینتر مناسب می‌تواند از طریق مکانیزم‌های مختلف مانند زینترینگ در حضور فاز مذاب، ایجاد عیوب نقطه‌ای و افزایش سرعت نفوذ منجر به بهبود چگالی گردد [۲۱، ۲۲]. طبق شکل ۳، استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس منجر به افزایش چگالی نمونه های حاوی ۰/۲ و ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس شده است. بیشترین چگالی برای نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی حدود ۹۷ درصد چگالی تئوری به دست آمد. این بهبود چگالی

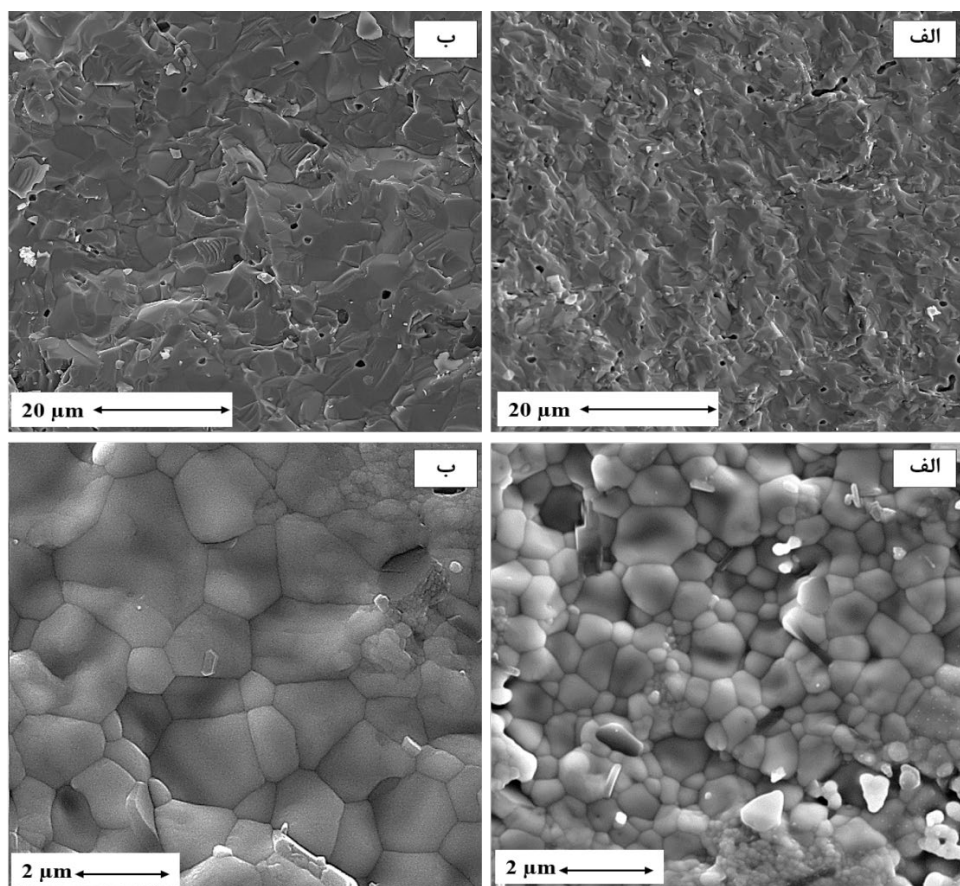


در شکل ۵ مقدار هدایت یونی اندازه گیری شده در دمای 700°C (دمای کاری رایج این الکتروولیت ها) برای نمونه های مختلف آورده شده است. هدایت یونی نمونه GDC خالص حدود $0.009 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس مقدار $0.017 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ اندازه گیری شد. ملاحظه می شود با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس، هدایت یونی الکتروولیت GDC حدود ۸۹ درصد بهبود یافته است. چگالی بالاتر و در نتیجه درصد تخلخل کمتر منجر به بهبود هدایت یونی الکتروولیت می گردد. هم چنین در اثر جایگزینی یون های مس به جای یون های سریم در ساختار کریستالی و ایجاد جاهای خالی اکسیژن، هدایت یونی اکسیژن بهبود خواهد یافت [۱۸]. افت در هدایت یونی در نمونه حاوی ۱ درصد مولی نانو اکسید مس را می توان به حضور فاز ناخالصی در این نمونه نسبت داد. با توجه به نتایج حاصل از چگالی و هدایت یونی، مقدار ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس به عنوان مقدار بهینه انتخاب می شود.

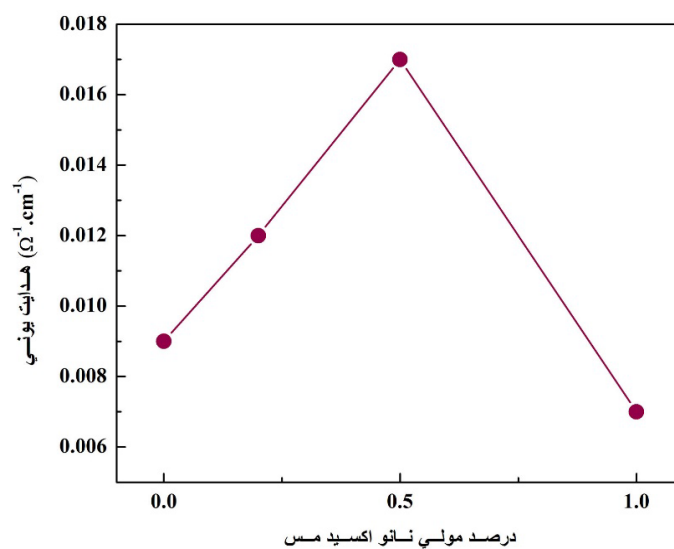
تخلخل بدنه سرامیکی است [۲۲]. تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اچ حرارتی نمونه های زینتر شده خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود افزودن کمک زینتر نانو اکسید مس تأثیر چشم گیری بر ریزساختار سرامیک GDC داشته است. در نمونه خالص حضور تخلخل بزرگ با توزیع غیر یکنواخت در تصویر سطح شکست مشاهده می شود که در نمونه حاوی نانو اکسید مس تخلخل کمتر و به شکل کروی قابل رویت است. تصاویر مربوط به ترمال اچ نمونه خالص بیان گر ریزساختار غیر یکنواخت و دانه های با اندازه های متفاوت می باشد. با اضافه کردن نانو اکسید مس علاوه بر رشد دانه و افزایش اندازه دانه ها ریزساختاری با یکنواختی بیشتر از نظر اندازه دانه ها حاصل شده است [۱۷، ۱۸]. تخلخل کروی و رشد دانه ایجاد شده را می توان به زینترینگ در حضور فاز مایع با استفاده از کمک زینتر نانو اکسید مس نسبت داد [۲۲].



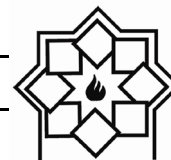
شکل ۳- تغییرات چگالی سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس.



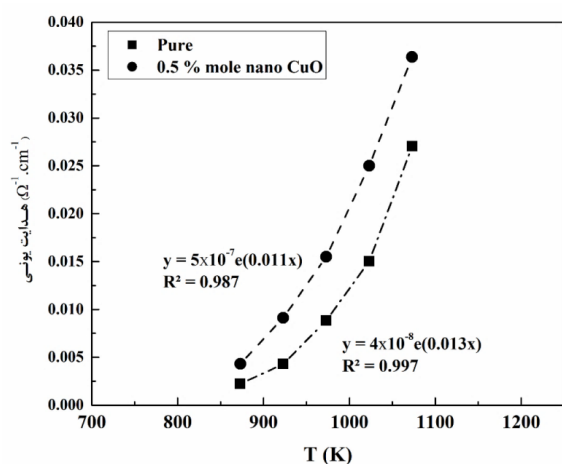
شکل ۴- تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست و اچ حرارتی
الف) نمونه زینتر شده خالص و ب) نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس.



شکل ۵- تغییرات هدایت یونی اندازه گیری شده در دمای $700^{\circ}C$ سرامیک GDC بر حسب مقدار نانو اکسید مس.

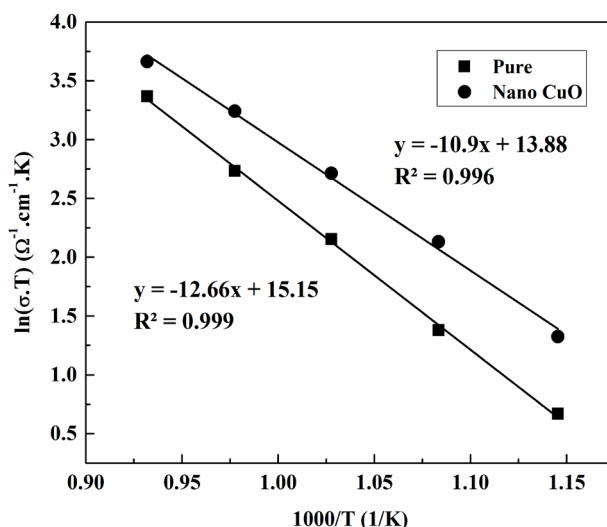


مرزدانه‌های نمونه‌های خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حضور نانو اکسید مس منجر به بهبود هدایت یونی مرزدانه الکترولیت GDC شده و هدایت یونی مرزدانه را بیش از سه برابر افزایش داده است. این افزایش در هدایت یونی مرز دانه را می‌توان به دست یابی به ریز ساختاری با دانه‌های بزرگتر و در نتیجه مقدار مرز دانه کمتر (شکل ۴) با افزودن نانو اکسید مس نسبت داد. پارامترهایی از قبیل چگالی، غلظت جاهای خالی اکسیژن، اندازه دانه و مرز دانه بر هدایت یونی سرامیک GDC تاثیر زیادی دارند [۱۲، ۲۰]. با توجه به نتایج به دست آمده، بهبود در هدایت یونی نمونه GDC حاوی ۰/۵ درصد مولی را می‌توان به دلایل چگالی بالاتر، ایجاد جای خالی اکسیژن، اندازه دانه بزرگتر و کاهش مقاومت مرز دانه نسبت داد.

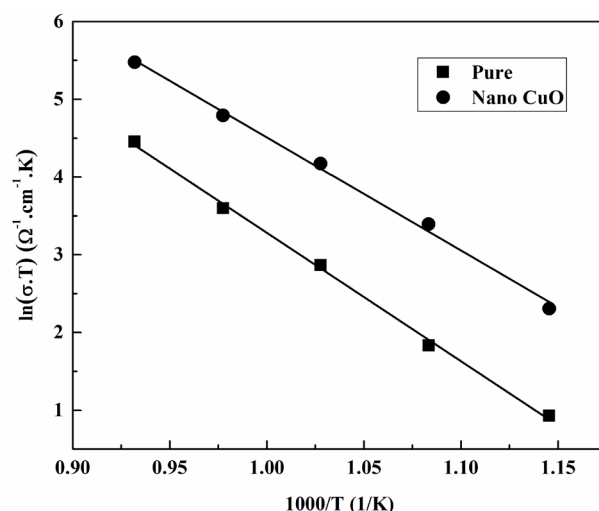


شکل ۶- تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما.

شکل ۶ تغییرات هدایت یونی نمونه‌های GDC خالص و حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس بر حسب دما را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تغییرات هدایت یونی بر حسب دما به صورت تابع نمایی می‌باشد که بیان گر وابستگی شدید هدایت یونی الکترولیت‌های سرامیکی به دما است [۱۸]. با افزودن نانو اکسید مس، افزایش در هدایت یونی الکترولیت GDC حاصل گردید. نمودار آرنوسی مربوط به هدایت یونی اندازه‌گیری شده در دماهای مختلف در شکل ۷ آورده شده است. با استفاده از شیب این نمودار انرژی اکتیواسیون برای نمونه GDC خالص حدود ۰/۰۸ eV و برای نمونه حاوی نانو اکسید مس ۰/۹۴ eV محاسبه شد. مقدار انرژی اکتیواسیون به نوع حامل هدایت الکتریکی وابسته است. در هدایت یون اکسیژن مقدار انرژی اکتیواسیون کمتر از هدایت الکترون‌ها گزارش شده است. با توجه به رابطه واکنش ۱ با افزودن نانو اکسید مس و افزایش غلظت جاهای خالی اکسیژن، هدایت یون اکسیژن افزایش یافته و در نتیجه باعث کاهش مقدار انرژی اکتیواسیون می‌گردد [۱۹]. کاهش در مقدار انرژی اکتیواسیون با استفاده از نانو اکسید مس، می‌تواند مربوط به کاهش مرزهای دانه در ریزساختار و دستیابی به ریزساختاری با یکنواختی بیشتر (شکل ۴) باشد. طبق شکل ۷، اختلاف در هدایت یونی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در دماهای پایین بیشتر می‌گردد. در دماهای پایین سهم مقاومت مرزهای دانه در هدایت کل الکترولیت بیشتر است. در شکل ۸، نمودار آرنوسی هدایت یونی مربوط به سهم



شکل ۷- نمودار آرينوسي مربوط به هدايت يوني اندازه گيري شده نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در دماهای مختلف.



شکل ۸- نمودار آرينوسي مربوط به هدايت يوني مرز دانه اندازه گيري شده نمونه خالص و نمونه حاوی ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس در دماهای مختلف.

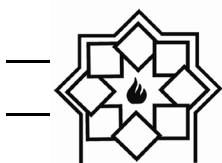
۴- نتیجه گیری

الکترولیت GDC مورد بررسی قرار گرفت. با افزودن ۰/۵ درصد مولی نانو اکسید مس چگالی الکترولیت GDC از حدود ۹۳ درصد به ۹۷ درصد افزایش یافت. هم چنین استفاده از نانو اکسید مس تغییر چشم گیری در ریزساختار الکترولیت GDC ایجاد کرد. با افزودن نانو اکسید مس به مقدار ۰/۵ درصد مولی، به دلایل افزایش چگالی، افزایش

در این پژوهش پودر اکسید سربیم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) با روش حالت جامد در دمای کلسیناسیون ۱۳۰۰°C با موفقیت سنتز گردید و تاثیر نانو اکسید مس به عنوان یک کمک زیتر بر ریزساختار و هدایت یونی



- M.B. Suresh, "Effect of Mg doping and sintering temperature on structural and morphological properties of samarium-doped ceria for IT-SOFC electrolyte", *Applied Nanoscience*, vol. 7, pp. 243–252, 2017.
- [5] D. Luo, Z. Luo, C. Yu, K. Cen, "Study on agglomeration and densification behaviors of gadolinium-doped ceria ceramics", *Journal of Rare Earths*, vol. 25, pp.163-167, 2007.
- [6] S. Anirban, A. Dutta, "Structural and ionic transport mechanism of rare earth doped cerium oxide nanomaterials: Effect of ionic radius of dopant cations", *Solid State Ionics*, vol. 309, pp. 137–145, 2017.
- [7] R.O. Fuentes, R.T. Baker, "Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp.3480-3484, 2008.
- [8] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.C.C. Abrantes, D.P. Fagg, V.V. Kharton, J.R. Frade, "Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO", *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2799–2805, 2005.
- اندازه دانه و کاهش مقاومت مرز دانه منجر به بهبود در هدایت یونی و کاهش انرژی اکتیواسیون الکترولیت GDC گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که ریز ساختار الکترولیت اکسید سریم دوپ شده با گادالونیوم (GDC) تاثیر زیادی بر هدایت یونی آن خواهد داشت.
- ### مراجع
- [1] H. P. Dasari et al., "Record-low sintering-temperature (600°C) of solid-oxide fuel cell electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 672, pp.397-402, 2016.
- [2] P.C.C. Daza, R.A.M. Meneses, J.L. de Almeida Ferreira, J.A. Araujo, A.C.M. Rodrigues, C.R.M. da Silva, "Influence of microstructural characteristics on ionic conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes", *Ceramics International*, vol. 44, pp.2138-2145, 2018.
- [3] F. Aydin, I. Demir, M. Dursun, "Effect of grinding time of synthesized gadolinium doped ceria (GDC 10) powders on the performance of solid oxide fuel cell," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 17, pp. 25–29, 2014.
- [4] S.I. Ahmad, T. Mohammed, A. Bahafi,



- conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics (Ln=Y, Sm, Gd)", Journal of Power Sources, vol. 196, p.p. 6131-6137, 2011.
- [14] T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner, "Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes", Solid State Ionics, vol. 167, p.p.203-207, 2004.
- [15] S. Preethi, M. Abhiroop, K.S. Babu, "Low temperature densification by lithium co-doping and its effect on ionic conductivity of samarium doped ceria electrolyte", Ceramics International, vol. 45, p.p.5819-5828, 2019.
- [16] S.Y. Park, P.S. Cho, S. B. Lee, H.M. Park, J.H. Lee, "Improvement of grain-boundary conduction in SiO_2 -doped GDC by BaO addition", Journal of The Electrochemical Society, vol. 156, p.p. B891- B896, 2009.
- [17] W.S. Chen, C.F. Tseng, Y.M. Lee, H.H. Tung, H.T. Yang, C.H. Hsu, "Effect of CuO additives on sintering and dielectric behaviors of CeO_2 ceramics", Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, pp. 2277–2281, 2009.
- [9] S. Wang, C. Yeh, Y. Wang, Y. Wu, "Characterization of samarium-doped ceria powders prepared by hydrothermal synthesis for use in solid state oxide fuel cells", Journal of Materials Research and Technology, vol. 2, pp. 141–148, 2013.
- [10] G. Accardo, D. Frattini, H.C. Ham, J.H. Han, S.P. Yoon, "Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion", Ceramics International, vol. 44, pp. 3800-3809, 2018.
- [11] G. Buvat, E. Quarez, O. Joubert, "Influence of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ on the sintering behavior and electrochemical properties of gadolinium-doped ceria", Ceramics International, vol. 43, pp.10137-10143, 2017.
- [12] S. Preethi, K.S. Babu, "Divalent cations modified grain boundary scavenging in samarium doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", Journal of Alloys and Compounds, vol. 792, pp.1068-1078, 2019.
- [13] L. Ge, S. Li, Y. Zheng, M. Zhou, H. Chen, L. Guo, "Effect of zinc oxide doping on the grain boundary



- [23] S. Ismail, P. K. Rao, I. Ahmed, "Sintering temperature effect on density , structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria", Journal of Taibah university for science, vol. 10, pp. 381–385, 2016.
- [18] Y. Dong, S. Hampshire, J. Zhou, G. Meng, "Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ electrolytes with and without 1 at .% CuO doping for solid oxide fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 5054–5066, 2011.
- [19] س. ولی نیا، سنتز و تف جوشی ترکیبات لایه های الکترولیت و کاتد پیل های سوختی اکسید جامد، بر پایه اکسید سریم، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، ۱۳۹۲.
- [20] A. Kabir et al., "Effect of oxygen defects blocking barriers on gadolinium doped ceria (GDC) electro-chemo-mechanical properties", Acta Materialia, vol. 174, pp. 53–60, 2019.
- [21] M. Mori, E. Suda, B. Pacaud, K. Murai, T. Moriga, " Effect of components in electrodes on sintering characteristics of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} electrolyte in intermediate-temperature solid oxide fuel cells during fabrication ", Journal of Power Sources, vol. 157, pp. 688–694, 2006.
- [22] M. Barsoum, M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, CRC press, 2002.

تأثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش

کامپوزیتی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ارغوان نوروزیان کرمانی^۱، مرتضی زند رحیمی^{۱*}، هادی ابراهیمی^۲^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی حاوی فسفر و ذرات سرامیکی از جمله پوشش‌هایی هستند که به لحاظ خواص مناسب نظیر مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون و سختی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nano-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از تکنیک رسوب‌دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن AISI 430 پوشش داده شد. کیفیت پوشش و مقاومت به خوردگی آن با تغییر مقدار آلومینا (۳، ۴، ۵ و ۶ g/L) در حمام مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و آنالیز پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nano-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکرو آنالیز EDS استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری از ۳ g/L با روند افزایش ۱ واحدی به ۵ g/L درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که در حمام حاوی ۵ g/L آلومینا، پوشش کامپوزیتی تشکیل شده کاملاً یکنواخت و پیوسته است در حالی که با افزایش یا کاهش مقدار آلومینا، امکان تشکیل پوشش مناسب بر روی کل سطح زیر لایه وجود ندارد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl بر روی نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش انجام شد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نشان داد که پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۵ g/L آلومینا بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ فروردین ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۵ مرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، نانو آلومینا، غلظت، مقاومت به خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

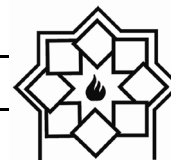
گسترده‌ای در صنایع شیمیایی، هسته‌ای و نفت دارند. این

فولادها با ایجاد یک لایه اکسیدی زیر لایه را از اتمسفر

احاطه کننده محافظت می‌کنند. درجه حفاظت تابع ضخامت

۱- مقدمه

فولادهای ضدزنگ بواسطه مقاومت به خوردگی بالا کاربرد



لایه اکسید، پیوستگی، چسبندگی و نفوذ اکسیژن در اکسید است [۵-۱]. مقاومت به خوردگی این فولادها در اثر تشکیل پوسته سطحی کرومیا (Cr_2O_3) می‌باشد. اما اگر این فولادها در محیط‌های با خوردگی بالا و همچنین در دماهای بالاتر از $1000^\circ C$ مورد استفاده قرار گیرند پوسته اکسیدی نمی‌تواند حفاظت از زیر لایه را به خوبی انجام دهد [۹-۳]. از میان فولادهای زنگ نزن، فولادهای زنگ نزن فریتی مانند UNS 430، UNS 446 و AISI 430 به دلیل قیمت ارزان و قابلیت شکل پذیری عالی نسبت به دیگر فولادها ترجیح داده می‌شود [۱۰، ۱۱]. یکی از راه‌های افزایش مقاومت در برابر خوردگی این فولادها استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی است. تحقیقات اخیر بر روی ایجاد پوشش‌های محافظ-رسانا متمرکز شده‌اند. تکنیک‌های متعددی برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ نزن فریتی به کار گرفته شده است. این تکنیک‌ها شامل آبکاری الکتریکی [۱۵-۱۲]، رسوب الکترو شیمیایی آندی [۱۶]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده است [۲۰-۱۷].

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی به شمار می‌آید. مزایای این روش از جمله کنترل دقیق فرآیند در دماهای نزدیک به دمای اتاق، مصرف انرژی کم، قابلیت ایجاد پوشش بر روی قطعات با هندسه پیچیده و هزینه کم می‌باشد [۲۱].

بطور کلی اکسیدهایی مانند Al_2O_3 ، SiO_2 ، TiO_2 و... برای مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا و همچنین بهبود سختی و مقاومت به خوردگی و سایش در زمینه فلزی به

کار می‌روند [۲۲، ۲۳]. به علت اینکه می‌توان با آبکاری الکتریکی به پوشش‌هایی با خواص مکانیکی عالی مانند سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی ایجاد کرد کاربرد زیادی دارد. اولین پژوهش در زمینه پوشش‌های کامپوزیتی در تحقیقی توسط گرازن با رسوب ذرات بی اثر در یک زمینه فلزی از یک محلول الکترولیت و یا حمام الکترولس پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد شد [۲۴]. رسوب دهی ذرات در زمینه فلزی به دلیل خواص مکانیکی عالی مانند مقاومت سایشی، مقاومت به خوردگی و خود روغن کاری از اهمیت بالایی برخوردار است. پوشش‌های نانوکامپوزیتی زمینه فلزی خواص مغناطیسی، مکانیکی و نوری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند [۲۵]. ذرات در اندازه نانو باعث بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی از جمله سختی و مقاومت به سایش همچنین باعث افزایش خوردگی می‌شوند، در حال حاضر حجم زیادی از تحقیقات بر روی تولید و خواص و تجاری سازی این دسته از مواد متمرکز شده است [۲۶]. تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات در مرزخانه‌ها از حرکت نابجایی‌ها و تبلور مجدد در دمای بالا جلوگیری می‌کنند. بنابراین ریزسختی و پایداری حرارتی افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به ریز ساختار کریستالی بسیار ریز و سختی بالا، باعث افزایش مقاومت به سایش نیز می‌شوند [۲۷، ۲۸]. روش رسوب‌دهی الکتریکی روش اقتصادی و ساده در بین روش‌های مختلفی که برای تولید کامپوزیت وجود دارد نیز محسوب می‌شود [۲۶، ۲۹ و ۳۰]. یکی از پوشش‌های کامپوزیتی که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل با نانو ذرات اکسیدی می‌باشد. هاوستاد و همکارانش در تحقیقی که بر



حالت سوزنی تغییر پیدا می‌کند و تفاوت در جهت‌گیری دانه های پوشش با تغییر pH را علت این تغییر دانستند [۳۴]. لی و همکاران پوشش‌های Co-P را به ترتیب با استفاده از روش مستقیم جریان (DC)، جریان پالس (PC) و جریان معکوس پالس (PRC) ایجاد و اثر حالت‌های جریان بر ساختار، ترکیب، سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های Co-P مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار فسفر در پوشش میکرو سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های Co-P افزایش می‌یابد [۳۵].

با توجه به بررسی‌های انجام شده، تا کنون پوشش Co-P-nano- Al_2O_3 بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن AISI 430 ایجاد نشده است. انتظار می‌رود حضور نانو اکسید آلومینا، خواص پوشش‌های Co-P را بهبود بخشد. هدف از تحقیق حاضر ایجاد پوشش‌های نانو کامپوزیتی کبالت-فسفر-اکسید آلومینیوم به روش رسوب‌دهی الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم و بررسی تاثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر مقدار نشست نانو ذرات آلومینا و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Co-P-nano Al_2O_3 است.

۲- فعالیت‌های تجربی

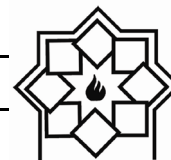
در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 430 به عنوان زیر لایه برای فرآیند آبکاری الکتریکی استفاده شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیر لایه فولادی با استفاده از روش طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی AISI 430

روی پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل با ذرات Al_2O_3 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، درصد حجمی ذرات Al_2O_3 وارد شده در شبکه نیکل افزایش یافته و تا رسیدن به مقدار بهینه که در غلظت‌های بالای ذرات در محلول آبکاری است، افزایش مقدار ذرات وارد شده در پوشش کامپوزیتی باعث افزایش هم رسوبی ذرات در پوشش می‌شود [۳۱]. در تحقیق دیگری که توسط تیان و همکاران انجام شد، پوشش کامپوزیتی Ni-Co- Al_2O_3 با غلظت‌های مختلف Al_2O_3 (آلومینا) بر روی الکتروود فولادی X-65 پوشش داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آلومینا، چگالی جریان آندی/کاتدی کاهش یافته و پتانسیل پسیو شدن افزایش می‌یابد، همچنین مشاهده شد که هنگامی که غلظت آلومینا به ۶۰ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد تغییرات کمی در تراکم جریان آندی/کاتدی بوجود می‌آید [۳۲].

در تحقیقی دیگر ما و همکاران برای اولین بار پوشش‌های نانو کریستال پوشش Co-3%P را در چگالی جریان مختلف تولید نمودند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش‌ها ساختار گل‌کلمی را نشان داد که عموماً در مواد نانو کریستال تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی مشاهده می‌شود. همچنین نتایج تحقیق آنها نشان داد با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی مقاومت در برابر خوردگی افزایش پیدا کرد [۳۳].

زینلی و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی تاثیر pH بر مورفولوژی ساختار و سختی آبکاری الکتریکی پوشش‌های کبالت-فسفر پرداختند. آنها نشان دادند که با افزایش pH مورفولوژی پوشش‌های نانو کریستال از حالت کروی به



آلتراسونیک قرار داده شده و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد، سپس با استفاده از یک همزن مغناطیسی برای ایجاد یک محلول همگن به مدت ۱ ساعت همزده شد. pH محلول توسط پی اچ متر کنترل شد، سپس کاتد به قطب منفی و آند به قطب مثبت منبع تغذیه متصل و فرآیند آبکاری به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. فرآیند آبکاری طبق جدول ۳ در شرایط دما، زمان، سرعت هم زدن، pH و چگالی جریان ثابت و تغییر غلظت Al_2O_3 انجام شد. اندازه متوسط نانو اکسید آلومینیوم ۱۰ نانومتر بود. غلظت نانو ذرات آلومینا با استفاده از تحقیقات انجام شده انتخاب شد [۳۲]. پس از پایان فرآیند نمونه‌ها از محلول آبکاری خارج و با آب مقطر شسته شدند.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول آبکاری پوشش

کامپوزیتی $Co-P-nanoAl_2O_3$ بر حسب گرم بر لیتر

نام ماده	مقدار (گرم بر لیتر)
سولفات کبالت	۲۵۰
سدیم هیپوفسفینات	۴۰
اسید بوریک	۴۰
نانو اکسید آلومینیوم	۳، ۴، ۵ و ۶

به منظور بررسی نحوه توزیع ذرات Al_2O_3 و میکروساختار نمونه‌های پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد.

به منظور بررسی رفتار خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl توسط دستگاه EG&G انجام شد و داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Power Suit رسم شدند. در این آزمایش‌ها از سلولی با ۳ الکترود

عنصر آهن کروم منگنز سیلیسیم کربن

درصدوزنی ۸۱/۳۶ ۱۷/۱۰ ۰/۹۲ ۰/۵ ۰/۱۲

از زیرلایه فولادی AISI 430 در ابعاد $1 \times 1 \times 2$ cm³ به عنوان کاتد و از کبالت در ابعاد $2 \times 2 \times 2$ cm³ به عنوان آند استفاده شد. برای جلوگیری از بروز مشکلات پلاریزاسیون آندی سطح آند، ۲ برابر کاتد لحاظ گردید. سیم مسی به طول ۱۲ cm در پشت نمونه‌ها برای اتصال بین کاتد و آند با منبع تغذیه لحیم شد. زیر لایه با کاغذهای سمباده ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ به منظور دستیابی به سطحی صاف و صیقلی سمباده زنی شد. نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه در محلول اسیدسولفوریک ۱۰ درصد با جریان 15 mA/cm^2 از نوع Ac الکتروپولیش شدند و سپس به مدت ۳۰ ثانیه دراستون قرار داده شدند. برای افزایش اکتیویته و فعال سازی سطح و لذا بالا بردن چسبندگی پوشش، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در محلول شامل ۵ درصد وزنی اسید نیتریک و ۲۵ درصد وزنی اسید کلریدریک قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌ها با آب مقطر شسته و به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی، برای انجام فرایند آبکاری بلافاصله درون محلول آبکاری نهایی قرار گرفتند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی مورد استفاده به عنوان الکترولیت برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $Co-P-nanoAl_2O_3$ را نشان می‌دهد.

در ابتدا با استفاده از ترازوی دیجیتالی طبق جدول ۲ جرم ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت اندازه‌گیری شد. مواد مورد نیاز برای آبکاری در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مخلوط گردید و با اضافه کردن آب مقطر دوبار تقطیر شده، حجم بشر به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. این محلول درون دستگاه



(SEM) را نشان می‌دهد و شکل ۲ آنالیز EDS حاصل از پوشش $\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$ در غلظت‌های مختلف ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری را نشان می‌دهد.

همانطوری که مشاهده می‌شود، در غلظت ذرات نانو آلومینای 3 g/L سطح پوشش ایجاد شده غیریکنواخت و در برخی از قسمت‌های آن پوششی تشکیل نشده است و حفره‌هایی بر روی سطح آن وجود دارد (شکل ۱-الف). با افزایش غلظت نانو ذرات آلومینا به 4 g/L ناپیوستگی‌های پوشش کاهش پیدا کرده و پوشش ایجاد شده دانه درشت شده است (شکل ۱-ب). نمونه پوشش داده شده با غلظت نانو ذرات آلومینا برابر با 5 g/L سطحی تقریباً یکنواخت و با اندازه دانه ریزتر نسبت به پوشش ایجاد شده در غلظت نانو ذرات آلومینا به 4 g/L را نشان می‌دهد (شکل ۱-ج). در برخی از قسمت‌های پوشش ایجاد شده با غلظت نانو ذرات آلومینا 6 g/L (شکل ۱-د) ذرات آگلومره شده و همچنین حفره‌هایی بر روی سطح آن مشاهده می‌شود. تصاویر میکروسکوپی شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات آلومینا تا 5 g/L ، پوشش یکنواخت تر شده است و در مقدار بیشتر از 5 g/L ذرات آگلومره شده و در آن حفره بوجود آمده است. شکل ۲ آنالیز EDS پوشش را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و بیشترین درصد وزنی ذرات نانو آلومینا برابر با 5 g/L می‌باشد و با افزایش بیشتر غلظت درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد.

شامل؛ الکتروده اشباع کالومل SCE به عنوان الکتروده مرجع، پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و نمونه‌ها به عنوان الکتروده کاری استفاده شد. نمونه‌ها با سطحی معادل 1 cm^2 آماده و بقیه قسمت‌های آن با اپوکسی پوشانده شد. برای رسیدن به حالت پایداری نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول $3/5$ درصد وزنی NaCl غوطه‌ور شدند. تغییرات کمتر از 5 mV در ۵ دقیقه به عنوان حالت پایداری در نظر گرفته شد.

جدول ۳- شرایط آزمایشگاهی ایجاد پوشش کامپوزیتی

$\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$

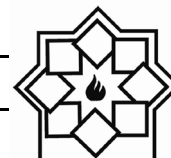
دما (°C)	زمان آبکاری (min)	pH	سرعت چرخش (rpm)	چگالی جریان (mA/cm ²)
۵۵	۲۰	۴	۷۰۰	۱۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر

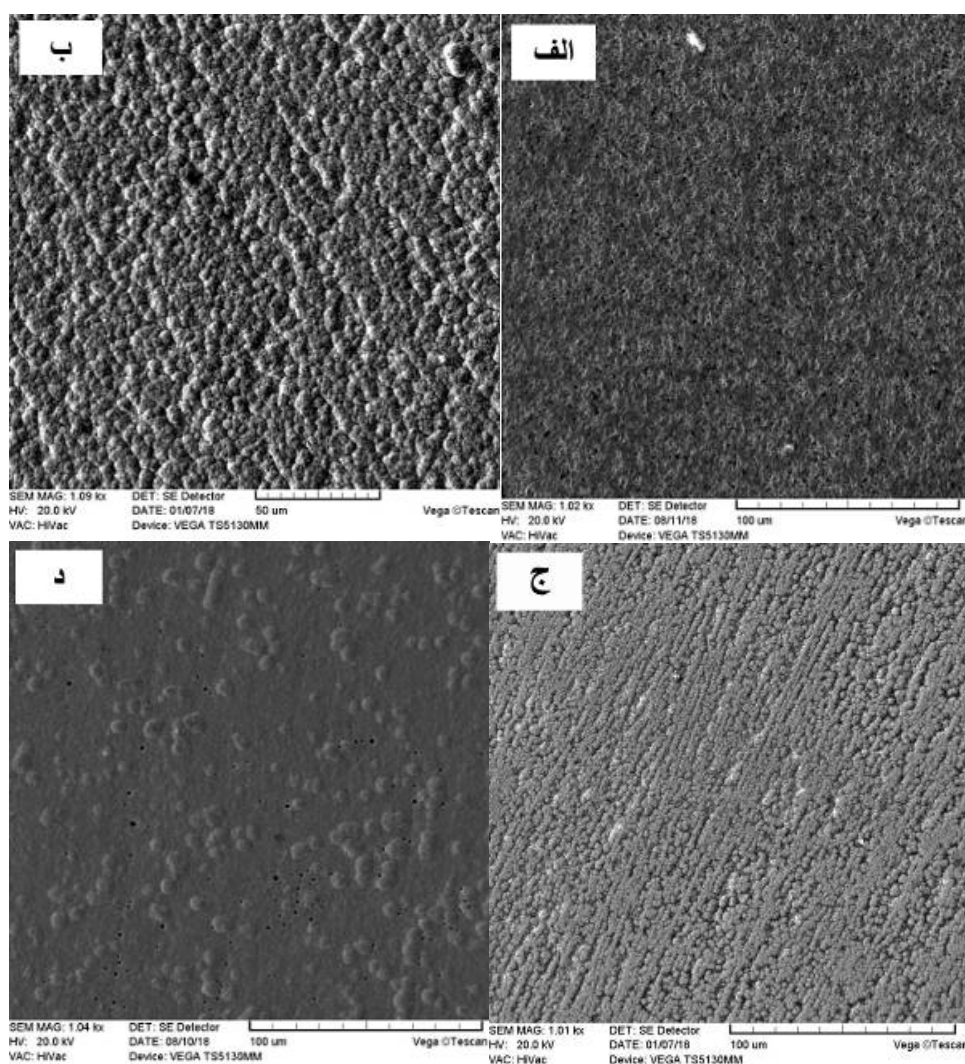
ترکیب و مورفولوژی پوشش‌ها

جدول ۴ تغییرات درصد وزنی ذرات نانو آلومینا، فسفر و کبالت در پوشش را بر حسب غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول با شرایط چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$ ، دما برابر با 55°C درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش برابر با 700 rpm نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری از 3 g/L با روند افزایش ۱ واحدی به 5 g/L درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌ها (تصاویر



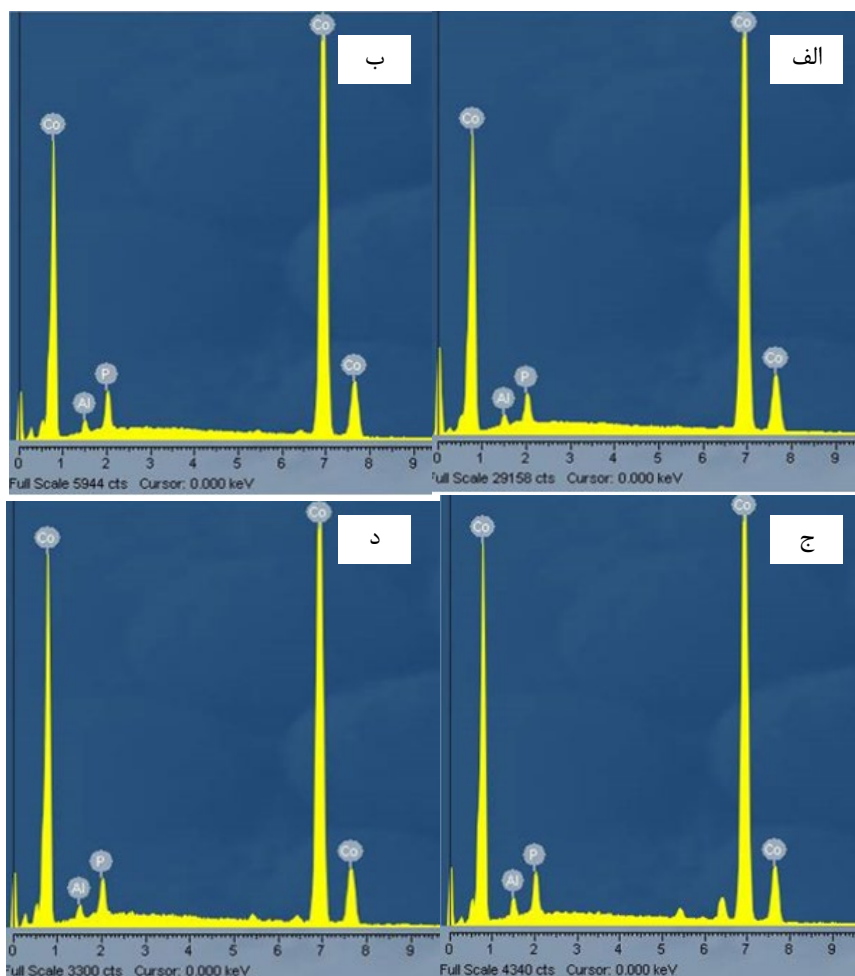
جدول ۴- تغییرات درصد وزنی ذرات نانوآلومینا، فسفر و کبالت در پوشش بر حسب غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول با شرایط چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$ ، دما برابر با 55°C درجه سانتی گراد و سرعت چرخش برابر با 700 rpm

غلظت ذرات آلومینا (گرم بر لیتر)	درصد وزنی ذرات آلومینا در پوشش	درصد وزنی ذرات فسفر در پوشش	درصد وزنی ذرات کبالت در پوشش
۳	۱/۰۳	۲/۳	۹۶/۶۷
۴	۱/۱۱	۳/۱	۹۵/۷۹
۵	۱/۶۷	۳/۸	۹۴/۵۳
۶	۱/۴۳	۲/۹	۹۵/۶۷



شکل ۱- تصاویر SEM از رسوب الکتریکی $\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$ در چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$

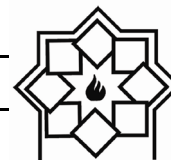
(الف) $\text{Al}_2\text{O}_3=3 \text{ g/L}$ ، (ب) $\text{Al}_2\text{O}_3=4 \text{ g/L}$ ، (ج) $\text{Al}_2\text{O}_3=5 \text{ g/L}$ و (د) $\text{Al}_2\text{O}_3=6 \text{ g/L}$



شکل ۲- آنالیز حاصل از پوشش الکتریکی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$ در چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$
(الف) $\text{Al}_2\text{O}_3=3 \text{ g/L}$ (ب) $\text{Al}_2\text{O}_3=4 \text{ g/L}$ (ج) $\text{Al}_2\text{O}_3=5 \text{ g/L}$ و (د) $\text{Al}_2\text{O}_3=6 \text{ g/L}$

کبات اثر قابل ملاحظه‌ای دارند. اضافه شدن نانوذرات باعث افزایش تعداد نقاط جوانه زنی و تغییر در جهت ترجیحی رشد بلورهای کبات می‌شود [۳۰]. وقتی ذرات سرامیکی در محلول حمام حضور دارند، یک لایه باردار روی سطح ذرات سرامیکی ایجاد شود که می‌تواند ناشی از جذب فعال کننده های سطحی، یون‌های هیدروژن و یا یون‌های مثبت کبات باشد. ذرات باردار روی سطح زیرلایه جذب شده و به عنوان مناطق جوانه زنی دانه‌های کبات عمل می‌کنند، بنابراین نرخ جوانه زنی دانه‌ها سریع‌تر از نرخ رشد آن‌ها می‌باشد که

بررسی‌هایی انجام شده توسط استینباچ و همکاران نشان می‌دهد که با اضافه نمودن نانو ذرات تقویت کننده به پوشش کبات خالص مورفولوژی دانه‌های کبات از حالت درشت و خشن به مورفولوژی ریز تبدیل شود [۲۸]. کو و همکارانش نشان دادند که مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش مقدار ذرات در حمام الکترولیت ناهمگن تر شده و نانو ذرات آلومینا ملحق شده به زمینه منجر به یک ساختار فشرده می‌شود [۲۹]. وانگ و همکارانش دریافتند که نانو ذرات قرار گرفته در پوشش روی نرخ جوانه زنی و رشد دانه‌های بلوری



منجر به ریزش دانه‌ها می‌شود [۳۳]. با اضافه شدن نانوذرات به پوشش جهت بلوری دانه‌های کبالت تغییر کرده و تبدیل به رشد یک جهته می‌شود. رشد تک جهته دانه‌های کبالت به اندازه‌های بزرگتر در یک جهت خاص غیرممکن بوده که عاملی بر کاهش اندازه بلورهای کبالت می‌باشد. پوشش کامپوزیتی دارای مورفولوژی دانه‌های ریز بوده که عامل آن رشد بلورهای کبالت در محل قرارگیری نانوذرات در سطح پوشش و تغییر در جهت‌گیری ترجیحی بلورهای کبالت می‌باشد [۳۴]. مورفولوژی پوشش در ۵ گرم برلیتر فشرده و دانه‌های ریز کاملاً واضح هستند. در پوشش ۶ گرم بر لیتر همچنان درصد قابل توجهی از نقاط دانه‌های ریز وجود دارد و پوشش دارای درصد قابل توجهی تخلخل و حفره می‌باشد که دلیل آن الحاق ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پر نشدن کامل تخلخل بین آگلومره‌ها توسط یون‌های رسوب کرده کبالت می‌باشد. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر کرده و در غلظت‌های بالای تقویت کننده قادر به حرکت نخواهند بود و از جذب ذرات در کاتد جلوگیری می‌کنند. از طرفی به علت برخورد بیشتر بین ذرات در غلظت‌های بالاتر در الکترولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کاهش یافته، بنابراین میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی افزایش می‌یابد [۳۵].

نشست ذرات نانو آلومینا را می‌توان با استفاده از مدل گاکلیمی توجیه کرد. این مدل شامل جذب در دو مرحله است، ابتدا یون‌های فلزی داخل محلول اطراف ذرات اکسید

آلومینیوم را گرفته و آنها را با خود به سمت کاتد می‌آورند. در این مرحله یک جذب فیزیکی ضعیف بین ذرات فاز ثانویه و سطح الکترود ایجاد می‌شود. ذرات فاز ثانویه توسط نیروهای واندروالس جذب شده و یک جذب ضعیف رخ می‌دهد. در مرحله بعد که مرحله جذب قوی است، ذرات به وسیله میدان الکتریکی اعمالی به طور قوی و با نیروهای کولنی به سطح کاتد چسبیده و جزئی از بستر کبالت در حال رشد می‌شوند. با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا درون الکترولیت مقدار جذب یونی زیاد شده و منجر به هم رسوبی بیشتر نانو ذرات آلومینا درون پوشش می‌شود [۳۰-۲۸]. به این صورت که افزایش مقدار جذب یونی باعث افزایش مقدار نانو ذرات خنثی در سطح کاتد می‌شود که تعداد ذرات در دسترس برای شرکت کردن (مشارکت) در پوشش تولید شده را افزایش می‌دهد. در نتیجه درصد مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش افزایش می‌یابد [۳۹-۳۳]. در واقع با افزایش غلظت ذرات فاز ثانویه در حمام از مقدار حدی، فاصله میانگین بین این ذرات کاهش می‌یابد و پدیده آگلومراسیون رخ می‌دهد. آگلومراسیون ذرات در الکترولیت منجر به کاهش خاصیت تر شونده ذرات می‌شود. در نتیجه تمایل ذرات به ته نشینی در اثر نیروی گرانش بیشتر شده و تعداد ذرات موثر در دسترس برای شرکت در فرآیند رسوب دهی نیز کاهش می‌یابد [۳۷]. دو دلیل برای کاهش درصد وزنی ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه خود بیان شده است ۱- افزایش غلظت ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه در محلول عاملی جهت جلوگیری از رسوب این ذرات در زمینه می‌شود زیرا برخورد الاستیک بین ذرات در محلول الکترولیت وجود دارد و در مقادیر بالاتر از حالت



غلظت‌های بالای تقویت کننده قادر به حرکت نخواهند بود و از جذب ذرات در کاتد جلوگیری می‌کنند. از طرفی به علت برخورد بیشتر بین ذرات در غلظت‌های بالاتر در الکترولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کم می‌شود همگی این موارد باعث افزایش میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی می‌شود [۴۴].

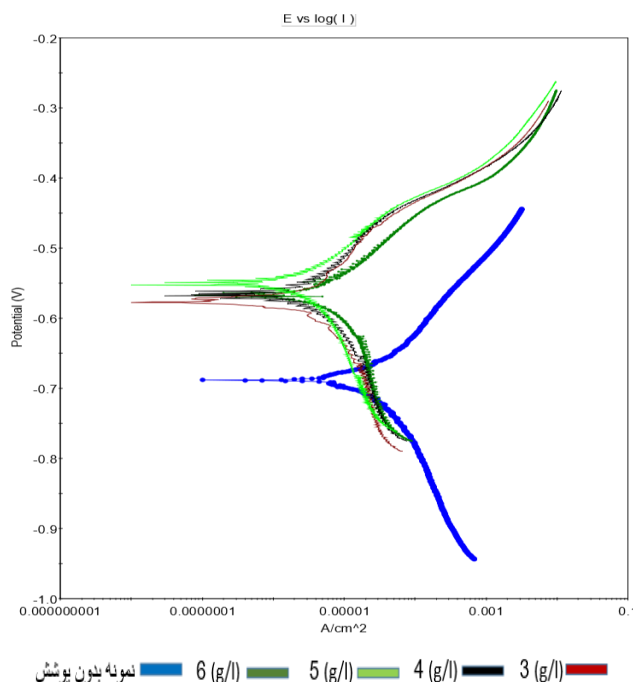
۳-۲- تاثیر غلظت ذرات نانو آلومینا بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃

شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃ در غلظت‌های متفاوت نانو آلومینا در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ را نشان می‌دهد. با رسم مماس‌های منحنی‌های شکل ۳، جدول ۵ که جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف نانو آلومینا در شرایط یکسان را نشان می‌دهد، بدست می‌آید.

شکل ۳ و جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری جریان خوردگی کاهش، مقاومت به خوردگی و پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد و کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی و پتانسیل، در غلظت نانو آلومینا برابر با ۵g/L می‌باشد و در غلظت بیشتر از ۵ g/L جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی و پتانسیل کاهش می‌یابد.

اشباع، برخوردها افزایش می‌یابد، ذرات از فصل مشترک الکترولیت و سطح پوشش دور شده و فرصت لازم جهت به دام افتادن در زمینه را ندارند ۲- با وجود اینکه افزایش مقدار ذرات در الکترولیت افزایش مقدار ذراتی که به کاتد به همراه دارد، اما قابلیت زمینه در حال رشد جهت رسوب دادن این ذرات در خود ثابت است بنابراین زمان بیشتری برای جذب این ذرات صرف می‌شود [۴۰]. از طرفی با افزایش غلظت ذرات، مقدار بیشتری از ذرات به سطح کاتد رسیده اما رسوب یون‌های فلز به مقدار لازم روی سطح کاتد انجام نمی‌شود که باعث می‌شود ذرات به وسیله رسوب فلز احاطه نشده و از سطح کاتد جدا شوند [۴۱].

افزایش ذرات بیشتر از مقدار بهینه باعث ناهمگن تر شدن مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی می‌شود (شکل ۱) [۴۲]. با اضافه شدن نانو ذرات آلومینا مورفولوژی پوشش تغییر قابل توجهی می‌یابد و از یک سطح یکنواخت به یک سطح ناهموار تبدیل می‌شود. مورفولوژی پوشش کامپوزیتی شامل دانه‌های بیرون آمده از سطح می‌باشد که عامل آن رشد بلورهای کبات در محل قرارگیری نانو ذرات در سطح پوشش و تغییر در جهت گیری ترجیحی بلورهای کبات می‌باشد [۴۳]. پیوستن ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پر نشدن کامل تخلخل بین آگلومرها توسط یون‌های رسوب کرده کبات باعث به وجود آمدن تخلخل و حفره در پوشش می‌شود. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر کرده و در



شکل ۳- مقایسه نتایج آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃ در چگالی جریان ۱۵ mA/cm² و pH = ۴ و در غلظت‌های متفاوت نانو آلومینا

جدول ۵- جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف نانو آلومینا در محلول آبکاری در چگالی جریان برابر با ۱۵ mA/cm² و pH=۴

شماره آزمایش	غلظت ذرات آلومینا (g/L)	جریان خوردگی (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	مقاومت به خوردگی پوشش (kΩ.cm ²)
۱	۳	۲/۱۹۴	۱۰۷/۴۹۱	۱۳۵/۹۵۵	۱۰/۷۹
۲	۴	۲/۰۴۸	۹۴/۸۱۸	۱۶۹/۸۲۶	۱۰/۹۱
۳	۵	۱/۰۰۱	۲۹۹/۷۱۳	۱۲۵/۱۱۹	۱۳/۹۴
۴	۶	۲/۴۰۸	۱۱۲/۴۵۷	۸۵/۰۷۲	۱۰/۵۸
نمونه بدون پوشش	-	۵/۰۳۰	۱۹۰/۴۹۳	۱۴۳/۰۱۶	۷/۰۶

کامپوزیتی کبالت- فسفر را افزایش می‌دهد. در پوشش‌های نانو کامپوزیتی حضور نانو ذرات در ساختار پوشش از طریق مکانیزم‌هایی همچون: تغییر سطح مؤثر تحت حملات

با افزایش درصد مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد، حضور ذرات فاز تقویت کننده مقاومت به خوردگی پوشش



نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۵ g/L کمترین جریان خوردگی ($1/001 \mu A$) را در مقایسه با نمونه بدون پوشش ($5/030 \mu A$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۳ g/L ($2/194 \mu A$)، نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۴ g/L ($2/048 \mu A$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۶ g/L ($2/408 \mu A$) است.

مراجع

- [1] Metals Handbook, Properties and Selection Iron, Steels and High Performance Alloys, forth printing, Vol. 1, P. 841, 1994.
- [2] J. W. Lee, J. G. Duh, Evaluation of Microstructures and Mechanical Properties of Chromized Steels with different carbon contents, Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178, P. 525.
- [3] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. cabocho, M. Vivani, R. Molins and M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, Journal of Power Sources, 2007, 171, P. 652.
- [4] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu, DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, Journal of Power Sources, 2008, 177, P. 376.
- [5] S. Linderth, Controlled reactions between chromia and coating on alloy surface, Surface and Coatings Technology, 1996, 80, pp. 185.

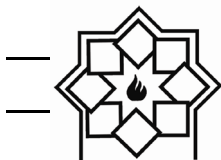
خوردگی، تشکیل میکروسل‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، کاهش اندازه دانه، انسداد مسیرهای خوردگی توسط نانو ذرات و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۴۵، ۴۶]. حضور ذرات غیر رسانا و نجیب اکسید آلومینیوم در زمینه کامپوزیتی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این ذرات نجیب، مقداری از سطح که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد را کاهش می‌دهد و نیز این نانو ذرات در شیارها و شکاف‌های میکرونی فرو رفته و آنها را پر می‌کنند. طبیعتاً نانو ذرات شانس زیادی برای پرکردن این حفرات دارند [۴۷-۴۹]. از طرفی دیگر با اضافه شدن نانو ذرات تقویت کننده‌ی خنثی و نجیب به زمینه‌ی کامپوزیتی پوشش مناطق فعال زمینه کاهش می‌یابد که باعث می‌شود سطح مؤثر برای احیای کاتدیک را کاهش دهد. این موضوع باعث می‌شود انحلال آندیک کاهش و مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی بهبود یابد [۵۰، ۵۱].

۴- نتیجه‌گیری

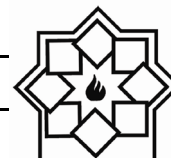
فولاد زنگ نزن AISI 430 توسط پوشش Co-P-nano Al_2O_3 پوشش داده شد. تاثیر چهار غلظت ذرات نانو آلومینا (۳، ۴، ۵ و ۶ g/L) بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد رسوب Co-P- $nanoAl_2O_3$ بدست آمده در حمام با چگالی جریان برابر با $pH=4$ ، 15 mA/cm^2 دما برابر با ۵۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش برابر با ۷۰۰ rpm و غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۵ g/L یکنواخت و هیچ‌گونه ترک و تخلخلی در آن وجود نداشت.



- Mn-Co-CeO₂ composite, 2020, International Journal of Hydrogen Energy 45 (4), 3145-3162.
- [15] F Saeidpour, M Zandrahimi, H Ebrahimifar Pulse Electrodeposition of Cobalt/Zirconia Coatings: Oxidation and Electrical Performance of Ferritic Stainless Steel Interconnects, Oxidation of Metals 93 (1-2), 87-104.
- [16] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey, Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system, Chemistry of Materials, 2007, 19, P. 2816.
- [17] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications" Solid State Ionics, 2011, 183, pp. 71-79.
- [18] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications" Surface and Coatings Technology, 2011, 206, pp. 75-81.
- [19] Hadi Ebrahimifar, Microstructure and Oxidation Behavior of Cobalt Diffusional Coating Fabricated on AISI 429 Stainless Steel, Oxidation of Metals, April 2019, Volume 91, Issue 3-4, pp 417-435.
- [20] Bahaedin Nikrooz, Morteza Zandrahimi, Hadi Ebrahimifar "High temperature oxidation resistance and corrosion properties of dip coated silica coating by sol gel method on stainless steel" Journal of Sol Gel Science Technology, 2012, 63, pp.286-293.
- [21] Saha, R. K. and Khan ,T.I., "Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings", Surface & coatings Technology(2010) 890-895.
- [22] P. Samadi, M. Reza Afshar ,M. R. Aboutalebi." An investigation on the effect of electromagnetic force on the characteristic of electrodeposited Ni/Al₂O₃", Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 9, COMPOSITE COATINGS. (2012).
- [6] M. Reza Bateni , P. Wei, X. Deng, A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects, Surface & Coatings Technology, 2007, 201, P. 4677.
- [7] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visko and L. C. De Jonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties, Solid State Ionics, 2005, 176, p. 425.
- [8] Z. Yang, G. Xia, X. Li and J. W. Stevenson, (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, p. 3648.
- [9] Z. Yang, G. Xia and J. W. Stevenson, Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications, Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8, P. 168.
- [10] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, Journal of power sources, 2010, 195, P. 1529.
- [11] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng and A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnectsd, Surface & Coating Technology, 2007, 201, P. 4677.
- [12] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni and A. Petric, Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects, Journal of Power Sources, 2006, 160, P. 1225.
- [13] Fatemeh Saeidpour, Morteza Zandrahimi HadiEbrahimifar, Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, Corrosion Science Volume 153, June 2019, Pages 200-212.
- [14] Ali Mosavi and Hadi Ebrahimifar, Investigation of oxidation and electrical behavior of AISI 430 steel coated with



- deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry," *Electrochimica Acta* 53 (2007) 511-517.
- [33] Ma, "Electrodeposited nanocrystalline Ni-Co and Co-Ni-P coatings for hard chromium replacement", University of Southampton, (2013).
- [34] M S. Zeinali-rad, S R .Allahkaram, S .Mahdavi. "Effect of PH. Surfactant. and Heat Treatment on Morphology, Structure, and Hardness of electrodeposited CO-P Coatings. "Journal of Materials Engineering and performance 24(9), (2015), 3209-3217.
- [35] R. Li, Y. Hou, Q. Dong, P. Su, P. Ju and J. Liang, Wear and corrosion resistance of Co-P coatings: the effects of current modes, *RSC Advances.*, 2018, 8, 895-903.
- [36] E. Rudnik, L. Burzyńska, Ł. Dolasiński, and M. Misiak, "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide," *Applied Surface Science*, vol. 256 (2010) 7414-7420.
- [37] P. Bagheri, M. Farzam, A. Mousavi, and M. Hosseini, "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204 (2010) 3804-3810.
- [38] H. Gül, F. Kılıç, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition," *Applied Surface Science*, vol. 258 (2012) 4260-4267.
- [39] Y. Wang, Q. Zhou, K. Li, Q. Zhong, and Q. B. Bui, "Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance," *Ceramics International*, vol. 41 (2015) 79-84.
- [40] K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering", *Tribology Series* 28 (1994).
- [23] Gadhari P and Sahoo P. "Optimization of Coating Process Parameters to Improve Microhardness of Ni-P-TiO₂ Composite." *Coatings Materials Today Proceedings*. (2015).
- [24] M. Zeinali-Rad, S.R. Allahkaram and S. Mahdavi, "Effect of pH, Surfactant, and Heat Treatment on Morphology, Structure, and Hardness of Electrodeposited Co-P Coatings", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24,(2015), 3209-3217.
- [25] Hu, F., and Chan, K.C, "Deposition behavior and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform", *Applied Surface Science*, Vol. 243 (2005) 251-258
- [26] D. Thiemig, A. Bund, "Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings", *Surf. Coat. Technol*, 202, (2008), 2976-2984.
- [27] H. Gul, F. Kilic, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp and H. Akbulut, " Effect of Particle Concentration on the Structure and Tribological Properties of Submicron Particle SiC Reinforced Ni Metal Matrix Composite (MMC) Coatings Produced by Electrodeposition ," *Applied Surface Science*. 258 (2012) 4260-4267.
- [28] Steinbach, J. and Ferkel, H., " Nanostructured Ni- Al₂O₃ Prepared by DC and pulsed DC electroplating, *Scripta Materialia*, "vol. 44 (2001) 1813-1816.
- [29] Kuo, S.-L., Chen, Y.-C., Ger, M.-D., and Hwu, W.-H., "Nano-particles dispersion effect on Ni/ Al₂O₃ composites coatings," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86 (2004) 5- 10.
- [30] Wang, S.-C. and Wei, W.-C. J., " Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite," *Materials Chemistry and physics*.vol. 78 (2003) 574-580.
- [31] Hovestad A. Janssen L J. "Electroplating of metal matrix composite by codeposition of suspended particles. "Modern aspects of electrochemistry. Springer (2005) 475-532.
- [32] B. R. Tian, Y. F. Cheng." Electrolytic



- nanocomposite coating with functionally graded microstructure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 666 (2016) 217-226.
- [50] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, and B. Chen, "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482 (2009) 339-344.
- [51] R. Mousavi, M. Bahrololoom, and F. Deflorian, "Preparation, corrosion, and wear resistance of Ni - Mo/Al composite coating reinforced with Al particles," *Materials & Design*, vol. 110 (2016) 456-465.
- [41] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, and J.-M. Jeon, "Codeposition of micro-and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201 (2007) 4711-4717.
- [42] M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, A. Roosta, "Structural characterization of electro-codeposited Ni - Al₂O₃ - SiC nanocomposite coating," *J. Alloys. Comp* 611 (2014) 161-166.
- [43] Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., Urzo, L. D "A Review of Nanostructural Aspects of Metal Deposition," *Int.J.Electrochem.Sci*, Vol 3 (2008) 356-408.
- [44] Pradhan, A. K., Das, S., "Pulse-reverse Electrodeposition of Cu-SiC Nanocomposite Coating: Effect of Concentration of SiC in the Electrolyte," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 590 (2014) 294-302.
- [45] T. Borkar and S. P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings," *Surface and coatings Technology*, vol. 205 (2011) 4124-4134.
- [46] Y. Yao, and L. Zhang, Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni- W/SiC nanocomposite coatings, *Materials Science and Technology*, vol. 24 (2008) 237-240.
- [47] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Letters*, vol. 6 (2007) 67-70.
- [48] Hacıismailoglu and M. Alper, "Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloy films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206 (2011) 1430-1438.
- [49] M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and V. Torabinejad, "Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃

مطالعه سینتیکی و ایزوترم جذب سطحی رنگ راکتیو آبی ۳۹ بر روی نانو هیدروکسید روی کلراید

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آرزو قادی^{۱*}، پروین غربانی^۲

^۱ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

* arezoo.ghadi@gmail.com

چکیده:

هیدروکسید روی کلراید نانو ساختار با استفاده از یک روش ساده با فرایند سونوشیمیایی در دمای پایین سنتز شد. مورفولوژی و کریستالینته محصولات با استفاده از FESEM و XRD، TEM، بررسی شد. اثر متغیرهای مستقل از جمله زمان تماس، pH، غلظت جاذب و غلظت رنگزا بر عملکرد پاسخ با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی ترکیب مرکزی CCD مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنالیز واریانس با عنوان ANOVA برای آنالیز پاسخها استفاده شد. بررسی مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی نشان داد که داده‌های تجربی با مدل ایزوترم جذب سطحی تمکین و سینتیک شبه مرتبه دوم هم خوانی دارد. در شرایط بهینه، نانو ساختار هیدروکسید روی کلراید پتانسیل موثری در حذف رنگزا راکتیوآبی ۳۹ نشان داد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ دی ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ تیر ۱۳۹۹

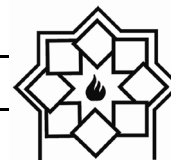
کلید واژه:

رنگ راکتیو آبی ۳۹؛ نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید؛ ایزوترم؛ روش سطح پاسخ.

۱- مقدمه

مواد رنگزای آلی به علت استفاده‌ی وسیع و گسترده، توانایی در تشکیل آمین‌های آروماتیک سمی و سرعت پایین حذف توسط روش‌های هوازی، از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت هستند [۴]. در صورتی که پساب های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می توانند اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فوتوسنتز گیاهان را کاهش داده و به علت سمی بودن باعث مرگ و میر موجودات آبی می‌شود [۵]. در

صنایع رنگرزی و نساجی یکی از مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند و مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود [۱-۲]. در این صنایع به علت تنوع روش‌های تولید، پساب‌های مختلفی که از نظر کیفیت تفاوت زیادی با یکدیگر دارند تولید می گردند. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند [۳].

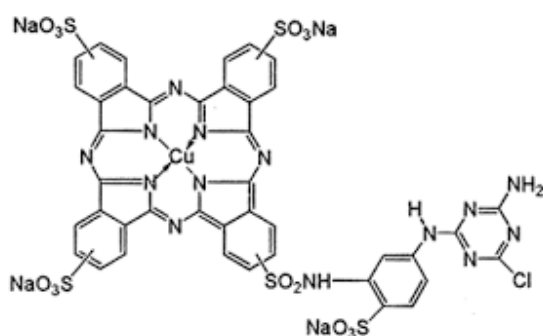


حدود ۶۰-۵۰٪ مواد رنگزای تولیدی در جهان شامل مواد رنگزای آزو و ۱۰-۸٪ آنها شامل مواد رنگزای تریآریل متان می‌باشد [۶-۷]. مواد رنگزای آزو به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و نیز می‌توانند اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی گردند [۸]. رنگ راکتیو سیاه ۳۹ جزء گروه رنگزای سنتزی بوده و دارای یک گروه آزو می‌باشد و به دلیل وجود حلقه‌های بنزنی در ساختار آن موجب سمی بودن و ماندگاری آن در محیط می‌باشد که در صورت عدم تصفیه باعث صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست می‌شود.

نانو ذرات یکی از عناصر پایه علم نانو است که به علت کاربردهای فراوان آن در علوم مختلف مورد توجه قرار گرفته است. از جمله نانو ذرات می‌توان به نمک‌های هیدروکسیل فلزات اشاره کرد. نمک‌های هیدروکسیل فلزات ساختار لایه‌ای داشته و به عنوان مبادله کننده یونی، کاتالیزور، بیوسنسور و جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. آنها معمولاً دارای ساختار لایه‌ای هستند که مرکز آنها با کاتیون‌های فلزی دیوالانت پر شده و سطح آنها از گروه‌های هیدروکسیل تشکیل شده‌اند [۱۰]. در برخی موارد هیدروکسیل‌ها با انیون‌های کوچکی مثل Cl^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- و گاهی با مولکول آب جانشین می‌شوند که در حالت اخیر چون یک بار اضافی در لایه می‌ماند نیاز به پایدار سازی آن‌ها هست [۱۱]. روش‌های مختلفی برای سنتز MHS وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های ترسیب [۱۲-۱۴] و هیدروترمال [۱۵-۱۶] اشاره کرد.

طراحی آزمایش‌ها به روش سطح (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ موردنظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار دارد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش رویه پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه‌ی فاکتورها می‌باشد و نشان دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش‌هاست. در این روش پاسخ به صورت یک رویه‌ی یکپارچه ارائه می‌شود و از یک چند جمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌گردد. دو روش متداول مجموعه طراحی آزمایش‌ها در RSM روش CCD و BBD هستند [۱۷].

هدف اصلی این مقاله سنتز نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید (NHZC) به روش التراسونیک و استفاده از آن برای حذف رنگ راکتیو آبی ۳۹ (RB39) (شکل ۱) از محلول های آبی است. در این مطالعه از روش رویه سطح پاسخ جهت مطالعه اثر پارامترهای کلیدی مثل دوز جاذب، غلظت رنگزا RB39، زمان و pH در حذف رنگ RB39 با استفاده از NHZC سنتز شده استفاده شده است.



شکل ۱- ساختار رنگزا راکتیو آبی ۳۹



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

هگزامتیلن تترا آمین، نیترات روی، اتانول ۹۹٪، سدیم هیدرواکسید و هیدروکلریدریک اسید ۳۷٪ از شرکت سازنده مرک آلمان تهیه شدند. رنگزا راکتیو آبی ۳۹ از شرکت بویاخساز ایران خریداری شد.

۲-۲- تهیه نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید

سنتز نانو NHZC به این صورت انجام شد که ابتدا ۶۵/۳۶ g از نیترات روی و ۳۵/۲۹ g از هگزامتیلن تترا آمین هر کدام بطور مجزا در بالن ۲۵۰ ml به حجم رسانده شدند. هر دو محلول در بشر ۱ لیتری ریخته شده و بر روی همزن قرار داده و به مدت نیم ساعت به شدت هم زده شدند. سپس محلول به مدت ۹۰ دقیقه در زیر دستگاه اولتراسونیک در شرایط ۵۰۰ w و ۲۰ kHz داده شده و در حین این آزمایش دمای محلول در ۲۵ °C نگه داده شد. رسوب سفید بدست آمده صاف شده و به مدت ۱۲ ساعت در دسیکاتور قرار داده شد تا خشک شود. در مرحله بعدی، ۱۵ گرم NaOH برداشته و در بالن ۲۵۰ ml به حجم رسانده شد. محلول بدست آمده را در بشر ۵۰۰ ml بروی همزن قرار داده شد. از طرف دیگر رسوب سفید خشک شده با مقداری اتانول مخلوط و محلول سوسپانسیون ایجاد شد. محلول سوسپانسیون از بورت قطره قطره به محلول NaOH که در روی همزن در حال هم خوردن بود اضافه شد. محلول به مدت ۲۴ ساعت بروی همزن مخلوط شد. بعد از این مدت محلول صاف شده و رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دسیکاتور قرار داده شد.

۲-۳- آزمایشات جذب سطحی

آزمایشات جذب سطحی RB39 بر روی NHZC در یک سیستم ناپیوسته به صورت زیر انجام گرفت: پس از تهیه محلول RB39 با غلظت‌های متفاوت (۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ mg/L)، محلول را داخل ارلن مایر ریخته و pH محلول (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰) تنظیم شد. سپس بر روی محلول، جاذب (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 g/50ml) اضافه شده و محلول در مدت زمان‌های مشخص (۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰ min) هم زده شد. پس از اتمام زمان مشخص، عملیات همزدن متوقف و پس از سانترفیوژ، میزان جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis ثبت شد. درصد حذف و ظرفیت جذب در لحظه تعادل و در هر لحظه به ترتیب با استفاده از معادله‌های ۱ محاسبه شدند [۱۸].

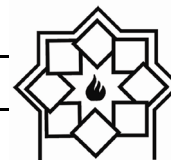
$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{M} V \quad (3)$$

۲-۴- طراحی آزمایش

در این تحقیق اثر ۴ فاکتور مقدار جاذب، غلظت RB39، pH و زمان در ۵ سطح (جدول ۱) بر روی درصد حذف RB39 بررسی شد که نوع طراحی بصورت Central Composite Disign بود. رنج این ۴ متغیر در ۵ سطح به نرم‌افزار داده شده و ۳۰ آزمایش برای تعیین مقادیر بهینه این متغیرها در جذب سطحی پیشنهاد شد (جدول ۲). از نرم افزار دیزاین اکسپرت ورژن ۷ برای طراحی آزمایش استفاده شد.



۳- بحث

۳-۱- شناسایی هیدروکسید روی کلراید سنتز شده

شکل ۲a الگوی XRD، NHZC سنتز شده را به روش التراسونیک نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که همه خطوط در الگوی XRD منطبق با zinc hydroxide chloride hydrate (Simmonkoleite, JCPDS 01-076-0922) بوده و ذرات بدست آمده در سیستم Rhombohedral تبلور یافته‌اند [۲۰]. در شکل ۲b، الگوی پراش اشعه ایکس استاندارد هیدروکسید روی کلراید با نمونه سنتز شده مقایسه شده است که تایید کننده سنتز نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید است. برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات NHZC سنتز شده، تصویر FESEM گرفته شد (شکل ۲b). مطابق شکل ذرات $Zn(OH)_8Cl_2H_2O$ سنتز شده به صورت همگن و کروی سنتز شده‌اند و متوسط سایز ذرات با بزرگنمایی ۳۰۰ nm در حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد. نتایج حاصل از تست TEM ذرات NHZC سنتز شده در شکل ۲c آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات بدست آمده همگی کروی و همگن بوده و در مقیاس نانو می‌باشند.

۳-۲- روش رویه پاسخ

بر اساس طراحی CCD با ۴ فاکتور در ۵ سطح، ۳۰ آزمایش ارائه شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- فاکتورها و سطوح مختلف طراحی آزمایشات

فاکتور	سطوح				
	+a	+1	0	-1	-a
غلظت رنگزا A: (mg/L)	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
نومقدار جاذب C: (g/50 mL)	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱
B: pH	۱۰	۸	۶	۴	۲
زمان D: (min.)	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰

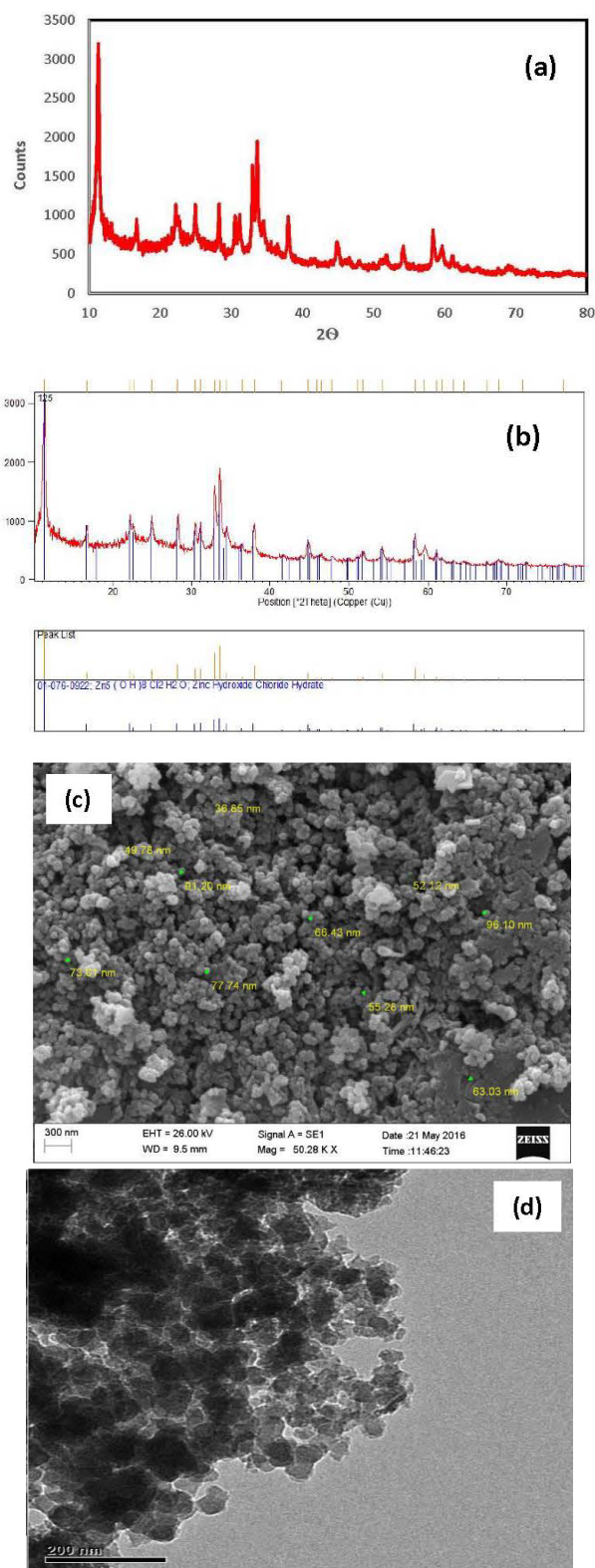
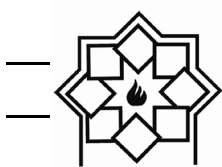
معادله درجه دوم زیر برای فیت پاسخ‌ها در مقابل متغیرهای مستقل بکار رفت:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

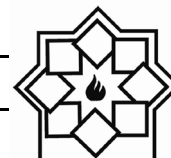
کیفیت مدل بکار رفته با استفاده از ضریب تعیین (R^2) ارزیابی شده و از نرم‌افزار طراحی آزمایش برای ارزیابی رگرسیون و آنالیزهای گرافیکی نتایج بدست آمده استفاده شد [۱۹].

۲-۵- آنالیز

از دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر Uv-Vis مدل DR-۵۰۰۰ ساخت کارخانه HACH-آمریکا، دستگاه اولتراسونیک مدل UP400S ساخت کشور آلمان، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Trenai شرکت FEI، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل سیگما ساخت شرکت ZEISS و دستگاه (XRD) جهت شناسایی ساختار شیمیایی مواد مدل x' Pert Pro ساخت شرکت Panalytical استفاده شد.



شکل ۲- (a, b) XRD، (c) FESEM، (d) TEM نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید سنتز شده



جدول ۲- طراحی آزمایش و نتایج تجربی و پیش بینی شده آن.

درصد تخریب		متغیر مستقل				شماره آزمایش
تئوری	تجربی	D (min)	C	B (g/50 mL)	(A (mg L ⁻¹))	
۵۹/۸۳	۵۹/۸۷	۴۰	۴	۰/۰۲	۲۰	۱
۴۰/۸۵	۴۰/۰۰	۳۰	۴	۰/۰۲	۴۰	۲
۵۰/۴۶	۴۹/۹	۴۰	۸	۰/۰۲	۲۰	۳
۳۲/۳۵	۳۲/۷	۴۰	۸	۰/۰۲	۴۰	۴
					۲۰	
۵۴/۷۴	۵۳/۹	۴۰	۴	۰/۰۴	۴۰	۵
۳۷/۵۰	۳۷/۸۷	۴۰	۴	۰/۰۴	۲۰	۶
۴۵/۸۶	۴۶/۰	۴۰	۸	۰/۰۴	۴۰	۷
۲۸/۳۲	۲۷/۹۸	۴۰	۸	۰/۰۴	۲۰	۸
۶۲/۷۶	۶۲/۹	۸۰	۴	۰/۰۲	۴۰	۹
۴۵/۴۲	۴۴/۹	۸۰	۴	۰/۰۲	۲۰	۱۰
۵۴/۳۳	۵۴/۰	۸۰	۸	۰/۰۲	۴۰	۱۱
۳۶/۷۰	۳۶/۹	۸۰	۸	۰/۰۲	۲۰	۱۲
۵۷/۵۰	۵۶/۹۸	۸۰	۴	۰/۰۴	۴۰	۱۳
۴۰/۷۴	۴۰/۸۷	۸۰	۴	۰/۰۴	۲۰	۱۴
۴۹/۵۷	۵۰/۹	۸۰	۸	۰/۰۴	۴۰	۱۵
۲۸/۳۲	۲۸/۱	۴۰	۸	۰/۰۴	۴۰	۱۶
۶۳/۲۵	۶۳/۷	۶۰	۶	۰/۰۳	۱۰	۱۷
۳۵/۷۳	۳۵/۸۷	۶۰	۶	۰/۰۲	۵۰	۱۸
۵۵/۱۴	۵۵/۸۷	۶۰	۲	۰/۰۳	۳۰	۱۹
۳۷/۵۴	۳۷/۴	۶۰	۱۰	۰/۰۳	۳۰	۲۰
۵۰/۶۶	۵۰/۸۷	۶۰	۶	۰/۰۱	۳۰	۲۱
۴۱/۳۸	۴۱/۴۵	۶۰	۶	۰/۰۵	۳۰	۲۲
۴۰/۹۲	۴۱/۷۶	۲۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۳
۴۴/۵۱	۴۴/۸۷	۵۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۴
۴۵/۴۶	۴۵/۹۸	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۵
۴۵/۴۶	۴۵/۸۷	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۶
۴۵/۴۶	۴۵/۸۷	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۷
۴۵/۴۶	۴۴/۹	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۸
۴۵/۴۶	۴۴/۹۸	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۲۹
۴۵/۴۶	۴۴/۸۷	۶۰	۶	۰/۰۳	۳۰	۳۰



جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)

منبع	مجموع	درجه	میانگین	مقدار F	مقدار p
مربعات	آزادی	مربعات			
مدل	۲۴۳۳/۳۵	۱۴	۱۷۳/۸۱	۴۱۵/۵۳	<۰/۰۰۰۱
A	۲۸/۶۰	۱	۲۸/۶۰	۶۸/۳۸	<۰/۰۰۰۱
B	۳۰/۴۶	۱	۳۰/۴۶	۷۲/۸۲	<۰/۰۰۰۱
C	۸/۱۴	۱	۸/۱۴	۱۹/۴۷	۰/۰۰۰۵
D	۶/۰۸	۱	۶/۰۸	۱۴/۵۴	۰/۰۰۱۷
AB	۰/۰۷۹	۱	۰/۰۷۹	۰/۱۹	۰/۶۷۰۶
AC	۰/۴۴	۱	۰/۴۴	۱/۰۶	۰/۳۲۰۴
AD	۰/۲۰	۱	۰/۲۰	۰/۴۸	۰/۴۹۷۴
BC	۰/۲۲	۱	۰/۲۲	۰/۵۳	۰/۴۷۷۸
BD	۰/۸۱	۱	۰/۸۱	۱/۹۴	۰/۱۸۴۰
CD	۰/۰۲۶	۱	۰/۰۲۶	۰/۰۶۲	۰/۸۰۶۵
A ²	۰/۱۳	۱	۰/۱۳	۰/۳۲	۰/۵۸۲۸
B ²	۱/۳۱	۱	۱/۳۱	۳/۱۳	۰/۰۹۷۰
C ²	۰/۷۶	۱	۰/۷۶	۱/۸۱	۰/۱۹۸۵
D ²	۰/۹۳	۱	۰/۹۳	۲/۲۲	۰/۱۵۶۵
باقیمانده	۲۷/۶	۱۵	۰/۴۲		
فقدان	۴/۷۸	۹	۰/۵۳	۲/۱۴	۰/۱۸۳۸
برازش					
	R ² =۰/۹۹۵۰		R ² =۰/۹۹۷۴		

۳-۳- اثر پارامترهای عملیاتی

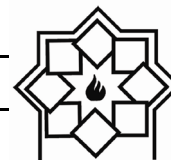
از نمودارهای سه بعدی برای بررسی نقش هر فاکتور و تاثیر متقابل آنها روی حذف RB39 استفاده شد. CCD اثر هر فاکتور مطالعه شده بر روی پاسخ مشاهده شده را توصیف می‌کند. از بررسی شکل نمودارهای سطح پاسخ می‌توان

از داده های تجربی برای محاسبه ضرایب معادله چند جمله ای درجه دوم استفاده شد و رابطه تجربی (۵) مابین پاسخ و متغیرهای مستقل بدست آمد.

$$R = +20/08-16/40*A-4/62*B-1/89*C+2/14*D-0/15*A*B+0/29*A*C+0/24*A*D+0/12*B*C+0/24*B*D-0/042*C*D+0/35*A^2+0/22*B^2+0/14*C^2-0/24*D^2 \quad (5)$$

در این معادله R، درصد حذف رنگزا RB39 می‌باشد. ضرایب پارامترهای A, B, C, D از رگرسیون تأثیرات خطی، ضرایب اثر متقابل پارامترهای (AC, AB, BC, CD) از رگرسیون تأثیرات برهمکنش پارامترها و ضرایب A², B², C² و D² از رگرسیون تأثیرات توان ۲ بدست آمدند.

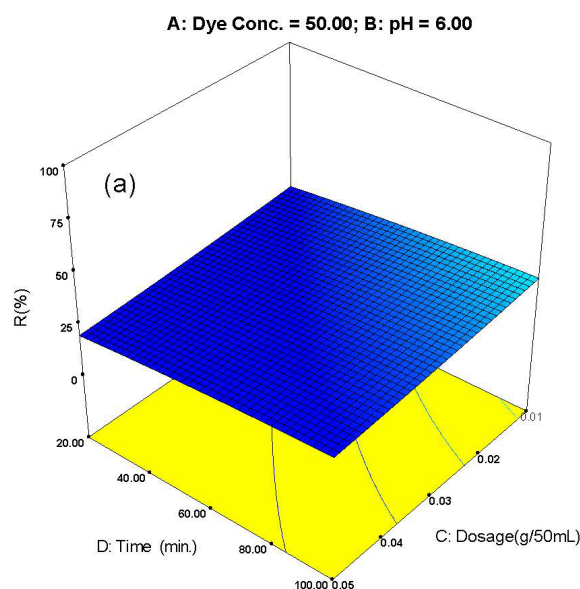
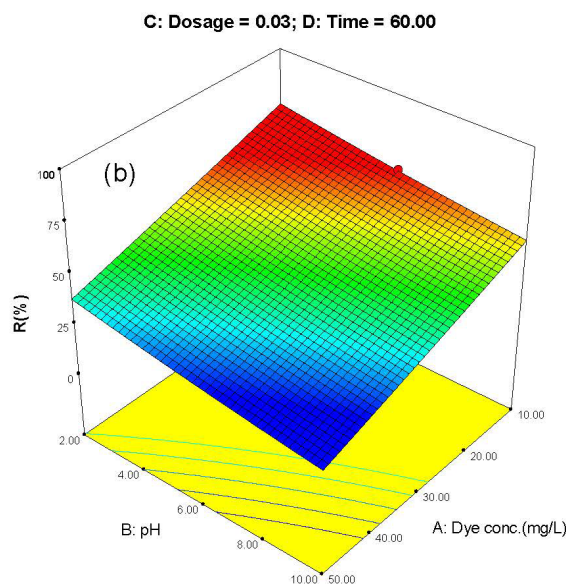
ارزیابی آماری معادله فوق با انجام F-test و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۳ آورده شده است. داده‌های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تایید می‌کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده‌ها از مقدار میانگین است. بطور کلی برای مدلی که نتیجه‌های آزمایش را با موفقیت پیشگویی می‌کند، مقدار F بطور معمول بسیار بالا است و مقدار P<۰/۰۰۵ به معنی معنی دار بودن مدل است. مقدار F برای این مدل ۴۱۵/۵۳ بود که نشان می‌دهد مدل بطور کامل معنی دار است. در این مدل پارامترهای خطی A, B از پارامترهای شاخص مدل هستند. از سویی مقدار پارامتر R²adj=۰/۹۹۵ با R²Pred.=۰/۹۸۴۸ در تطابق است که نشان دهنده دقت مدل است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک تر باشد ارتباط بهتری بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده وجود دارد.



تشخیص داد که رابطه بین پارامترها معنی دار است یا خیر. شکل ۳ اثرات متقابل مابین چهار متغیر مستقل ذکر شده در جدول ۱ را روی کارایی جذب سطحی RB39 به صورت نمودارهای سطح سه بعدی نشان می‌دهد. این نمودارها به صورت تابعی از دو فاکتور رسم شده‌اند در حالیکه دو فاکتور دیگر ثابت نگه داشته شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود جذب سطحی رنگ RB39 به طور چشمگیری تحت تاثیر غلظت رنگ و pH است که به خوبی با نتایج بدست آمده هم خوانی دارد (جدول ۳، $p < 0.0001$). مطابق شکل، با افزایش غلظت RB39 درصد حذف آن کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که جاذب‌ها دارای یک تعداد محل‌های فعال محدودی است که در غلظت‌های بالا از رنگ اشباع شده [۲۱-۲۳] و لذا درصد حذف کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش غلظت محلول نسبت مواضع خالی جاذب به مقدار رنگ کم می‌شود و بنابراین درصد کمتری از آن قابل جذب

خواهد بود. مطالعات الواکیل و همکارانش نیز نشان داد که با افزایش غلظت رنگ RB5، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۴].

یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای جذب سطحی pH محلول است. زیرا pH محلول خصوصیات بار جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد مطابق شکل نیز با افزایش pH درصد حذف RB39 کاهش می‌یابد و بیشترین درصد حذف رنگ در $pH=2$ اتفاق افتاده است. با افزایش pH محلول رنگ، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. از آنجایی که RB39 یک رنگ آنیونی است لذا در pH های بالا دافعه الکترواستاتیک مابین رنگ و جاذب باعث کاهش درصد حذف رنگ خواهد شد. در واقع ماهیت آنیونی آلانده از یک سو و افزایش pH محیط از طرف دیگر باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی روی سطح جاذب شده است، و باعث کاهش راندمان حذف RB39 می‌گردد [۱۹].



شکل ۳- نمودارهای سه بعدی اثر متقابل (a) مقدار جاذب و زمان، (b) غلظت رنگزا و pH



بررسی شده و ثابت جذب رنگزا RB39 بر روی NHZC برای هر ایزوترم در جدول ۴ ارائه شد. نتایج نشان داد جذب RB39 بر روی NHZC با مدل تمکین هم خوانی بیشتری دارد. مدل تمکین فرض می‌کند که گرمای جذب همه مولکول‌ها در لایه بطور خطی با پوشش کاهش می‌یابد [۳۰].

۳-۶- بررسی سینتیک جذب سطحی RB39 بر روی NHZC

برای بررسی سرعت و سازوکار جذب سطحی RB39 بر روی NHZC از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول^۱ [۳۱]، شبه مرتبه دوم^۲ [۳۲]، و نفوذ درون ذره‌ای^۳ [۳۳] استفاده شده است. معادلات و ثابت‌های مربوط به هر مدل سینتیکی در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه مقدار بالای R^2 و هم خوانی مقادیر q_e تجربی و محاسبه شده، جذب سطحی RB39 بر روی NHZC از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. برای بررسی سازوکار واکنش از مدل نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد که بر پایه تئوری Weber-Morris بنا نهاده شده و نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ رسم شده و مقدار C از عرض از مبدأ نمودار بدست می‌آید. اگر مقدار C مساوی صفر باشد نشان می‌دهد که فرایند جذب فقط با نفوذ درون ذره‌ای کنترل می‌شود. چون مقدار در این فرایند غیر صفر شده بنابراین فرایند جذب علاوه بر مکانسیم درون ذره‌ای از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هم تبعیت می‌کند. از روی مقادیر C در مورد ضخامت لایه دوگانه نیز می‌توان نظر داد که هر چه مقدار C بزرگتر باشد اثر لایه دوگانه نیز بیشتر می‌شود [۳۴].

¹ pseudo-first order model

² pseudo-second order model

³ intra particle diffusion

مطابق شکل، با افزایش زمان تماس نیز به علت افزایش برخورد جاذب با جذب شونده درصد حذف، بطور جزئی افزایش می‌یابد. طبق مطالعات قبلی هر چه زمان تابش افزایش یابد، رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده و این رادیکال‌های هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه ملکول‌های RB39 را خواهند داشت [۲۵].

همچنین با افزایش دوز جاذب نیز درصد حذف به طور جزئی کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع می‌تواند هم پوشانی ذرات جاذب و به عبارتی کلوخه شدن جاذب و در نتیجه کاهش سطح موثر برای جاذب برای جذب RB39 باشد [۲۶].

۳-۴- شرایط بهینه

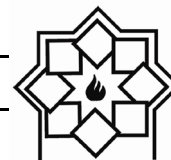
هدف نهایی روش رویه پاسخ، یافتن شرایط عملیاتی بهینه برای فرایند است. در این تحقیق هدف از بهینه سازی رسیدن به ماکزیمم درصد حذف رنگ می‌باشد. نتایج تجربی و پیش‌بینی شده حذف رنگ RB39 در شرایط بهینه زیر به ترتیب منجر به حذف ۵۶/۲۱٪ و ۵۱/۲۵٪ از رنگ شد:

مقدار $t=45/27\text{min}$; $t=0.2\text{g}/50\text{mL}$; غلظت رنگزا $\text{pH}=6/21$; $\text{pH}=32\text{mg/L}$ جاذب

بنابراین نتایج تجربی با نتایج پیش‌بینی شده بوسیله مدل با خطای نسبی کمی (۰/۱۵٪) در توافق خوبی است. این نشان می‌دهد که مدل به نحو موثری می‌تواند برای پیش‌بینی درصد حذف رنگ‌های انیونی تحت شرایط آزمایشگاهی بکار رود.

۳-۵- ایزوترم‌های جذب سطحی

معادلات جذب تعادلی معمولاً برای درک سازوکار متقابل جذب-وا جذب بکار می‌روند. در این کار نتایج جذب تعادلی با مدل‌های ایزوترم لانگمویر [۲۷]، فروندلیچ [۲۸] و تمکین [۲۹]



جدول ۴- پارامترهای ایزوترم جذب سطحی رنگ RB39 بر روی NHZC

ایزوترم	لانگمویر	فروندلیچ	تمکین
معادله	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\text{Ln} q_e = \frac{1}{n} \text{Ln} C_e + \text{Ln} K_F$	$q_e = B_1 \text{Ln} C_e + B_1 \text{Ln} K_T$
نمودار	$\frac{1}{q_e} \text{ vs. } \frac{1}{C_e}$	$\text{Ln} q_e \text{ vs. } \text{Ln} C_e$	$q_e \text{ vs. } \text{Ln} C_e$
پارامتر	q_m	$\frac{1}{n}$	B_1
واحد	mg/g	-	L/mg
کمیت	۲۳/۴۰	۰/۴۵	۰/۹۹۷

جدول ۵- پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی رنگ RB39 بر روی NHZC

مدل سینتیکی	qe (exp)	شبه مرتبه اول	شبه مرتبه دوم	نفوذ بین مولکولی
معادله	--	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 t + \text{Ln} q_e$	q_t	$q_t = K_{\text{diff}} t^{1/2} + C$
نمودار	--	$\text{Ln}(q_e - q_t) \text{ vs. } t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs. } t$	$q_t \text{ vs. } t^{1/2}$
پارامتر	--	k_1	k_2	K_{diff}
واحد	mg/g	1/min	g/(mg.min.)	mg/g
مقدار	۲۶/۶۴	۱/۰۲	۰,۰۸۲۲	۴/۵۳

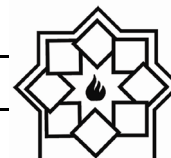
۴- نتیجه گیری

طبق نتایج، مدل پیشنهادی صحیح و مناسب بود. در شرایط بهینه درصد حذف رنگزا RB39 در حدود ۵۶/۲۱٪ بدست آمد که با نتایج پیش بینی شده درصد حذف رنگزا ۵۱/۲۵٪ مطابق خوبی داشت. مدل تمکین نیز ضریب تصحیح بهتری در مقایسه با سایر مدل ها نشان داد. علاوه براین، مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب رنگزا بر روی جاذب با معادله شبه درجه دوم هم خوانی بهتری دارد. شبیه سازی فرایند با RSM نشان داد که حذف رنگ رنگزا RB39 بر روی

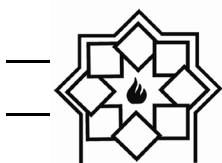
با استفاده از نانو Zinc Hydroxide Chloride سنتز شده به روش التراسونیک میزان حذف رنگ RB39 با روش RSM مطالعه شد. بعد از طراحی آزمایش با استفاده از CCD، شرایط بهینه برای جذب رنگزا RB39 بر روی جاذب (Dye Conc.: 32 mg/L; pH=6.21; Dosage=) 0.02 g/50mL; Time=45.27 min. بدست آمد. بر



- electrochemical methods: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 87, pp. 105-145, 2009.
- [8] D. W. Rangnekar, P. V. Tagdiwala, "Synthesis of azo dyes from 6-amino-2-methoxy- quinoxaline and their use as disperse dyes for polyester fibres", *Dyes and Pigments*, Vol. 8, pp. 151-156, 1987.
- [9] A. Moezzi, M. Cortie, A. McDonagh, "Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide", *Dalton Transactions*, Vol. 45(17), pp. 7385-7390, 2016.
- [10] Z. P. Xu, G. O. Lu, "Layered double hydroxide nanomaterials as potential cellular drug delivery agents", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 78, pp. 1771-1779, 2006.
- [11] G. Guadalupe, C. Arizaga, "Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 185, pp. 150-155, 2012.
- [12] D. Lea, B. B. Malha, P. Richard, C. Joeel, L. Philippe, C. Laurent, L. Fabrice, T. G. Christine, P. Bruno, "Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids", *Nano Letters*, Vol. 6, pp. 199-204, 2006.
- [13] J. A.; Gursky, S. D.; Blough, C.; Luna, C.; Gomez, A. N.; Luevano, E. J. Gardner, "Particle-Particle Interactions between Layered Double Hydroxide Nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, pp. 8376-8377, 2006.
- [14] S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, Martelet, C. N. Jaffrezic, "Nanohybrid-layered double hydroxides/urease materials: Synthesis and application to urea biosensors", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 26, pp. 387-393, 2006.
- [15] J. Y. Miao, M. Xue, H. S. Itoh, Q. Feng, "Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, pp. 474-480, 2006.
- NH₂CH₃ وابسته به غلظت، pH و زمان می باشد و این مدل به خوبی فرایند را شبیه سازی کرده است.
- ### مراجع
- [1] V. S. Vishnu, G. George, V. Divya, M. L. P. Reddy, "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ yellow pigments: Applications in coloring of plastics", *Dyes and Pigments*, Vol. 82, pp. 53-57, 2009.
- [2] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, "Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 259, pp. 53-61, 2015.
- [3] M. Shirpour, M.A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi, "Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO₃ structure", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 1427-1433, 2007.
- [4] S. Scalese, I. Nicotera, D. D'Angelo, S. Filice, S. Libertino, C. Simari, K. Dimos, V. Privitera, "Cationic and anionic azo-dye removal from water by sulfonated graphene oxide nanosheets in Nafion membranes", *New Journal of Chemistry*, Vol. 40, pp. 3654-3663, 2016.
- [5] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon", *Dyes and Pigments* Vol. 77, pp. 16-23, 2008.
- [6] A. Matilainen, M. Sillanp, "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes: review", *Chemosphere* Vol. 80, pp. 351-365, 2010.
- [7] C. A. Martinez-Huitle, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by



- review", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 87, pp. 105-145, 2009.
- [24] K.Z. Elwakeel, "Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, pp. 383-392, 2009.
- [25] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk", *Desalination*, Vol. 265, pp. 159-168, 2011.
- [26] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, M. Khiadani, "Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 191, pp. 341-348, 2012.
- [27] A. Shamsizadeh, M. Ghaedi, A. Ansari, S. Azizian, M. K. Purkait, "Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: non-linear kinetics and isotherm study", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 195, pp.212-218, 2014.
- [28] K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, "Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, pp. 311-327, 2007.
- [29] I. Kunczek, S. Sener, "Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, pp. 250-257, 2010.
- [30] B. Kayranli, "Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 173 pp. 782-791, 2011.
- [16] Z. P. Xu, G. Q. Lu, "Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism", *Chemistry of Materials*, Vol. 17, pp. 1055-1062, 2005.
- [17] N. Khoshnamvand, F.K. Mostafapour, A. Mohammadi, M. Faraji, "Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of ciprofloxacin from aqueous solutions in photocatalytic process using copper oxide nanoparticles (CuO/UV) ", *AMB Express*. Vol.8(1), pp. 48-56, 2018.
- [18] X. Liu, F. Wang, S. Bai, "Kinetics and equilibrium adsorption study of p-nitrophenol onto activated carbon derived from walnut peel", *Water Science and Technology* Vol. 72, pp.2229-2235, 2015.
- [19] S. Gasemloo, M. Khosravi, M.R. Sohrabi, S. Dastmalchi, P. Gharbani, "Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Cr (VI) ions from tannery wastewater using sulfated carboxymethyl cellulose nanofilter", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 20, pp.736-742, 2019.
- [20] W. Zhang, K. Yanagisawa, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 2329-2334, 2007.
- [21] F. Han, V. Subba, R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: review", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 359, pp. 25-40, 2009.
- [22] A. Matilainen, S M. illanp, "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes: review", *Chemosphere*, Vol. 80 (2010) 351-365.
- [23] C. A. Martinez-Huitle, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general



- [31] V.S. Mane, I. Deo Mall, V. Chandra Srivastava, "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash", *Journal of Environmental Management*, Vol. 84, pp. 390–400, 2007.
- [32] M. Ghaedi, E. Shojaeipour, A.M. Ghaedi, R. Sahraei, "Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 142, pp. 135–149, 2015.
- [33] W. J. Weber, J. C. Morris, "Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon", *Journal of the Sanitary Engineering Division*, Vol. 89 pp. 53–61, 1963.
- [34] B. H. Hameed, F. B. M. Daud, "Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139 pp. 48–55, 2008.

نانوکامپوزیت بر پایه پروتئین آلبومین و مروری بر کاربردهای آن

در مهندسی پزشکی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

گلزار راغب^۱، مریم سعیدی فر^{۲*}، جعفر جوادپور^۱

^۱ گروه بیومواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران
^۲ گروه بیومواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

* saeidifar@merc.ac.ir

چکیده:

آلبومین ماکرومولکول پروتئینی است که از اوایل قرن بیستم مورد توجه بوده و کاربردهای درمانی متعددی دارد. آلبومین به عنوان یک پروتئین فراوان با زیست سازگاری، خون سازگاری و زیست تخریب پذیری مناسب است. وجود گروه‌های عاملی متعدد امکان حمل مقادیر قابل توجه عوامل درمانی، تشخیصی و همچنین عوامل هدفمندسازی به آن را امکان پذیر می‌سازد. این پروتئین از یک طرف کاربرد درمانی داشته و از طرف دیگر در فرمولاسیون‌های مختلفی جهت حمل عوامل دارویی و تشخیصی استفاده می‌شود. مزایا و پتانسیل‌های متعدد این پروتئین آن را در کانون توجه محققین حوزه پزشکی قرار داده است. مزایای زیادی برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی آلبومین در تسهیل کاربردهای بالینی آن‌ها در زمینه‌های مختلف، شامل رهایش دارو، تصویربرداری زیستی و ترانوستیک، مهندسی بافت و پوشش در نظر شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ فروردین ۱۳۹۹
پذیرش: ۰۳ شهریور ۱۳۹۹

کلید واژه:

پروتئین؛ آلبومین؛ نانوکامپوزیت؛ سامانه دارورسانی؛ تصویربرداری؛ مهندسی بافت.

۱- پروتئین آلبومین

آلبومین از مهم‌ترین پروتئین‌های تشکیل دهنده پلاسمای خون بوده و از یک زنجیره‌ی پلی پپتید ساده شامل سه دامنه‌ی مارپیچی آلفای همسان تشکیل شده است. این ماده دارای قطر تقریباً ۱۰ نانومتر است. آلبومین نقش‌های متعدد و مهم فیزیولوژیکی همچون انتقال داروها، جذب رادیکال‌های آزاد، و حفظ فشار اسمزی را ایفا می‌کند. سابقه حساسیت به آلبومین در افراد نادر است زیرا وجود مقادیر

بالای آلبومین در بدن باعث می‌شود تزریق مقادیر قابل توجه از آن به بدن بدون عوارض یا با عوارض جانبی کم همراه باشد. پروتئین آلبومین زیست سازگار، فاقد سمیت و ایمنی‌زایی و زیست تخریب پذیر بوده و بقایای حاصل از تجزیه آن‌ها نیز اسیدهای آمینه بوده که به عنوان واحد ساختاری جهت ساخت پروتئین‌های بدن توسط بافت‌های اطراف بکار می‌روند از جمله مزایای مهم آلبومین در تولید انبوه، دسترسی نسبتاً آسان به منبع و قیمت آن است [۱]. آلبومین یک ماکرومولکول پروتئینی است و فراوان‌ترین



در این مقاله مروری، ابتدا به شناخت پروتئین و معرفی انواع پروتئین‌ها پرداخته و سپس به تفضیل خصوصیات آلبومین و کاربردهای درمانی آن ارائه شده است. امید است بیان کلی کاربردهای این پروتئین ارزشمند، روشن‌گر مسیری برای محققین در حوزه پزشکی، درمانی و مهندسی باشد.

۲- انواع آلبومین

آلبومین‌ها از منابع مختلفی از جمله اوآلبومین^۲ (OVA)، آلبومین سرم گاوی^۳ (BSA)، آلبومین سرم انسانی^۴ (HSA)، آلبومین موش و غیره تامین می‌شوند. از نظر تجاری، آلبومین‌ها از سفیده تخم‌مرغ، سرم گاوی و سرم انسانی به دست می‌آیند [۳].

اوآلبومین (OVA) یک فسفولیپوپروتئین است که دارای زنجیره پلی پپتیدی واحد می‌باشد و از سفیده تخم‌مرغ به دست آمده است و به عنوان یک پروتئین غذایی در طراحی ماتریس مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به طور تقریبی ۵۵ درصد از پروتئین‌های سفیده تخم‌مرغ از اوآلبومین تشکیل شده است. دارای وزن مولکولی ۴/۷ کیلو دالتون، نقطه ایزوالکتریک (pI) ۴/۸ است و از ۳۸۵ دنباله اسید آمینه تشکیل شده است که هر مولکول دارای یک باند دی سولفید داخلی و چهار گروه سولفیدریل آزاد است و دارای ساختار سه بعدی با نظم مارپیچ واکنشی لوپ است. اوآلبومین به دلیل در دسترس بودن و هزینه کم، در مقایسه با سایر پروتئین‌ها به عنوان یک حامل برای تحویل دارو انتخاب شد. علاوه بر این، اوآلبومین چندین ویژگی جالب مانند توانایی در تشکیل شبکه‌های ژلی و تثبیت امولسیون‌ها و

پروتئین پلاسمای (سرم انسانی ۳۵-۵۰ گرم در لیتر) خون انسان است که در کبد با سرعت تقریبی ۰/۷ میلی گرم در ساعت برای هر گرم کبد سنتز می‌شود. آلبومین غیرسمی، زیست تخریب پذیر، زیست سازگار، با قابلیت حل پذیری بالا در آب، غیر ایمنی‌زا و پروتئین پایدار پلاسما است. از جمله مزایای مهم آلبومین در سهولت خالص سازی، تولید انبوه، دسترسی نسبتاً آسان به منبع و قیمت آن است.

آلبومین به عنوان واحد ساختاری نانوذرات، پروتئینی اسیدی، بسیار محلول و پایدار است. آلبومین مولکولی انعطاف پذیر بوده و به راحتی بسته به شرایط محیطی که در آن قرار دارد و نیز با تغییر اتصال لیگاندها تغییر شکل می‌دهد و به کمک پیوندهای دی سولفیدی موجود در اولین فرصت به حالت اولیه برمی گردد و این خصوصیت یک مزیت مهم برای آن در محیط فیزیولوژیک و خارج از بدن است. این پروتئین قادر است حتی با وجود شکستن پل‌های دی سولفید متعدد خود، مجدداً ساختار خود را بازسازی کند. آلبومین خصوصیات مرسوم اکثر پروتئین‌ها را ندارد، زیرا یک پروتئین بسیار پایدار و قدرتمند است که برخلاف بسیاری از پروتئین‌ها در یک محدوده وسیع از محیط با pH ۴ تا ۹ و نیز به مدت طولانی در دمای بالا (بیش از ۱۰ ساعت در دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی گراد) و نیز در حلال‌های آلی فعال باقی می‌ماند. دنا توره شدن^۱ آن تنها در محیط‌های غیر فیزیولوژیک و با تغییرات شدید دمایی، pH و غلظت یونی محیط رخ می‌دهد. تمامی خصوصیات ذکر شده آلبومین را به عنوان یک زیر واحد مناسب جهت استفاده آن در حوزه پزشکی مطرح می‌کند [۲، ۳].

² Ovalbumin

³ Bovin Serum Albumin

⁴ Human Serum Albumin

¹ denaturation



فوم‌ها را به نمایش می‌گذارد. به دلیل خاصیت حساسیت به pH و درجه حرارت، از پتانسیل بالایی برای استفاده به‌عنوان حامل کنترل‌شده رهایش دارو برخوردار است [۳، ۴].

آلبومین سرم گاوی دارای وزن مولکولی ۶۹۳ کیلودالتون با نقطه ایزوالکتریک (pI) ۴/۷ در آب (با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد. این پروتئین دارای زنجیره پلی‌پپتیدی واحد می‌باشد و محلول در آب است که از ۵۸۳ دنباله اسیدآمینه تشکیل شده است و حاوی ۱۷ پیوند دی‌سولفید است که منجر به تشکیل نه حلقه شده که توسط پل‌ها، یک سیستم ۸ جفت پیوند دی‌سولفید شکل گرفته است. همچنین حاوی مقدار زیادی اسید آسپارتیک، اسید گلوتامیک، آلانین، لوسین و لیزین است. همچنین، به دلیل دارا بودن هزینه کم، سهولت خالص‌سازی، خواص غیرمعمول اتصال لیگاند، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، ایمنی‌زایی کمتر (در مقایسه با اوآلبومین) و پذیرش گسترده در صنعت داروسازی به‌عنوان حامل دارو مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳، ۴].

آلبومین سرم انسانی فراوان‌ترین پروتئین پلاسما (۳۵-۵۰ گرم بر لیتر سرم انسانی) با میانگین نیمه عمر ۱۹ روز است. آلبومین سرم انسانی پروتئین حلقوی است که دارای زنجیره پلی‌پپتیدی واحد می‌باشد و به شکل قلب است که از سرم انسانی بدست می‌آید. از ۵۸۵ اسیدآمینه تشکیل شده با وزن مولکولی نسبی ۶۶۵۰۰ دالتون و شامل ۱۷ پل دی‌سولفید و ۱ گروه سولفیدریل است که توسط بقایای سیستمین تشکیل می‌شود. این ماده حاوی اسیدآمینه تریپتوفان تنها (Trp 214) و یک سیستمین آزاد (Cys34) و مقدار زیادی اسیدگلوتامیک، آرژنین و لیزین است. آلبومین سرم انسانی به

دلیل دارا بودن اسیدهای آمینه اسیدی بیشتر نسبت به اسیدآمینه قطبی بار مثبت حاوی بار منفی است. پل‌های دی‌سولفید باعث ثبات و نیمه عمر بیولوژیکی طولانی‌تر (حدود ۱۹ روز) می‌شوند. پروتئین دارای خواص مشابهی با آلبومین سرم گاوی است و همچنین به‌عنوان یک حامل تطبیق‌پذیر برای داروها، ژن‌ها، هورمون‌ها، پپتیدها و چندین مولکول دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقایسه با آلبومین‌های دیگر، آلبومین سرم انسانی خاصیت غیرایمنی‌زایی بیشتری دارد، به همین دلیل به‌عنوان یک پروتئین حامل ایمن و مؤثر در سامانه‌های مختلف دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلبومین سرم انسانی می‌تواند جایگزین آلبومین سرم گاوی شود تا از پاسخ ایمنی احتمالی در داخل بدن جلوگیری شود [۳-۵]. آلبومین سرم گاوی و آلبومین سرم انسانی پروتئین‌های همولوگ هستند و ۷۶ درصد توالی آن‌ها یکسان است. تفاوت عمده این دو در رابطه با تعداد و موقعیت قرارگیری اسیدآمینه‌های تریپتوفان در آن‌ها است. آلبومین سرم انسانی تنها یک تریپتوفان دارد که در موقعیت ۲۱۴ قرار دارد که معادل تریپتوفان ۲۱۲ آلبومین سرم گاوی است که در یک شکاف آب‌گریز پوشیده شده در زیر دامنه IIA قرار دارد، علاوه بر این یک تریپتوفان ۱۳۴ اضافی دیگر هم دارد که بیشتر در معرض حلال است و در زیر دامنه IB یافت می‌شود [۲، ۳، ۶].

۳- نقش آلبومین در مهندسی پزشکی

خصوصیات چندگانه‌ی منحصربه‌فرد آلبومین فرصت‌های متفاوتی را برای ساخت نانوسیستم‌های بر پایه‌ی آلبومین با هدف استفاده در کاربردهای مختلف فراهم کرده است. شکل



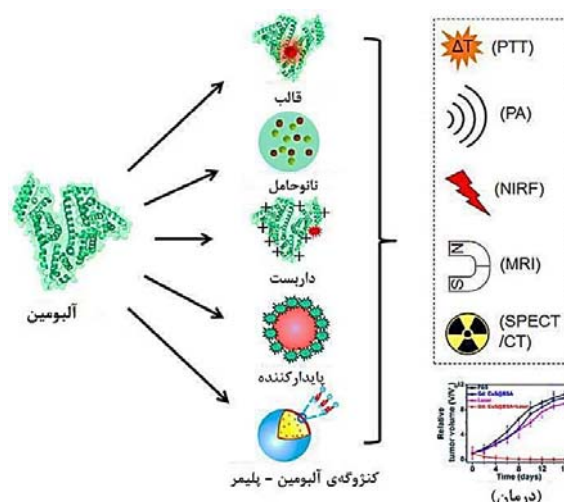
داشته و داربست‌هایی را برای تشکیل نانوذرات فراهم می‌نمایند [۵].

۳-۱-۱- سنتز خوشه‌های فلزی فلئورسنت

گروه‌های تیول آزاد در آلبومین می‌توانند با یون‌های فلز پیوند کووالانسی برقرار کرده و آن‌ها را محصور نمایند. توانایی کاهش مولکول‌های آلبومین در pH حدود ۱۲ افزایش می‌یابد. pH قلیایی نقش کلیدی را در تشکیل خوشه‌ها ایفا می‌کند. در pH خنثی، هر مولکول آلبومین ۱۳-۱۴ یون طلای سه ظرفیتی را به دام می‌اندازد. وقتی pH به بالاتر از ۱۲ افزایش می‌یابد، یون‌های طلای سه ظرفیتی به فلز طلا کاهش می‌یابند. به علاوه، هسته‌سازی و رشد نانوخوشه‌های طلا شروع می‌شود و خاصیت گسیل فلئورسنت نمایان می‌گردد [۷].

گائو^۴ و همکارانش نانوخوشه‌ی مس را با استفاده از آلبومین به عنوان یک قالب برای تصویربرداری توموگرافی گسیل پوزیترون^۵ در یک مدل سرطان ریه‌ی نرمال^۶ توسعه دادند. همچنین، نانوخوشه‌ی نقره با قالب آلبومین با ظرفیت تولید اکسیژن یکتایی^۷ قدرتمند (1O_2)، تحت تابش نور (حدود ۱/۲۶ رزبنگال^۸ به عنوان یک استاندارد) شناسایی شد که می‌توان از آن در درمان فتوداینامیک استفاده نمود. نانوخوشه‌ی نقره آماده‌سازی شده زیست‌سازگار و فلئورسنت بوده و برای ردیابی جذب سلولی نانوذره و کشتن سلول‌های سرطانی از طریق تولید اکسیژن یکتایی مورد استفاده قرار گرفت [۵، ۸].

۱، سیستم‌های سنتز نانوذرات بر پایه‌ی آلبومین را جهت کاربردهای مهندسی پزشکی نشان می‌دهد که عموماً این سیستم‌ها به پنج دسته قالب، نانوحامل، داربست، پایدارکننده و کنژوگه^۱ی آلبومین - پلیمر تقسیم می‌شوند [۵].



شکل ۱- تصویر شماتیک نانوسیستم‌های بر پایه‌ی آلبومین در کاربردهای مهندسی پزشکی [۵].

۳-۱-۲ آلبومین به عنوان یک قالب

گزارش‌های متعددی سنتز نانوذرات معدنی با حضور تیول‌ها مانند گلوپتاتین^۲ را ارائه داده‌اند. بسیاری گروه‌های تیولی آزاد در سیستمین^۳-۳۴ ساختار آلبومین وجود دارد و از این رو آلبومین به عنوان یک قالب برای سنتز خوشه‌های فلزی فلئورسنت و نانوکریستال‌های غیرآلی مورد بررسی قرار گرفته است. این فرآیند مشابه با کانی‌سازی زیستی^۳ است که در ارگانیسم‌های طبیعی اتفاق می‌افتد یعنی گروه‌های تیول تجزیه شده و با یون‌های فلزی برهمکنش

⁴ Gao

⁵ Positron Emission Tomography

⁶ Orthotopic

⁷ Singlet

⁸ Rose Bengal

¹ conjugate

² Glutathione

³ Biomineralization



۳-۱-۲- سنتز نقاط کوانتومی فلوئورسنت

گروه‌های تیول آزاد در آلومین می‌توانند با یون‌های فلزی هماهنگ شوند و محل‌های هسته‌سازی را برای رشد نقاط کوانتومی^۱ فراهم نمایند. از این رو نقاط کوانتومی جیوه سولفید و نقره سولفید با افزودن یون‌های فلز و یون‌های گوگرد به صورت متوالی تشکیل شدند. نقاط کوانتومی فلوئورسنت حاصل انتقال گسیل از اولین پنجره‌ی نزدیک مادون سرخ (۷۰۰-۹۰۰ نانومتر) به دومین پنجره‌ی نزدیک مادون سرخ (۱۱۰۰-۱۷۰۰ نانومتر) را نشان دادند که می‌توان از آن برای تصویربرداری فلوئورسنس درون‌تنی غیرتهاجمی با کنتراست و عمق نفوذ بالا استفاده کرد. برای غلبه‌ی بیشتر بر مشکلات اصولی تصویربرداری نوری، یک مدالیت‌ی تصویربرداری مکمل باید برای رسیدن به یک نانوپروب دوحالتی مورد استفاده قرار گیرد. نانوپروب تصویربرداری دوحالتی فلوئورسنس/تشدید مغناطیسی توسط اصلاح نقاط کوانتومی نقره سولفید با قالب آلومین با مگنوسیت^۲ DTPA^{Gd} آماده‌سازی شد (شکل ۲). نانوپروب حاصل حساسیت بالای تصویربرداری نوری و رزولوشن فضایی بالا و عمق نفوذ نامحدود تصویربرداری تشدید مغناطیسی را در کنار هم دارا است که برای تشخیص تومورهای کوچک مفید خواهد بود [۵، ۹، ۱۰].

۳-۱-۳- سنتز نانوذرات غیرآلی غیر فلوئورسنت

آلومین می‌تواند با یون‌های فلزی هماهنگ شود و نقاط کوانتومی را تشکیل دهد اما همه‌ی نانو ذرات غیرآلی تشکیل شده فلوئورسنت نیستند. برخی از نانوذرات غیرآلی به صورت غیرفلوئورسنت هستند اما کاربردهای دیگری از جمله

تصویربرداری تشدید مغناطیسی، فتوآکوستیک^۳، تبدیل فوتوترمال^۴، یا ترکیبات آن‌ها در مهندسی پزشکی دارد. نانوذره‌ی مس مونوسولفید با قالب آلومین یک نانوذره‌ی دیگر است که به دلیل جذب قدرتمند در طول موج نزدیک مادون سرخ می‌تواند در فوتوترمال‌تراپی سودمند باشد. یک نانوذره‌ی مس مونوسولفید از طریق یک فرآیند مشابه با سنتز نقاط کوانتومی نقره سولفید سنتز می‌شود. یون‌های مس دوظرفیتی به یک محلول آلومین آبی اضافه شده و نانوذره‌ی مس مونوسولفید با قالب آلومین با افزودن یون‌های گوگرد شکل گرفت. نانوذره‌ی آماده‌سازی شده زیست سازگاری خوبی داشته و نتایج رضایت‌بخش را در فوتوترمال‌تراپی درون‌تنی و برون‌تنی نشان داد. ادغام بیشتر با یون‌های گادولینیوم برای فوتوترمال‌تراپی هدایت شده با تصویربرداری دوحالتی با مدالیت‌های تصویربرداری تشدید مغناطیسی/فتوآکوستیک حاصل گردید. یون‌های Cu(II) و یون‌های گادولینیوم به طور هم‌زمان وارد محلول آلومین شدند و نانوذره‌ی چندعاملی با افزودن یون‌های گوگرد تشکیل گردید. یون‌های گادولینیوم را می‌توان با یک عامل نانوی چند عملکردی به شکل نانوذره‌ی گادولینیوم اکسید برای این نوع فوتوترمال‌تراپی ترکیب نمود. نانوترانوستیک‌های ادغام شده با دوکسورایسین برای شیمی‌درمانی نوری برای اثر مضاعف بارگذاری می‌شوند [۵، ۷، ۱۱].

۳-۲- آلومین به عنوان یک نانوحامل

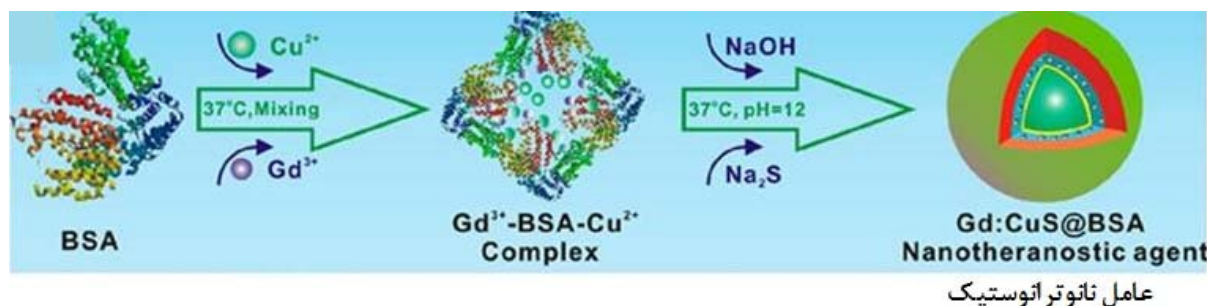
آلومین به شکل قلب با ۶۷ درصد ماریچ آلفا و فاقد ورقه بتا است و حاوی ۱۷ پیوند دی‌سولفید و یک تیول آزاد از یک سیستمین جفت نشده (سیستمین^{۳۴}) است. به نظر می‌رسد

³ Photoacoustics

⁴ Photothermal

¹ Quantum Dots

² Magnevist



شکل ۲- تصویر شماتیک سنتز عامل‌های ترانوستیک هیبرید Gd:CuS@BSA [۵، ۹].

کووالانسی برگشت‌پذیر و برای انتقال در بدن و رهاسازی در سطح سلول فراهم می‌کند. مکان‌های مختلف اتصال لیگاند در جدول ۱ خلاصه شده است [۳].

ترکیبات فعال بارگذاری شده می‌توانند داروهای شیمی‌درمانی، داروهای ریوی، مهارکننده‌ها، رنگ‌دانه‌ها، مواد حاجب، یا ترکیبات آن‌ها باشند مطالعه‌ی سیستماتیک درباره‌ی نانودارو بر پایه‌ی آلبومین نه تنها رهایش داروی هدفمند، بلکه کاهش سمیت داروی درون‌تنی را نشان می‌دهد. کاهش سمیت داروی درون‌تنی در نانودارو بر پایه‌ی آلبومین به‌خوبی نشان داده شده و دوز بالاتر به کار رفته برای بیمار بدون اثرات جانبی بیشتر را نشان می‌دهد.

SPARC^۱ و گلیکوپروتئین ۶۰ (gp60)^۲ در بسیاری از تومورها بیان بالایی داشته‌اند اما ترکیب بیشتر لیگاند هدف‌گیری شده با نانو ذرات بر پایه‌ی آلبومین می‌تواند سبب افزایش جذب یک نانوذره‌ی خاص در سلول‌های سرطانی شود. لیگاندهای هدف‌گیری شده‌ی حاصل می‌توانند یک نانوبادی^۳، اسیدفولیک، پپتید، اسید گلیسیریتینیک^۴، آنتی‌بادی، مانوز و لیگاند القاکننده‌ی آپوپتوز

آلبومین سرم انسانی توسط سه حوزه همولوگ (به نام‌های I، II و III) تشکیل شده است که هر دامنه توسط دو زیر دامنه ماریپچ جداگانه (به نام A و B) ساخته شده است که توسط رندوم کوپل به یکدیگر متصل شده‌اند. با توجه به نام‌گذاری Sudlow، آنیون‌های هتروسیکلیک بزرگ به محل Sudlow I (واقع در زیردامنه IIA) پیوند می‌شوند در حالی که سایت Sudlow II (واقع در زیردامنه IIIA) توسط کربوکسیلات‌های حلقوی با یک ترکیب گسترده ترجیح داده می‌شود. این دو محل با میل پایدار ترکیبی زیاد برای پیوند با بیشترین غلظت‌های درمانی دارو شکل گرفته در حالی که غلظت‌های بالاتر دارو ممکن است سایر محل‌های پیوند را با میل ترکیبی و انتخاب‌گری کمتری نیز شامل شود. جدا از این دو محل خیلی مهم، آلبومین حاوی محل‌های اتصال دیگری همچون سیستمین ۳۴ برای کنژوگه کردن مولکول‌های کوچک و همچنین داروهای مبتنی بر پروتئین و پپتیدها، محل اتصال برای طلا (I)، جیوه (II) و کمپلکس پلاتین (II) به شکل سیس‌پلاتین و نیتریک‌اکسید و محل‌های اتصال اسیدهای چرب نیز می‌باشد.

به این ترتیب، آلبومین به دلیل داشتن ظرفیت پیوند فوق‌العاده به لیگاند معروف است و جایگاهی برای طیف گسترده‌ای از ترکیبات با خصوصیات پیوند مطلوب، غیر

¹ Secreted Protein Acidic And Rich In Cysteine

² Glycoprotein 60

³ Nanobody

⁴ Glycyrrhetic Acid



جدول ۱- محل‌های مختلف موجود اتصال لیگاند در ساختار آلومین [۳].

محل پیوند	موقعیت	لیگاندها	یادداشت‌ها
N-ترمینال ^۱	IA	کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II)	مشکل از ۳ N-ترمینال آمینواسیدها، اسید آسپارتیک-آلانین-هیستیدین
سیستئین-۳۴	IA	طلا (I)، جیوه (II) و پلاتین (II) و نوبلیم	محل پیوند-سیس پلاتین ^۲
فولیک اسید ۱	IB	اسیدهای چرب، هم-آهن ^۳ -(III)، بیلی‌روبین ^۴ ، هِمین ^۵ ، پورفیرین‌های آهن ^۶ (II) و فتالوسیانیین‌های آلومینیوم (III) سنتز شده (حسگرهای حساس به نور موضعی تومور) و پروستاگلاندین‌ها ^۸	جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند کم
فولیک اسید ۲	بین IA و IIA	اسیدهای چرب	جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند زیاد
MBS ^۹ (همچنین محل تماس شناخته شده به بین‌دنباله‌های عنوان جایگاه A یا I/II جایگاه A کادمیم)		مس (II)، نیکل (II)، کادمیم (II) و زینک (II)	احاطه شده به وسیله فولیک اسید ^۱ ، فولیک اسید ^۲ و فولیک اسید ^۷
فولیک اسید ۷	IIA	اسیدهای چرب، تیروکسین ^{۱۰} ، آنیون‌های هتروسیکلیک ^{۱۱} حجیم مانند وارفارین ^{۱۲} ، CMPF ^{۱۳} ، فنیل‌بوتازون ^{۱۴} ، تولبوتامید ^{۱۵} ، یدی پامید ^{۱۶} و ایندومتاسین ^۱	محل اصلی پیوند دارو ^۱ یا Sudlow's site I، جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند کم

¹ Terminal

² Cisplatin

³ Haem

⁴ Bilirubin

⁵ Hemin

⁶ Porphyrins

⁷ Phthalocyanines

⁸ Prostaglandins

⁹ Metal Binding Site

¹⁰ Thyroxine

¹¹ Heterocyclic Anions

¹² Warfarin

¹³ 3-Carboxy-4-Methyl-5-Propyl-2-Furanpropanoic Acid

¹⁴ Phenylbutazone

¹⁵ Tolbutamide

¹⁶ Iodipamide



محل پیوند	موقعیت	لیگاندها	یادداشت‌ها
فولیک اسید ۶	بین IIA و IIB	اسیدهای چرب	جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند کم
Met298	بین IIA و IIB	محل پیوند- سیس پلاتین (پلاتین (II))	—
فولیک اسید ۳- فولیک اسید ۴	DIIB	اسیدهای چرب، کربوکسیلات حلقوی، ایبوپروفن ^۲ ، دیازپام ^۳ ، دیفلونیزال ^۴ ، دیکلوفناک ^۵ ، اسید یوپانونیک ^۶ و تیروکسین	Sudlow's یا محل اصلی اتصال دارو ^۲ ، site II، فولیک اسید ۳ جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند کم، فولیک اسید ۴ جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند زیاد
فولیک اسید ۵	IIIB	اسیدهای چرب و تیروکسین	جایگاه پیوندی فولیک اسید با تمایل پیوند زیاد
فولیک اسید ۸- بین فولیک اسید ۹	IA-IB- بین IIB- و IIA IIIA-IIIB	اسیدهای چرب	جایگاه‌های تکمیلی. زنجیره کوتاه فولیک اسید ۸ از فولیک اسید و فولیک اسید ۹ القاء شده از فولیک اسید اشباع
MBS ثانویه در حال حاضر (جایگاه B یا تعریف نشده جایگاه B کادمیم)	کادمیم (II)، کبالت (II)، منگنز (II) و زینک (II)	—	—

¹ Indomethacin

² Ibuprofen

³ Diazepam

⁴ Diflunisal

⁵ Diclofenac

⁶ Ipanoic Acid



مرتبط با فاکتور نکروز تومور (¹TRAIL) باشند. اصلاحات مجدد با یک پپتید هدف‌گیری شده و پپتید نفوذکننده به سلول سبب بهبود هدف‌گیری تومور و نفوذ نانوذرات به سلول خواهند شد [۵، ۱۲].

۳-۲-۱- آلبومین به عنوان یک نانوحامل برای رهایش دارو

آلبومین به عنوان نانو پلتفرم بالقوه‌ای جهت توسعه سیستم رهایش داروی پیشرفته به دلیل توانایی تعامل با هر دو مولکول‌های درمانی آب‌گریز و آب‌دوست به کار گرفته می‌شود، همچنین رهایش کنترل‌شده‌ی دارو و سهولت اصلاحات و تغییرات به دلیل وجود گروه‌های عاملی سطحی باردار، میسر است. تاکنون انواع مختلفی از مولکول‌های حامل درمانی با استفاده از سیستم رهایش مبتنی بر آلبومین که در جدول ۲ ذکر شده است ارائه شده است [۱۳].

برای داروهای محلول، داروها می‌توانند در نانوذرات آلبومین یا توسط انکوباسیون با نانوذرات آلبومین تشکیل و سخت شده یا با ترکیب دارو در محلول آلبومین قبل از تشکیل و پیوند عرضی نانو ذرات بارگذاری شوند. روش سوم از طریق افزودن دارو به محلول گلو تار آلبدین قبل از تشکیل نانو ذرات بود. شکل ۳ روش بارگذاری گان‌سیکلوویر^۲ به فرمولاسیون نانوذرات آلبومین سرم گاوی را نشان می‌دهد [۴].

برای مدل الف (انکوباسیون)، نانوذرات بارگذاری نشده با گان‌سیکلوویر انکوبه شده و بارگذاری دارو را در طی ۴ ساعت اول انکوباسیون افزایش دادند. با این وجود، پس از

این مدت‌زمان، مقدار گان‌سیکلوویر همراه با نانو ذرات تقریباً ثابت (۱۴/۶ میلی گرم بر میلی گرم) باقی مانده است. برای مدل ب (اتصال)، نانو ذرات ظرفیت بیشتری برای حمل این داروی ضد ویروس (حدود ۳۰ میلی گرم گان‌سیکلوویر/ میلی گرم نانوذرات) ارائه دادند. برای مدل ج، مخلوط گان‌سیکلوویر با پروتئین و گلو تار آلبدین برای به دست آوردن مقادیر بارگذاری دارو مشابه با مدل B، نیاز به یک دوره طولانی‌تر از انکوباسیون دارد.

به‌طور مشابه، الیگونوکلئوتیدها و داکسوروبیسین از طریق جذب به سطح نانو ذرات از پیش ساخته یا ترکیب در ماتریس نانو ذرات، به نانو ذرات آلبومین سرم گاوی بارگذاری می‌شوند. برای داروهای نامحلول در آب، ژائو^۳ و همکاران نانوذرات آلبومین سرم گاوی بارگذاری شده پاکلی تاکسل را با استفاده از تکنیک رسوب‌دهی تهیه کردند. برای این منظور، پاکلی تاکسل در اتانول حل شد که بعداً به عنوان یک ماده حل‌کننده در محلول آلبومین آبی با استفاده از یک پمپ پریستالتیک و به دنبال آن اتصال گلو تار آلبدین، اضافه شد. بازده بارگذاری و بازده گیراندازی دارو به ترتیب تقریباً ۹۵/۳ درصد و ۲۷/۲ درصد بود. در یک تحقیق دیگر، داروی ضد سرطان با حلالیت ضعیف، ۱۰-هیدروکسی کامپوتوتسین با موفقیت در نانوذرات آلبومین سرم گاوی از طریق روش امولسیون دارو به ترتیب با بازده ۵۷/۵ درصد و ۹۰/۵ درصد بارگذاری و کپسوله شد. تکنیک‌های Nab و خودسامانی با موفقیت برای کپسوله کردن داروهای با حلالیت ضعیف توسعه یافت.

¹ Tumor Necrosis Factor-Related Apoptosis-Inducing Ligand

² Ganciclovir

³ Zhao



جدول ۲- فهرست مولکول‌های حامل که با استفاده از سیستم تحویل مبتنی بر آلومین رهایش یافته‌اند و کاربردهای آن‌ها [۱۳].

مدل سیستم‌ها	پتانسیل زتا (میلی ولت)	روش آماده‌سازی بازده بارگذاری دارو (درصد)	اندازه (نانومتر)	مورفولوژی	عوامل درمانی
سلول‌های HeLa	-۳۰/۳	حلال زدایی	۴/۲۲-۱۹/۸	کروی	۵-فلوروآوراسیل
سلول‌های MCF-7	مشخص نشده	حلال زدایی	۸۴	کروی	فisetin ^۱
سلول‌های L-132 با بیان پایدار CD::UPRT	-۲۹/۷	حلال زدایی	۶۵/۷۸	کروی	۵-فلوسیتوزین
سلول‌های U87MG	-۳۱	حلال زدایی	۹۸ / ۶/۹	مشخص نشده	ایماتینیب پایه ^۲
سلول‌های MCF-7 و A549	-۳۴/۲	حلال زدایی	۹۲/۳۶	کروی	نیکلوزاماید ^۳
سلول‌های Caco-2	-۴۲/۹	حلال زدایی	۳۲/۳	کروی	اپی‌گالوکاتشین گالات ^۴
موش‌های صحرایی Sprague-Dawley	۱۷/۹۵	حلال زدایی	۶۴/۴۶ / ۶/۷۳	کروی	اسکوتلارین ^۵
درون‌رایانه‌ای ^۷	مشخص نشده	حلال زدایی	۸۴/۸۳-۹۴/۷۸	کروی	وینبلاستین ^۶
سلول‌های PC-3	-۳۰	حلال زدایی	۹۵/۳	کروی	پاکلی تاکسل ^۸
سلول‌های SGC7901، MCF-7 و A549	-۲۵/۲۳ ± ۲/۹۸	حلال زدایی	۷۹/۱ / ۷/۳	کروی	۱۰-هیدروکسی کامپتوتسین ^۹
سلول‌های MDA-MB-231	-۳۲/۲ تا -۳۰/۱	حلال زدایی	۷۴/۷۶-۹۱/۰۱	مشخص نشده	کورکومین ^{۱۰}
سلول‌های SMMC-7721	-۱۹/۹۵	حلال زدایی	۸۰/۱	کروی	زیر واحد B انتروتوکسین حساس

¹ Fisetin

² Imatinib base

³ Niclosamide

⁴ Epigallocatechin gallate

⁵ Scutellarin

⁶ Vinblastine sulfate

⁷ In silico

⁸ Paclitaxel

⁹ 10-Hydroxycamptothecin

¹⁰ Curcumin



مدل سیستم‌ها	پتانسیل زتا (میلی ولت)	روش آماده‌سازی بازده بارگذاری دارو (درصد)	اندازه (نانومتر)	مورفولوژی	عوامل درمانی
سلول‌های MiaPaCa-2	-۳۶/۳	حلال زدایی	۷۱-۹۴	کروی	به حرارت (LTB)- فلوروآوراسیل ^۱
سلول‌های (3) SKOV و موش‌های برهنه	۰/۷۹ ± -۳۵/۹۳	حلال زدایی	۸۸/۷ / ۳۹/۴	کروی	آتورواستاتین ^۲ رسوراترول ^۳
موش و سلول‌های UKF- NB-3rVCR10	مشخص نشده	حلال زدایی	۸۴/۶-۹۲/۷ میلی گرم از نانوذرات	مشخص نشده	لوپرامید ^۴
سلول‌های Hp-2	مشخص نشده	امولسیون سازی	۲۰	کروی	سفاماندول ^۵
موش‌های صحرایی	-۱۹/۳ ± ۰/۶	امولسیون سازی	۵۷/۵ / ۲/۲۱	کروی	فرم لاکتون ۱۰- هیدروکسی کامپتوتسین ^۶
سلول‌های MCF-7	-۵/۶ ± ۰/۸- ۱۷/۴ ± ۰/۵	امولسیون سازی	۸۲	کروی	پاکلی تاکسل
سلول‌های Hepg2	-۳۲/۵ - -۴۳/۶	خودآرایی	۵۸/۷-۹۰/۵ / ۲۴/۶-۳۳/۱	کروی	پاکلی تاکسل
سلول‌های M21+	-۲/۶	خودآرایی	۵۶/۲-۶۲/۳	کروی	دوکسوروبیسین ^۷
سلول‌های MCF-7 و موش‌های حاوی سرطان سلول‌های H22 کبد	مشخص نشده	خودآرایی	۹۹/۲ / ۴/۳	کروی	دوکسوروبیسین
سلول‌های B16 و موش BABL/c	۳۱/۸ ± ۵/۹۸	خودآرایی	۹۵/۱	کروی	siRNA ^۸
سلول‌های HEK293T، D1، CRL12424 و	۲۰	انتقال خودبخودی اتم و پلیمریزاسیون	مشخص نشده	کروی	pDNA ^۹

^۱ Heat-labile enterotoxin subunit B (LTB)-5FU

^۲ Atorvastatin

^۳ Resveratrol

^۴ Loperamide

^۵ Cefamandole nafate

^۶ Lactone form of 10-hydroxycamptothecin

^۷ Doxorubicin

^۸ Small Interfering Ribonucleic Acid

^۹ Condense Plasmid Deoxyribonucleic Acid



مدل سیستم‌ها	پتانسیل زتا (میلی ولت)	روش آماده‌سازی بازده بارگذاری دارو (درصد)	اندازه (نانومتر)	مورفولوژی	عوامل درمانی
NIH/3T3		رادیكال			
سلول‌های HeLa	۲۸-۳۷	کونژگه	مشخص نشده	۱۴۰-۴۵۰	کروی
مشخص نشده	۱۴/۹۷-۳۰/۰۱	حلال زدایی	۳۰-۸۰	۴۶/۸-۱۹۰/۸	مشخص نشده
سلول‌های SK-BR-3	-۴۷	حلال زدایی	۸۵-۹۷	۱۵۰-۳۰۰	کروی
موش‌های DBA/1	-۳۰/۵ ± ۱/۱	تکنولوژی nab ^۵	۷۹/۳ ± ۳/۷	۱۸۵/۸ ± ۶/۸	کروی
موش‌ها	-۲۳/۴ - -۲۵/۹	nab ^۵ تکنولوژی	۷۸/۷-۹۶/۴	۸۰/۵-۱۲۹/۵	کروی
مشخص نشده	-۲۱	حلال زدایی	۷۴ / ۶/۷	۱۹۵	کروی
خرگوش‌های Albino	مشخص نشده	حلال زدایی	۱۵	۱۹۰ ± ۴۰	کروی
سلول‌های HeLa و موش‌های صحرایی Sprague-Dawley	-۳۷/۸۶ ± ۱/۷۸	حلال زدایی	۸۲/۶۲ ± ۱/۸۱	۳۶۰/۸۹ ± ۱۲/۳۷	کروی
موش‌های صحرایی و Sprague-Dawley، و آئورت انسانی کلسیفیه شده	-۳۱/۷۲ -۲۲/۸۹~	حلال زدایی	~۲۰	۱۵۰-۲۰۰	کروی
مشخص نشده	-۱۵ - -۱۲ ~	خودآرایی	~۶۰-۹۰	۷۰	کروی

¹ Plasmid Expressing Green Fluorescent Protein

² Aspirin

³ Noscapine

⁴ Tacrolimus

⁵ Nanoparticle Albumin Bound Technology

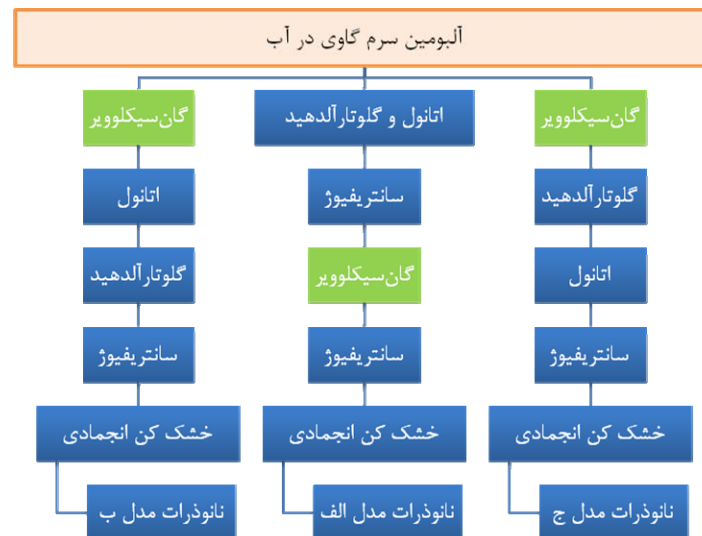
⁶ Itraconazole

⁷ Tamoxifen

⁸ Pilocarpine

⁹ Apo2 ligand or Tumor Necrosis Factor-Related Apoptosis-Inducing Ligand

¹⁰ Disodium Ethylene Diaminetetraacetic Acid



شکل ۳- شماتیک فرمولاسیون‌های مختلف بارگذاری گان سیکلوویر در نانو ذرات آلبومین [۴].

به‌طور معناداری زمان طولانی‌تری را در مقابل پیشرفت تومور در بین بیماران با سرطان سینه‌ای متاستازی نشان می‌دهد. با این حال، برای بهبود بازدهی پاکلی تاکسل انتقال‌یافته با آلبومین، یک نانوداروی چندعملکردی مشابه آبراکسان با ترکیب ساده‌ی آلبومین سرم انسانی و ایندوسیانین سبز (ICG)^۲ با هم فرمول‌بندی شدند. در نانوذره‌ی آماده‌سازی شده، آلبومین به‌عنوان یک نانوحامل عمل می‌کرد، پاکلی تاکسل یک عامل شیمی‌درمانی بود، و ایندوسیانین سبز عامل تصویربرداری فلوروسنس نزدیک مادون سرخ و فتوترمال‌تراپی بود. این نانو داروی چند عملکردی به‌صورت قابل‌توجهی سبب درمان موش‌های با تومورهای متاستازی می‌شد [۱۴].

نانوذرات بر پایه‌ی آلبومین با سایر داروهای شیمی‌درمانی و مهارکننده‌ها برای رهایش داروی هدفمند جهت کاهش اثرات جانبی بارگذاری می‌شوند. بارگذاری هم‌زمان داروهای

مکانیسم پیوند دارو با نانوذرات آلبومین ممکن است شامل جذب الکترواستاتیک مولکول‌های با بار مثبت (به‌عنوان مثال گانسیکلوویر) یا منفی (مثلاً الیگونوکلئوتید) بسته به محتوای زیاد اسیدهای آمینه باردار در ساختار اولیه آلبومین باشد. از طرف دیگر، پیوند کووالانسی بین گان سیکلوویر و ماتریس آلبومین در نانوذرات آلبومین سرم انسانی توسط مرودیو^۱ و همکاران پیشنهاد شد که دریافتند که تریپسین در محیط رهاسازی، اندکی غلظت دارویی که از نانوذرات آزاد می‌شود را افزایش می‌دهد. با این حال، آزادسازی دارو در محیط‌های اسیدی یا بازی به دلیل شکستن پیوند کووالانسی بین گان سیکلوویر و ماتریس پروتئین از طریق گلوتار آلدئید، افزایش یافت [۴].

آلبومین به نحو موفقی به‌عنوان یک نانوحامل در پزشکی بالینی (آبراکسان) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقایسه با تاکسل (یک فرمولاسیون از پاکلی تاکسل آزاد)، آبراکسان

² Indocyanine Green

¹ Merodio



نمود که هم پاسخ عالی اکسیداسیون و احیا و هم تقویت هدف‌گیری تومور را نشان داد. بارگذاری حساس‌کننده‌های نوری هدف‌گیری شده به سمت میتوکندری در نانوذرات بر پایه‌ی آلبومین بهبود قابل ملاحظه‌ی تولید گونه‌های اکسیژن فعال را نتیجه داد که منجر به تخریب میتوکندری و آپوپتوز سلولی گردید [۵].

شنگ^۳ و همکاران نانوذرات HSA-ICG جهت تصویربرداری و فتوتراپی ایجاد کردند که مطالع نشان داد در موش‌های تحت درمان با ICG آزاد، سیگنال‌های فلورسنس نیم ساعت پس از تزریق به‌طور گسترده در بافت کبد و کمی در بافت تومور توزیع می‌شوند و پس از ۲۴ ساعت بعد از تزریق کاملاً ناپدید می‌شوند. در مقابل، سیگنال فلورسنس بافت تومور با افزایش مدت‌زمانی تقویت می‌شود و پس از ۲۴ ساعت پس از تزریق نانوذرات HSA-ICG به اوج می‌رسد. پس از ۷ روز، سیگنال فلورسنس در بافت تومور هنوز هم می‌تواند شناسایی شود [۱۲].

۳-۳- آلبومین به‌عنوان یک داربست برای اصلاح سطح در کاربردهای مهندسی پزشکی

آلبومین را با می‌توان با داروها، رنگ‌ها، لیگاندهای هدف‌گیری، گروه‌های عاملی باردار، اولیگونوکلوئوتیدها، یا ترکیبات آن‌ها اصلاح سطح کرد تا کاربردی‌تر شود. شکل ۴ تصویری شماتیک از اصلاح سطح آلبومین را نشان می‌دهد که با طراحی پیوند دارای گروه‌های با بار مثبت یا منفی، دارو، ماده حاجب، لیگاند و ... می‌تواند به آلبومین متصل شود.

شیمی‌درمانی و مهارکننده‌های مختلف با درمان‌های ترکیبی سبب درمان سرطان می‌شود. نانوذرات غیرآلی را می‌توان برای کاربردهای خاصی در نانوذرات بر پایه‌ی آلبومین بارگذاری کرد. یک نانوحلقه‌ی طلا و پاکلی تاکسل به‌طور هم‌زمان در یک نانوذره‌ی بر پایه‌ی آلبومین بارگذاری شده و اثربخشی بیشتری را برای درمان سرطان نشان دادند. این نانو حلقه‌ی طلا برای رهایش داروی تحریک شده با نور نزدیک مادون سرخ و فتوترمال‌تراپی موفق بود. می‌توان از آلبومین برای انتقال اولیگونوکلوئوتیدها جهت ترافست^۱ ژن یا ژن‌تراپی استفاده نمود. نانوذرات آلبومین بارگذاری شده با نانو حلقه‌های طلا و ریبونوکلیک‌اسید با تداخل کم اثربخشی خوبی را در ژن‌درمانی/فتوترمال‌تراپی به‌صورت ترکیبی نشان دادند [۵]. در تحقیقات صورت گرفته توسط سنا عباسی و همکارانش نشان داده شده که انتقال داروی دکسورویسیسین از طریق نانوذرات آلبومین در مقایسه با دکسورویسیسین آزاد تأثیر بیشتری در از بین بردن سلول‌های سرطانی دارد [۱۵].

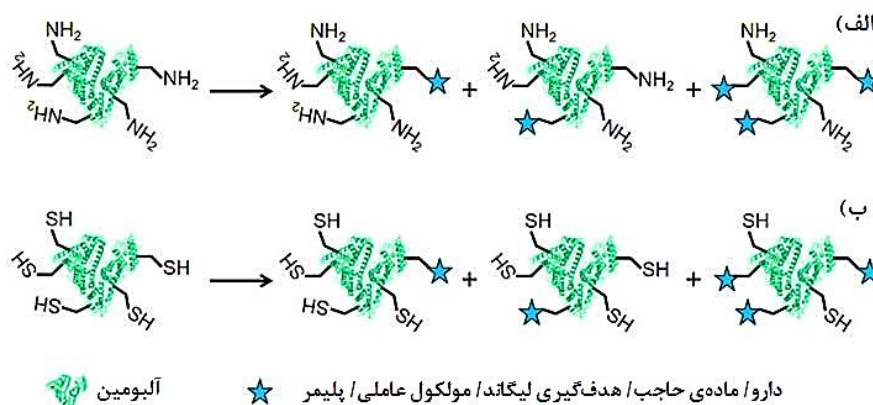
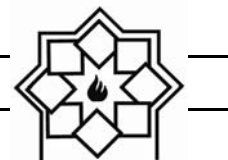
۳-۲-۲- آلبومین به‌عنوان یک نانوحامل برای تصویربرداری زیستی

آلبومین یک پروتئین درون‌زاد ترشح شده توسط کبد است. این ماده به نانو ذرات بر پایه‌ی آلبومین کمک می‌کند تا از به دام افتادن در سیستم رتیکولواندوتلیال^۲ بگریزند و تداخلات فلئورسنس در اندام‌های هدف‌گیری نشده در تصویربرداری را کاهش می‌دهد. حساس‌کننده‌های نوری را می‌توان از طریق بازسازی پیوند دی سولفید بین مولکولی و برهمکنش آب‌گریز در نانوذرات بر پایه‌ی آلبومین بارگذاری

¹ Transfection

² Reticuloendothelial system

³ Sheng



شکل ۴- تصویر شماتیک اصلاح آلبومین.

(الف) اصلاح روی محل‌های اسید آمینه‌های لیزین. (ب) اصلاح روی محل‌های اسید آمینه‌های سیستئین [۵].

۳-۳-۱- اتصال کووالانسی با آلبومین

آلبومین حاوی گروه‌های آمین و کربوکسیل آزاد است که هر دوی آن‌ها برای اصلاح کووالانسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به صورت کلی، آلبومین نمایانگر پتانسیل زتای منفی در pH خون انسان بوده و نمی‌تواند با برهمکنش الکتروستاتیک با اولیگونوکلوئوتیدها اتصال برقرار کند. وقتی گروه‌های کربوکسیل آلبومین با گروه‌های کاتیونی اصلاح شدند، آلبومین کاتیونی تشکیل شد که به عنوان یک حامل DNA غیر ویروسی برای اتصال و رهایش DNA پلاسمید به کار می‌رفت. در حالی که می‌توان آلبومین منفی را با اصلاح سطحی با گروه‌های آنیونی هم به دست آورد.

یک نانوکنژوگه‌ی آلبومین مونودیسپرس^۱ با قطر ۱۳ نانومتر نیز از طریق اصلاح سطحی با ۱۵ اولیگونوکلوئوتید و ۱۵ لیگاند هدف‌گیری سنتز گردید. نانوذره‌ی حاصل تقویت ۶۱ برابر را در رهایش سلولی هدفمند اولیگونوکلوئوتیدها در مقایسه با نانوکنژوگه‌ی کنترل غیر هدف‌گیری شده نشان

داد و هیچ گونه سمیت سلولی مشاهده نشد. به دلیل ابعاد کوچک، نانوذره‌ی طراحی شده در بخش عمیق اسفروئیدهای تومور سه‌بعدی نفوذ یافت در حالی که نانوذراتی با ابعاد بیشتر از ۳۰۰ نانومتر چنین خاصیتی نداشتند و شکل ۵ نشان می‌دهد که جذب سلولی سرم آلبومین انسانی- فسفوردیمیدیت مورفولینو اولیگومر^۲ ۱۵- آرژینی گلی کیلاسه‌پارتیک اسید^۳ (HSA-(PMO-RGD)₁₅) به‌طور چشمگیری از جذب سلولی سرم آلبومین انسانی- فسفوردیمیدیت مورفولینو اولیگومر^۲ ۱۵ (HSA-PMO)₁₅ بیشتر است [۵، ۱۶].

این مشاهدات از این مفهوم پشتیبانی می‌کنند که جذب سلولی نانوکنژوگه‌های آرژینی گلی کیلاسه‌پارتیک اسید بستگی به آندوسیتوز به واسطه گیرنده اینتگرین avb3 دارد. جذب سلول از نانوکنژوگه‌ها به عنوان تابعی از غلظت مورد بررسی قرار گرفته است. جذب نانوکنژوگه‌های (HSA-(PMO-RGD)₁₅) به عنوان تابعی از غلظت به خوبی

² Phosphorodiamidate Morpholino Oligomer

³ Arginylglycylaspartic Acid

¹ Monodisperse

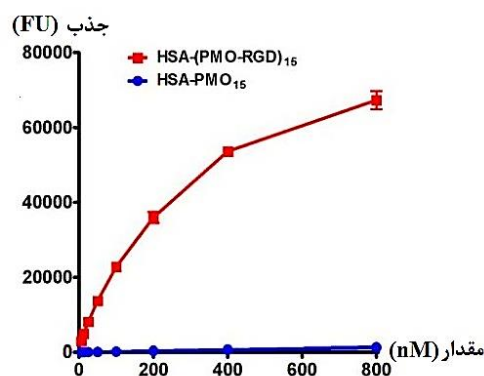


داروها/پپتیدها قادر به برهمکنش قدرتمند با آلبومین نیستند، که در این مورد داروها/پپتید با جزء اتصال یافته به آلبومین اتصال پیدا می‌کنند. کنژوگه‌ی پیش‌دارو/پپتید حاصل می‌تواند یک نانوکمپلکس پایدار را با آلبومین تشکیل دهد. نانوکمپلکس تشکیل شده از طریق پیوند غیرکووالانسی می‌تواند به پایداری مطلوب در محیط سیالات بدن برسد که برای کاربردهای آن در محیط درون‌تنی پیچیده مفید است [۵].

۳-۴- آلبومین به عنوان پایدارکننده‌ی نانوذرات در کاربردهای مهندسی پزشکی

بسیاری از نانوذرات می‌توانند با آلبومین اتصال یابند و پروتئین کرونا^۳ را پس از تزریق در خون تشکیل دهند. پروتئین کرونا بر زیست‌سازگاری نانوذرات، توزیع زیستی، جذب سلولی و تجزیه‌ی درون سلولی اثر می‌گذارد. بسیاری از نانوذرات بدون پایدارکننده قادر به پخش در محلول‌های آبی نیستند. این مواد با کمک پایدارکننده یا افزودن پایدارکننده قبل از پخش در محیط‌های بیولوژیکی آبی آماده‌سازی می‌شوند. بسیاری از پایدارکننده‌ها نیز برای توزیع نانوذرات در آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. براساس زیست‌سازگاری بالا و نیمه‌عمر طولانی آلبومین در گردش خون، بسیاری از مطالعه‌ها به توسعه‌ی نانوذرات پایدارسازی شده با آلبومین برای رهایش دارو، تصویربرداری و ترانزستیک اختصاص یافته‌اند [۵، ۱۷].

توسط یک مدل اشباع کلاسیک میکائلیس-منتن^۱ توصیف شد، در حالی که برای کنژوگه‌های کنترل میزان جذب خطی را نشان می‌داد.



شکل ۵- میزان جذب کل سلولی، سلول‌های A375/Luc705 در معرض درمان شده با افزایش غلظت سرم آلبومین انسانی-فسفرودی‌میدیت مورفولینو اولیگومر_{۱۵} (HSA-PMO)_{۱۵} و سرم آلبومین انسانی-فسفرودی‌میدیت مورفولینو اولیگومر_{۱۵} - آرجینی گلی کیلاستپارتیک اسید (HSA-(PMO-RGD)_{۱۵})، به مدت ۴ ساعت میزان جذب کل سلولی توسط فلوسایتومتري اندازه‌گیری شده است [۱۶].

۳-۳-۲- اتصال غیرکووالانسی با آلبومین

آلبومین شامل قسمت‌های آب‌گریزی است که اتصال آب به مولکول‌های کوچک آب‌گریز یا آمفیفیلک را برای رهایش مؤثر تسهیل می‌نمایند. اتصال بین آلبومین و داروها/پپتیدها با برهمکنش مستقیم بین آلبومین و داروها/پپتیدها یا برهمکنش بین آلبومین و کنژوگه‌ی پیش‌دارو/پپتید حاصل می‌شود. آلبومین و داروها/پپتید در صورت وجود برهمکنش‌های مستقیم به هم اتصال می‌یابند. اما اکثر

³ Corona

¹ Michaelis-Menten

² Prodrug



۳-۴-۱- نانوذره‌ی پایدارسازی شده با

آلومین برای رهایش دارو

بسیاری از نانو ذرات پایداری ضعیفی در محلول‌های بیولوژیکی داشته و فارماکوداینامیک و فارماکوکینتیک ضعیفی را نشان می‌دهند. این عملکرد ضعیف منجر به رهایش داروی ناکارآمد شد. برای بهبود بازدهی رهایش دارو با این نانوذرات، پایدارسازی آن‌ها با مواد دیگری مورد نیاز خواهد بود. آلومین به دلیل زیست سازگاری و خاصیت نهان حاصل از سیستم رتیکیلواندوتلیال^۱ شناخته شده است، و از این رو کاربردهای آن را در پایدارسازی نانو حامل‌های دارو برای رهایش داروی کارآمد بررسی نموده‌اند [۵]. آلومین کرونا سبب استقرار حامل‌های دارو در بافت‌های خاصی همچون کبد و قلب شد. کنژوگه‌های آلومین- نانوذره سبب تجزیه‌ی کنترل‌شده‌ی نانوذره و رهایش دارو شده‌اند. در این زمینه، بر هیبریدهای مختلف نانوذره- آلومین (نانو ذرات نقره، طلا، و آهن اکسید سوپرپارامغناطیسی) به‌عنوان حامل‌های داروی نانو تأکید شده است زیرا کاربردهای بالقوه‌ی این هیبریدها در نانوپزشکی زیاد هستند [۱۸].

۳-۴-۱-۱- نانو ذرات فلزی

نانو ذرات فلزی کلوئیدی مثل طلا و نقره با پروتئین‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، چرا که پایدار بوده، به‌راحتی قابل سنتز هستند و خصوصیات نوری جالب توجهی را نشان می‌دهند. تشکیل کرونا‌ی آلومین سرم انسان‌بروی نانو ذرات نقره با میکروسکوپی انتقال الکترونی

مورد بررسی قرار گرفت. قطر میانگین نانو ذرات بدون روکش تقریباً ۳۰ نانومتر بود، در حالی که این مقدار برای کرونا‌ی آلومین سرم انسانی - نانو ذرات نقره ۸۰ نانومتر بود. نانوذرات طلای پوشش یافته با آلومین سرم گاوی و عامل دار شده با آنتی‌بیوتیک‌های آمینو-گلیکوزیدیک^۲ مختلف از حامل‌های دارو دیگر مؤثرتر بودند. استرپتومایسین^۳، نئومایسین^۴، جنتامایسین^۵، و کانامایسین^۶ بارگذاری شده روی این ذرات تقویت فعالیت آنتی باکتریال قوی‌تری در برابر سویه‌های باکتری گرم مثبت و گرم منفی را در مقایسه با آنتی‌بیوتیک خالص در همان غلظت نشان دادند. دلیل احتمالی تقویت فعالیت باکتریایی انتقال تعداد زیادی از مولکول‌های آنتی‌بیوتیک در یک حجم موضعی زیاد در محل تماس باکتریوم- ذره است.

۳-۴-۱-۲- نانو ذرات مغناطیسی

این دسته از نانوذرات به دلیل خواص مغناطیسی خود به‌طور گسترده‌ای از نظر کاربردهای ترانوستیک مورد پژوهش قرار گرفته‌اند. در یک رویکرد نوین، کوان^۷ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ نانو ذرات آهن اکسید روکش شده با آلومین سرم انسانی را ایجاد کردند (شکل ۴-۱۱). نانوذرات آهن اکسید روکش شده با آلومین سرم انسانی به جابجایی دوکسوروبیسین در دو طرف غشای سلول کمک کرده و سبب تراکم آن در هسته می‌شد. اثر سرکوب تومور قابل توجه در مدل زئوگرافت سرطان سینه‌ی موش 4T1 مشاهده شد که بر دوکسوروبیسین آزاد برتری داشت.

² Amino-Glycosidic

³ Streptomycin

⁴ Neomycin

⁵ Gentamicin

⁶ Kanamycin

⁷ Quan

¹ Reticuloendothelial System



۳-۴-۱-۳- نانوذرات سیلیکا

نانوذرات سیلیکا به دلیل ظرفیت جذب بالا، زیست سازگاری و خواص نوری توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. سطوح نانوذره‌ی سیلیکون متخلخل کپسوله شده با آلبومین سرم گاوی از طریق برهمکنش‌های آب‌گریز به صورت نانو ذرات مخفی^۱ توسط زیا و همکارانش در سال ۲۰۱۳ طراحی شدند. این روکش آلبومین سبب بهبود قابلیت پخش آن‌ها در آب و پایداری‌سازی بلندمدت تحت شرایط فیزیولوژیکی شد. این روکش جذب سلولی غیر ویژه را در حالت برون تنی کاهش داد و سبب افزایش مدت‌زمان گردش خون درون تنی با تزریق درون وریدی در موش شد. در نتیجه این رویکرد مسئله‌ی تجزیه‌ی زیستی سریع را در استفاده از نانوذرات به عنوان عامل‌های رهایش دارو رفع نمود. به صورت جالب توجه، کرونای آلبومین سرم انسانی روی این نانوذرات سیلیکا مانع همولیز سلول‌های قرمز خون شد.

۳-۴-۱-۴- نانوذرات کربنی

این نانوتیوب‌ها به صورت تیوب‌های مولکولی یک‌بعدی تشکیل شده از ورقه‌های گرافیت با قطر چند نانومتر هستند. در یک مطالعه از دی پائولی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۴، کرونای آلبومین سرم انسانی، فیبرینوژن^۳، IgG^۴ و هیستون‌ها^۵ به روی نانو تیوب‌های کربنی چند جداره‌ی کربوکسیل‌دار تشکیل شدند. تشکیل کرونای آلبومین سرم انسانی برهمکنش نانوتیوب‌ها با پلاکت‌های خون انسان را به حداقل رساند که مانع تجمع آن‌ها، پوسته‌ای شدن میکروذره‌ی غشای پلاکت و رهایش

دهیدروژناز لاکتات می‌شد. کرونای آلبومین سرم انسانی سبب تعویق در تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر شده و به پراکندگی مناسب نانوتیوب‌ها در مقایسه با کرونای IgG، هیستون و فیبرینوژن کمک می‌کرد. از این رو کرونای آلبومین انسانی سبب حفظ یکپارچگی غشای پلاکت شد، و این ترکیب را به یک حامل داروی بالقوه تبدیل نمود.

۳-۴-۱-۵- نقاط کوانتومی

نانوکریستال‌های نیمه‌رسانا با خواص نوری عالی وجود دارد که آن‌ها را برای تشخیص و درمان مناسب می‌سازند. نیگام^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ به ستر نقاط کوانتومی گرافن پرداخته و آن‌ها را با نانوذرات آلبومین سرم انسانی با عامل هیالورونیک اسید برای رهایش ویژه‌ی سلول‌های سرطان پانکراس کتوژگه کردند (شکل ۶). جذب سلولی کارآمد این نانو ذرات عامل‌دار در رده سلولی Panc-1 مشاهده شد. به دلیل ارتباط غیراختصاصی، این نانوحامل‌های آنیونی برای رهایش داروی هدفمند نسبت به نانوحامل‌های کاتیونی ترجیح داده می‌شوند [۱۸].

۳-۴-۲- نانوذره‌ی پایداری‌سازی شده با

آلبومین برای تصویربرداری زیستی

نانو ذرات پایداری‌سازی شده با آلبومین برای تصویربرداری زیستی هدفمند درون تنی و برون تنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. پروب‌های چندحالتی به طور گسترده‌ای برای بهره‌گیری از مزایای مدالیته‌های تصویربرداری مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با داشتن گروه‌های عاملی فراوان در آلبومین، مولکول‌های مختلف در نانوپروب‌های پایداری‌سازی شده با آلبومین اصلاح می‌شوند که مدالیته‌های تصویربرداری مختلف را با هم یکپارچه می‌کنند.

¹ Stealth

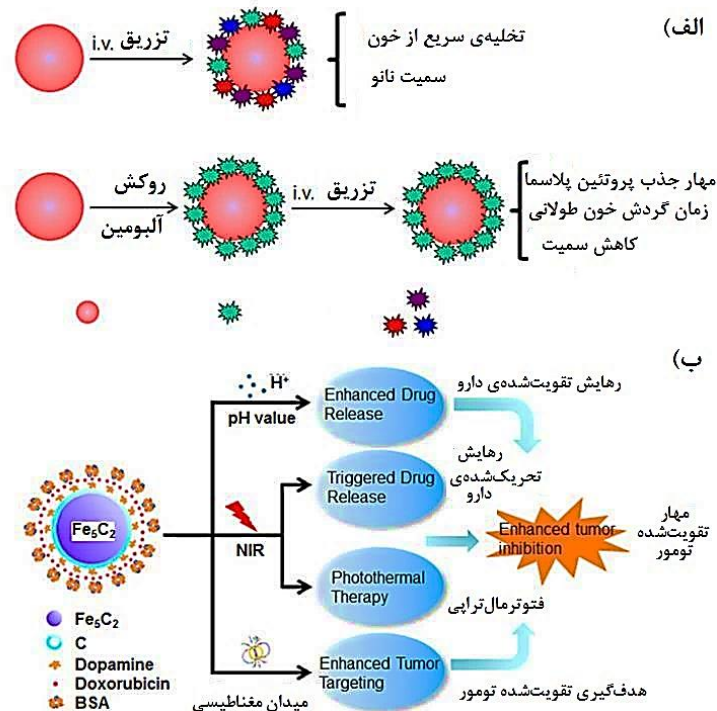
² De Paoli

³ Fibrinogen

⁴ Immunoglobulin G

⁵ Histones

⁶ Nigam



شکل ۶- (الف) تصویر شماتیک اثرات آلبومین کرونا روی نانو ذرات در حالت درون تنی. پروتئین‌های پلاسمای مختلف پس از تزریق در خون روی نانو ذرات جذب می‌شوند؛ آلبومین کرونا در اطراف نانوذره سبب مهار پروتئین‌های پلاسمای می‌شوند. (ب) تصویر شماتیک نانوذره‌ی مغناطیسی پایدارسازی شده با آلبومین و کاربردهای چند عملکردی آن در مهندسی پزشکی [۵، ۱۷].

تصویربرداری تشدید مغناطیسی/مقطع نگاری گسیل پوزیترون در تصویربرداری مقطع نگاری گسیل پوزیترون به کار بردند. آلبومین برچسب‌گذاری شده با مولکول فلئورسنت برای پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 در تصویربرداری زیستی دوحالتی نوری/تصویربرداری تشدید مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵].

هیپوکسی به‌عنوان ویژگی کلیدی محیط میکرو تومور مورد استفاده قرار می‌گیرد که اثر قابل توجهی بر پاسخ درمان تومور دارد. یک نانوذره‌ی طلای پایدارسازی شده با آلبومین برای تصویربرداری درون تنی هیپوکسی تومور شکل

رنگ‌دانه‌های نزدیک مادون سرخ و اسیدفولیک روی نانوذرات مغناطیسی پایدارسازی شده با آلبومین اصلاح شدند، و نانوذره‌ی هیبریدی آماده‌سازی شده تومور فعال را برای تصویربرداری دوحالتی تصویربرداری تشدید مغناطیسی/فلئورسنس نزدیک مادون سرخ درون تنی هدف‌گیری کرد.

نانوذرات منگنز (II) اکسید (MnO) به‌عنوان ماده‌ی حاجب تصویربرداری تشدید مغناطیسی برای تصویربرداری تومور به کار رفتند. روکش آلبومین آن‌ها سبب بهبود پایداری آن‌ها در محلول‌های آبی شد و مزایایی را برای اصلاح آن‌ها با Cu-64 به‌عنوان عامل‌های تصویربرداری دوحالتی



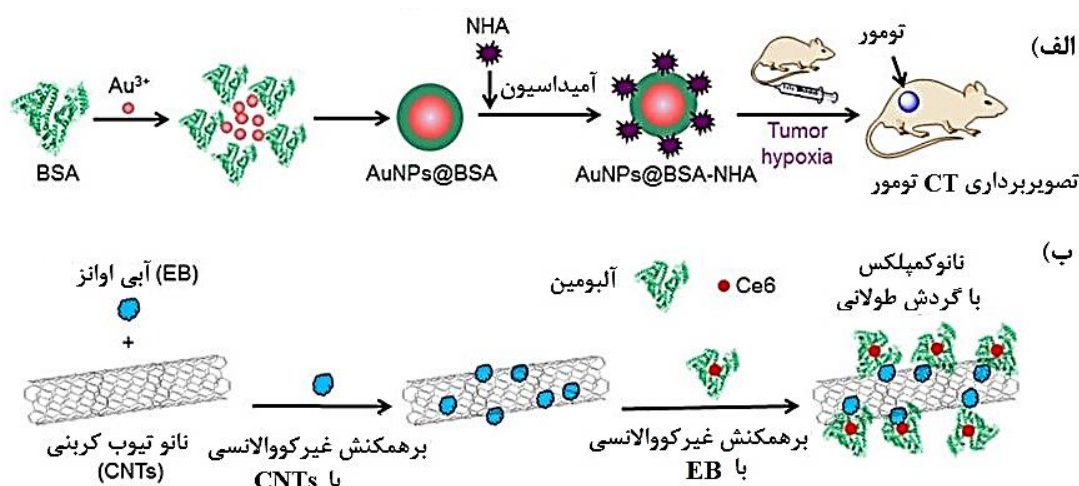
نانوذرات پایدارسازی شده با آلبومین به عنوان نانوحامل برای رهایش دارو و رهایش ماده‌ی حاجب مورد استفاده قرار گرفته و یا به طور مستقیم در تصویربرداری زیستی به کار می‌روند. از این رو، نانوذره‌ی هیبریدی طراحی شده برای تصویربرداری و تشخیص مورد استفاده قرار می‌گیرد علم کاربرد نانوسیستم‌ها در درمان هدفمند و تصویربرداری همزمان در بیماری‌ها ترانوستیک نامیده می‌شود [۵].

نانو ذرات Fe_5C_2 رهایش دوکسورایسین را تحت تابش نور نزدیک مادون سرخ، میدان مغناطیسی یا شرایط اسیدی قرار دادند شکل ۷-الف. ترکیب درمان دوکسورایسین و نور نزدیک مادون سرخ سبب القای فتوترمال تراپی شد که مهار رشد را با اثر مضاعف نشان داد. کاربرد میدان مغناطیسی در محل تومور سبب بهبود تجمع نانوذره در محل تومور شد که با توانایی درونی نانوذرات Fe_5C_2 در تصویربرداری تشدید مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت.

(۴-۱۲-الف) سنتز گردید. نانوذره با بخش نیتروایمیدازول^۱ حساس به هیپوکسی اصلاح گردید که به گروه‌های آمین در حضور نیترورداکتاز^۲ تبدیل شد. تبدیل گروه نیترو از گروه نیتروایمیدازول به گروه آمینو به افزایش پتانسیل زتای نانوذره‌ی حاصل کمک می‌کند که سبب بهبود درونی سازی سلول برای تجمع درون تنی در تومور می‌شود. نانوذره‌ی طراحی شده سبب بهبود تصویربرداری توموگرافی کامپوتری با اشعه ایکس (X-CT) برای هیپوکسی درون تنی تومور شد [۵].

۳-۴-۳- نانوذره‌ی پایدارسازی شده با آلبومین برای ترانوستیک

خصوصیات ساختاری آلبومین باعث می‌شود با طیف گسترده‌ای از گروه‌های عاملی پیوند شود، بنابراین آن‌ها را به یک کاندیدای ایده آل برای ایجاد نانوذرات ترانوستیک تبدیل می‌کند [۱۹].



شکل ۷- (الف) آماده سازی Au@BSA-NHA برای تصویربرداری درون تنی هیپوکسی تومور.

(ب) آماده سازی سیستم رهایش مبتنی بر نانوتیوب کربنی / آبی اوانز^۱ پایدارسازی شده با آلبومین Ce6 [۵].

³ Hypoxia-Sensitive Nanoprobe

⁴ Evans Blue

¹ Nitroimidazole

² Nitroreductase



نانوتیوب‌های کربنی پایدارسازی شده شکل ۷-ب با آلومین با حساس‌کننده‌های نوری برای درمان‌های ترکیبی فتوداینامیک/فتوترمال هدایت شده ترکیب شده با توموگرافی فتوآکوستیک/فلوئورسنس نزدیک مادون سرخ بارگذاری می‌شوند [۵].

اخیراً آپتامر^۱های DNA به عنوان لیگاندهای هدفمند احتمالی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند زیرا هدفگیری انتخابی سلول‌های سرطانی یک گام مهم در تشخیص و درمان سرطان است. بانشی^۲ و همکاران توسعه نانوذرات آلومین عامل‌دار شده با آپتامر AS1411 بارگذاری شده بر روی نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات طلا را برای تحویل هدفمند داروی ضد سرطان معروف داکسوروبیسین گزارش کرده‌اند. مطالعات آزمایشگاهی آن‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات طلا پوشیده شده با آلومین سرم گاوی هیچ سمیتی نداشتند و مشخص شد که اصلاح نانوحامل با آپتامر به طور قابل توجهی تمایل سیستم تحویل را به سمت سلول‌های MCF7 بهبود می‌بخشد و پتانسیل بسیار خوبی را برای شرایط درون آزمایشگاهی پیشرفته و فعالیت فتوترمال، تصویربرداری MRI و همچنین ارزیابی‌های درون تنی برجسته می‌کند. علاوه بر این، در مقایسه با سیستم‌های انتقال دارو با استفاده از نانوذرات اکسید آهن یا نانوذرات طلا (تاروردی‌پور^۳ و همکاران، ۲۰۱۶؛ پاربها و راج^۴، ۲۰۱۷؛ دو^۵ و همکاران، ۲۰۱۸؛ کویی^۶ و همکاران، ۲۰۱۷) سیستم داروی طراحی شده حاوی هر دو

نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات طلا می‌باشد که مزایای امکان فوتوترمال به همراه شیمی درمانی و همچنین وضوح بالای تصاویر MRI را فراهم می‌کند [۲۰].

مبودی^۷ و همکاران از کورکومین، به عنوان یک داروی آگزیز، که به طور کارآمد در ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با آلومین بارگذاری شده استفاده کردند. آن‌ها استفاده از یک سیستم نانوبیوهیبرید چند لایه مغناطیسی جدید که متشکل از نانوذرات مغناطیس، سیلیکا و آلومین است، را به عنوان یک عامل ترانوستیک مورد بررسی قرار دادند. هنگامی که آن‌ها خوشه‌هایی از نانوذرات مغناطیسی با یک پوسته از سیلیکا را پوشش دادند، آلومین سرم گاوی به سطح آمین‌دار شده کونژوگه شد. پس از آن، یک پوسته آلومین با بار کورکومین روی ذرات تشکیل شد. ارزیابی سمیت سلولی توسط اثر ذرات لود شده با دارو بر روی سلول‌های SHSY5Y را با استفاده از روش MTT انجام دادند که نشان داده مقدار IC50 پایین تر از کورکومین آزاد است که احتمالاً به دلیل افزایش کارایی درونی سازی و فراهمی زیستی است. عملکرد نانوسیستم چند لایه به عنوان یک عامل MRI در شرایط آزمایشگاهی ارزیابی شده، که یک مقدار استراحت عرضی بالا^۸ نشانگر خواص مناسب آن به عنوان ماده حاجب در تصویربرداری تشدید مغناطیسی است. این مطالعه نشان می‌دهد که سیستم طراحی شده به عنوان یک عامل ترانوستیک مناسب در نظر گرفته می‌شود [۲۱].

¹ Aptamer

² Baneshi

³ Tarvirdipour

⁴ Prabha and Raj

⁵ Du

⁶ Cui

⁷ Maboudi

⁸ high transverse relaxivity value



مهندسی پزشکی در سال‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانوحامل مبتنی بر آلبومین معمول ظرفیت محدود بارگذاری دوکسوروبیسین را نشان داد. از این رو، دوکسوروبیسین با آلبومین - پلی اتیلن گلیکول از طریق یک اتصال‌دهنده‌ی هیدرازون^۳ قابل شکافته شدن با اسید کنژوگ گردید تا یک نانوذره با قطر میانگین تقریباً ۱۰۰ نانومتر تشکیل شود. نانوذره‌ی آماده‌سازی شده ظرفیت بارگذاری بالای دوکسوروبیسین را در مقایسه با آلبومین مجزا نشان داد. دوکسوروبیسین از نانوذره آماده‌سازی شده با یک مکانیزم دو مرحله‌ای بر اساس پاسخ پروتئاز و pH رهایش پیدا کرد. این دارو در نانوذره‌ی بر پایه‌ی آلبومین - پلیمر از طریق پیوند دی سولفید قابل شکافت بارگذاری می‌شود [۲۳].

۳-۶- روکش‌های آلبومین برای تقویت زیست سازگاری بسترهای در ابعاد ماکرو

علاوه بر کاربرد آلبومین به‌عنوان یک جزء اصلی در کاربردهای پزشکی و درمانی، از آن به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک ماده‌ی روکش روی بسترهای در ابعاد ماکرو (مثل دستگاه‌های مهندسی پزشکی و داربست‌ها) و نانوذرات استفاده می‌شود. آلبومین به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، زیست سازگاری، عدم سمیت، عدم مشکلات ایمنی و انحلال‌پذیری در آب نسبت به مولکول‌های سنتزی در زمینه‌ی مهندسی پزشکی ارجحیت داده می‌شود. به‌صورت خاص، آلبومین روی بسترهای اصلاح شده جذب می‌شود و یا خودآرایی می‌کند (شکل ۸).

وانگ^۱ و همکاران، یک سیستم ترانواستیک را که در آلبومین سرم انسانی در قفس محصور شده علیه تومور سینه، توصیف کرده‌اند. مطالعه نشان داده پیش دارو، کنژوگه رنگ-دارو توسط واکنش تبادل دی سولفیدی به آلبومین سرم انسانی با موفقیت به صورت کووالانسی اتصال برقرار می‌کند و این سبب نرخ بالای بارگذاری دارو می‌شود. مواد بیومیمتیک^۲ به دلیل عدم ایمنی‌زایی، زیست سازگاری خوب و تخریب‌پذیری، توجه بیشتری را در رهایش دارو به خود جلب می‌کنند. منحنی‌های رهایش دارو و ریکآوری فلورسانس مطابقت مطلوبی دارند، اجازه می‌دهد سینتیک رهاسازی دارو توسط سیگنال فلورسانس غیر تهاجمی به روش زمان واقعی کنترل شود، DDC@HSA توانایی هدف قرار دادن تومور و اثر ضد تومور خوبی در شرایط آزمایشگاهی و داخل بدن را نشان می‌دهد. آن‌ها یک روش هوشمندانه و زیست دوستانه را در سیستم‌های ترانواستیک هدفمند و تحویل کارآمد به تومورها ارائه داده‌اند، که می‌تواند در ترجمه بالینی جهت ترکیب یک سیستم تشخیصی دقیق سرطان همراه با درمان هدفمند، مفید باشد. این مطالعه نشان داد که آلبومین سرم انسانی یک حامل مناسب برای پیش‌داروهای ترانواستاتیک هیدروفوبیک است که حلالیت کم و توزیع ناخواسته آن‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۲].

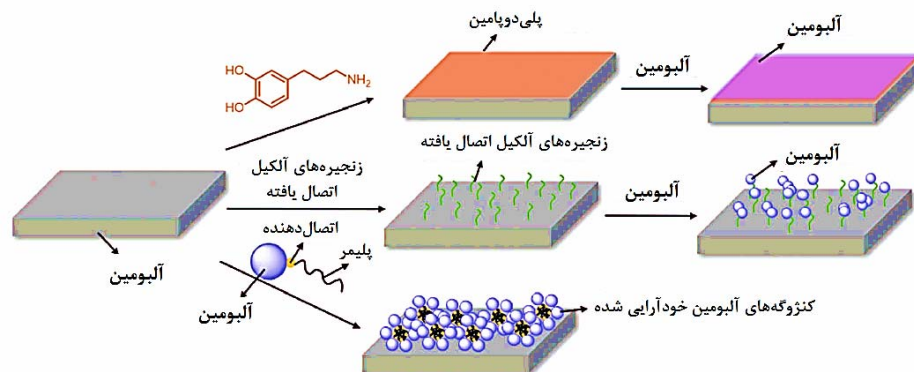
۳-۵- کنژوگه‌ی آلبومین - پلیمر در کاربردهای مهندسی پزشکی

برای استفاده از مزایای تکمیلی آلبومین و سایر مواد، کنژوگه‌های آلبومین - پلیمر به‌طور گسترده‌ای برای کاربرد

³ Hydrazone Linker

¹ Wang

² Biomimetic



شکل ۸- تصویر شماتیک تصویر شماتیک روکش آلبومین روی بسترهای ماکرو [۲۴].

زیست‌سازگاری آلوگرافت‌ها انجام می‌شود. از این رو تکثیر سریع سلول‌ها پس از کشت آن‌ها بسیار مهم است. پروتئین‌های ساختاری مثل فیبرونکتین^۲ و کلاژن I معمولاً به‌عنوان روکش برای تقویت چسبندگی سلول‌ها در کاربردهای متعدد کشت سلول مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما این پروتئین‌ها قادر به بهبود تکثیر سلول‌های بنیادین مزانشیمال نیستند. از طرف دیگر، آلوگرافت‌های روکش‌شده با آلبومین یک میکرو محیط^۳ مناسب را برای بهبود تکثیر سلول‌های بنیادین مزانشیمال فراهم می‌کنند. یک مطالعه‌ی میکرومورفومتری^۴ مقطع نگاری کامپیوتری نشان داد که روکش‌های آلبومین روی گرافت‌ها، سبب افزایش بازسازی و بازدهی درمانی در یک مدل غیریکپارچه شده‌اند. آلبومین روی ماتریس‌های استخوان غیرمعدنی روکش شد که پس از آن بالاترین نیروی شکست فشاری روی گرافت از ۱۵/۷۶ نیوتن به ۴۶/۱ نیوتن افزایش پیدا کرد. نه تنها روکش آلبومین منجر به یک گرافت استخوانی با قدرت مکانیکی بالاتر شد، بلکه زمان التیام را نیز کاهش داد.

کنزوجه‌های مختلف آلبومین برای پوشش‌دهی وسایل زیست‌پزشکی جهت بهبود زیست‌سازگاری و بدست آوردن سطوح ضدانعقاد به روی بسترهای مختلفی همچون گرافن اکسید برای وسایل در تماس با خون و جهت افزایش تکثیر سلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جدول ۳، با الهام از توانایی آلبومین سرم در تقویت تکثیر در کشت‌های سلولی، لازا^۱ و همکارانش پتانسیل آن در مهندسی بافت را مورد بررسی قرار دادند، مخصوصاً در افزودنی‌های گرافت استخوان. در نتیجه، آلبومین به یک بیوماده‌ی مناسب برای توسعه‌ی کاربرد داربست‌ها تبدیل شده است. گالگو و همکارانش دریافتند که یک داربست با روکش آلبومین می‌تواند سبب القای تشکیل استخوان بدون پاسخ التهابی روی سطح داربست شود. از طرف دیگر، لازا آلبومین را به‌عنوان یک روکش روی آلوگرافت‌ها معرفی کرده و دریافت که آلبومین یک تسهیل‌کننده‌ی قدرتمند تکثیر سلول‌ها بوده و سبب بهبود اثر التیام شده است. کشت اولیه‌ی سلول‌های بنیادین مزانشیمال روی گرافت‌های استخوانی جهت بهبود

² Fibronectin

³ Microenvironment

⁴ Micromorphometry

¹ Lacza



جدول ۳- روکش‌های آلومین روی نانو ذرات [۲۴].

نانوذره	پروتئین	روش	کاربرد
ویروس	آلومین	از طریق اصلاح با	تضعیف پاسخ
موزاییک	سرم	اتصال دهنده‌ها و واکنش	ایمنی
توتون (TMV) ^۱	انسانی	بیشتر بین گروه‌های مالئیمید ^۲ و تیول‌ها	
ساختار DNA	آلومین	از طریق پیوند سیستمین- مالئیمید و	ژن‌تراپی
	سرم	برهمکنش الکتروستاتیک	
لیپوزوم‌ها	آلومین	از طریق میل ترکیبی با	افزایش زمان
	سرم	لیگاندهای آلکیل ^۳	گردش خون
	انسانی		
	آلومین	از طریق لیگاند با بیلی	
	سرم	روبین ^۴	
	گاوی		
	آلومین	با استفاده از کربودی	
	سرم	ایمید ^۵	
	موش		
طلا	آلومین	از طریق برهمکنش‌های	تضعیف
	سرم	الکتروستاتیک	همولیز و
	گاوی		سمیت سلولی
سیلیکا	آلومین	روش لایه به لایه	کاهش تجمع ذرات
	سرم		
	گاوی		
دی اکسید منگنز	آلومین	بیومینرالیزاسیون منگنز	هدف‌گیری
	سرم	سلول‌های	
	انسانی	تومور	

رایج‌ترین باکتری‌های کامنسال^۶ و پاتوژنیک^۷ بیان پروتئین‌های چسبنده‌ای را نتیجه می‌دهند که سبب افزایش برهمکنش با بسترها می‌شوند. به دلیل خاصیت جذب غیر ویژه‌ی پروتئین آلومین، این ماده به‌عنوان یک ماده‌ی آنتی‌میکروبیال^۸ برای کاهش چسبندگی باکتری‌های پاتوژنیک طراحی شده است. برای مثال، سه نوع براکت دهانی بیش از ۹۵/۰ درصد کاهش چسبندگی باکتریایی را پس از جذب سطحی آلومین روی بسترها از طریق اثر آب‌گریز نشان دادند. یک روکش آلومین سرم انسانی روی غشای پلی استایرن سبب مهار تشکیل بیوفیلم با هر هفت سویه‌ی باکتری اشیریشیا کلی^۹ شد. به‌علاوه، آن‌ها دریافتند که آلومین سرم انسانی قادر به جلوگیری از تشکیل بیوفیلم‌های سویه‌ی باکتری پنوموکوکال^{۱۰} بوده است. با این حال، اثر مهار آلومین همچنان محدود به گونه‌های خاصی از باکتری است و حتی در برخی موارد منجر به تحریک رشد باکتری نیز می‌شود.

از طرف دیگر، اسیدهای چرب برای تقویت روکش‌های آلومین مورد استفاده قرار می‌گیرند زیرا به‌صورت خاص به هفت مورد از حفره‌های آب‌گریز آلومین سرم انسانی از طریق برهمکنش الکتروستاتیک میان یک آمینواسید کاتیونی قرار گرفته در پایین این حفره‌ها و گروه کربوکسیلات اسیدهای چرب اتصال می‌یابد. این پوشش سطح با ویژگی جذب ویژه‌ی اسیدهای چرب با حفره‌های آب‌گریز نسبت به جذب فیزیکی غیر ویژه مطلوب است. این

^۶ Commensal^۷ Pathogenic^۸ Antimicrobial^۹ Escherichia Coli^{۱۰} Pneumococcal^۱ Tobacco Mosaic^۲ Maleimide^۳ N-Succinimidy 3-(2-Pyridylthio) Propionate⁹⁰^۴ Bilirubin^۵ Carbodiimide



دستآورد در وسایل زیست پزشکی مثل ایمپلنت‌ها^۱ و کاتترها^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴].

۷-۳- آلومین به عنوان داربست مهندسی بافت

در پژوهش‌هایی سعی بر تهیه داربست مهندسی بافت از پروتئین آلومین کرده‌اند، در مطالعه‌ای لی و همکارانش یک روش جدید را برای به دست آوردن داربست بافتی از آلومین خون، پروتئین اصلی خون پستانداران نشان دادند. آلومین سرم گاوی، خوکی و انسانی با استفاده از ترانس گلوتامیناز^۳ میکروبی به پلیمرهای آلومین تبدیل شد و سپس با استفاده از قالب‌گیری مبتنی بر خشک کردن انجمادی قالب‌گیری شد، و به شکل داربست‌های بافت آلومین شکل گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه و تحلیل تست مواد نشان داد که داربست بافت آلومین دارای یک ساختار بسیار متخلخل، انعطاف‌پذیر و با مقاومت مکانیکی متوسط است. با استفاده از کشت سلول‌های بنیادی مزانشیمال انسانی به عنوان یک مدل نشان دادند که می‌توان سلول‌های بنیادی مزانشیمال را در داربست بافت آلومین کشت و رشد داد. علاوه بر این، داربست بافت آلومین می‌تواند از تمایز استئوژنیک^۴ سلول‌های بنیادی مزانشیمال انسانی به‌طور طولانی‌مدت پشتیبانی کند. این نتایج نشان می‌دهد که داربست بافت آلومین دارای خواص مطلوب و سازگاری خوبی با سلول‌ها است.

در این کار داربست‌های الکترورسی شده مبتنی بر آلومین را ساخته و مشخصه یابی کرده‌اند. داربست آلومین

زیست تخریب‌پذیری را اثبات کرد و پاسخ التهابی ملایمی را در مقایسه با داربست‌های پلی لاکتیک اسید^۵، پلی لاکتیک با گلاکتیک اسید^۶ و پلی کاپرولاکتون^۷ نشان داد. ویژگی‌های مکانیکی فیبرهای آلومین الکترورسی شده مشابه با الیاف الاستین است و از این رو انتظار می‌رود یک ماتریس بسیار انعطاف‌پذیر را ارائه دهد.

انواع مختلف سلول با موفقیت روی داربست‌های آلومین مسطح و لوله‌ای شکل رشد کرده است، که نشان از پشتیبانی چسبندگی و تکثیر سلول بر روی داربست را دارد. نفوذ سلول‌ها به داربست محدود بوده است، با این حال، می‌توان اندازه منافذ برای مثال با ریسیدن الیاف ضخیم‌تر از محلول پلیمری با غلظت بالاتر را افزایش داد. در نتیجه، این کار جذابیت داربست‌های آلومین الکترورسی شده را برای کاربرد در پروتکل‌های مهندسی بافت برجسته می‌کند [۲۵].

در پژوهش دیگری، نسیر^۸ و همکارانش داربست فیبری را فقط از آلومین، فراوان‌ترین پروتئین در پلاسما خون پستانداران ایجاد کردند. داربست با استفاده از روش الکترورسی، ساخته شد و منجر به الیاف با مقیاس میکرو شد که خواص مکانیکی مشابه با الیاف الاستین، یک جزء مشترک از ماتریکس خارج سلولی بافت همبند را نشان داد. داربست‌های آلومین غیر سمی بودن را اثبات کردند و پشتیبانی از چسبندگی و گسترش فیبروبلاست‌ها، سلول‌های ماهیچه‌ای و سلول‌های اندوتلیال در شرایط آزمایشگاهی را نشان دادند. در مطالعات درون تنی ۵۰ درصد زیست تخریب‌پذیری داربست‌های آلومین طی ۳ هفته کاشت

⁵ Polylactic Acid

⁶ Poly(Lactic-Co-Glycolic Acid)

⁷ Polycaprolactone

⁸ Nseir

¹ Implant

² Catheter

³ Transglutaminase

⁴ Osteogenic



۲۴ ساعت پس از آن انجام شد. مقادیر فزاینده‌ای از نیتريت برای هر نوع نمونه (تعداد = ۹ تا برای هر نوع داربست) مشاهده شد در یک ارتباط خطی با زمان انکوبه شدن با ماکروفاژها. پاسخ‌ها همانند موارد قبلی است که برای همان رده‌های سلولی یکسان تحت شرایط موازی کشت داده شده، مشابه بودند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، غلظت نیتريت اندازه‌گیری شده در نمونه‌های پلی لاکتیک اسید، پلی لاکتیک با گلايکلیک اسید و پلی کپرولاکتون کمتر از نمونه‌های کنترل مثبت اصلاح شده با لیپوپلی ساکارید نشان داده شده است، و به‌طور مشابه آن‌هایی که در کنترل‌های منفی داربست اندازه‌گیری می‌شوند.

سطح نیتريت تشخیص داده شده در سلول‌های انکوبه شده با نمونه‌های آلومین الکتروروسی مشابه با مقدار اندازه‌گیری شده در کشت‌های در معرض نمونه‌های پلی لاکتیک اسید، پلی لاکتیک با گلايکلیک اسید و پلی کپرولاکتون بود، نشان می‌دهد که این داربست جدید بی‌اثر است و باعث تحریک پاسخ‌های ایمنی در سلول‌های RAW و J774 نمی‌شود. این داده‌ها به‌عنوان یک شاخص از پاسخ‌های ایمنی مورد انتظار و قابلیت پذیرش سلول از سمت داربست‌های آلومین الکتروروسی شده در داخل بدن به کار می‌رود [۲۶].

۴- تجاری سازی

مجموعه ویژگی‌های ممتاز آلومین منجر به ساخت انواع فرمولاسیون‌های دارویی بر اساس این پروتئین در درمان بیماری‌های مختلف شده است. تعداد زیادی از محصولات مبتنی بر آلومین در بازار موجود است و بسیاری از این محصولات تحت تحقیقات بالینی یا پیش بالینی قرار دارند که برخی از آنها در جدول ۴ لیست شده‌اند [۲، ۵].

نشان داده شد. علاوه بر این، مشخص شد که الیاف توسط فیبروز متراکم محصور شده و یک پاسخ التهابی ضعیف ایجاد می‌شود، مشابه آنچه توسط داربست‌های پلی لاکتیک اسید/ پلی (لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید) ایجاد می‌شود.

ساختارهای لوله‌ای آلومین ساخته شده برای مشابه‌سازی رگ‌های خونی با تشکیل ساختارهای دو لایه شبیه به رگ خونی که از فیبروبلاست و اندوتلیوم ساخته شده‌اند را به‌طور موفقیت‌آمیزی انجام دادند. بنابراین، خصوصیات بیولوژیکی مرتبط نمایان داربست‌های آلومین به‌عنوان جایگزین قابل قبول دیگری برای مواد داربست مصنوعی هستند.

گرافت‌های مهندسی بافت شده باید قبل از استفاده در داخل بدن ایمن، غیرالتهابی و غیرسمی بودنشان اثبات شود. آزمایش‌های زیست‌سازگاری آزمایشگاهی، مانند آزمایش گریس^۱، می‌تواند نشانه اولیه از زیست‌سازگاری مورد انتظار داربست در داخل بدن را ارائه دهد.

نیتريك اكسيد (NO) که از ماکروفاژها^۲ ترشح می‌شود، به‌عنوان یک ماده سمی به سمت ارگانیسم‌های عفونی عمل می‌کند و عملکرد سلول ایمنی بدن میزبان را تنظیم می‌کند. یکی از متداول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری تولید نیتريك اكسيد شامل نظارت اسپکتروفتومتری نیتريت، یک محصول اکسیداسیون خود به خودی از نیتريك اكسيد است. این واکنش گریس^۳ هنگام پاسخ‌های ایمنونولوژی در تحریک ماکروفاژ، جایی که در آن سطح نیتريك اكسيد ترشح شده با میزان تحریک ارتباط دارد، رخ می‌دهد. بنابراین، سنجش گریس بلافاصله پس از افزودن نمونه‌های داربست به کشت ماکروفاژ و همچنین در ۴، ۱۶، ۲۰ و

¹ Griess

² Macrophage

³ Griess



جدول ۴- خلاصه از فرمولاسیون‌های مرتبط با آلبومین که از نظر بالینی مورد قبول واقع شده‌اند [۵].

شرکت	نام برند	نوع مولکولی	وضعیت	کاربرد بالینی
گلاکسواسمیت‌کلاین ^۱	آلبیگلوتید ^۲	کنژوگه‌ی پپتید آلبومین سرم انسانی	تأیید شده	دیابت ملیتوس ^۳ ، نوع ۲
Abraxis BioScience	آبراکسان	نانو ذرات اتصال یافته به آلبومین سرم انسانی پاکلی تاکسل	تأیید شده	سرطان سینه‌ی متاستازی، سرطان ریه‌ی سلول غیر کوچک، آدنوکارسینومای پانکراس
Nycomed Amersham	نانوکول ^۴	آلبومین سرم انسانی با برچسب ^{99m} Tc	تأیید شده	اسکن مقطع‌نگاری رایانه‌ای تک‌فوتونی ^۵ برای موقعیت‌یابی گره سنتینل ^۶ در سرطان سینه
جی‌ای هلت‌کر ^۷	اوپتیسون ^۸	پروتئین نوع A پرفلوترن ^۹ سوسپانسیون قابل تزریق میکروسفر	تأیید شده	ماده‌ی حاجب برای تصویربرداری اولتراسوند
ایزو تکس ^{۱۰}	جیناتوپ	سرم I-125 یددار آلبومین	تأیید شده	تعیین حجم پلاسما و حجم کلی خون
ایزو تکس	مگاتوپ	سرم I-131 یددار آلبومین	تأیید شده	تعیین حجم پلاسما و حجم خون کلی، برون ده قلبی، حجم خون قلبی و ریوی و زمان گردش خون؛ مطالعات سنتز و تجزیه‌ی پروتئین؛ شرح کامل قلب و عروق بزرگ؛ موقعیت‌یابی جفت جنین و نئوپلاسم‌های مغزی.
سی‌اس‌ال بهرینگ ^{۱۱}	آلبورکس ^{۱۲}	آلبومین انسان	تأیید شده	بازیابی و حفظ حجم خون در حال گردش
بکستر ^{۱۳}	آرالاست ان. پی ^{۱۴}	آلبومین انسان	تأیید شده	آمفیزم ^{۱۵}
م‌ف‌رک ^{۱۶}	پگینترون ^{۱۷}	آلبومین انسان	تأیید شده	سرطان‌ها (لوسمی، ملانوما ^{۱۸} ، سارکوم کاپوسی مرتبط با ایدز ^{۱۹}) و عفونت‌های ویروسی (مثل هپاتیت بی. مزمن، هپاتیت سی. مزمن، کوندیلوماتا آکومیناتا ^{۲۰})
بایوژن ^{۲۱}	آوونکس ^{۲۲}	آلبومین انسان	تأیید شده	اسکلروز چندگانه
آزمایشگاه ابوت ^{۲۳}	یوروکیناز ^{۲۴}	آلبومین انسان	تأیید شده	لخته‌های خونی در ریه‌ها

¹ GlaxoSmithKline

² Albiglutide

³ Diabetes Mellitus

⁴ Nanocoli

⁵ Spect

⁶ Sentinel Node

⁷ GE Healthcare

⁸ Optison

⁹ Perflutren

¹⁰ Iso Tex

¹¹ CSL Behring

¹² Alburex

¹³ Baxter Healthcare

¹⁴ Aralast Np

¹⁵ Emphysema

¹⁶ Merck

¹⁷ Pegintron

¹⁸ Melanoma

¹⁹ Aids-Related Kaposi's Sarcoma

²⁰ Condylomata Acuminata

²¹ Biogen

²² Avonex

²³ Abbott

²⁴ Urokinase



۵- نتیجه گیری

ویژگی‌های شاخص آلبومین آن را به عنوان یکی از گزینه‌های مهم در دارورسانی، تصویربرداری و مهندسی بافت مطرح کرده است. خواص منحصر به فرد آلبومین از قبیل ظرفیت بالای نگهداری دارو، توانایی محافظت از تخریب مولکول‌های حامل به دام انداخته شده، بهبود حلالیت و فراهمی زیستی دارو، افزایش جذب سلولی، زیست سازگاری و خاصیت غیرایمنی‌زایی کمک کرده است تا کاندیدای ایده‌آل برای برنامه‌های تحقیقاتی و کاربردی زیست پزشکی باشد. در این بررسی، به نقش آلبومین در دارورسانی، تصویربرداری، هدفمند کردن آن‌ها و روش‌های درمانی پرداخته شد که می‌تواند به عنوان ابزاری قدرتمند برای درمان‌های چندحالتی و کاربردهای بالینی در آینده مورد استفاده قرار گیرد. طیف گسترده‌ای از رویکردهای انجام شده توسط نانو با کشف مولکول‌های جدید یا دست‌کاری آن‌هایی که به‌طور طبیعی در جهت بهبود ارتقا سلامت وجود دارند، توسعه یافته است. پتانسیل نانوذرات آلبومین برای تشخیص و درمان مؤثر بیماری‌ها در این زمینه به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. توسعه‌ی تکنولوژی‌های مطمئن با کیفیت تولید کنترل شده در تضمین موفقیت بالینی نانوداروهای بر پایه‌ی آلبومین حائز اهمیت بوده و قطعاً سبب تسهیل انتقال نانو ذرات بر پایه‌ی آلبومین خواهد شد و در نتیجه این زمینه نیازمند تحقیقات بیشتری است. البته با وجود مزایایی چون زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، امکان تولید آسان و ارزان قیمت، ظرفیت اتصال بالا به دارو، برداشت مناسب توسط سلول‌ها و هدفمندسازی نانوذرات آلبومینی می‌تواند به دلیل احتمال تفاوت ویژگی‌های محصول تولیدی، ایمنی‌زایی،

دستیابی به الگوی رهایش مناسب، احتمال انتقال بیماری‌های حیوانی در کاربرد محدود شوند که نیاز به بررسی در این خصوص می‌باشد.

مراجع

- [1] Sethi, M. Sher, M. R. Akram, S. Karim, S. Khiljee, A. Sajjad, S. N. H. Shah, and G. Murtaza, "Albumin as a drug delivery and diagnostic tool and its market approved products," *Acta Pol. Pharm. - Drug Res.*, vol. 70, no. 4, pp. 597-600, 2013.
- [2] A. Loureiro, N. G. Azoia, A. C. Gomes, and A. Cavaco-Paulo, "Albumin-Based Nanodevices as Drug Carriers," *Curr. Pharm. Des.*, vol. 22, no. 10, pp. 1371-1390, 2016.
- [3] R. R. Kudarha and K. K. Sawant, "Albumin based versatile multifunctional nanocarriers for cancer therapy: Fabrication, surface modification, multimodal therapeutics and imaging approaches," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 81, pp. 607-626, 2017.
- [4] A. O. Elzoghby, W. M. Samy, and N. A. Elgindy, "Albumin-based nanoparticles as potential controlled release drug delivery systems," *Journal of Controlled Release*, vol. 157, no. 2, Elsevier B.V., pp. 168-182, 2012.
- [5] F. F. An and X. H. Zhang, "Strategies for preparing albumin-based nanoparticles for multifunctional bioimaging and drug delivery," *Theranostics*, vol. 7, no. 15, pp. 3667-3689, 2017.
- [6] C. Li, X. Wang, H. Song, S. Deng, W. Li, J. Li, and S. Jin, "Current multifunctional albumin-based nanoplatfroms for cancer multi-mode therapy," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 15, no. 1, pp. 1-12, Jan. 2020.
- [7] J. Xie, Y. Zheng, and J. Y. Ying, "Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 3, pp. 888-889, 2009.



- theranostics for tumor-targeted combination therapy,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 5223–5233, 2015.
- [15] S. Abbasi, A. Paul, W. Shao, and S. Prakash, “Cationic Albumin Nanoparticles for Enhanced Drug Delivery to Treat Breast Cancer: Preparation and In Vitro Assessment” *J. Drug Deliv.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012.
- [16] X. Ming, K. Carver, and L. Wu, “Albumin-based nanoconjugates for targeted delivery of therapeutic oligonucleotides,” *Biomater.*, vol. 34, no. 32, pp. 7939–7949, 2013.
- [17] J. Yu, Y. Ju, L. Zhao, X. Chu, W. Yang, Y. Tian, F. Sheng, L. Zhang, J. Lin, F. Liu, Y. Dong, and Y. Hou, “Multistimuli-Regulated Photochemothermal Cancer Therapy Remotely Controlled via Fe_5C_2 Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 159–169, Jan. 2016.
- [18] J. Mariam, S. Sivakami, and P. M. Dongre, “Albumin corona on nanoparticles—a strategic approach in drug delivery,” *Drug Deliv.*, vol. 23, no. 8, pp. 2668–2676, 2016.
- [19] Q. Chen, C. Liang, X. Wang, J. He, Y. Li, and Z. Liu, “An albumin-based theranostic nano-agent for dual-modal imaging guided photothermal therapy to inhibit lymphatic metastasis of cancer post surgery,” *Biomater.*, vol. 35, no. 34, pp. 9355–9362, 2014.
- [20] M. Baneshi, S. Dadfarnia, A. M. H. Shabani, S. K. Sabbagh, S. Haghighi, and H. Bardania, “A novel theranostic system of AS1411 aptamer-functionalized albumin nanoparticles loaded on iron oxide and gold nanoparticles for doxorubicin delivery,” *Int. J. Pharm.*, vol. 564, no. pp. 145–152, 2019.
- [21] S. A. Maboudi, S. A. Shojaosadati, F. Aliakbari, and A. Arpanaei, “Theranostic magnetite cluster@silica@albumin double-shell particles as suitable carriers for water-insoluble drugs and enhanced T2 MR imaging contrast agents,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 99, pp. 1485–1492, 2019.
- [8] C. Wang, C. Wang, L. Xu, H. Cheng, Q. Lin, and C. Zhang, “Protein-directed synthesis of pH-responsive red fluorescent copper nanoclusters and their applications in cellular imaging and catalysis,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 3, pp. 1775–1781, 2014.
- [9] W. Yang, W. Guo, W. Le, G. Lv, F. Zhang, L. Shi, X. Wang, J. Wang, S. Wang, J. Chang, and B. Zhang, “Albumin-Bioinspired Gd:CuS Nanotheranostic Agent for in Vivo Photoacoustic/Magnetic Resonance Imaging-Guided Tumor-Targeted Photothermal Therapy,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 10245–10257, 2016.
- [10] J. Zhang, G. Y. Hao, C. Yao, J. Yu, J. Wang, W. Yang, C. Hu, and B. Zhang, “Albumin-Mediated Biomineralization of Paramagnetic NIR Ag_2S QDs for Tiny Tumor Bimodal Targeted Imaging in Vivo,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 26, pp. 16612–16621, Jul. 2016.
- [11] H. X. Zhao, H. Wang, Q. Zou, S. K. Sun, C. Yu, X. Zhang, and Y. Y. Fu, “Biomineralization of Versatile $\text{CuS/Gd}_2\text{O}_3$ Hybrid Nanoparticles for MR Imaging and Antitumor Photothermal Chemotherapy,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 11, no. 17, pp. 2458–2469, Sep. 2016.
- [12] Z. Sheng, D. Hu, M. Zheng, P. Zhao, H. Liu, D. Gao, P. Gong, G. Gao, P. Zhang, Y. Ma, and L. Cai, “Smart human serum albumin-indocyanine green nanoparticles generated by programmed assembly for dual-modal imaging-guided cancer synergistic phototherapy,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 12, pp. 12310–12322, 2014.
- [13] B. Bhushan, V. Khanadeev, B. Khlebtsov, N. Khlebtsov, and P. Gopinath, “Impact of albumin based approaches in nanomedicine: Imaging, targeting and drug delivery,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 246, pp. 13–39, 2017.
- [14] Q. Chen, X. Wang, C. Wang, L. Feng, Y. Li, and Z. Liu, “Drug-induced self-assembly of modified albumins as nano-



- [22] Q. Wang, X. Guo, Y. Chen, Z. Wu, Y. Zhou, S. Sadaf, L. Han, X. Ding, and T. Sun, "Theranostics system caged in human serum albumin as a therapy for breast tumors," *J. Mater. Chem. B*, vol. 8, no. 31, pp. 6877–6885, 2020.
- [23] A. A. A. Smith, K. Zuwala, O. Pilgram, K. S. Johansen, M. Tolstrup, F. Dagnæs-Hansen, and A. N. Zelikin, "Albumin-Polymer-Drug Conjugates: Long Circulating, High Payload Drug Delivery Vehicles," *ACS Macro Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 1089–1094, 2016.
- [24] C. Tao, Y. J. Chuah, C. Xu, and D. A. Wang, "Albumin conjugates and assemblies as versatile bio-functional additives and carriers for biomedical applications," *J. Mater. Chem. B*, vol. 7, no. 3, pp. 357–367, 2019.
- [25] P. S. Li, I. -Liang Lee, W. L. Yu, J. S. Sun, W. N. Jane, and H. H. Shen, "A novel albumin-based tissue scaffold for autogenic tissue engineering applications," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [26] N. Nseir, O. Regev, T. Kaully, J. Blumenthal, S. Levenberg, and E. Zussman, "Biodegradable scaffold fabricated of electrospun albumin fibers: Mechanical and biological characterization," *Tissue Eng. - Part C Methods*, vol. 19, no. 4, pp. 257–264, 2013.

تهیه لایه نازک TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی لعاب دیده و تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهسا فخارپور^{*}، فاطمه میرجلیلی، آزاده افخمی

گروه مهندسی مواد سرامیک، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

Mahsa.fakharpour@maybodiau.ac.ir^{*}

چکیده:

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی با استفاده از روش سل-ژل و غوطه‌وری می‌باشد. در ابتدا پوشش TiO_2 از روش سل-ژل تهیه گردید و سپس لایه‌نشانی در سه مرحله با مدت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰s) انجام گرفت و در نهایت نمونه‌ها در دمای 450°C کلسینه شدند. مشخصات فازی و ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تحلیل قرار گرفت. در نمونه‌های با زمان غوطه‌وری ۲۰ و ۴۰ ثانیه فازهای غالب، فازهای زیرلایه شامل مولایت و کوراندوم می‌باشند، درحالی که در نمونه با زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه فاز غالب فاز آناتاز می‌باشد. بررسی‌های ریز ساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در زمان‌های اولیه لایه‌نشانی، جوانه‌های اولیه TiO_2 تشکیل می‌گردد و با افزایش زمان لایه‌نشانی، پوششی در حدود 50nm روی جوانه‌های اولیه رشد می‌یابند. نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که کسر تخلخل سطحی نمونه‌ها و زبری سطح با افزایش ضخامت لایه‌نشانی از نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه تا زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه افزایش می‌یابد. برای اصلاح سطح و کاهش انرژی سطحی پوشش TiO_2 از اسید استتاریک استفاده شده است. پس از اصلاح سطح نمونه‌ها، نمونه با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه دارای رفتار آبدوست و نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۴۰ و ۶۰ ثانیه رفتار آبگریزی نشان دادند. زوایای تماس نمونه‌ها با زمان غوطه‌وری ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه به ترتیب $99/01^\circ$ ، $91/23^\circ$ و $74/42^\circ$ به دست آمدند. در نهایت مقاومت به سایش پوشش‌ها با استفاده از آزمون سایش پین روی دیسک ارزیابی شد و میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش TiO_2 برای هر سه نمونه ۰/۲ به دست آمد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۱ مرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

پوشش تیتانیوم دی‌اکسید، آبگریزی، آبدوستی، مقاومت به سایش

۱- مقدمه

پنل‌های خورشیدی [۱۱-۱۳] مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. در طبیعت می‌توان به مواد خود تمیزکننده مانند برگ نیلوفر آبی [۱۴، ۱۵]، گل رز [۱۶]، بال‌های پروانه [۱۷] و غیره اشاره کرد. وقتی قطرات آب روی برگ نیلوفر آبی می‌غلطد، ذرات گرد و غبار به همراه خود به حرکت در آورده

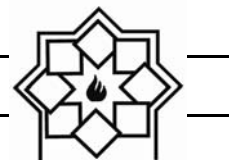
امروزه مواد خود تمیزکننده به دلیل کاربردهای آن‌ها در نساجی [۱-۳]، شیشه‌های پنجره‌ها [۴-۶]، مصالح ساختمانی و کاشی‌های سقف [۸، ۷]، آینه ماشین‌ها [۹، ۱۰] و



و باعث تمیزی سطح آن می‌شود.

امروزه مواد خود تمیزکننده به دلیل کاربردهای آنها در نساجی [۱-۳]، شیشه‌های پنجره‌ها [۴-۶]، مصالح ساختمانی و کاشی‌های سقف [۷، ۸]، آینه‌ی ماشین‌ها [۹، ۱۰] و پنل‌های خورشیدی [۱۱-۱۳] مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. در طبیعت می‌توان به مواد خود تمیزکننده مانند برگ نیلوفر آبی [۱۴، ۱۵]، گل رز [۱۶]، بال‌های پروانه [۱۷] و غیره اشاره کرد. وقتی قطرات آب روی برگ نیلوفر آبی می‌غلند، ذرات گرد و غبار را به همراه خود به حرکت در آورده و باعث تمیزی سطح آن می‌شود. این مکانیزم به اثر لوتوس معروف است [۱۸]. به طور کلی سطوح خود تمیزکننده به دو دسته سطوح آبدوست و سطوح آبگریز [۲۰، ۱۹] تقسیم می‌شوند. در مورد سطوح آبدوست، قطرات آب روی سطح پخش می‌شوند و یک لایه نازکی از آب را تشکیل می‌دهند. در طول پخش شدن قطرات آب، آلودگی‌های روی سطح شسته می‌شوند. در مورد سطوح آبگریز به دلیل دفع آب و خاصیت چسبندگی کم سطوح، قطرات آب به سرعت روی سطح می‌غلند تا آلودگی‌ها را حذف کنند. زبری سطح و انرژی سطحی پایین دو عامل اصلی در ایجاد سطوح جامد آبگریز و فوق آبگریز است [۲۱-۲۵]. تاکنون روش‌های زیادی برای ایجاد پوشش‌های آبگریز از قبیل پلاسما [۲۶، ۲۷]، سل-ژل [۲۸، ۲۹] و روش الکترواسپینینگ [۳۰، ۳۱] پیشنهاد شده است. اما بعضی از این روش‌ها صرفه اقتصادی ندارند و یا این که برای ابعاد کوچک کاربرد دارند. به منظور دستیابی به سطوح خود تمیز شونده، فرایند سل-ژل یک روش غیراقتصادی برای تولید پوشش‌های کریستالی TiO_2 می‌باشد. اما موضوعات

مختلفی وجود دارد که باید به آن‌ها پرداخته شود تا این پوشش‌ها قابلیت تجاری‌سازی داشته باشند. به منظور استفاده از روش سل-ژل برای دستیابی به لایه‌های بدون ترک، یکنواخت، شفاف و کاملاً چسبنده یکی از اقدامات اساسی در شکل‌گیری لایه پایداری سل می‌باشد که به واکنش تراکم‌پذیری و هیدرولیز آن مربوط می‌شود [۳۲]. اخیراً محققان زیادی در زمینه پوشش‌دهی کاشی با TiO_2 و بررسی خواص خودتمیزکنندگی آنها مطالعاتی انجام داده‌اند. مدا و همکارانش پوشش‌های TiO_2 با فاز آنتاز بر روی کاشی لعاب دیده به روش سل-ژل تهیه و خواص خودتمیزکنندگی آنها را با ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی بررسی کردند. همچنین آن‌ها نشان دادند که این پوشش‌ها بر روی کاشی به مدت سه ماه پایدار می‌باشد [۳۳]. شاکری و همکارانش نیز با دو روش حرارتی و شیمیایی پوشش‌های TiO_2 روی کاشی‌هایی که در پزشکی کاربرد دارند، تهیه و سپس قدرت خودتمیزکنندگی آن‌ها برحسب زمان را بررسی کردند [۳۴]. بررسی تأثیر Al روی پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه توسط بارمه و همکارانش صورت گرفت. آن‌ها نشان دادند که پوشش‌های TiO_2 بدون وارد کردن Al دارای ضخامت یکنواخت‌تری هستند. همچنین پوشش‌های TiO_2 به همراه Al فعالیت فتوکاتالیستی و آبگریزی کارآمدتری نسبت به نمونه‌های دیگر پس از تابش اشعه ماوراء بنفش دارند [۳۵]. لی و همکارانش روش جدیدی برای تهیه سطوح فوق آبگریز با جذب اسید استتاریک به طور شیمیایی روی نانوذرات ZnO پیشنهاد کردند [۳۶]. در مقایسه با سورفکتانت‌های دیگر اسید استتاریک به دلیل انرژی سطحی پایین، زیست سازگاری، قیمت پایین و سمیت کم،



ماده مناسبی برای ایجاد آبریزی می باشد [۳۸،۳۷]. اخیراً وانگ و همکارانش با ایجاد نانوساختارهای سلسله مراتبی و قرار دادن در محلول اسید استتاریک توانستند نانوساختارهای فوق آبریز TiO_2 تهیه کنند [۳۹].

از آنجا که TiO_2 به طور ذاتی یک پوشش آبدوست ایجاد می کند می توان با ایجاد اصلاحات روی سطح، آن را به یک پوشش فوق آبدوست یا آبریز تبدیل کرد. هدف از این پژوهش، تهیه پوشش های TiO_2 آبدوست در دمای اتاق به روش غوطه وری بر روی زیرلایه های کاشی در زمان های مختلف (۲۰، ۴۰، ۶۰ s) می باشد. در مرحله دوم تغییر رفتار پوشش های TiO_2 از آبدوستی به آبریزی در محلول اسید استتاریک و اتانول می باشد. هم چنین در نهایت اندازه گیری زاویای پسماند نمونه ها و بررسی مدل آبریزی و مقاومت به سایش نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه عبارتند از تیتانیوم ایزوپروپوکسید، اسید کلریدریک و پروپانل (مرک، آلمان) و آب مقطر می باشند. زیرلایه ها، کاشی های کف لعاب دار و بدون لعاب با ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ با ضخامت ۷ mm تهیه شده از مجتمع کاشی میبد می باشد.

۲-۲- تهیه لایه نازک TiO_2

برای تهیه پوشش TiO_2 بر روی زیرلایه کاشی از روش سل - ژل استفاده شد. ابتدا ۱۷۰ ml محلول پروپانول به ۱۲ ml محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید اضافه شده و به وسیله همزن

مغناطیسی به هم زده تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس ۴ ml اسید کلریدریک ۲ مولار به صورت قطره قطره با فاصله های زمانی ۵ دقیقه به محلول در حال چرخش اضافه شده و در نتیجه محلول زردرنگی به دست آمد (شکل ۱ الف). محلول حاصل به مدت ۴ ساعت به هم زده می شود تا به ژل سفیدرنگی تبدیل گردد (شکل ۱ ب). جزئیات بیشتر مربوط به تهیه پوشش های TiO_2 در این پژوهش در مرجع [۴۰] آمده است.

قبل از لایه نشانی، ابتدا سطح کاشی ها به مدت ۱۵ دقیقه در استن و سپس در الکل به روش اولتراسونیک تمیز می شوند. لایه نشانی در سه مرحله با مدت زمان مشخص به منظور ایجاد ضخامت های مختلف به روش غوطه وری انجام شده است. نمونه های تهیه شده در مرحله اول، دوم و سوم به ترتیب با مدت زمان غوطه وری ۲۰، ۴۰، ۶۰ s را به ترتیب به صورت A1, A2, A3 نامگذاری شدند. نمونه های لایه نشانی شده به مدت ۲ ساعت در داخل آون با دمای 120°C قرار داده و سپس در کوره، ابتدا با دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه و به مدت ۱ ساعت در دمای 450°C کلسینه شدند. به منظور کاهش انرژی سطحی، نمونه های تهیه شده با پوشش TiO_2 را در محلول اسید سیتریک / اتانول به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شدند. سپس نمونه ها را از محلول خارج کرده و با آب دی یونیزه شسته و در دمای 60°C خشک شدند. با اندازه گیری زاویه تماس آب با سطح نمونه و نرم افزار ImageJ خواص آبریزی و آبدوستی این لایه ها بررسی شدند. خواص مورفولوژی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترون SEM (Hitachi S-4100 SEM, Japan) و میکروسکوپ نیروی



ترتیب برای نمونه‌های A1, A2, A3 در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها، پیک‌های مستقیم و بلندیمشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بلوری بودن ساختار لایه و زیرلایه است. پیک‌های تشکیل شده در نمونه‌های A1 و A2 یکسان می‌باشد. به دلیل مدت زمان کم لایه‌نشانی در نمونه‌های A1 و A2، پوشش نازکی از نانو ذرات TiO_2 (آناناز) بر روی زیرلایه قرار گرفته است ولی فازهای غالب، فازهای زیرلایه شامل کوراندوم (Al_2O_3) (مطابق با کارت شماره ۱۱۲۵-۰۷۱-۰۱) و مولایت (مطابق با کارت شماره ۰۷۷۶-۰۱۵-۰۰) می‌باشد که در شکل نشان داده شده است. درحالی که در نمونه A3 با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (۶۰ s) پیک‌های بیشتری از فاز آناناز (TiO_2) پدیدار می‌شود. به گونه‌ای که با افزایش ضخامت لایه‌نشانی می‌توان به یک فاز پایدار آناناز دست یافت. در واقع حرکت اتم‌های Ti و O در سطح و تشکیل پیوندهای قوی بین Ti-O به صورت جایگاه های هسته‌بندی موجب تغییر پیک‌ها می‌شود. قله پراش نمونه A3 با فاز آناناز در زاویه $2\theta = 35^\circ$ مطابق با کارت شماره ۱۱۵۶-۰۸۶-۰۱ (الف)



اتمی (NovaTech NT-MDT, SOLVER) AFM مد غیر تماسی برای بررسی اندازه دانه‌ها، همگنی ساختار، کلوخه‌سازی و زمختی سطح با استفاده از نرم افزارهای J-Microvision, WSXM و نرم افزار متلب انجام گرفت. مشخصات ساختاری نمونه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس (تابش XRD (Japan Shimadzu, Cuka 40 kV, 30 mA مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون سایش پین روی دیسک برای ارزیابی مقاومت به سایش پوشش‌ها استفاده شده است. آزمایش‌های سایش و اصطکاک در دمای محیط تحت نیروی اعمالی ۱۰ N با شعاع حرکت ۵ mm و سرعت چرخش ۰/۱ m/s در مسافت ۱۰۰۰ m توسط دستگاه پین روی دیسک (پین از جنس فولاد ۵۲۱۰۰) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

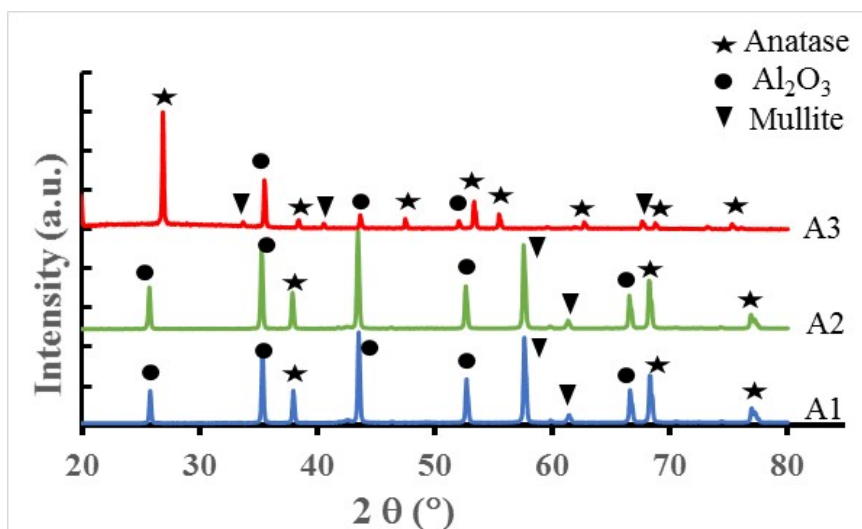
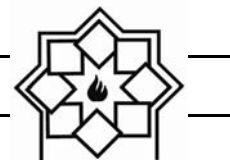
۳-۱- مشخصات ساختاری

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای پوشش‌های TiO_2 روی زیرلایه کاشی بعد از کلسینه شدن در دمای 450°C به

(ب)



شکل ۱- (الف) محلول تیتانیوم ایزوپروپوکسید و کلریدریک و (ب) ژل پس از ۴ ساعت چرخش در همزن مغناطیسی



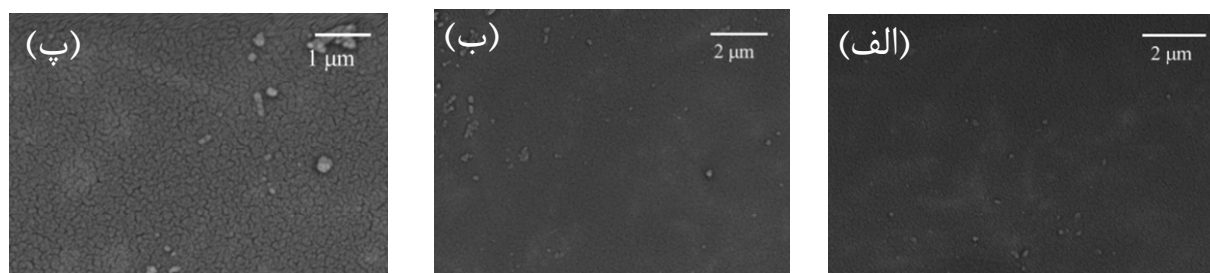
شکل ۲- پراش اشعه ایکس پوشش TiO_2 نمونه‌های A1, A2, A3

می‌تواند ایجاد کننده نقاط رشد برای مراحل بعدی باشد. طبق یافته‌های به دست آمده، تشکیل بلورها به دو مرحله تشکیل هسته‌ها و رشد بلور تقسیم می‌شود [۴۳، ۴۴]. در مرحله اولیه، هسته‌های اولیه TiO_2 روی سطح کاشی تشکیل می‌شود. سپس مطابق با شکل ۳ (پ) رشد در جهت‌های مشخص در راستای هسته اولیه TiO_2 صورت می‌گیرد و باعث می‌گردد چگالی و اندازه دانه‌های میکروساختار TiO_2 با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش گردد، در نتیجه پوشش‌های پیوسته نانوساختار TiO_2 روی زیرلایه کاشی تشکیل می‌شود.

شکل ۴ تصاویر AFM دوبعدی، سه بعدی (ستون‌های (۱) و (۲)) و تغییرات مورفولوژی نانوساختار برحسب زمان لایه‌نشانی نمونه‌های A1, A2, A3 را نشان می‌دهد. داده‌های کمی به دست آمده از نتایج AFM برای تمام نمونه‌های به دست آمده شامل اندازه دانه، کسر تخلخل سطحی، زبری سطحی متوسط و جذر میانگین زبری

بیشترین شدت را نشان می‌دهد که جهت رشد ترجیحی آن در راستای (۱۰۱) می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در دمای 450°C پوشش‌های TiO_2 در هر سه نمونه، فاز آناز را نشان می‌دهد که با نتایج تحقیقات قبلی [۴۰-۴۲] مطابقت می‌کند.

شکل ۳ (الف-ب-پ) تصاویر سطح پوشش‌های TiO_2 لایه نشانی شده A1, A2, A3 در زمان‌های مختلف لایه نشانی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (ضخامت لایه‌نشانی) به ترتیب از A1 تا A3 قطر ذرات و در نتیجه فضاهای خالی در سطح افزایش یافته است. همچنین در بعضی از نقاط سطح به دلیل تجمع دانه‌ها در کنار یکدیگر کلوخه‌هایی به وجود آمده است. مطابق با شکل ۳ (الف و ب) می‌توان مشاهده کرد، لایه‌نشانی TiO_2 در زمان ۲۰ ثانیه به خوبی انجام نشده است و نانوذرات بسیار ریزی روی آن ایجاد شده است که

شکل ۳- تصاویر SEM سطح پوشش TiO_2 (الف) A1 (ب) A2 (پ) A3

TiO_2 ایجاد شده به ساختار سلسله مراتبی برگ نیلوفر آبی نزدیک می‌شود. همچنین این پستی و بلندی‌ها باعث افزایش کسر تخلخل سطحی می‌شود. تخلخل‌های تشکیل شده باعث محبوس شدن هوا در این نواحی گردیده و در نتیجه قطرات آب می‌توانند روی برآمدگی‌ها بلغزند.

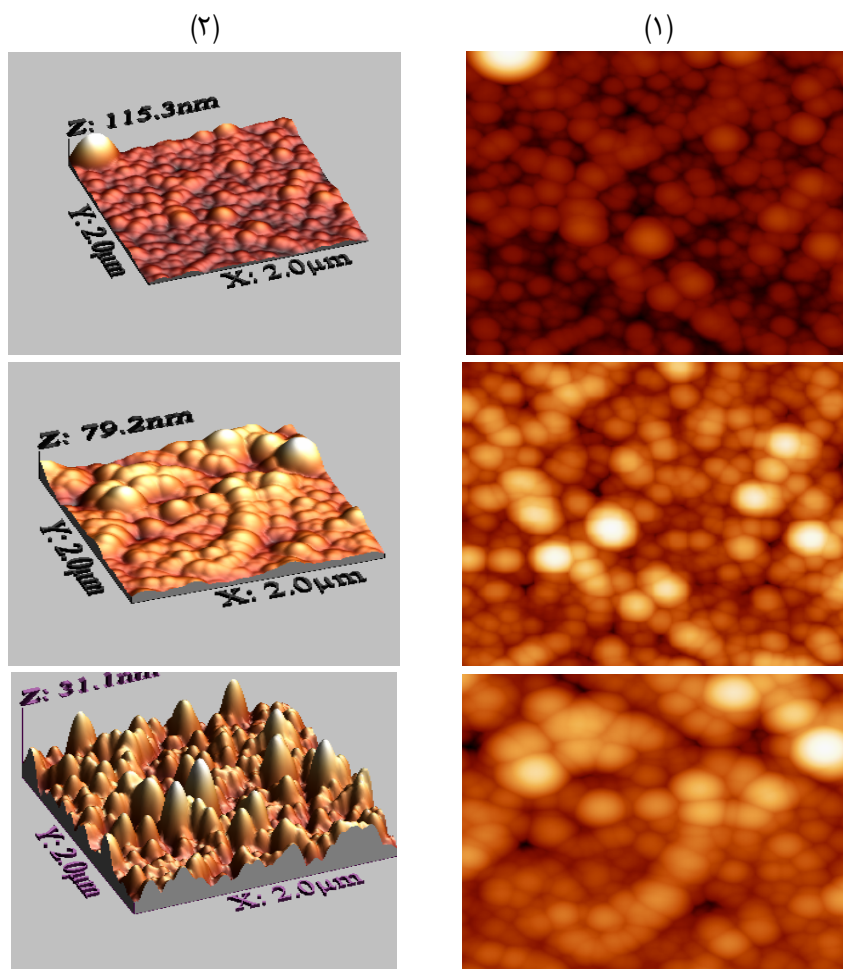
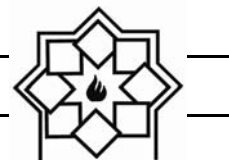
شکل ۵ میانگین توزیع زبری سطح برای نمونه‌های A1, A2, A3 را نشان می‌دهد. نمودار توزیع زبری سطح نشان می‌دهد که زبری در نمونه A1 غیر یکنواخت و در نمونه‌های A2 و A3 تقریباً یکنواخت می‌شود. حضور برجستگی‌هایی با اندازه ۵۰ نانومتر و بالاتر به صورت پراکنده در سطح پوشش و قرارگیری زبری‌هایی با ارتفاع کمتر در میان این برجستگی‌ها حالت دوگانه‌ای را موجب می‌شود. حضور زبری‌ها با اندازه کوچک باعث ایجاد فاصله بین بلندی‌های مرتفع گردیده و سطح در دسترس قطره را کاهش می‌دهد و در نتیجه زاویه تماس افزایش می‌یابد. زبری متوسط سطح و جذر میانگین زبری سطح برای نمونه A3، به ترتیب ۵/۵ nm و ۷/۹۲ nm به دست آمده است که از دو نمونه A1 و A2 بیشتر بوده و در نتیجه زاویه تماس بیشتری خواهد داشت.

سطحی در جدول ۱ آورده شده است. قطر دانه‌ها و کسر تخلخل سطحی با استفاده از نرم افزار J-Microvision به دست آمده است.

جدول ۱- داده‌های ساختاری پوشش TiO_2 نمونه‌های A1, A2, A3

نمونه	اندازه دانه (nm)	تخلخل سطحی (درصد) (%)	زبری سطح (RMS) (nm)	زبری سطح (AVG) (nm)
A1	۹۷/۶۲	۱۲/۲	۳	۲
A2	۹۹/۲۳	۳۰	۳/۴۲	۲/۵۳
A3	۱۱۸/۴۶	۵۲	۷/۹۲	۵/۵۰

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱ مشاهده می‌گردد کسر تخلخل سطحی نمونه‌ها و زبری سطح با افزایش ضخامت لایه‌نشانی A1 تا A3 افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل ۴ ستون (۲) از تصاویر سه بعدی مشاهده می‌شود، در نمونه A3 تعداد برآمدگی‌ها و در نتیجه پستی و بلندی‌های روی سطح نسبت به دو نمونه A1 و A2 افزایش یافته است. از طرفی دیگر با افزایش این پستی و بلندی‌ها، زبری سطح افزایش یافته و در نتیجه پوشش

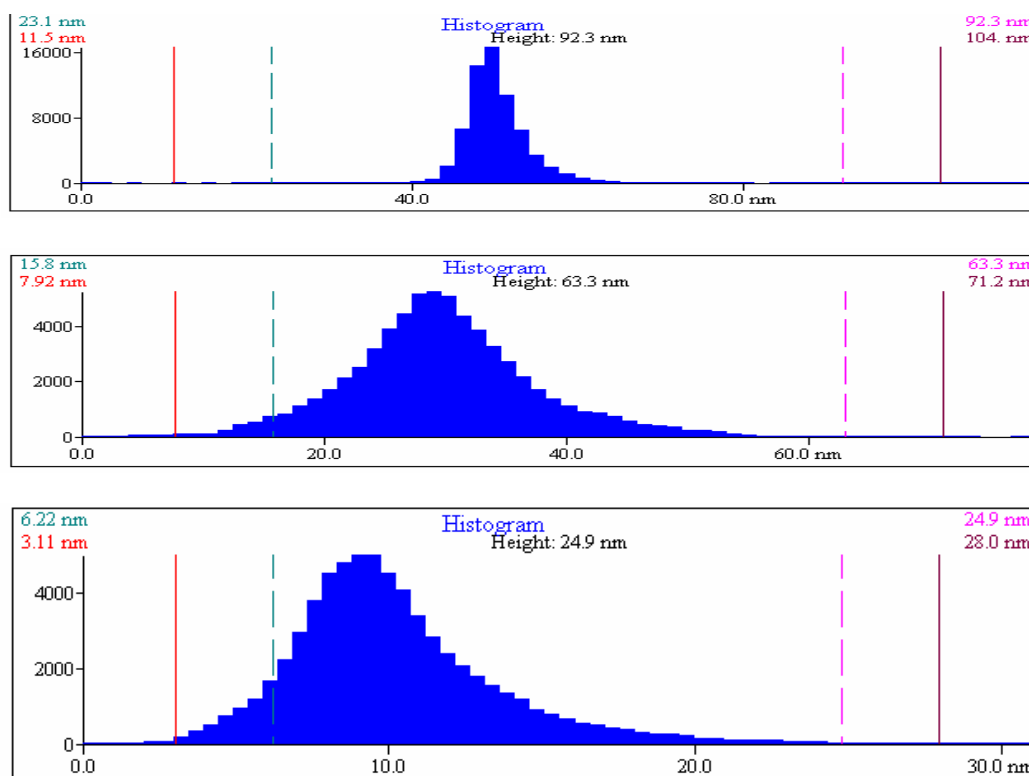


شکل ۴. ستون (۱) تصاویر دو بعدی و ستون (۲) تصاویر سه بعدی AFM پوشش‌های TiO_2 نمونه‌های الف) A1 ب) A2 پ) A3

۳-۲- اثر ترشوندگی پوشش‌های TiO_2

زاویه تماس سطح جامد نه تنها به زبری سطح بلکه به انرژی سطحی ماده نیز بستگی دارد [۴۵-۴۷]. برای دستیابی به آب‌گریزی سطحی، لازم است که یک سطح آب‌گریز با کشش سطحی بسیار پایین همراه با میکرو ساختارهای مناسب ایجاد شود. نانوساختار TiO_2 به طور ذاتی با زاویه تماس کمتر از 90° ، آب‌دوست است [۴۹، ۴۸].

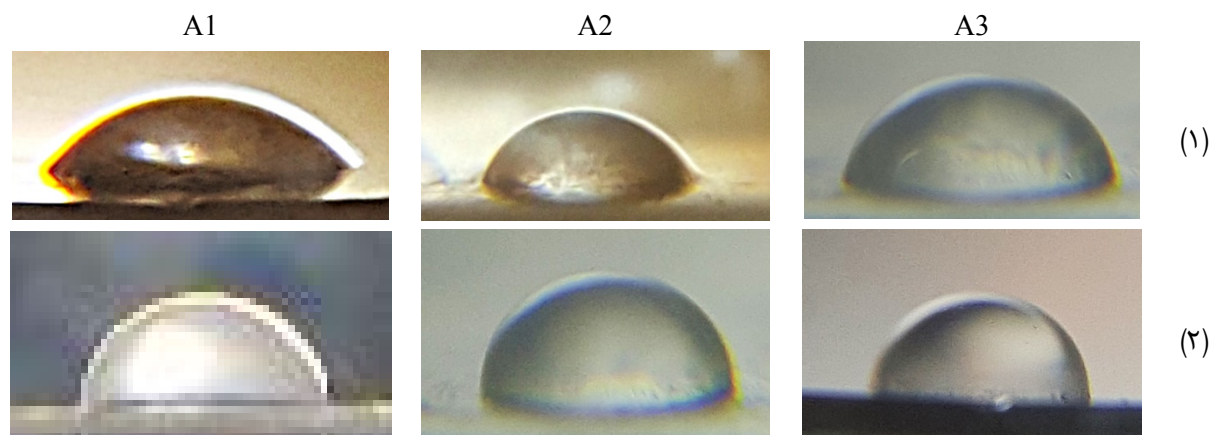
بنابراین، با استفاده از شرایط لایه‌نشانی و تغییر پارامترهای لایه‌نشانی، با افزایش زبری سطح می‌توان سطح پوشش را متخلخل کرد. از طرف دیگر اسیدهای چرب موجب کاهش انرژی سطحی می‌شوند. لی و همکارانش نشان دادند که اسیدهای چرب با مقدار کربن بیشتر موجب افزایش زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه لایه نازک می‌شوند [۵۰]. از آنجا که اسید استئاریک $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$ دارای ۱۸ کربن می‌باشد بنابراین، گزینه مناسبی برای کاهش انرژی



شکل ۵. نمودار توزیع اندازه زبری پوشش TiO_2 نمونه‌های الف (A1) ب (A2) پ (A3)

شکل ۶ تصاویر حاصل از زاویه تماس یک قطره آب بر روی سطح پوشش TiO_2 برای سه لایه مختلف A1, A2, A3 قبل و بعد از قرار گرفتن در اسید استتاریک را نشان می‌دهد. نمونه‌های A1, A2, A3 قبل از قرار گرفتن در اسید استتاریک دارای خاصیت آبدوستی هستند، در حالی که نمونه‌های تیمار شده با اسید استتاریک با زاویه تماس بیشتر از 90° رفتار آبگریزی را نشان می‌دهند. بنابراین، تغییر رفتارهای ترشوندگی از آبدوستی به آبگریزی با ترکیب افزایش زبری به دلیل نانوساختارهای سلسله مراتبی و کاهش انرژی سطحی با اسید استتاریک حاصل می‌شود. همچنین لی و همکارانش [۵۰] نشان دادند که لایه نازک

سطحی است. اسید استتاریک با جذب شیمیایی و ایجاد یک تک لایه نازک روی سطح نمونه موجب کاهش انرژی سطحی نمونه (با کاهش سطحی پایین) می‌شود. نمونه‌های تهیه شده در دمای اتاق در محلول اسید استتاریک و اتانول قرار داده و پس از مدت ۴ ساعت نمونه‌ها را از محلول خارج کرده و با آب دیونیزه شسته می‌شود. پس از خشک شدن نمونه‌ها در دمای اتاق، با استفاده از دستگاه زاویه‌سنجی، زوایای تماس برای هر سه نمونه اندازه‌گیری شده است. برای کاهش خطا، آزمایش برای چند قطره آب در مکان‌های مختلف پوشش تکرار شده و سپس میانگین زاویه‌های تماس به دست آورده شده است.



شکل ۶. تصاویر زاویه تماس قطره آب روی پوشش TiO_2 نمونه‌های الف (A1)، ب (A2) و پ (A3) قبل و بعد از غوطه‌وری در

اسید استتاریک

جدول ۲- داده‌های زوایای تماس پوشش TiO_2 نمونه-
های A1, A2, A3 قبل از غوطه‌وری در اسید استتاریک

نمونه	زاویه تماس (deg)	حجم قطره (mm^3)	سطح تماس (mm^2)	سطح قطره (mm^2)
A1	۵۳/۴۹	۲/۴۸	۶/۴	۸/۰۴
A2	۶۵/۹	۲/۷۹	۵/۸	۸/۲۴
A3	۷۴/۱	۲/۵۳	۶/۵۷	۱/۵۸

جدول ۳- داده‌های زوایای تماس پوشش TiO_2 اصلاح
شده با اسید استتاریک

نمونه	زاویه تماس (deg)	زاویه پیش- رونده (deg)	زاویه پس- رونده (deg)	زاویه پسماند (deg)
A1	۷۴/۴۲	۸۷/۴۱	۵۲/۲۱	۳۵/۲۰
A2	۹۱/۲۳	۹۶/۰۸	۶۲/۴۲	۳۳/۶۶
A3	۹۹/۰۱	۱۱۰/۴۱	۷۷/۴۵	۳۳/۱۶

(A3) زاویه تماس نیز افزایش یافته است. به عبارتی نمونه A1 با وجود افزایش زاویه تماس نسبت به حالت قبل از قرارگیری در اسید استتاریک هنوز آبدوست است، در حالی که نمونه های A2 و A3 رفتار آبگریزی دارند. به همین

پوشش داده شده با اسید استتاریک مقاومت حرارتی نسبتاً بالایی دارند و در شرایط محیط پایدار هستند. در دمای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتیگراد زنجیره‌های کربنی اسید استتاریک تجزیه می‌شوند و زاویه تماس سطح لایه با قطره آب به حالت اولیه قبل از پوشش با استتاریک برمی‌گردد. داده‌های به دست آمده از قطره آب با استفاده از نرم‌افزار ImageJ قبل و بعد از قرار گیری در محلول اسید استتاریک در جداول ۲ و ۳ آورده شده است. از مقایسه داده‌ها استنباط می‌شود که اسید استتاریک باعث افزایش زاویه تماس شده است و رفتار نمونه‌ها از آبدوستی به آبگریزی تغییر یافته است. برای تعیین زوایای پیش‌رونده و پس‌رونده، پس از تعیین زاویه تماس به مقدار ۴۰ میکروگرم آب به قطره اضافه یا کم کرده و سپس زوایای تماس آنها اندازه‌گیری می‌شود. از اختلاف دو زاویه تماس پیش‌رونده و پس‌رونده می‌توان زاویه هیسترسیس یا پسماند را به دست آورد.

نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی از ۲۰ s تا ۶۰ s (نمونه‌های A1 و



۳-۳- مقاومت به سایش و ضد خش

سایش مواد سرامیکی به عوامل مختلفی از جمله خواص ماده، هندسه سطح تماس، زبری سطح، دمای محیط و بار اعمالی بستگی دارد. کلاس سایش قابلیت یک کاشی براق را در برابر سائیدگی و دوام آن به عنوان یک کاشی کف را درجه بندی می کند که این درجه بندی بر روی کاشی های غیر براق وجود دارد. کاشی های سرامیکی که دارای درجه ۱ و ۲ هستند فقط می توانند در دیوارها استفاده شوند. این کاشی ها بیشتر تزئینی بوده و مقاومت چندانی ندارند. کاشی هایی که در دسته ۳ قرار می گیرند مقاومت متوسطی در برابر سائیدگی دارند و بیشتر برای فضاهای مسکونی مناسب هستند. کاشی هایی که کلاس سایش آن ها ۴ است، مقاومت بسیار بالایی در مقابل سائیدگی دارند و از آنها می توان در همه فضاهای مسکونی و تجاری استفاده کرد. از آنجا که اصلاح سطح پوشش TiO_2 با اسید استتاریک هیچ نقشی در مقاومت در برابر سایش ندارد بنابراین، از نمونه های پوشش داده شده با تیتانیوم دی اکسید $A1, A2, A3$ تست سایش گرفته شده است. نتایج تست سایش نمونه های لایه نشانی شده تیتانیوم دی اکسید $A1, A2, A3$ در جدول ۴ نشان داده شده است. هر سه نمونه، مقاومت به سایش خوبی را نشان می دهند و مدت زمان لایه نشانی روی مقاومت به سایش تأثیری نداشته است. با اعمال نیروی $10N$ در دمای محیط روی نمونه ها، میانگین ضریب اصطکاک برای پوشش TiO_2 برای هر سه نمونه 0.2 به دست آمده است که این می تواند به دلیل وجود نانوذرات تیتانیوم روی سطوح نمونه های $A1$ و $A2$ و تشکیل لایه نازک TiO_2 روی سطح نمونه $A3$ می باشد که باعث

ترتیب زوایای پیش رونده و پس رونده نیز با افزایش مدت زمان لایه نشانی (افزایش ضخامت) افزایش یافته است. زاویه پسماند در سطوح آبریز یک پارامتر مهم می باشد که نشان دهنده چسبندگی ساختار است.

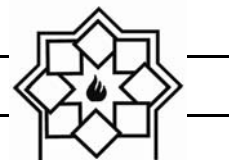
بطور کلی دو نوع ساختار آبریز وجود دارد:

۱- ساختارهای آبریز برگ نیلوفر آبی یا مدل لوتوس که دارای زاویه تماس بزرگ با زاویه پسماند کوچک می باشند. در زاویه پسماند کوچک ساختار چسبندگی ضعیفی با قطره مایع وجود دارد در این نوع سطوح قطرات مایع روی سطح لغزان هستند که با حرکت قطره مایع یا آب روی سطح گرد و غبار و آلودگی ها را به همراه خود جمع کرده و سطح را تمیز می کند [۵۱، ۵۲].

۲- ساختارهای آبریز گلبرگ رز یا مدل رز که دارای زاویه تماس بزرگ با زاویه پسماند بزرگ می باشند. به عبارتی زاویه پسماند بزرگ نشان دهنده چسبندگی زیاد بین قطره مایع و سطح است. در این سطوح قطره آب روی سطح چسبیده و با وارون کردن سطح نیز ممکن است قطره از سطح جدا نشود که به این سطوح، سطوح آبریز چسبنده می گویند [۵۱، ۵۲].

با توضیحاتی که در بالا بیان شد نمونه های $A2$ و $A3$ اصلاح شده با اسید استتاریک، نمونه های آبریز با مدل گلبرگ رز هستند زیرا زاویه پسماند آنها نسبتاً بزرگ می باشد (بیشتر از 20° درجه) [۵۲].

با مقایسه نمونه های تهیه شده TiO_2 اصلاح شده با ساختارهای آبریز دیگر در طبیعت مانند ساختار پای مارمولک مشاهده می شود زیرا ساختار پای مارمولک ساختاری آبریز با چسبندگی زیاد است.



پوشش‌های TiO_2 با غوطه‌وری در اسید استتاریک اصلاح گردید. نتایج نشان داد نمونه با زمان غوطه‌وری ۲۰ ثانیه دارای رفتار آبدوست می‌باشد و رفتار نمونه‌ها با مدت زمان لایه‌نشانی ۴۰ و ۶۰ ثانیه از آبدوستی به آبگریزی تغییر می‌یابد. بررسی‌ها نشان داد که زوایای تماس نمونه‌های A1، A2 و A3 به ترتیب $99/01^\circ$ ، $91/23^\circ$ و $74/42^\circ$ می‌باشند همچنین هر سه نمونه دارای مقاومت به سایش خوبی می‌باشند.

مراجع:

- [1] Qi, K., Daoud, W. A., Xin, J. H., Mak, C. L., Tang, W., & Cheung, W. P. Self-cleaning cotton. *Journal of Materials Chemistry*, 16(47), 4567-4574, 2006.
- [2] Tung, W. S., & Daoud, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 7858-7869, 2011.
- [3] Yaghoubi, H., Taghavinia, N., & Alamdari, E. K. Self cleaning TiO_2 coating on polycarbonate: surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. *Surface and coatings technology*, 204(9-10), 1562-1568, 2010.
- [4] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., & Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388(6641), 431-432, 1997.
- [5] Parkin, I. P., & Palgrave, R. G. Self-cleaning coatings. *Journal of materials chemistry*, 15(17), 1689-1695, 2005.
- [6] Mills, A., Lepre, A., Elliott, N., Bhopal, S., Parkin, I. P., & O'Neill, S. A. Characterisation of the photocatalyst

افزایش مقاومت به سایش می‌گردد. زیرا در هنگام سایش، پوشش از سطح جدا نشده است. با ارزیابی مقایسه‌ای داده‌ها و میانگین ضریب اصطکاک یکسان برای نمونه‌ها می‌توان برحسب سایش آن‌ها را در کلاس ۴ (خوب) قرار داد.

جدول ۴- نتایج تست سایش پوشش TiO_2 نمونه‌های A1، A2، A3

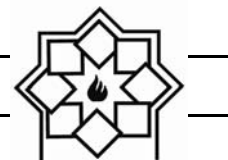
نمونه	ابعاد نمونه (mm)	تعداد آزمون	کلاس سایش
A1	۱۰×۱۰	۸	۴
A2	۱۰×۱۰	۸	۴
A3	۱۰×۱۰	۸	۴

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های TiO_2 به روش سل-ژل و غوطه‌وری تهیه و در زمان‌های مختلف ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ثانیه بر روی زیرلایه‌های کاشی لایه‌نشانی گردید و در نهایت نمونه‌ها در دمای 450°C کلسینه شدند. نتایج XRD نشان داد در نمونه‌های A1 و A2 به دلیل مدت زمان کم لایه‌نشانی، پوشش نازکی از نانوذرات TiO_2 (آناناز) بر روی زیرلایه قرار گرفته است درحالی که در نمونه A3 با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی (۶۰s) فاز غالب، فاز آناناز (TiO_2) می‌باشد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی به ترتیب از A1 تا A3 قطر ذرات و در نتیجه فضاهای خالی در سطح افزایش یافته است. بطور کلی، سطح پوشش TiO_2 رفتار آبدوستی را نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان لایه‌نشانی پستی و بلندی‌های سطح افزایش یافته و در نتیجه زاویه تماس افزایش می‌یابد. برای تغییر رفتار آبدوستی به آبگریزی نمونه‌ها از اسید استتاریک به دلیل انرژی سطحی پایین استفاده شد و سطح



- colloid and interface science, 132(2), 51-68, 2007.
- [15] Barthlott, W., & Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1-8, 1997.
- [16] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., & Zhu, D. Superhydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials*, 14(24), 1857-1860, 2002.
- [17] Bixler, G. D., & Bhushan, B. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft matter*, 8(44), 11271-11284, 2012.
- [18] Hay, M. E. Marine chemical ecology: what's known and what's next. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 200(1-2), 103-134, 1996.
- [19] Zhang, Y., Wu, H., Yu, X., Chen, F., & Wu, J. Microscopic observations of the lotus leaf for explaining the outstanding mechanical properties. *Journal of Bionic Engineering*, 9(1), 84-90, 2012.
- [20] Nishimoto, S., & Bhushan, B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv* 3 (3): 671-690, 2013.
- [21] Li, J., Liu, X., Ye, Y., Zhou, H., & Chen, J. Fabrication of superhydrophobic CuO surfaces with tunable water adhesion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4726-4729, 2011.
- [22] Blossey, R. Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, 2(5), 301-306, 2003.
- [23] David, R., & Neumann, A. W. Computation of the wetting properties of randomly structured superhydrophobic surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(31), 16601-16608, 2012.
- Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160(3), 213-224, 2003.
- [7] Xie, T. H., & Lin, J. Origin of photocatalytic deactivation of TiO₂ film coated on ceramic substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9968-9974, 2007.
- [8] Bondioli, F., Taurino, R., & Ferrari, A. M. Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique. *Journal of colloid and interface science*, 334(2), 195-201, 2009.
- [9] Takata, Y., Hidaka, S., Cao, J. M., Nakamura, T., Yamamoto, H., Masuda, M., & Ito, T. Effect of surface wettability on boiling and evaporation. *Energy*, 30(2-4), 209-220, 2005.
- [10] Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., & Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin solid films*, 351(1-2), 260-263, 1999.
- [11] Andrews, R. W., Pollard, A., & Pearce, J. M. A new method to determine the effects of hydrodynamic surface coatings on the snow shedding effectiveness of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 71-78, 2013.
- [12] Fillion, R. M., Riahi, A. R., & Edrisy, A. A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 797-809, 2014.
- [13] Oberli, L., Caruso, D., Hall, C., Fabretto, M., Murphy, P. J., & Evans, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 210, 47-57, 2014.
- [14] Li, W., & Amirfazli, A. Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis. *Advances in*



- electrospinning/electrospraying. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387(1-3), 71-78, 2011.
- [32] Kaminski, R. C., Pulcinelli, S. H., Craievich, A. F., & Santilli, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2175-2180, 2005.
- [33] Medda, S. K., Manna, S., & De, G. Photocatalytic Evaluation of Anatase TiO_2 Coating on Ceramic Tiles by Raman Spectroscopy. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 79(1), 13-17, 2020.
- [34] Shakeri, A., Yip, D., Badv, M., Imani, S. M., Sanjari, M., & Didar, T. F. Self-cleaning ceramic tiles produced via stable coating of TiO_2 nanoparticles. *Materials*, 11(6), 1003, 2018.
- [35] Barmeh, A., Nilforoushan, M. R., & Otroj, S. Photocatalytic and self-cleaning properties of glazed ceramic tiles coated with TiO_2 and Al-doped TiO_2 thin films. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55(4), 1091-1097, 2019.
- [36] Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of ZnO nanoparticles for universal applications. *ACS Applied materials & interfaces*, 3(9), 3350-3356, 2011.
- [37] Wu, T., Pan, Y., & Li, L. Study on superhydrophobic hybrids fabricated from multiwalled carbon nanotubes and stearic acid. *Journal of colloid and interface science*, 348(1), 265-270, 2010.
- [38] Theneshkumar, S., Gnanaprakash, D., & Nagendra Gandhi, N. Solubility and mass transfer coefficient enhancement of stearic acid through hydrotrophy. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 2980-2984, 2010.
- [39] Wang, Y., Li, B., Liu, T., Xu, C., & Ge, Z. Controllable fabrication of
- [24] Gao, X., & Jiang, L. Biophysics: water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432(7013), 36, 2004.
- [25] She, Z., Li, Q., Wang, Z., Li, L., Chen, F., & Zhou, J. Novel method for controllable fabrication of a superhydrophobic CuO surface on AZ91D magnesium alloy. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 4348-4356, 2012.
- [26] Park, J., Lim, H., Kim, W., & Ko, J. S. Design and fabrication of a superhydrophobic glass surface with micro-network of nanopillars. *Journal of colloid and interface science*, 360(1), 272-279, 2011.
- [27] Teshima, K., Sugimura, H., Inoue, Y., Takai, O., & Takano, A. Transparent ultra water-repellent poly (ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating. *Applied Surface Science*, 244(1-4), 619-622, 2005.
- [28] Feng, X., Feng, L., Jin, M., Zhai, J., Jiang, L., & Zhu, D. Reversible superhydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 62-63, 2004.
- [29] Budunoglu, H., Yildirim, A., Guler, M. O., & Bayindir, M. Highly transparent, flexible, and thermally stable superhydrophobic ORMOSIL aerogel thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2), 539-545, 2011.
- [30] Daoud, W. A., Xin, J. H., & Tao, X. Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low temperature process. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9), 1782-1784, 2004.
- [31] Papadopoulou, S. K., Tsiptsias, C., Pavlou, A., Kaderides, K., Sotiriou, S., & Panayiotou, C. Superhydrophobic surfaces from hydrophobic or hydrophilic polymers via nanophase separation or



- Physicochemical and Engineering Aspects, 341(1-3), 21-26, 2009.
- [47] Ma, M., & Hill, R. M. Superhydrophobic surfaces. *Current opinion in colloid & interface science*, 11(4), 193-202, 2006.
- [48] Wang, J., Mao, B., Gole, J. L., & Burda C. Visible-light-driven reversible and switchable hydrophobic to hydrophilic nitrogen-doped titania surfaces: correlation with photocatalysis. *Nanoscale*, 2(10), 2257-2261, 2010.
- [49] Zhang, M., Zhang, T., & Cui, T. Wettability conversion from superoleophobic to superhydrophilic on titania/single-walled carbon nanotube composite coatings. *Langmuir*, 27(15), 9295-9301, 2011.
- [50] Lee, M., Kwak, G., & Yong, K. Wettability control of ZnO nanoparticles for universal applications. *ACS Applied materials & interfaces*, 3(9), 3350-3356, 2011.
- [51] Stark, A. Y., Badge, I., Wucinich, N. A., Sullivan, T. W., Niewiarowski, P. H., & Dhinojwala, A. Surface wettability plays a significant role in gecko adhesion underwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16), 6340-6345, 2013.
- [52] Stanton, M. M., Ducker, R. E., MacDonald, J. C., Lambert, C. R., & McGimpsey, W. G. Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 367(1), 502-508, 2012.
- superhydrophobic TiO₂ coating with improved transparency and thermostability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 298-305, 2014.
- [40] Kontos, A. I., Kontos, A. G., Tsoukleris, D. S., Vlachos, G. D., & Falaras, P. Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films. *Thin Solid Films*, 515(18), 7370-7375, 2007.
- [41] Saif, M., El-Molla, S. A., Aboul-Fotouh, S. M. K., Hafez, H., Ibrahim, M. M., Abdel-Mottaleb, M. S. A., & Ismail, L. F. M. Synthesis of highly active thin film based on TiO₂ nanomaterial for self-cleaning application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 46-51, 2013.
- [42] da Silva, A. L., Muche, D. N., Dey, S., Hotza, D., & Castro, R. H. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, 42(4), 5113-5122, 2016.
- [43] Li, B., & Wang, Y. Facile synthesis and enhanced photocatalytic performance of flower-like ZnO hierarchical microstructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 890-896, 2009.
- [44] Wang, G. G., Zhu, L. Q., Liu, H. C., & Li, W. P. Self-assembled biomimetic superhydrophobic CaCO₃ coating inspired from fouling mineralization in geothermal water. *Langmuir*, 27(20), 12275-12279, 2011.
- [45] Wang, Y., Li, B., & Xu, C. Facile Fabrication of ZnO-Nanorods-Array Superhydrophobic Film Modified with Stearic Acid. *Asian Journal of Chemistry*, 24(9), 4127-4129, 2012.
- [46] Xu, X., Zhang, Z., & Liu, W. Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO₂/polystyrene nanocomposites coating. *Colloids and Surfaces A:*

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

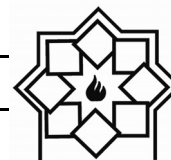
واژگان مصوب:

واژه بیگانه	معادل پیشنهادی	ردیف
ceramic	سرامیک	۱
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	۱-۱
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	۱-۲
magnetic ceramic	مغنا سرامیک	۱-۳
structural ceramic	سرامیک سازه‌ای	۱-۴
ceramic whiteware	سپیدافزار سرامیکی	۲
fine ceramic	سرامیک ظریف	۳
ceramic process	فرایند ساخت سرامیک	۴
ceramics	سرامیک‌شناسی	۵
electroceramic	الکتروسرامیک	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay <i>syn. kaolin</i>	خاک چینی مت. ^۱ کائولن	۸
fireclay <i>syn. fireclay refractory</i>	رُس دیرگداز	۹
ball clay	سیاه‌رُس	۱۰
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه	۱۱
alumina whiteware	سپیدینه آلومینی	۱۱-۱
stoneware	سنگینه، داشخال	۱۳

^۱ مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رسینه	۱۴
sanitary earthenware	رسینه بهداشتی	۱۴-۱
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱۶-۱
slip	دوخاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوخابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکزگریز	۲۱
plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
mat glaze	لعاب مات	۲۴-۲
opaque glaze	لعاب کدر	۲۴-۳
raw glaze	لعاب خام	۲۴-۴
glaze firing	پخت لعاب	۲۴-۵
crackle glaze	لعاب ترک	۲۴-۶
on-glaze decoration	تزیین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزیین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزیین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸-۱
enamel firing	پخت تزیین	۲۸-۲
frit ¹	فریت	۲۹
frit ²	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره تاب کاری	۳۳-۱
electric furnace	کوره برقی	۳۳-۲
glass furnace	کوره شیشه	۳۳-۳
tank furnace	کوره محفظه‌ای	۳۳-۴
box furnace	کوره اتاقکی	۳۳-۵
kiln	کوره پخت، پزاوه	۳۴
kiln furniture	پخت اسباب	۳۴-۱
saggar (sagger)	جعبه کوره	۳۵
saggar clay	رس جعبه کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۳۶-۲
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۳۶-۴
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسه دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جداره دیرگداز	۳۶-۷
refractory coating	پوشش دیرگداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶-۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی - ریختگی	۳۶-۱۰
bulk volume	حجم کلی	۳۷
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعی	۳۹
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تپه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاری شیشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه- سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطه نرم‌شوندگی شیشه	۴۹
glass refining/ fining	حباب‌زدایی شیشه	۵۰
sheet glass	شیشه جام	۵۱
container glass	شیشه ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشه‌ای	۵۳
sodalime glass	شیشه سداهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

راهنمای تهیه مقاله

نشریه علمی- پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش‌های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می‌نماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیه، کاشی، سیمان، شیشه و شیشه سرامیک‌ها، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مدیریت راهبردی در صنعت سرامیک، نانو سرامیک، کامپوزیت، فرآیند و کنترل کیفیت سرامیک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و نیز موضوعات مرتبط به علم و مهندسی سرامیک

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیت‌های تجربی، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری، مراجع

همچنین مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین به فارسی و انگلیسی، پست الکترونیکی نویسنده مسئول،

چکیده و کلید واژه به فارسی و انگلیسی

* به منظور ترویج زبان فارسی، لازم به ذکر است که در نگارش مقاله از لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی استفاده شود.

www.persianacademy.ir

(۲) مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکل‌ها (فایل اصلی جداول و شکل‌ها (TIF) به صورت

جداگانه نیز ارسال گردد)

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل‌ها به رنگ سفید باشند.
- متن و اعداد داخل جداول و شکل‌ها فارسی باشند.
- شکل‌ها و نمودارها قاب و حاشیه نداشته باشند.

(۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتی‌متر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت

Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه

(۴) مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند. متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نام نویسندگان، عنوان و نام مجله یا

کتاب و سال انتشار باشد.

مثال:

- K. A. Maskall and D. White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: pregamon Press, 1986)

- شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

(۵) از به کار بردن نام و نشان شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید. در صورت لزوم در قسمت پایانی

مقاله به صورت تقدیر آورده شود.

(۶) پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغییر نام هیچ یک از نویسندگان امکان پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تعهدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه

نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) ارسال گردد.

مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می‌گیرند.

هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاه‌ترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

Preparation of thin layer of TiO₂ on glazed tile substrate and changing hydrophilic to hydrophobicity behavior

Mahsa. Fakharpour*, Fatemeh Mirjalili, Azadeh Afkhami

Department of Material Engineering, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

*Mahsa.fakharpour@maybodiau.ac.ir

Abstract: The aim of this study is to create TiO₂ coating on the tile substrate using cell-gel and immersion method. Initially, TiO₂ coating was prepared by sol gel method and then, deposition was performed in three stages with different immersion periods of 20, 40 and 60 s and finally, the samples were calcined at 450°C. The phases and microstructural characteristics of the samples were analyzed using X-ray analysis and scanning electron microscopy. The results of phase analysis showed that in samples with immersion time of 20 and 40 seconds, the dominant phases were sublayer phases include of mulite and corundum, while in samples with immersion time of 60 seconds, the predominant phase was the anatase phase. Microstructural studies using scanning electron microscopy showed that, in the early stages of deposition, the initial nuclei of TiO₂ was formed, and as the deposition time increased, a cover of TiO₂ nanoparticles about 50 nm was grown on the initial nuclei. AFM results showed that, the surface porosity fraction of the samples and the surface roughness increased with increasing layer thickness of sample with immersion time of 20 s to sample with immersion time of 60 s. Stearic acid has been used to modify the surface and reduce the surface energy of TiO₂ coating. After surface modification of samples, the sample with immersion time of 20 s showed hydrophilic behavior and the samples with immersion time of 40 and 60 s showed hydrophobic behavior. The contact angles of the samples with immersion time of 20, 40 and 60 s were obtained 74.42°, 91.23° and 99.01°, respectively. At last, the abrasion resistance of the coatings was assessed using Pin on disc method and the average friction coefficient for TiO₂ coating for all three samples was 0.2.

Keywords: TiO₂ coating, Hydrophobic, Hydrophilic, Abrasion resistance

Nanocomposite Based on Albumin Protein and Review of Its Applications in Medical Engineering

Golzar Ragheb¹, Maryam Saeidifar^{2*}, Jafar Javadpour¹

¹ **Biomaterials Group, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran**

² **Biomaterials Group, Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran**

* saeidifar@merc.ac.ir

Abstract: Albumin is a protein macromolecule that it has been attractive since the early 20th century and has several therapeutic applications. Albumin is an abundant serum with good biocompatibility, hematopoiesis and biodegradability in blood. The existence of multiple functional groups makes it possible to carry significant amounts of therapeutic and diagnostic factors, as well as targeting factors. This protein, on the one hand, has therapeutic uses and, on the other hand, is used in various formulations to carry pharmaceutical and diagnostic agents. There are many benefits to albumin-based nanocomposites in facilitating their clinical applications in a variety fields, including drug release, imaging, teranostic, tissue engineering, and coatings.

Keywords: Protein; Albumin; Nanocomposite; Drug Delivery; Imaging; Tissue Engineering.

Study Kinetic and Isotherm Adsorption of Reactive Blue 39 onto Nano Zinc Hydroxide Chloride

Arezoo Ghadi^{1*}, Parvin Gharbani²

¹ Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Ayatollah Amoli Branch, Amol, Iran

² Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

* h-majidian@merc.ac.ir

Abstract: Zinc hydroxide chloride nanostructure was successfully synthesized through a simple method at low temperature by sonochemical process. The morphology and crystalline of the products were analyzed by XRD, FESEM and TEM. The effect of independent variables including contact time, solution pH, adsorbent dosage and the concentration of dyes on response performance with response to surface methodology based on Central Composite Designs. ANOVA was applied to analyze the responses. Investigating the isotherm and kinetic models showed that the experimental data were correlated with Temkin adsorption isotherm model and pseudo-second order kinetic. In optimal conditions, Zinc hydroxide chloride nanostructure has the potential to remove Reactive Blue 39 dye.

Keywords: Reactive Blue 39 dye; Zinc hydroxide chloride nanostructure; Isotherm; Response Surface Methodology.

Effect of Nano- Al_2O_3 Particles Concentration on Microstructure and Corrosion behavior of Co-P-nano- Al_2O_3 Composite Coating

Arghavan Noruziyan Kermani¹, Morteza Zandrahimi², Hadi Ebrahimifar³

¹ M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar
University

² Full Prof, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

³ Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials
Engineering, Graduate University of Advanced Technology

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

Abstract: Composite coatings containing P and ceramic particles are considered in terms of properties such as corrosion resistance, oxidation resistance and high hardness. In this study, Co-P-nano Al_2O_3 composite coating was fabricated on the AISI 430 stainless steel substrate using a direct current electric deposition technique. The quality of the coating and its corrosion resistance were studied by changing the amount of alumina (3, 4, 5 and 6 g/L) in the electrolyte bath. In order to investigate the morphology of the composite coating and the analysis of the Co-P-nano Al_2O_3 composite coated samples, a scanning electron microscope (SEM) and EDS analyzer were used, respectively. The results showed that by increasing the concentration of nano-alumina particles in the electrolytic solution from 3 g/L with a 1 unit increase to 5 g/L, the weight of nano-alumina particles in the coating increased. Then by increasing the concentration of nano-alumina particles in the electroplating solution the weight percentage of nano-alumina particles in the coating reduced. Also the results showed that, the composite coating formed in the bath containing 5 g/L alumina is perfectly uniform and continuous, while with increasing amount of alumina, it is not possible to form a suitable coating on the entire surface of the substrate. In order to investigate the corrosion resistance, potentiodynamic polarization experiments were applied in aqueous solution of 3.5% NaCl on coated and non-coated samples. The results of Tafel and electrochemical polarization tests were also correlated with microscopic images and showed that the coated in the bath containing 5 g/L alumina had the highest corrosion resistance.

Keywords: Composite Coating; Nano Alumina; Concentration; Corrosion Resistance; Potentiodynamic Polarization.

Improvement of Ionic Conductivity of Gadolinium Doped Ceria Electrolyte with Nano CuO Sintering Aid

Masud Shokrollahi, Mohammad Reza Saeri*, Hajar Ahmadimoghadam

**Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University,
Shahrekord, Iran**

* saeri_mohammad@yahoo.com

Abstract: Gadolinium doped cerium oxide ceramic (GDC) is widely used as solid electrolytes in solid oxide fuel cells because of its high oxygen ion conductivity. In this study, the effect of addition of nano CuO as a sintering aid on the properties of GDC electrolyte were investigated. For this purpose, 0.2, 0.5, and 1% mole of nano CuO was added to GDC ceramics, which was synthesized by the solid-state method and the effect in microstructure and ionic conductivity of this solid electrolyte were investigated. The results of X-ray diffraction showed that the presence of the CuO phase as an impurity phase was detected by adding 1% mole nano CuO. Based on the results of density and ionic conductivity, 0.5% mole nano CuO was introduced as the optimal value. With the addition of 0.5% mole nano CuO, the density of GDC ceramic increased to 97% theoretical density and the ion conductivity improved by 89%. The SEM results showed that adding nano CuO had a great effect on the microstructure of the GDC ceramic and the uniform microstructure was obtained. An increase in ionic conductivity and a decrease in the activation energy of GDC electrolyte in the presence of nano CuO could be due to increased density, grain growth and reduced resistance of grain boundaries.

Keywords: Gadolinium Doped Cerium Oxide; Nano CuO; Sintering aid; Microstructure; Ionic Conductivity.

Synthesis of Mesoporous TiO₂-SiO₂-Ag and Investigation of Its Structural and Photocatalytic Properties under Visible Light and Ultra-Violet

Reza Rashvand, Babak Mazinani, Nazanin Mohamadi Zalani*

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Iran

* N_mohamadi69@yahoo.com

Abstract: In this project, mesoporous titanium oxide-silicon oxide doped by silver (TiO₂-SiO₂-Ag) was hydrothermally synthesized. Titanium isopropoxide, tetraethyl orthosilicate and silver nitrate were used as precursors for TiO₂, SiO₂ and Ag, respectively. Initially TiO₂-SiO₂ mesoporous nanocomposite was synthesized with weight ratios of silica to titania SiO₂:TiO₂:3:1 via hydrothermal method at 70 °C and 130 °C, then 5wt% of silver was added to each sample. The samples were characterized using XRD, SEM, EDS, Map and BET analysis and photocatalytic performance of synthetic samples under visible light and ultra-violet were investigated using UV-Vis spectroscopy. The results of isotherm adsorption-desorption of nitrogen indicate the mesoporous structure of TiO₂-SiO₂ samples. XRD analysis confirmed the presence of anatase and rutile phases in TiO₂-SiO₂ samples and also the presence of silver phase along with anatase and rutile in TiO₂-SiO₂-Ag composition. Examination of the photocatalytic activity of the specimens by visible and ultraviolet light showed that the highest degradation percentage of pollutant (33%) under visible-light and ultra-violet was observed for the sample with silica to titania ratio of 3 via hydrothermal method at 70°C with additions of silver during synthesis (TS3A-70).

Keywords: Titanium oxide; Silicon oxide; Silver; Photocatalytic.

The effect of fuel type on the synthesis of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ powders by solution combustion route

Yasaman Shirazi moghadam, Somayeh Alamolhoda*, Seyed Morteza Masoudpanah

School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

*alamolhoda@iust.ac.ir

Abstract: In this research $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ nano powders that are used as cathode material for lithium-ion batteries were prepared by solution combustion synthesis route. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), mixture of “CTAB and glycine” and also mixture of “CTAB and citric acid” were used as fuel using fuel to oxidant ratio of 0.5. The effect of fuel type on microstructure and electrochemical properties of the powders was studied. Differential thermal analysis (DTA) results demonstrated that the gel combustion intensity increases in presence of glycine and citric acid fuels. XRD results of the powders synthesized by mixture of “citric acid and CTAB” and “glycine and CTAB” shows formation of single phase $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ with a higher crystallinity. BET results show that the surface area of the powders prepared by mixture of fuels are equal to $400 \text{ m}^2/\text{g}$ and $269 \text{ m}^2/\text{g}$ for “CTAB and glycine” and “CTAB and citric acid” mixtures respectively that are higher than the surface area of the powders prepared by CTAB. SEM results show spherical fine particles (15 to 10 nm). The highest discharge capacity (125 mAh/g) was obtained for the powders synthesized with the mixture of citric acid and CTAB due to its high surface area and small cell parameter ($8.1671 \text{ \AA}$).

Keywords: Lithium-ion batteries, Cathode material, Solution combustion synthesis, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, Electrochemical properties.

Synthesis and Study of the Physical and Optical Properties of the Composite Pigments of Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂ by Using Ceramic Method

Mahdi Raffei¹, Mohsen Khajeh Aminian^{1*}, Hakimeh Zare², Reza Dehghan Banadaki¹

¹ Nano Pigments & Coatings Lab., Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

² Solid State Group, Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

* kh.aminian@yazd.ac.ir

Abstract: In this research Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂ green pigments have been fabricated using a mixture of Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂ powder by ceramic method. The samples have been homogenized using planetary mill in a solvent with a ratio of 1:4 for 5 h and then printed on the ceramic using screen printing method and heated in the industrial condition. The crystal structure of samples, the shape and the size of the particles and their optical properties have been characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy and CIE L*a*b* colorimetric methods. The XRD results show two-phase structure has been created in both samples. The average of crystallite size for Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂ were measured 40 and 34 nanometers, respectively. The SEM images show that the average size of Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂ are 290 and 143 nanometers, respectively. The physical properties of printed ceramic were investigated by SEM and colorimetric methods. The average particle size for printed samples, Cr₂O₃-SiO₂ and Cr₂O₃-TiO₂, on the ceramic were measured 131 and 106 nm respectively.

Keywords: Pigment; Cr₂O₃; SiO₂; TiO₂; Ceramic; Print.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 9, No. 4, 2021

ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

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

Editor in Chief:

Prof. J. Javadpour

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar

Materials and Energy Research Center

Prof. A. Beitollahi

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. F. GolestaniFard

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. H. Sarpoolaky

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Prof. A. Kianvash

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

Prof. F. MoztaZadeh

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

Prof. B. Eftekhari

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Address: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. R. Naghizadeh

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute